

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**OBTENCIÓN DE UN COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y
CARBÓN ACTIVADO APLICADO A LA OXIDACIÓN
FOTOCATALÍTICA DEL IÓN CIANURO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

**HERMAN ALFREDO MURILLO ROMERO
(herman.murillo@epn.edu.ec)**

**DIRECTOR: ING. LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI
(lucia.manangon@epn.edu.ec)**

Quito, marzo 2015

© Escuela Politécnica Nacional (2015)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Herman Alfredo Murillo Romero declaro 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.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Herman Alfredo Murillo Romero

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Herman Alfredo Murillo Romero, bajo mi supervisión.

Ing. Lucía Eliana Manangón
DIRECTORA DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto interno PII-DEMEX-001-2014, que se ejecuta en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen Dolorosa, que tras mis oraciones hicieron todo esto posible.

A mis papis Betty y Herman, por tu todo su amor y su confianza. Su apoyo es fundamental para la consecución de este triunfo.

A mis hermanos Carol y Santos, que me han entregado el fiel ejemplo de mis papis y me han tenido paciencia desde que fui un niño. Gracias por su amor.

A Daya por ser esa mujer que está siempre ahí, cuando más la necesito. Me has brindado grandes momentos en mi vida y sé que lo seguirás haciendo. Te mereces lo mejor.

A los Jacks, compañeros de vida y amigos entrañables. Su amistad ha sido incondicional.

A mis Horny Pigs y Loco Pacheco, que me han demostrado que el cariño y la joda no tienen límites. Gracias por tan buenos momentos. Han hecho de mi estadía en la universidad una de las mejores etapas de mi vida.

A Eli, que sin haberme conocido antes, me brindó la oportunidad de realizar este proyecto. De corazón le agradezco por toda la ayuda y la confianza. La tendré siempre presente.

A la familia Demex: Eli, Ernesto, Alicia, Verito, Isaac, Dianita, Evelyn, Kléber y Pauli, por ser esas grandes personas que me abrieron las puertas y me permitieron culminar mi etapa de universidad. Me enseñaron que la tesis es algo pasajero, pero que es una oportunidad para formar una amistad permanente. Me llevo con alegría los recuerdos de nuestra exitosa presentación en la cantata de navidad.

A Miguel, más que un profesor, un gran amigo.

DEDICATORIA

A Betty y Herman, a ustedes se los debo todo.

Este triunfo es de ustedes.

A mis sobrinos Anthony, Ronny y José Emilio.

Ustedes son el motor de mi vida.

Quiero darles el mejor ejemplo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xviii
INTRODUCCIÓN	xx
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Materiales compósitos	1
1.1.1 Generalidades	1
1.1.2 Compósitos de materiales semiconductores	3
1.1.3 Compósitos de dióxido de titanio	6
1.1.3.1 Dióxido de titanio	6
1.1.3.2 Soportes para el dióxido de titanio	8
1.1.4 Métodos de síntesis de compósitos de dióxido de titanio	9
1.1.4.1 Método hidrotermal	10
1.1.4.2 Método sol-gel	11
1.1.4.3 Síntesis por precipitación	11
1.1.4.4 Impregnación directa	14
1.1.5 Técnicas de caracterización de los compósitos	14
1.1.5.1 Difracción de rayos X	14
1.1.5.2 Espectrofotometría de absorción atómica	15
1.1.5.3 Análisis Brunauer, Emmet y Teller (BET)	17
1.1.5.4 Dispersión de luz estática	19
1.2 Fotocatálisis	21
1.2.1 Generalidades	21
1.2.1.1 Fotocatálisis homogénea	23
1.2.1.2 Fotocatálisis heterogénea	23
1.2.2 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio	25
1.2.2.1 Dióxido de titanio como fotocatalizador	25
1.2.2.2 Soporte del fotocatalizador	29
1.2.3 Aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio	32
1.2.3.1 Oxidación fotocatalítica de colorantes orgánicos	32
1.2.3.2 Oxidación fotocatalítica de fenoles	33
1.2.3.3 Oxidación fotocatalítica de cianuro	34
2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1 Síntesis del material compósito de dióxido de titanio y carbón activado	39
2.1.1 Precipitación de dióxido de titanio sobre carbón activado a través de un precursor	39
2.1.2 Impregnación directa con dióxido de titanio	41

2.2	Caracterización física, química y mineralógica del compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	42
2.2.1	Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X	42
2.2.2	Caracterización química mediante espectrofotometría de absorción atómica	43
2.2.3	Caracterización física	44
2.2.3.1	Análisis BET	44
2.2.3.2	Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz estática	45
2.3	Evaluación de la actividad fotocatalítica del compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	45
2.3.1	Evaluación de la oxidación fotocatalítica del ión cianuro por cada compuesto	45
2.3.2	Comparación de la acción fotocatalítica del compuesto frente a la acción individual de sus componentes	47
2.3.3	Influencia de otros factores en la actividad fotocatalítica del compuesto	48
2.3.3.1	Influencia de la temperatura de calcinación en el compuesto obtenido por precipitación y su efecto en la actividad fotocatalítica	48
2.3.3.2	Influencia de la potencia de la radiación UV artificial en el compuesto obtenido por impregnación directa con anatasa y su efecto en la actividad fotocatalítica	48
2.3.4	Desprendimiento de dióxido de titanio post-tratamiento	49
2.3.5	Cinética de la reacción de oxidación del ión cianuro	49
2.4	Diseño del proceso para la obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	50
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1	Síntesis y caracterización del compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	52
3.1.1	Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X	52
3.1.2	Caracterización química mediante espectrofotometría de absorción atómica	54
3.1.2.1	Caracterización de compósitos obtenidos por precipitación	54
3.1.2.2	Caracterización de los compósitos obtenidos por impregnación directa	55
3.1.3	Caracterización física	57
3.1.3.1	Análisis BET	57
3.1.3.2	Análisis de dispersión de luz	60
3.2	Evaluación fotocatalítica del compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	63
3.2.1	Evaluación de la oxidación fotocatalítica del ión cianuro de cada compuesto e influencia de la agitación	63
3.2.1.1	Pruebas de oxidación fotocatalítica con los compósitos obtenidos mediante síntesis por precipitación	64
3.2.1.2	Pruebas de oxidación fotocatalítica con compuesto obtenido mediante impregnación directa con dióxido de titanio grado USP	67
3.2.1.3	Pruebas de oxidación fotocatalítica con el compuesto obtenido mediante impregnación directa con dióxido de titanio grado técnico	72

3.2.2	Comparación de la acción fotocatalítica del compuesto frente a la acción individual de sus componentes	76
3.2.2.1	Comparación con la acción individual del dióxido de titanio	76
3.2.2.2	Comparación de los compósitos obtenidos con la acción individual del carbón activado	80
3.2.2.3	Influencia de la fase cristalina del dióxido de titanio en la actividad fotocatalítica del compuesto	82
3.2.3	Influencia de otros factores en la actividad fotocatalítica del compuesto	82
3.2.3.1	Influencia de la temperatura de calcinación en el compuesto obtenido por precipitación y su efecto en la actividad fotocatalítica	83
3.2.3.2	Influencia de la potencia de la radiación UV artificial en el compuesto obtenido por impregnación directa con anatasa y su efecto en la actividad fotocatalítica	84
3.2.4	Desprendimiento de dióxido de titanio post-tratamiento	86
3.2.5	Reutilización del compuesto	89
3.2.6	Cinética de la reacción de oxidación del ión cianuro	90
3.3	Diseño del proceso para la obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado	92
3.3.1	Diseño de ingeniería conceptual	93
3.3.1.1	Análisis de alternativas tecnológicas	93
3.3.1.2	Capacidad de producción	94
3.3.2	Diseño de ingeniería básica	96
3.3.2.1	Balance de masa y energía	96
3.3.2.2	Diagrama de bloques del proceso (BFD)	100
3.3.2.3	Diagrama de flujo del proceso (PFD)	101
3.3.2.4	Selección de equipos	102
3.3.2.5	Distribución en planta (Lay out)	106
3.3.3	Análisis económico preliminar	107
3.3.3.1	Inversión	107
3.3.3.2	Costos variables	108
3.3.3.3	Costos fijos	110
3.3.3.4	Indicadores de rentabilidad	111
3.3.3.5	Punto de equilibrio	112
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	113
4.1	Conclusiones	113
4.2	Recomendaciones	115
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	ANEXOS	125

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Valores de banda prohibida para algunos materiales semiconductores	5
Tabla 1.2.	Compósitos de semiconductores y diferentes tipos de matrices con su ruta de síntesis respectiva	6
Tabla 1.3.	Propiedades físicas del dióxido de titanio	7
Tabla 1.4.	Potencial redox de algunos agentes oxidantes	22
Tabla 2.1.	Composición de la solución precursora a utilizarse para la elaboración de los compósitos	40
Tabla 3.1.	Composición mineralógica del dióxido de titanio grado USP	53
Tabla 3.2.	Composición mineralógica del dióxido de titanio grado técnico	54
Tabla 3.3.	Resultados del análisis BET aplicado a los compósitos elaborados y a los componentes del compósito por separado	58
Tabla 3.4.	Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ fase rutilo obtenido por precipitación	61
Tabla 3.5.	Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ grado USP	62
Tabla 3.6.	Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ grado técnico	62
Tabla 3.7.	Resultados del análisis de absorción atómica para las soluciones post-tratamiento con el compósito impregnado directamente con anatasa en relación 1,0 g TiO ₂ /100 g CA	89
Tabla 3.8.	Resultados del ajuste de la reacción de oxidación del ión cianuro a los diferentes órdenes de reacción	91
Tabla 3.9.	Constantes de velocidad para la reacción de oxidación del ión cianuro con el compósito y sus componentes por separado	92
Tabla 3.10.	Condiciones del proceso de cianuración en las plantas de beneficio del sector “El Pache” en la provincia de “El Oro”	95
Tabla 3.11.	Equipos requeridos para el proceso y su respectiva nomenclatura en el diagrama PFD	102

Tabla 3.12.	Dimensiones del tanque de mezclado TK-101	102
Tabla 3.13.	Especificaciones del tanque de calentamiento TK-102	103
Tabla 3.14.	Especificaciones horno H-103	103
Tabla 3.15.	Dimensiones del tanque de mezclado TK-104	104
Tabla 3.16.	Especificaciones separador vibratorio F-105	104
Tabla 3.17.	Especificaciones horno de secado S-106	104
Tabla 3.18.	Dimensiones del tanque de reserva TK-201	105
Tabla 3.19.	Costo de materia prima necesaria para el arranque del proceso	107
Tabla 3.20.	Costo de maquinaria requerida	108
Tabla 3.21.	Inversión total para el proyecto	108
Tabla 3.22.	Consumo energético por equipo	109
Tabla 3.23.	Costo de los servicios industriales	110
Tabla 3.24.	Costo del personal requerido	110
Tabla 3.25.	Indicadores de rentabilidad del proyecto	111
Tabla AIV.1.	Resultados del análisis de absorción atómica y determinación de la cantidad de TiO ₂ impregnado para cada compuesto	132
Tabla AVII.1.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	140
Tabla AVII.2.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	141
Tabla AVII.3.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	142
Tabla AVII.4.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	143

Tabla AVII.5.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación[CN ⁻] inicial: 500 ppm)	144
Tabla AVII.6.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	145
Tabla AVII.7.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	146
Tabla AVII.8.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	147
Tabla AVII.9.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	148
Tabla AVII.10.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	149
Tabla AVII.11.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	150
Tabla AVII.12.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	151
Tabla AVII.13.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	152
Tabla AVII.14.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	153
Tabla AVII.15.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	154

Tabla AVII.16.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	155
Tabla AVII.17.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	156
Tabla AVII.18.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	157
Tabla AVII.19.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	158
Tabla AVII.20.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	159
Tabla AVII.21.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	160
Tabla AVII.22.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	161
Tabla AVII.23.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	162
Tabla AVII.24.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	163
Tabla AVII.25.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	164
Tabla AVII.26.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	165

Tabla AVII.27.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	166
Tabla AVII.28.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	167
Tabla AVII.29.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	168
Tabla AVII.30.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	169
Tabla AVII.31.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	170
Tabla AVII.32.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	171
Tabla AVII.33.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	172
Tabla AVII.34.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	173
Tabla AVII.35.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	174
Tabla AVII.36.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	175
Tabla AVII.37.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L CA virgen; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	176

Tabla AVII.38.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L CA virgen; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	177
Tabla AVII.39.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ obtenido por precipitación; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	178
Tabla AVII.40.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ obtenido por precipitación; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	179
Tabla AVII.41.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ grado USP; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	180
Tabla AVII.42.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ grado USP; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	181
Tabla AVII.43.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ grado técnico; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	182
Tabla AVII.44.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO ₂ grado técnico; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	183
Tabla AVII.45.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 160 W; con agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	184
Tabla AVII.46.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito reutilizado por primera vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	185
Tabla AVII.47.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito reutilizado por segunda vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	186

Tabla AVII.48.	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto reutilizado por tercera vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; [CN ⁻] inicial: 500 ppm)	187
Tabla AVIII.1.	Datos requeridos para el cálculo del orden de la reacción (parámetros para reacciones de primer, segundo, tercer orden y orden cero)	188
Tabla AXI.1.	Flujo de caja para el proceso propuesto	205

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Partes de un compósito	1
Figura 1.2.	Material compósito en el que un semiconductor es soportado en una matriz.	5
Figura 1.3.	Estructura geométrica molecular para cada forma de cristalización del dióxido de titanio (de izquierda a derecha: anatasa, rutilo y brookita)	7
Figura 1.4.	Mecanismo del proceso de precipitación controlada	12
Figura 1.5.	Diagrama de Pourbaix para el sistema titanio-agua	13
Figura 1.6.	Esquema de la difracción de un arreglo periódico de átomos según la ley ecuación de Bragg	15
Figura 1.7.	Esquema de la atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente	16
Figura 1.8.	Tipos de isothermas de adsorción (cantidad adsorbida vs. presión relativa)	19
Figura 1.9.	Esquema del fenómeno de dispersión de luz estática	21
Figura 1.10.	Mecanismo simplificado de la activación de un semiconductor que actúa como fotocatalizador	24
Figura 1.11.	Espectro electromagnético	26
Figura 1.12.	Esquema de agregación de nanopartículas por medio de fuerzas intermoleculares	28
Figura 1.13.	Tamaño de poros en el carbón activado	30
Figura 1.14.	Mecanismo de fotodegradación de contaminantes en un fotocatalizador de dióxido de titanio soportado en carbón activado	31
Figura 1.15.	Resultados de la fotodegradación del colorante SY (2014)	32
Figura 1.16.	Resultados de la fotodegradación del fenol PS (2011)	33
Figura 2.1.	Esquema de la parte experimental propuesta para el presente proyecto	38

Figura 2.2.	Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz UV artificial	46
Figura 2.3.	Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz solar	47
Figura 3.1.	Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio sintetizado por precipitación	53
Figura 3.2.	Porcentaje en peso de dióxido de titanio impregnado por precipitación en los compósitos	55
Figura 3.3.	Porcentaje en peso de dióxido de titanio fase anatasa impregnado en los compósitos	56
Figura 3.4.	Porcentaje en peso de dióxido de titanio fase rutilo impregnado en los compósitos	57
Figura 3.5.	Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ fase rutilo obtenido por precipitación	60
Figura 3.6.	Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ grado USP	61
Figura 3.7.	Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO ₂ grado técnico	62
Figura 3.8.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito sintetizado mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	64
Figura 3.9.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito sintetizado mediante precipitación con 10% v/v de tetracloruro de titanio (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	66
Figura 3.10.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito sintetizado mediante precipitación (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	67
Figura 3.11.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 1,0 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	68

Figura 3.12.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 2,5 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	69
Figura 3.13.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 5,0 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	70
Figura 3.14.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo el compósito obtenido por impregnación directa con anatasa (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	71
Figura 3.15.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con rutilo 1,0 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	72
Figura 3.16.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con rutilo 2,5 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	74
Figura 3.17.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con rutilo 5,0 g TiO ₂ /100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)	75
Figura 3.18.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito obtenido por impregnación directa con rutilo (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	76
Figura 3.19.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito obtenido por precipitación y el TiO ₂ puro obtenido por precipitación (100 g compósito/L; 0,5 g TiO ₂ /L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)	77
Figura 3.20.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado con anatasa y el TiO ₂ puro fase anatasa (100 g compósito/L; 0,5 g TiO ₂ /L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)	79

Figura 3.21.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado con rutilo y el TiO ₂ puro fase rutilo (100 g compósito/L; 0,5 g TiO ₂ /L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)	79
Figura 3.22.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los tres compósitos y el carbón activado virgen (100 g compósito/L; 100 g CA/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	80
Figura 3.23.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los tres compósitos y el carbón activado virgen (100 g compósito /L; 100 g CA/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y con agitación)	81
Figura 3.24.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los compósitos sintetizados mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio a diferentes temperaturas de calcinación (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	83
Figura 3.25.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los compósitos sintetizados mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio a diferentes temperaturas de calcinación (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y con agitación)	84
Figura 3.26.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 1,0 g TiO ₂ /100 g carbón activado para diferentes potencias de luz UV artificial (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; sin agitación)	85
Figura 3.27.	Porcentaje de TiO ₂ en los compósitos obtenidos por precipitación, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro	87
Figura 3.28.	Porcentaje de TiO ₂ en los compósitos obtenidos por impregnación directa con anatasa comercial, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro	87
Figura 3.29.	Porcentaje de TiO ₂ en los compósitos obtenidos por impregnación directa con rutilo comercial, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro	88
Figura 3.30.	Remoción de cianuro libre respecto al tiempo con reutilización del compósito obtenido por impregnación directa con anatasa en relación 2,5/100 (100 g compósito/L; [CN ⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)	90

Figura 3.31.	Esquema de las alternativas tecnológicas para el diseño del proceso	93
Figura 3.32.	Diagrama BFD	100
Figura 3.33.	Diagrama PFD	101
Figura 3.34.	Lay out del el proceso de obtención de compósitos de TiO ₂ -CA	106
Figura 3.35.	Grafica del punto de equilibrio del proyecto de obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado	112
Figura AIII.1	Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio grado USP	130
Figura AIII.2	Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio grado técnico	131
Figura AV.1.	Informe análisis BET de la muestra “CA sin impregnar”	133
Figura AV.2.	Informe análisis BET de la muestra “CA lavado con HNO ₃ sin impregnar”	133
Figura AV.3.	Informe análisis BET de la muestra “Compósito sintetizado con 10% TiCl ₄ ”	134
Figura AV.4.	Informe análisis BET de la muestra “Compósito con anatasa en relación 5,0/100”	134
Figura AV.5.	Informe análisis BET de la muestra “Compósito con rutilo en relación 5,0/100”	135
Figura AV.6.	Informe análisis BET de la muestra “TiO ₂ grado USP”	135
Figura AV.7.	Informe análisis BET de la muestra “TiO ₂ grado técnico”	136
Figura AV.8.	Informe análisis BET de la muestra “CA adicional”	136
Figura AVI.1.	Informe análisis dispersión de luz del TiO ₂ obtenido por precipitación	137
Figura AVI.2.	Informe análisis dispersión de luz del TiO ₂ grado USP	138
Figura AVI.3.	Informe análisis dispersión de luz del TiO ₂ grado técnico	139
Figura AVIII.1.	Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de primer orden	190

Figura AVIII.2. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de segundo orden	190
Figura AVIII.3. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de tercer orden	191
Figura AVIII.4. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de orden cero	191
Figura AVIII.5. Gráfica para la determinación de la constante de velocidad en la oxidación de cianuro con TiO_2 fase anatasa, para una cinética de primer orden	192
Figura AVIII.6. Gráfica para la determinación de la constante de velocidad en la oxidación de cianuro con carbón activado sin impregnar, para una cinética de primer orden	192
Figura AIX.1. Balance de masa en la etapa de impregnación	194
Figura AIX.2. Balance de masa en la etapa de calcinación	194
Figura AIX.3. Balance de masa en la etapa de filtración	195
Figura AIX.4. Balance de masa en la etapa de secado	196
Figura AIX.5. Balance de masa en la etapa de mezclado	197
Figura AIX.6. Balance de energía en la etapa de mezclado	198
Figura AX.1. Catálogo del tanque de mezclado TK-101	199
Figura AX.2. Catálogo del tanque enchaquetado TK-102	200
Figura AX.3. Catálogo del horno para calcinación H-103	201
Figura AX.4. Catálogo del tanque de lavado TK-104 y el tanque de reserva TK-201	202
Figura AX.5. Catálogo del separador vibratorio F-105	203
Figura AX.6. Catálogo del secador S-106	204

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Ejemplo de cálculo para la determinación de la cantidad de TiO ₂ presente en el compósito mediante los resultados obtenidos por absorción atómica	126
ANEXO II	
Metodología para la medición de cianuro libre por titulación o volumetría	128
ANEXO III	
Difractogramas del dióxido de titanio comercial (grados USP y técnico)	130
ANEXO IV	
Resultados de los análisis de absorción atómica y detalle del porcentaje en peso de TiO ₂ impregnado en los compósitos	132
ANEXO V	
Informe de los análisis BET	133
ANEXO VI	
Informe de los análisis de distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz	137
ANEXO VII	
Resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica de cianuro	140
ANEXO VIII	
Detalle del estudio cinético de la reacción de oxidación fotocatalítica del ión cianuro	188
ANEXO IX	
Balances de masa y energía	193
ANEXO X	
Catálogo de los equipos para el proceso de obtención del compósito de dióxido de titanio y carbón activado	199
ANEXO XI	
Flujo de caja	205

RESUMEN

En este proyecto se obtuvo un material compuesto (compósito) de dióxido de titanio soportado sobre carbón activado, para la oxidación del ión cianuro mediante fotocatalisis heterogénea, por la absorción de radiación ultravioleta (UV) por parte del dióxido de titanio. Se aplicaron dos metodologías para la obtención del compósito, la primera fue la síntesis de dióxido de titanio en fase rutilo a través de un precursor, con lo que se consiguió depositar el óxido sobre el carbón activado, mientras que la segunda consistió en la impregnación directa de dos tipos de dióxido de titanio comercial en fase anatasa y rutilo (grados USP y técnico respectivamente) sobre el soporte. El óxido obtenido por precipitación y los óxidos comerciales fueron caracterizados por difracción de rayos X y dispersión de luz estática y los compósitos por absorción atómica y análisis BET. Luego se evaluó la actividad fotocatalítica de los compósitos mediante la oxidación del ión cianuro en presencia del compósito y de luz ultravioleta.

El porcentaje de impregnación del dióxido de titanio en el compósito no sobrepasó el 1% en peso. El compósito con el que se consiguió una remoción completa de cianuro libre tras siete horas de tratamiento, fue el de impregnación directa con dióxido de titanio en fase anatasa en condiciones de exposición a la luz solar y ausencia de agitación. Se consiguió un mayor rendimiento del fotocatalizador cuando existió una mejor penetrabilidad de la radiación UV hacia el óxido. A estas mismas condiciones, los compósitos impregnados, presentaron una mayor actividad fotocatalítica con relación a los óxidos por sí solos. Asimismo, los compósitos alcanzaron una mayor oxidación del ión cianuro frente al carbón activado virgen.

Adicionalmente, se evaluó la temperatura de calcinación en la síntesis del compósito por precipitación y se determinó que su efecto no influye en la actividad fotocatalítica dentro del rango de temperaturas de trabajo (300 °C-400 °C). Otro factor que se analizó fue la potencia de las lámparas UV, y se encontró que dicha variable no es determinante en el incremento de la actividad fotocatalítica del

compósito, sino más bien la longitud de onda de la radiación, la cual debería aproximarse a los 400 nm, cerca del pico de absorción del dióxido de titanio.

El desprendimiento del óxido de la superficie del compósito durante la oxidación es otra variable que se estudió, y más aún cuando se trata de pruebas con agitación, ya que se produjo la fractura del compósito. Aunque en las pruebas sin agitación no existió un desprendimiento considerable de óxido hacia la solución cianurada, se estableció una pérdida del óxido en el compósito cuando éste fue reutilizado. De modo que, en el primer uso del compósito impregnado con anatasa se obtuvo una remoción de cianuro libre de 100%, mientras que para su tercera reutilización la remoción se redujo a un 57,5%.

Se evaluó también la cinética de la reacción de oxidación del ión cianuro con el compósito impregnado directamente en fase anatasa, en donde se determinó que la reacción es de primer orden, con una constante de velocidad de $0,3328 \text{ h}^{-1}$, mayor a la que se obtuvo al trabajar solo con dióxido de titanio fase anatasa ($0,1371 \text{ h}^{-1}$) o con carbón activado virgen ($0,1421 \text{ h}^{-1}$).

Finalmente, se diseñó el proceso para la obtención de 300 kg/día de compósito por impregnación directa con anatasa, es decir, con la metodología que mejores resultados presentó en la evaluación fotocatalítica de los compósitos. Tras la definición del diagrama de flujo del proceso, se evaluó económicamente el proyecto, obteniéndose un TIR de 49% y un VAN de 294 351,79 USD, indicadores que confirman la rentabilidad del presente proyecto.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento en la demanda de fuentes de agua debido al crecimiento poblacional o al desarrollo industrial ha generado muchos obstáculos a nivel mundial. Es por esto que se han desarrollado algunas técnicas innovadoras para lograr contrarrestar el impacto ambiental la contaminación de los recursos hídricos (Chong, Jin, Chow y Saint, 2010, p. 2998). Se ha estimado que alrededor de cuatro mil millones de personas en el mundo tienen un acceso mínimo al suministro de agua considerada apta para el consumo; adicionalmente, existen millones de víctimas a causa del consumo de agua contaminada. Ante esta problemática, el tratamiento de aguas residuales se ha transformado en un punto crítico, mismo que exige la reducción de la contaminación ambiental y consecuentemente la disminución del impacto en la vida de los seres humanos (Malato, Fernández, Maldonado, Blanco y Gernjak, 2009, p. 2, 3).

Entre las recientes técnicas desarrolladas en materia de tratamiento de aguas residuales, se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAO), mismos que representan una alternativa frente a los tratamientos convencionales tales como: sedimentación, cloración, tratamientos biológicos, entre otros; cuyo mecanismo de acción es la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para la oxidación de los contaminantes. Dichos procesos comprenden dos tipos diferentes de técnicas: fotoquímicas y no fotoquímicas. En el presente proyecto se presta mayor importancia a las técnicas de carácter fotoquímico, específicamente, la fotocatalisis heterogénea, cuyo mecanismo de acción es la absorción de energía radiante por parte de un catalizador sólido con características semiconductoras, en este caso dióxido de titanio (Domènech, Jardim y Litter, 2001, p. 1, 22). Sin embargo, su separación del efluente después de ser tratado, difícilmente puede ser separado de la solución degradada, entre otras cosas, debido a su diminuto tamaño de partícula (Huang et al., 2011, p. 9). Por esta razón, el dióxido de titanio es soportado sobre carbón activado, con la intención de formar un compuesto ($\text{TiO}_2/\text{carbón activado}$) en el que se aprovechan las ventajas de cada uno de sus componentes y así crear un efecto sinérgico que puede incrementar la actividad catalítica del material (Carpio, Zúñiga, Ponce, Solís, Rodríguez y Estrada, 2005, p. 293).

La energía radiante necesaria para la fotocátalisis corresponde al rango de radiación ultravioleta (UV), y cuando se habla de fotocátalisis es importante fijar una fuente de radiación UV. A nivel de laboratorio, en muchos de los experimentos realizados se utilizan lámparas de luz UV. Sin embargo, la fotocátalisis solar también es factible, debido a la luz UV presente en los rayos solares, y más aún en el Ecuador, en donde el índice de radiación UV en la luz solar es muy alto. Se ha llegado a determinar que al mediodía la ciudad de Quito el índice de intensidad de radiación solar promedio (IUV) es de 24, mientras que para Guayaquil es de 14. En este sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha determinado que el IUV máximo permitido para los seres humanos es de apenas 11. Esta estadística, adicionalmente establece una idea de la gran cantidad de radiación UV presente en la luz solar que incide sobre nuestro país, por lo que es importante emplear esta fuente de energía radiante para tratamientos de aguas que involucren procesos fotocatalíticos (EXA, 2015, p.1).

Uno de los tipos de aguas residuales susceptibles de ser tratado mediante fotocátalisis es el de los efluentes cianurados, que además representa un fuerte impacto ambiental en el país, debido a la presencia de la industria minera en el Ecuador, misma en la que se utiliza el cianuro como agente lixivante para la recuperación del oro. Consecuentemente, se producen efluentes que contienen cianuro en cantidades que pueden ser letales si es que se el ser humano llegase a ingerirlas o inhalarlas. En el Ecuador, cerca de 1 400 toneladas de cianuro por año son enviadas como desecho al ambiente, razón por la cual es urgente el desarrollo de técnicas que permitan la degradación de cianuro de dichos efluentes (Pesántez, De la Torre y Guevara, 2010, p. 1).

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 MATERIALES COMPÓSITOS

1.1.1 GENERALIDADES

Se define a un compuesto o material compuesto como un sistema conformado por un mínimo de dos materiales. El objetivo de formar un compuesto es el de agrupar las propiedades de los elementos individuales que lo componen y crear un efecto sinérgico que mejore el rendimiento de los materiales por separado en una función determinada.

Los compósitos generalmente se componen de dos fases principales, mismas que se conocen como refuerzo y matriz, éstas se conectan mediante una interfaz, y además presentan diferentes características en cuanto a su composición, forma y función. Adicionalmente, existen compósitos que pueden contener otros materiales que sirvan de recubrimiento o de relleno. En la Figura 1.1. se pueden apreciar las partes de un material compuesto.

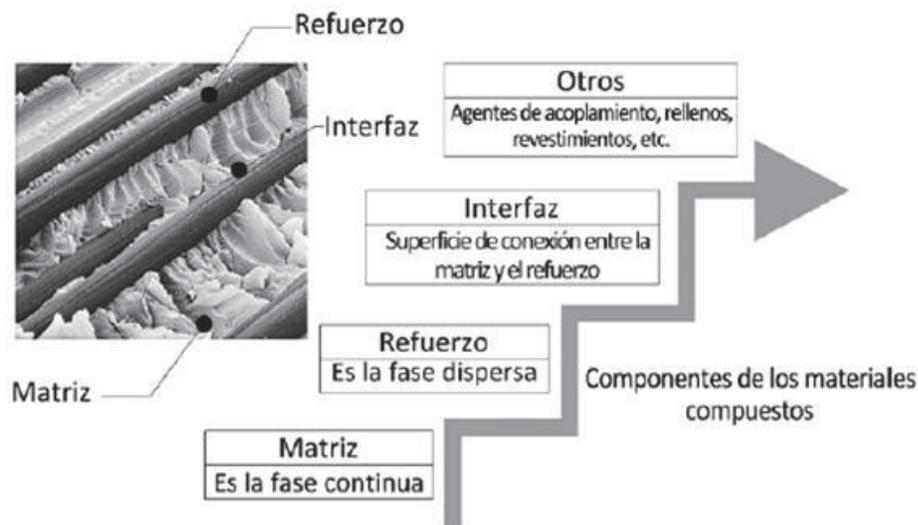


Figura 1.1. Partes de un compuesto
(Dávila et al., 2011, p. 50)

La investigación se centra en las dos fases principales, es decir, el refuerzo y la matriz. La fabricación del compuesto consiste en la mezcla de las fases, de modo que una de ellas se disperse en la otra (RSC, 2007, p. 1).

La matriz o fase continua sirve como soporte y protección del material reforzante, de manera que se conceda continuidad y estabilidad al compuesto. La matriz incide en las propiedades físicas, eléctricas, mecánicas y químicas del material. Es así que la elaboración de un material compuesto puede atribuirse a la necesidad de conseguir un material resistente al impacto, a la tracción u otorgarle una mayor ductilidad, esto en cuanto al mejoramiento de propiedades mecánicas. Por otro lado, si la intención es optimizar las propiedades eléctricas, la finalidad de elaborar un compuesto puede ser la de conceder un carácter conductor o aislante al material. Asimismo en la parte química, se puede realizar un compuesto para incrementar la resistencia de un material a la acción del medio ambiente (Dávila et al., 2011, pp. 52-53).

En este contexto existen varios tipos de matrices de acuerdo a la naturaleza de cada uno. Se pueden citar las matrices de carácter metálico que entre sus objetivos es el de crear una resistencia mecánica alta y gran rigidez, por lo que su aplicación es muy amplia en la industria automotriz.

Los materiales poliméricos sirven como otro tipo de matriz, ya que por su baja densidad son muy útiles cuando se requiere de un material liviano y de un costo relativamente bajo (Dávila et al., 2011, pp. 54).

Por otro lado los materiales de origen mineral como los materiales cerámicos o el carbón conforman otro tipo de matrices, los cuales pueden ser usados cuando se trabaja con altas temperaturas (Gay, Hoa y Tsai, 2003, p. 1.2.2).

El refuerzo o fase dispersa es aquel componente que mejora las propiedades de la matriz. De acuerdo con la función del material compuesto, el refuerzo puede influir sobre las propiedades mecánicas del material u otras propiedades como la estabilidad térmica, conductividad térmica o eléctrica, entre otras.

Existen algunos tipos de refuerzos, uno de ellos es a nivel de partículas, mismas que se pueden clasificar en partículas consideradas de tamaño macro, cuya interacción con la matriz no es factible manipularla a nivel molecular, es decir, que este tipo de refuerzo puede llegar a impedir el movimiento de la matriz. Sin embargo, pueden conceder propiedades multifuncionales a un material, un ejemplo de estos materiales es el concreto, cuya matriz es el cemento y refuerzo consta de arena y grava. Por otro lado, existen las partículas “consolidadas por dispersión”, cuyo tamaño se puede ubicar en el orden de los nanómetros, es así que en este caso se utilizan como refuerzos a los óxidos metálicos, que contrario al caso anterior se pueden manipular a nivel molecular (Dávila et al., 2011, pp. 55-56).

Las fibras se consideran como otro tipo de refuerzos cuando se trata de fortalecer las propiedades mecánicas de un material debido a su gran resistencia a la fatiga y su rigidez, no obstante, existen fibras sintéticas que pueden representar un gran problema debido a su costo, pero a su vez existen fibras naturales que pueden abaratar costos y reducir el impacto ambiental (Dávila et al., 2011, pp. 55-56).

1.1.2 COMPÓSITOS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los materiales compuestos en su gran parte fueron creados con la intención de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales, pero últimamente se ha buscado la manera de asociar a los materiales compuestos con características eléctricas, ópticas y químicas de los materiales, específicamente campos como los de la electroquímica, fotoquímica, fotocatalisis entre otros, son los nuevos objetos de interés para la aplicación de los materiales compuestos.

En este sentido, se pueden citar algunas aplicaciones de los compósitos, en los que uno de sus componentes es un material semiconductor. Una de ellas es la fabricación de dispositivos solares fotovoltaicos o como sensores. Por otro lado existe la posibilidad de incorporar semiconductores a escala nanométrica a una matriz, por ejemplo un óxido metálico de carácter magnético como el óxido de hierro (III) en la forma gama ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puede ser utilizado en dispositivos de

almacenamiento de información y de imágenes en color para su implementación en diagnósticos médicos. Los compósitos a base de semiconductores sirven para almacenamiento de energía y remediación ambiental (Rajeshwar, de Tacconi, y Chenthamarakshan, 2001, pp. 2765).

En el presente trabajo, tal como se explicará más adelante, la principal aplicación que se maneja de los compósitos es la fotocatalisis que comprende un subconjunto de procesos fotoquímicos donde la influencia de la luz sólo sirve para acelerar la velocidad de reacción con respecto a la cinética de las reacciones en la oscuridad, es así que la oxidación de un contaminante tiene una degradación insignificante sobre la superficie de un semiconductor en la oscuridad, aunque termodinámicamente es posible, puesto que la reacción de oxidación tiene una energía libre de Gibbs negativa. Tras la irradiación del semiconductor, se originan especies reactivas que oxidan al contaminante, mientras que los electrones generados reducirán el oxígeno (Rajeshwar et al., 2001, pp. 2765-2766).

Usualmente los semiconductores son óxidos o sulfuros y sus características se asocian a sus niveles de energía, de modo que el espectro de energía de los electrones de un material de estructura cristalina se compone de estados de energía llenos conocidos como bandas de valencia (B.V) y de estados vacíos que reciben el nombre de bandas de conducción (B.C). La diferencia de energía entre estas bandas, se conoce como banda prohibida (E_G), puesto que en esta zona no puede permanecer un electrón, esto es debido a la ausencia de estados de energía en dicha región. La banda prohibida es un valor con el que se distingue a un material, de forma que, si este valor que se representa en electrón voltios (eV), es mayor que 4 se trata de un material dieléctrico, es decir, no es un buen conductor de la electricidad, mientras que si la banda prohibida se aproxima a un valor de cero, se dice que el material posee una buena conducción eléctrica, de esta manera se puede afirmar que un sólido que no coincida con ninguna de las dos limitantes mencionadas anteriormente es un semiconductor (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada y Blesa, 2005, p. 135).

En la Tabla 1.1. se muestran algunos semiconductores junto con sus valores de banda prohibida.

Tabla 1.1. Valores de banda prohibida para algunos materiales semiconductores

Semiconductor	Banda prohibida (eV)
TiO ₂ (rutilo)	3,03
TiO ₂ (anatasa)	3,20
ZnO	3,35
a-Fe ₂ O ₃	2,20
a-ZnS	3,68
CdS	2,43
ZnSe	2,58

(Candal, Bilmes y Blesa, 2001, p. 95)

Los compósitos de materiales semiconductores contienen partículas dispersas en una matriz que puede ser un metal, un polímero o un material de alta área superficial tales como arcillas, alúmina, sílice, zeolitas, etc., así como se puede apreciar en la Figura 1.2.

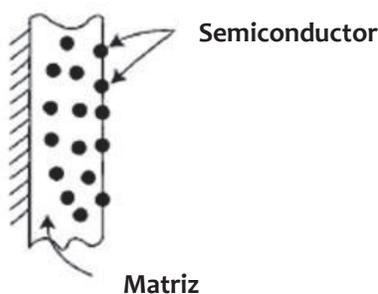


Figura 1.2. Material compuesto en el que un semiconductor es soportado en una matriz
(Rajeshwar et al., 2001, p. 2767)

A continuación se presenta la Tabla 1.2. en donde se ubican algunos ejemplos de compósitos de semiconductores y diversos tipos de matrices con su respectiva vía de obtención o síntesis.

Tabla 1.2. Compósitos de semiconductores y diferentes tipos de matrices con su ruta de síntesis respectiva

Compósito (Matriz/Semiconductor)	Ruta de síntesis
Ni/TiO ₂	Electrodeposición
Pt/TiO ₂	Electrodeposición
Polipirrol/TiO ₂	Electrodeposición
Ftalocianina/ZnO	Electrodeposición
Ftalocianina/TiO ₂	Química
Arcilla/TiO ₂	Química
Carbón activado/TiO ₂	Química
Alúmina/TiO ₂	Química
Sílice/TiO ₂	Química
Zeolita/TiO ₂	Química

(Rajeshwar et al., 2001, pp. 2768)

Según la Tabla 1.2. uno de los semiconductores más usados es el dióxido de titanio (TiO₂), cuya capacidad de absorción en el espectro ultravioleta debido a su amplio valor de banda prohibida (para el rutilo 3,03 eV y para la anatasa 3,20 eV) lo hacen uno de los fotocatalizadores más importantes, el cual es objeto de estudio de este proyecto.

1.1.3 COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO

1.1.3.1 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio de fórmula TiO₂ es un sólido inorgánico, químicamente estable, inerte, además es insoluble en agua y otros solventes. Se encuentra comúnmente en un mineral conocido como ilmenita. Siendo el titanio el metal del que proviene, uno de los diez metales más comunes en la corteza terrestre. Es un pigmento de color blanco y dentro de sus usos en la industria se encuentran las pinturas,

revestimientos anticorrosivos, materiales cerámicos, productos cosméticos, fármacos, entre otros (TDMA, 2013, p. 2). Algunas de las propiedades físicas del TiO_2 en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades físicas del TiO_2

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	79,90
Densidad (g/cm^3)	4,26
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1 640
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	< 3 000

(Perry y Green, 2001, p. 2-28)

En cuanto a su estructura cristalina, el dióxido de titanio presenta tres tipos diferentes: anatasa, rutilo y brookita, así como se muestra en la Figura 1.3. El rutilo es la forma de cristalización más estable termodinámicamente, y en consecuencia su forma más común en la naturaleza, mientras que las dos restantes pueden llegar a transformarse en rutilo por acción de la temperatura. Cuando la anatasa y la brookita son sometidas a una temperatura mayor a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se transforman en rutilo. Tanto la anatasa como el rutilo poseen una estructura tetragonal, contienen 12 y 6 átomos por celda unitaria respectivamente, de modo que la anatasa conserva una disposición más alargada, no así la brookita, que cuenta con una estructura ortorrómbica (Mo y Ching, 1995, p. 13024).

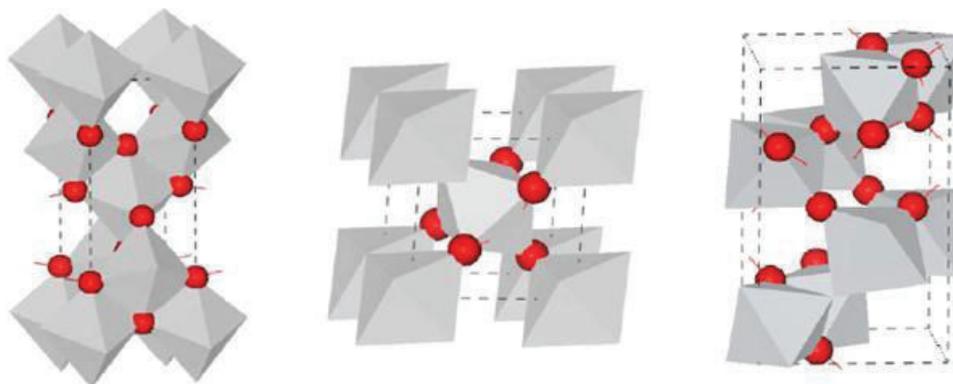


Figura 1.3. Estructura geométrica molecular para cada forma de cristalización del dióxido de titanio (de izquierda a derecha: anatasa, rutilo y brookita)
(Mo y Ching, 1995, p. 13024)

1.1.3.2 Soportes para el dióxido de titanio

a. Vidrio

El vidrio borosilicato, más conocido como vidrio Pyrex, es uno de los soportes sobre el cual se puede inmovilizar dióxido de titanio, puesto que es de bajo costo, permite el paso de la luz UV debido a su transparencia y además de que resiste temperaturas más altas respecto al vidrio común, lo que sirve de utilidad en la etapa de calcinación dentro del proceso de síntesis de compósitos.

La impregnación consiste en la inmersión de este soporte en una suspensión, en la que se encuentran dispersas partículas de dióxido de titanio, y que al momento de la inmersión se forman películas finas del óxido sobre el vidrio. Este método de impregnación se conoce como “dip-coating”. Posteriormente el material se somete a tratamiento térmico y finalmente se realiza un lavado para eliminar excesos (Marín, Fidelgranda, Galeano, Ríos y Restrepo, 2006, pp. 441-442).

Una de las aplicaciones en estudio para la impregnación de dióxido de titanio, es la de generar superficies auto limpiables con base en mecanismos de fotocatalisis, situación que puede beneficiar al sector automotriz en la fabricación de parabrisas con propiedades de auto limpieza (Valien, 2007, p. 1).

b. Polímeros

Los polímeros también son susceptibles de ser utilizados como matriz de soporte para el dióxido de titanio. Uno de ellos es el polietilentereftalato (PET), que tras ser impregnado con partículas de dióxido de titanio sirve para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. El mecanismo consiste en exponer el agua potable a la luz solar, entonces el dióxido de titanio impregnado en las botellas de PET se encarga de la oxidación fotocatalítica y por ende la eliminación de arsénico, de modo, que el agua sea apta para el consumo. Este material, parece ser un apoyo para el desarrollo de tecnologías de coste reducido en el tratamiento “in situ” de

agua para poblaciones aisladas en los países en desarrollo que no tienen acceso a las redes municipales de agua. El método de inmovilización se fundamenta en la mezcla a condiciones controladas del óxido en el soporte seguido de un tratamiento térmico y finalmente el lavado para remoción de excesos (Fostier, Pereira, Rath y Guimarães, 2008, pp. 319-320).

c. Materiales adsorbentes

Sin duda uno de los tipos de materiales más estudiados y probados como matriz para los óxidos semiconductores son los materiales que cuentan con gran capacidad de adsorción, como la zeolita, la sílica gel o el carbón activado.

Al hablar de carbón activado, se puede afirmar que es un material extremadamente poroso y que tiene un área superficial muy grande. Estas propiedades favorecen su utilización como un soporte potencial en los procesos fotoquímicos. El carbón activado puede aumentar la velocidad de fotodegradación al permitir que una cantidad creciente de contaminante entre en contacto con el dióxido de titanio a través de los poros (Shan, Ghazi y Rashid, 2010, p. 3).

1.1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE TITANIO

La selección de un proceso para la inmovilización del dióxido de titanio depende del tipo de soporte, en este caso carbón activado, el tipo de contaminante a degradar y el medio en el que ocurre la interacción, sea éste líquido o gaseoso. Es por esto que la impregnación del dióxido de titanio en un soporte puede provocar un efecto irreversible en las propiedades del dióxido de titanio, es decir, la actividad del catalizador y sitios activos pueden verse afectados, por varios factores que se producen cuando el catalizador se carga en un soporte. Por ejemplo, uno de los factores es la alteración de la estructura del dióxido de titanio a causa de la temperatura a la que se sintetiza el mismo, ya que, en el caso de la anatasa, ésta puede cambiar su estructura sometiéndola a altas temperaturas, adicionalmente la

unión entre el fotocatalizador y el soporte puede llegar a variar la banda prohibida del semiconductor.

En resumen se puede afirmar que existen dos mecanismos de impregnación del dióxido de titanio en carbón activado. La primera implica la síntesis del óxido “in situ”, es decir, la síntesis se efectúa en el mismo momento de la impregnación a través de un reactivo precursor, del cual se obtiene el dióxido de titanio. La otra vía a la que se puede recurrir es impregnar al carbón activado directamente con dióxido de titanio (Li Puma, Bono, Krishnaiah y Collin, 2008, p. 4).

A su vez en el mecanismo de síntesis “in situ” existen diferentes técnicas, entre las cuales las más conocidas son el método sol-gel, el método hidrotermal y el método por precipitación, técnicas que además son ejecutadas con la intención de sintetizar nanopartículas (El-Sheikh, Newman, Al-Daffae, Phull, Cresswell y York, 2004, pp. 284-285).

Estas técnicas por lo general usan como fuente de síntesis del óxido un reactivo precursor, que para el caso del dióxido de titanio suelen ser sales o alcóxidos de titanio, como por ejemplo el cloruro de titanio (IV) o tetracloruro de titanio (TiCl_4) y alcóxidos metálicos como el tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) y el tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}((\text{OCH}_2)(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3))_4$) (Chen y Mao, 2007, p. 2892).

1.1.4.1 Método hidrotermal

El método hidrotermal, utiliza un disolvente acuoso como medio de reacción, se ha aplicado con frecuencia para la síntesis de materiales de tamaño nanométrico, incluyendo fotocatalizadores de TiO_2 . La ventaja de este método es que se pueden controlar factores como la morfología y fase cristalina del óxido a obtenerse.

La síntesis se realiza normalmente en recipientes de acero a presión o conocidos también como autoclaves, bajo temperatura y/o presión controlada de la reacción en soluciones acuosas que contienen al precursor y al soporte. Producto de la

reacción se forma un precipitado sobre el soporte y finalmente esto representa el compósito (Liu, Chen y Chen, 2007, p. 258).

1.1.4.2 Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso versátil que se utiliza en la fabricación de diversos materiales cerámicos. En este proceso, una suspensión coloidal, o un sol, se forman a partir de las reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores. Factores como la pérdida de solvente y la finalización de la polimerización, conducen a la transición del sol líquido a una fase de gel sólido. El gel húmedo se convierte posteriormente en una cerámica densa con secado y tratamiento térmico. Las partículas o películas delgadas en este caso de dióxido de titanio, pueden ser inmovilizadas en un soporte mediante inmersión del mismo en el proceso de síntesis del óxido (Chen y Mao, 2007, pp. 2892-2893).

Durante el tratamiento térmico, los grupos OH de la superficie del óxido y el soporte pueden reaccionar y se pierde una molécula de agua, de este modo se crea un puente de oxígeno, aumentando así la adherencia del semiconductor al soporte (Shan et al., 2010, p. 5).

1.1.4.3 Síntesis por precipitación

El mecanismo de síntesis se fundamenta en el depósito del fotocatalizador sobre el soporte mediante la hidrólisis del precursor.

En la reacción 1.1 se muestra la reacción de hidrólisis de tetracloruro de titanio para la producción de dióxido de titanio (Völz et al., 2006, p. 69).



Se puede definir a la precipitación como la generación y crecimiento de partículas en un medio líquido con base en el fenómeno de nucleación, es decir, en la iniciación de un cambio de fase, específicamente la nucleación homogénea, es decir, en un medio que existe una sola fase, en la que no se requiere presencia de ninguna fase sólida adicional para la formación del precipitado. En este sentido se da un cierto grado de subenfriamiento, ya que el líquido está por debajo de su temperatura de fusión. Entonces se efectúa una reacción química que da lugar a la precipitación del óxido, para este caso una reacción de hidrólisis, que es la responsable de producir dióxido de titanio. La nucleación homogénea de manera rápida provoca la generación de nanopartículas, pero así mismo ocurre un crecimiento de los núcleos formados debido a la aglomeración y maduración de los mismos, que finalmente son los fenómenos encargados de otorgar el tamaño de partícula definitivo al material sintetizado (Rodríguez, 2001, p. 182).

La precipitación controlada de dióxido de titanio que se puede resumir en la Figura 1.4.



Figura 1.4. Mecanismo del proceso de precipitación controlada
(Rodríguez, 2001, p. 182)

Es necesario que se aclare que este proceso es para la obtención de dióxido de titanio y se realiza una adaptación del mismo para la adición del carbón activado que sirve de soporte.

En la etapa de formación de complejos intermedios que se ilustra en la Figura 1.4. se forman especies metaestables del catión perteneciente al óxido que se pretende

sintetizar, es decir, el dióxido de titanio, cuyo catión es Ti^{4+} . Inicialmente se forma la solución precursora que consiste en la mezcla del reactivo precursor del óxido, agua para conseguir la reacción de hidrólisis y un solvente. Para la producción de las especies metaestables es necesaria la manipulación del pH mediante la adición de un agente precipitante a la solución precursora, sin embargo para el dióxido de titanio no es necesaria dicha adición por cuanto la formación de este óxido es estable a cualquier valor de pH, tal como se puede apreciar en el diagrama de Pourbaix del titanio de la Figura 1.5. La etapa de transformación de complejos intermedios se da con el fin de liberar el catión Ti^{4+} y de este modo transformar los complejos intermedios producidos, es por esto que es necesaria la adición de un solvente que permita la dispersión de las partículas formadas. Además, en esta instancia se realiza un proceso de envejecimiento o reposo adecuado para una correcta formación del óxido. Finalmente, se da un tratamiento térmico que usualmente consiste en una calcinación para promover una completa transformación de las especies producidas a dióxido de titanio (Rodríguez, 2001, p. 182).

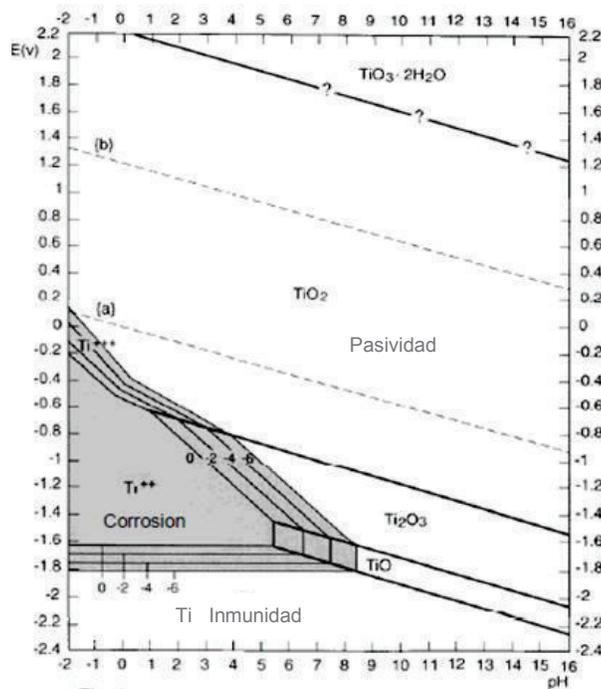


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para el sistema titanio-agua (Ehrensberger, 2008, p. 7)

1.1.4.4 Impregnación directa

Este método difiere de los mencionados anteriormente en que se utiliza dióxido de titanio directamente para la impregnación y no un reactivo precursor. Esta técnica se fundamenta en un tratamiento térmico.

El tratamiento térmico es una práctica común y conveniente para la manipulación de las propiedades físicas de un material para mejorar la actividad catalítica. Las propiedades físicas del fotocatalizador juegan un papel vital en el proceso de fotodegradación de ciertos compuestos orgánicos. La estructura cristalina, área superficial, porosidad, microestructura y otras propiedades afectan a la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio.

El mecanismo de síntesis consiste simplemente en la mezcla de las fases (óxido y soporte), que para el caso del dióxido de titanio y el carbón activado puede ser en una suspensión y posteriormente someter a la mezcla a un tratamiento térmico para evaporar el solvente e inmovilizar el óxido en el soporte (Shan et al., 2010, p. 5).

1.1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPÓSITOS

1.1.5.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es útil para caracterizar la estructura cristalina, es decir, la disposición y el espaciamiento de los átomos.

En un análisis de DRX de un material, los rayos X inciden sobre la muestra y se difractan en una variedad de ángulos. Estos rayos X difractados se recogen y forman picos conocidos como picos de Bragg, tal como se muestra en la Figura 1.6. El patrón de intensidad en función del ángulo de difracción permite identificar la ubicación y organización de los átomos de un material cristalino, es decir, su estructura cristalina. El nivel de detalle accesible, sin embargo, depende de las

características específicas de las películas que se investigan, como el grosor y la extensión de la textura (Ingham y Toney, 2014, pp. 4-5).

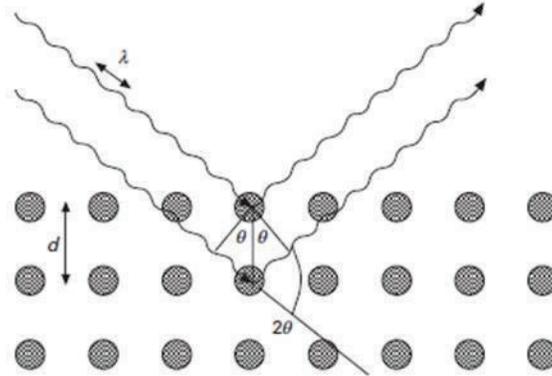


Figura 1.6. Esquema de la difracción de un arreglo periódico de átomos según la ley ecuación de Bragg (Ingham y Toney, 2014, p. 5)

Se puede ampliar la ley de Bragg con la ecuación 1.2:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [1.2]$$

Donde:

- d : espacio entre los planos de difracción
- θ : ángulo de incidencia
- n : orden de reflexión
- λ : longitud de onda del haz de rayos X

1.1.5.2 Espectrofotometría de absorción atómica

La absorción atómica es una técnica de análisis elemental, que permite determinar las concentraciones de los metales presentes en una muestra. Una de las ventajas que presenta está la variedad de metales que se pueden analizar, ya que, mediante esta técnica se pueden cuantificar más de 60 elementos de la tabla periódica, además de su amplio rango de cuantificación que permite analizar desde trazas

hasta concentraciones en porcentaje. La absorción atómica consiste en la atomización del analito presente en una muestra líquida, es decir, transformar dicha muestra en vapor atómico, esto permite determinar por medio de un espectro de absorción los átomos que han sido ionizados en estado gaseoso. La atomización usualmente se da por medio de una llama. Entonces la luz absorbida por el analito al pasar por la llama permite establecer la cantidad del metal presente en solución (Skoog, Holler, Nieman y Gómez, 2001, pp. 147, 212).

Esta técnica de absorción se fundamenta en la ley de Beer, que se muestra en la Figura 1.7.

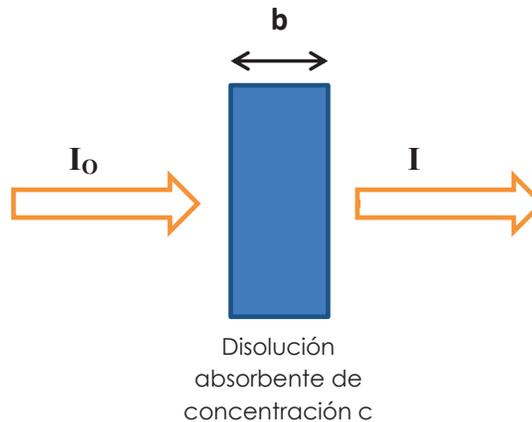


Figura 1.7. Esquema de la atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente
(Skoog et al., 2001, p. 147)

En esta ley figuran los fenómenos de transmitancia y absorbancia, detallados en las ecuaciones 1.3 y 1.4 respectivamente:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [1.3]$$

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{I_0}{I} \quad [1.4]$$

Donde:

A: absorbancia

- T : transmitancia
 I_0 : intensidad inicial
 I : intensidad final

La ley de Beer se define de modo que la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico recorrido por el haz de luz a través de la disolución y también a la concentración de dicha disolución. De esta forma la ley de Beer se establece como se indica en la reacción 1.5 (Skoog et al., 2001, p. 219).

$$A = abc \quad [1.5]$$

Donde:

- a : constante de proporcionalidad o absorptividad
 b : camino óptico
 c : concentración de la disolución

1.1.5.3 Análisis Brunauer, Emmet y Teller (BET)

El análisis BET se encuentra entre las técnicas para la caracterización de carbones activados, el cual permite determinar propiedades como el área superficial, volumen y tamaño de poro de los sólidos. Esta técnica trabaja con base en la construcción de isothermas de adsorción y se fundamenta en la relación formulada por Brunauer, Emmet y Teller ilustrada en la ecuación 1.6:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [1.6]$$

Donde:

- P : presión de equilibrio

P_o : presión de saturación de gas adsorbido a la temperatura del proceso

P/P_o : presión relativa

V : volumen de gas adsorbido por kg de adsorbente

V_m : volumen de la monocapa de gas adsorbido por kg de adsorbente

c : constante de la ecuación de BET

En este contexto, el cálculo del volumen de la monocapa V_m , permite obtener una aproximación del área superficial del sólido (S_{BET}), tal como se muestra en la ecuación 1.7 (Lowell y Shields, 1991, p. 21-22):

$$S_{BET} = \frac{V_m}{PM_S} * N_a * a_m \quad [1.7]$$

Donde:

PM_S : peso molecular de la sustancia adsorbida

N_a : número de Avogadro

a_m : área ocupada por una molécula de sustancia adsorbida en la monocapa

Isotermas de adsorción

Para la determinación de propiedades texturales de un material, ya sea área superficial, tamaño de poro o volumen de poro es necesaria la comprensión de las isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción indica la relación existente entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración (dependiendo de si la fase adsorbida es un gas o un líquido respectivamente) a una temperatura fija.

Generalmente se conocen isotermas de cinco tipos diferentes (I, II, III, IV y V) y que se ilustran en la Figura 1.8.

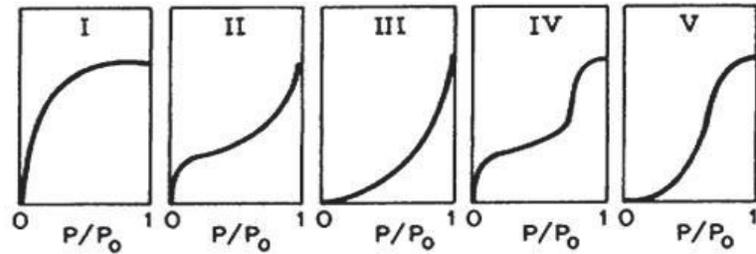


Figura 1.8. Tipos de isothermas de adsorción (cantidad adsorbida vs. presión relativa)
(Fuentes y Díaz, 1997, p. 8)

Las de tipo I representan un incremento veloz de cantidad adsorbida de una sustancia respecto a una determinada cantidad de adsorbente, ésta es una isoterma característica de materiales porosos como el carbón activado. Usualmente se da la adsorción en una sola capa o monocapa y se las conoce como del tipo Langmuir. Las del tipo II y III se identifican como isothermas de adsorción que se dan en más de una capa. Para el caso del tipo II la isoterma se refiere a materiales no porosos, mientras que las del tipo III representan a materiales porosos en los que las fuerzas cohesivas de la sustancia adsorbida son mayores respecto de las fuerzas que unen a la sustancia adsorbida y al adsorbente.

Finalmente para las del tipo IV y V, éstas constituyen adsorción en multicapa y una condensación del gas adsorbido en los poros del material adsorbente. En este sentido las del tipo IV muestran una adsorción en etapas, es decir, inicialmente en una sola capa y después en las demás. Para las del tipo V contrario a las del tipo III representan fuerzas cohesivas que unen sustancia adsorbida y adsorbente mayores a las fuerzas que existen entre las moléculas de sustancia adsorbida (Maron y Prutton, 1968, pp. 825-826).

1.1.5.4 Dispersión de luz estática

Esta técnica permite establecer la distribución del tamaño de partícula de una muestra en suspensión, usualmente en medio acuoso, aunque se pueden usar otros solventes como el etanol. Su principio de funcionamiento varía de acuerdo al

tipo de técnica empleada, ya que existe la dispersión de luz estática y también dinámica. Usualmente la fuente de luz en este análisis es una luz láser monocromática. Para efecto del presente proyecto se aplicará la técnica de dispersión de luz estática.

La dispersión de luz estática se fundamenta en que la intensidad de la luz dispersada se mide en función del ángulo de la luz incidente, tal como se muestra en la Figura 1.9., que a diferencia de la técnica de dispersión de luz dinámica, en donde la intensidad de la luz y sus fluctuaciones dependen del tiempo.

Para el caso de macromoléculas (moléculas de alto peso molecular), la dispersión de luz estática, se la conoce también como dispersión de Rayleigh y permite conocer propiedades como la masa molar o el radio de giro. Para ciertas clases de partículas, con la dispersión de la luz estática también se puede conocer su tamaño, forma y estructura (Wyatt, 2014, p. 1).

Cuando la luz láser incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la luz induce un dipolo oscilante dentro de ella. Este dipolo oscilante volverá a irradiar luz. La intensidad de la luz irradiada depende de la magnitud del dipolo inducido en la molécula. Cuanto más polarizable es la macromolécula, mayor es el dipolo inducido, y por lo tanto, mayor es la intensidad de la luz dispersada.

Para las moléculas que poseen un tamaño menor a la longitud de onda de la luz incidente, la luz dispersada en el plano perpendicular a la polarización de la luz incidente es independiente del ángulo de dispersión. La intensidad es la misma en cada ángulo de dispersión. No obstante, para moléculas de mayor tamaño, existen variaciones en la fase de la luz dispersada de diferentes partes de la molécula, de modo que la intensidad de la luz dispersada fuera de la dirección del haz de luz cambia, entonces la intensidad se reduce para las moléculas de menor tamaño (Wyatt, 2014, p. 1).

Entonces al medir la intensidad de la luz dispersada respecto al ángulo de incidencia, es posible determinar el tamaño de la molécula. La medida del tamaño

de partícula se ve representado por el radio de giro, cuyo significado indica una medición del tamaño ponderado por la distribución de masa alrededor de su centro de masa. Una vez que se determina la disposición de la molécula (espiral al azar, esfera o lineal), el radio puede estar relacionado con sus dimensiones geométricas.

Uno de los parámetros involucrados en esta técnica es el índice de refracción, el cual indica la relación de la propagación del haz de luz entre el vacío y un medio de distintas características. Este índice depende de los ángulos con que incide y se refracta el haz de luz respecto a un plano perpendicular que se forma con la superficie del medio (Wyatt, 2014, p. 1).

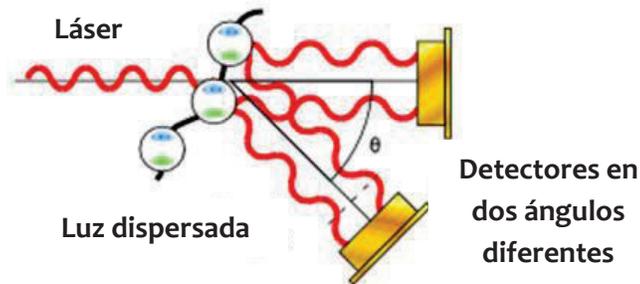


Figura 1.9. Esquema del fenómeno de dispersión de luz estática (Wyatt, 2014, p. 1)

1.2 FOTOCATÁLISIS

1.2.1 GENERALIDADES

Las reacciones químicas generalmente se inician a causa de las colisiones moleculares por efecto de la temperatura, pese a esto, con la energía radiante también se puede conseguir que una reacción se produzca, de aquí el origen de la fotoquímica, misma que estudia la acción de la luz en la iniciación de las reacciones químicas. La fotoquímica se fundamenta en la idea de que la absorción de energía radiante en una cantidad determinada puede provocar la excitación de un átomo o una molécula, de manera que, si se consigue la energía de activación necesaria puede producirse una reacción química (Maron y Prutton, 1968, p. 787).

Cuando se habla de reacciones químicas, es importante nombrar el concepto de catálisis. Se dice que un catalizador es una sustancia que es capaz de modificar la velocidad de una reacción. Al igual que en el resto de reacciones químicas, la catálisis no está exenta de las reacciones fotoquímicas. En este contexto nace el término fotocatalisis, cuyo objetivo principal es de iniciar o acelerar la velocidad de una reacción que es iniciada por efecto de la luz. Uno de los campos de acción más importantes de la fotocatalisis es sin duda el tratamiento de aguas. Es así que ante el desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento se originan los procesos avanzados de oxidación (PAO) que, dentro de su clasificación incluye a la fotocatalisis. Los PAO son métodos en los que se utilizan agentes oxidantes para conseguir la mineralización de compuestos orgánicos. Dentro de los agentes oxidantes más conocidos se encuentran el ozono y el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), siendo este último de mayor aplicación en el campo de la fotocatalisis (Neppolian, Choi, Sakthivel, Arabindoo y Murugesan, 2002, p. 1173).

La gran capacidad oxidativa del radical hidroxilo se evidencia en la Tabla 1.4. donde se muestra el potencial redox de varios agentes oxidantes, dicho radical cuenta con un potencial de 2,80 V, únicamente por debajo del flúor y por encima de otras especies oxidantes conocidas como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Domènech et al., 2001, p. 5).

Tabla 1.4. Potencial de óxido-reducción de algunos agentes oxidantes

Especie	E₀ (V, 25 C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

(Domènech et al., 2001, p. 5)

De acuerdo con la naturaleza del catalizador respecto al medio en el que actúa, se clasifica a la fotocatalisis en homogénea y heterogénea.

1.2.1.1 Fotocatálisis homogénea

Es el proceso fotocatalítico en el que tanto las especies reaccionantes como el fotocatalizador están en la misma fase, por ejemplo cuando se trata de tratamiento de aguas, el fotocatalizador se encuentra disuelto en el efluente.

Uno de los procesos de este tipo que se puede citar es el conocido como Foto-Fenton. Individualmente el proceso Fenton consiste en la combinación en medio ácido del ión Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para conseguir la reducción de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la generación de radicales hidroxilo, así como se muestra en la reacción 1.8. Al modificar el proceso Fenton con exceso de peróxido de hidrógeno y con energía radiante (UV o visible) es posible conseguir una reacción de reducción del Fe^{3+} producido a Fe^{2+} y radicales $\cdot OH$ adicionales tal como se indica en las reacciones 1.9 y 1.10, a esta variación del proceso original se la denomina Foto-Fenton (Berto, Rothenbach, Barreiros, Corrêa, Peluso, y Radetski, 2009, pp. 1077-1078):



1.2.1.2 Fotocatálisis heterogénea

Esta clasificación de la fotocatalisis corresponde al proceso en el cual las especies reactivas y el fotocatalizador se encuentran en fases diferentes. Su aplicación al tratamiento de aguas usualmente se enfoca en la utilización de un fotocatalizador

sólido. El radical hidroxilo es producido mediante procesos fotoquímicos, mismos que se fundamentan en la absorción de energía radiante por parte de un sólido que tiene la naturaleza de ser un material semiconductor (Domènech et al., 2001, p. 22).

Entonces, cuando el semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor a la energía de la banda prohibida del material ($h\nu \geq E_G$), se da la absorción de dichos fotones y se crean pares “electrón/hueco (e^-/h^+)”, de modo que los electrones se excitan y van hacia la banda de conducción desde la banda de valencia que queda electrónicamente libre. En un par e^-/h^+ , el hueco en la banda de valencia tiene un poder altamente oxidante, mientras que el electrón de la banda de conducción es fuertemente reductor. El mecanismo para la oxidación de las especies orgánicas mediante fotocatalisis heterogénea se efectúa cuando el hueco migra hacia la superficie del semiconductor y oxida a un “donante de electrones” como el agua para formar radicales hidroxilo, y a su vez el semiconductor dona electrones para reducir a un “aceptor de electrones” como el oxígeno para formar otra especie oxidante que se conoce ión superóxido ($O_2^{\cdot-}$) que también contribuye a la oxidación de contaminantes. Es por esto que el fotocatalizador puede actuar como un aceptor o un donante de electrones para las moléculas que se encuentran en el medio en el que actúa dependiendo de la transferencia de carga a las especies adsorbidas. Este mecanismo se simplifica en la Figura 1.10. donde P representa el contaminante al que se está oxidando (Shan et al., 2010, p. 2).

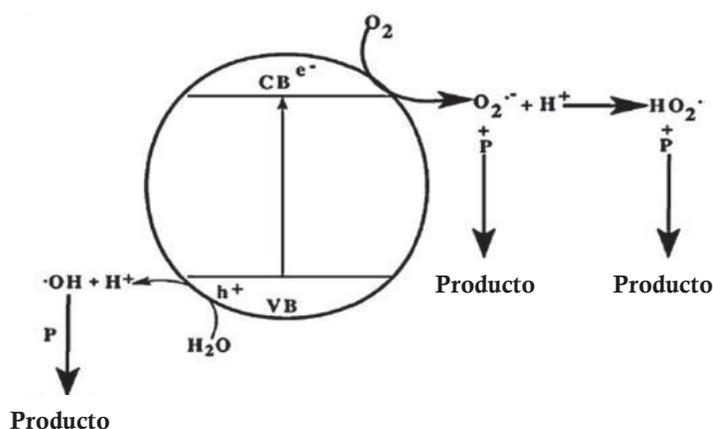


Figura 1.10. Mecanismo simplificado de la activación de un semiconductor que actúa como fotocatalizador (Shan et al., 2010, p. 2)

En este contexto, un fotocatalizador es una sustancia que al ser irradiada por luz produce una reacción química, en este caso de óxido-reducción. Al tratarse de un catalizador, el material semiconductor no se consume en la reacción.

Existen algunos compuestos químicos generalmente calcogenuros, es decir, óxidos o sulfuros, que son utilizados como fotocatalizadores de acuerdo a su valor de energía en la banda prohibida, como se dijo anteriormente. Varios semiconductores han sido evaluados tales como: dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), dióxido de cerio (CeO_2), sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS), entre otros. Por lo general, el semiconductor que mejores resultados ha mostrado en estudios anteriores es el dióxido de titanio en forma de anatasa (una de sus formas de cristalización). Es así que actualmente se comercializa el dióxido de titanio específicamente para fotocatálisis bajo el nombre de Degussa P-25 que en mayor porcentaje es anatasa (Herrmann, 1999, p. 117).

1.2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO

1.2.2.1 Dióxido de titanio como fotocatalizador

Actualmente se están desarrollando nuevas tecnologías que emplean la luz como mecanismo de desinfección de aguas o de gases. Tal como se ha mencionado anteriormente, dentro de los procesos avanzados de oxidación se encuentra la fotocatálisis heterogénea, misma que se fundamenta en la irradiación de un semiconductor para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y consecuentemente la oxidación de contaminantes. Entonces, dada la capacidad del dióxido de titanio para absorber la radiación UV, además de su carácter estable e inerte, lo hacen muy apto para su utilización como fotocatalizador.

La región ultravioleta (UV), así como la región visible (VIS), es un segmento del espectro electromagnético, con una longitud de onda comprendida entre 100 y 400 nm, y se subdivide en tres bandas, tal como se visualiza en la Figura 1.11.: UVA (320 o 315 a 400 nm), UVB (280 a 315 o 320 nm) y UVC (100 a 280 nm). La

radiación UV presente en la luz solar terrestre consta únicamente en el rango de longitud de onda de 290 a 400 nm, puesto que la radiación en la región UVC y parte de la UVB es absorbida por el ozono estratosférico en la atmósfera de la tierra (Yang, Zhu y Pan, 2004, p. 3202).

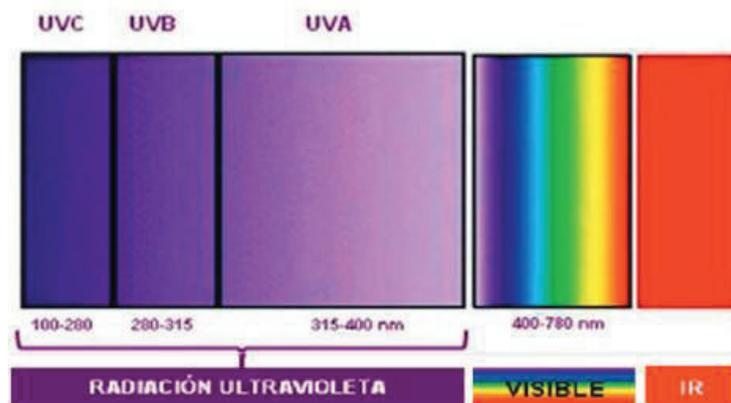


Figura 1.11. Espectro electromagnético
(Cortés et al., 2011, p. 322)

Cuando el dióxido de titanio es sometido a radiación con luz UV ($h\nu$), cuya longitud de onda es menor a los 400 nm, excede su banda prohibida (3,03 eV para el rutilo y 3,20 eV para la anatasa) se crean los pares “electrón/hueco (e^-/h^+)” como se mencionó anteriormente y se ilustra en la reacción 1.11, así mismo un electrón se dirige hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. El hueco se dirige a la superficie del catalizador y reacciona con los grupos OH⁻ producto de la disociación del agua adsorbida y los neutraliza para formar radicales hidroxilo tal como se muestra en las reacciones 1.12 y 1.13.

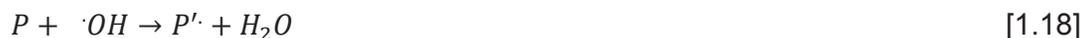


De igual forma en el proceso se adsorbe oxígeno, que al interactuar con el electrón promovido hacia la banda de conducción, forma el ión superóxido que se muestra

en la reacción 1.14, éste a su vez interactúa con el catión hidrógeno de modo que se forma temporalmente peróxido de hidrógeno tal como se indica en las reacciones 1.15 y 1.16.



En la reacción 1.17 se puede notar una descomposición adicional del peróxido de hidrógeno y reducción del oxígeno con el fin de formar una mayor cantidad de radicales hidroxilo para finalmente producir la oxidación de las especies orgánicas (P) como se evidencia en la reacción 1.18.



Otra alternativa al proceso descrito previamente, es la reacción 1.19, la cual es una reacción directa de oxidación del contaminante con el hueco de la banda de valencia, obteniéndose finalmente los productos degradados que puede desembocar en una mineralización de los mismos produciéndose CO₂ y H₂O.



En el campo de la fotocatalisis, el tamaño de partícula del dióxido de titanio y demás fotocatalizadores ha sido manipulado de tal forma que a menor tamaño, el rendimiento en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos es mayor, de aquí el origen de las nanopartículas de dióxido de titanio aplicado a la fotocatalisis, puesto que a nivel nano (tamaño de partícula de 1 a 100 nm) la transparencia de este material aumenta y por consecuencia también lo hace su absorción de rayos UV, sin embargo las nanopartículas cuentan con un tiempo de vida limitado como

tales, ya que las fuerzas intermoleculares hacen que éstas tiendan a agregarse (TDMA, 2012, p. 2). Se presenta un esquema de dicho fenómeno en la Figura 1.12.

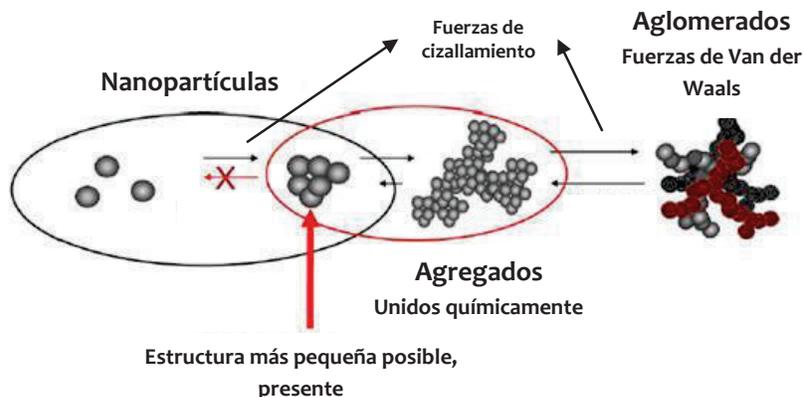


Figura 1.12. Esquema de agregación de nanopartículas por medio de fuerzas intermoleculares (TDMA, 2013, p. 3)

Existen varias ventajas al utilizar dióxido de titanio como fotocatalizador, como por ejemplo las reacciones fotocatalizadas ocurren a temperatura ambiente, es decir, no es necesaria ninguna activación adicional por acción de la temperatura, otro punto es que se originan productos intermedios en el proceso, sin embargo, no representan un inconveniente debido a que dichos productos son mineralizados a sustancias que no generan mayor contaminación como el CO_2 y el H_2O , además el costo de este material es bajo y tiene un alto rendimiento en reacciones de oxidación fotocatalítica (Li Puma et al., 2008, p. 2).

Por otro lado existen también algunas desventajas, una de ellas, es que posterior al tratamiento oxidativo, el fotocatalizador debe ser removido del efluente tratado y debido a que su tamaño de partícula puede encontrarse en el orden de los micrómetros o incluso de los nanómetros, debe incurrirse a una filtración o una sedimentación del polvo, lo que industrialmente puede resultar costoso y que en el caso de la sedimentación probablemente se requiera de mucho tiempo para completar esta operación. Por esta razón, se han realizado estudios acerca de inmovilizar el semiconductor en un soporte inerte, es decir, que no interfiera con el proceso fotocatalítico. En este contexto se dispone de varios tipos de superficies

para este fin, algunos de estos materiales pueden ser: vidrio, metales, materiales cerámicos, polímeros, fibras, zeolita, alúmina, carbón activado, entre otros. La idea de que se pueda crear un material compuesto es mantener las características fotocatalíticas del dióxido de titanio sobre un soporte que permita su fácil separación del efluente luego del tratamiento (Shan et al., 2010, p. 2).

1.2.2.2 Soporte del fotocatalizador

Carbón activado

El carbón activado es un sólido poroso y amorfo que se deriva de materiales carbonosos de origen mineral como el carbón y la turba, o a su vez de origen vegetal como la madera y las cáscaras de nuez. Por lo general el carbón activado se obtiene a partir de dos etapas, una de ellas la pirólisis y la otra es la activación. La pirólisis de la materia prima se da en una atmósfera inerte, durante este proceso elementos como oxígeno (O), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) son eliminados como especies gaseosas (CO_x , NO_x), mientras que el grupo de átomos de carbono residuales se agrupan de forma aleatoria en bloques de hojas planas de estructura aromática. Estas hojas aromáticas que están dispuestas irregularmente dejan espacios libres conocidos como poros (Baup, 2000, pp. 220-221).

Durante la carbonización, estos poros se llenan con alquitrán o subproductos de descomposición, mismos que son los primeros en reaccionar durante la siguiente etapa de elaboración. La segunda etapa es la activación, aquí se convierte la materia prima carbonizada en una estructura que contiene el mayor número posible de poros distribuidos al azar de diferentes tamaños y formas. De este modo, se forma un área superficial alta. La activación puede ser de forma física cuando se expone el carbón a vapor de agua o dióxido de carbono. Asimismo existe la activación química, en la que en cambio se utilizan sustancias como cloruro de zinc (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potasio (KOH) entre otros. La porosidad en el carbón activado se clasifica de acuerdo al tamaño de poros formados, tal como se indica en la Figura 1.13. los macroporos poseen un tamaño

de poro mayor a los 50 nm, mesoporos entre 2 a 50 nm y finalmente los microporos con un tamaño menor a los 2 nm. Usualmente el área específica de un carbón activado puede variar entre 500 y 3 000 m²/g (Baup, 2000, p. 221).

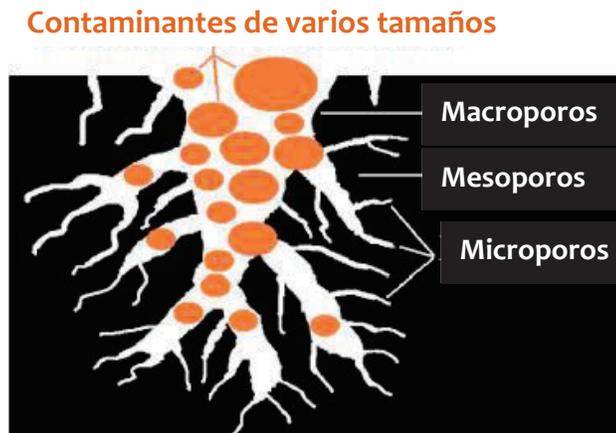


Figura 1.13. Tamaño de poros en el carbón activado
(Baup, 2000, p. 221)

Química superficial del carbón activado

Entre los factores que influyen sobre la capacidad de adsorción de un material adsorbente es la modificación de sus propiedades físico-químicas, lo que permite la adaptación del carbón activado frente a las características de la sustancia adsorbida, es decir, la variación de las propiedades químicas del carbón activado desarrolla la selectividad del adsorbente. Una de las técnicas empleadas para modificar la química superficial de este material consiste en la oxidación de su superficie, de manera que se consiga una estructura hidrofílica debido a la adición de grupos oxigenados. En este tratamiento oxidativo se suele someter al adsorbente a agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno o ácido nítrico (Rodríguez, Giraldo y Moreno, 2014, p. 50).

El enfoque que se le puede dar a la variación de la química superficial del carbón activado en este proyecto se dirige hacia la selectividad del adsorbente hacia el dióxido de titanio y por consecuencia una mayor impregnación del óxido en el soporte.

Carbón activado como soporte del fotocatalizador

El material que sirva de soporte del fotocatalizador debe contar con una superficie específica y porosidad altas, además de que debe tener afinidad de adsorción frente al contaminante que se quiere degradar, de esta manera, se elimina o al menos se reduce la cantidad de productos intermedios formados durante la oxidación fotocatalítica para conseguir la mineralización completa de los contaminantes. Se ha demostrado que las especies oxidantes generadas por el fotocatalizador no migran muy lejos de los centros activos del mismo y por lo tanto la degradación tiene lugar prácticamente en la superficie del catalizador. En este sentido, el carbón activado además de ser un soporte, sirve como mecanismo de aumento de la actividad fotocatalítica, de modo que existe un efecto sinérgico mediante la creación de una interfase entre ambos materiales, dicho aumento se da con base en la adsorción del contaminante en el carbón activado seguido por una transferencia a través de la interfase hacia el dióxido de titanio, dándose como resultado un proceso de fotodegradación completa. Este mecanismo se resume en la Figura 1.14. (Foo y Hameed, 2010, p.133).

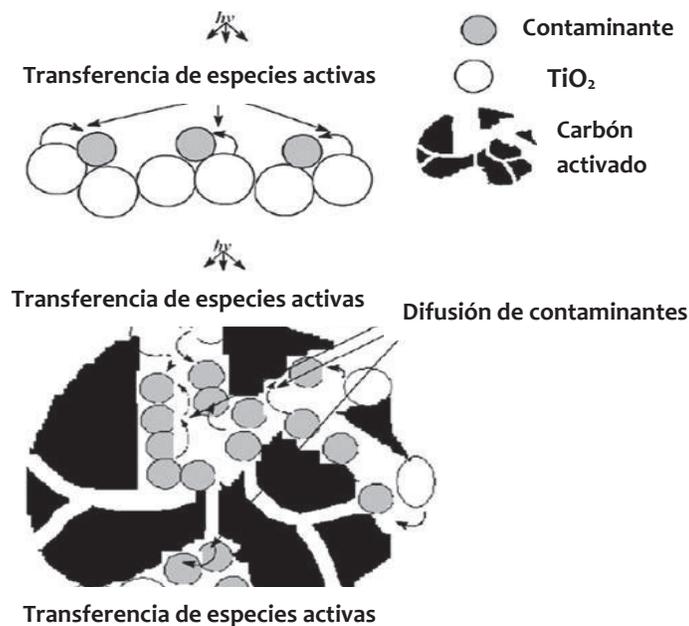


Figura 1.14. Mecanismo de fotodegradación de contaminantes en un fotocatalizador de dióxido de titanio soportado en carbón activado
(Foo y Hameed, 2010, p. 133)

1.2.3 APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO

Tal se señaló, una de las aplicaciones más importantes de la fotocatalisis se ubica en los procesos avanzados de oxidación y en consecuencia al tratamiento de aguas, específicamente en la oxidación fotocatalítica de contaminantes.

1.2.3.1 Oxidación fotocatalítica de colorantes orgánicos

La creciente demanda de productos relacionados con la industria textil se sitúa entre las fuentes de contaminación más significativas y responsables de la perturbación continua del medio ambiente. Por ejemplo, se tiene que en la sección de tintura de la industria textil, aproximadamente se consumen 1 000 L de agua por cada 1000 kg de prendas procesadas (Foo y Hameed, 2010, p. 131).

En un estudio realizado por Rajamanickam y Shanthi (2014), quienes analizaron la oxidación fotocatalítica de un colorante azoico de nombre “Sunset Yellow” (SY), se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 1.15.

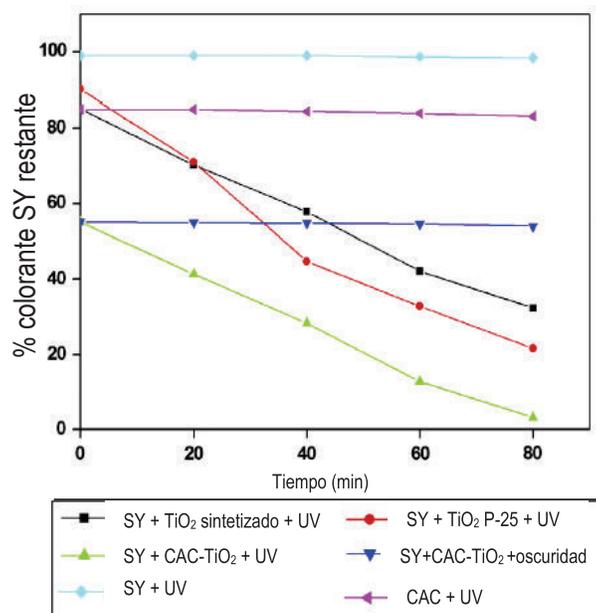


Figura 1.15. Resultados de la fotodegradación del colorante SY (Rajamanickam y Shanthi, 2014, p. 104)

En este trabajo se sometió al colorante a varios tratamientos, en los que las muestras que fueron tratadas con dióxido de titanio por sí solo y dióxido de titanio soportado sobre carbón activado expuestas a radiación UV son las que evidencian una gran velocidad de degradación del colorante. Este tipo de trabajos a escala laboratorio, muestran indicios de la efectividad del proceso, por lo que es imprescindible la existencia de más estudios para llevar dicho proceso a escala industrial (Rajamanickam y Shanthi, 2014, pp. 104-105).

1.2.3.2 Oxidación fotocatalítica de fenoles

El fenol es un compuesto que contamina el medio ambiente acuático natural, y se obtiene principalmente de la descarga de desechos de diversas industrias de procesamiento químico, tales como la industria farmacéutica, agroquímica y médica. El fenol además de considerarse una importante fuente de contaminación de aguas, se ha determinado que en bajas concentraciones es cancerígeno para los seres humanos. Asimismo en el estudio de Aruldoss et al. (2011) para la degradación de un producto químico contaminante ampliamente utilizado en la industria del curtido de cuero llamado sintano fenólico o PS (por sus siglas en inglés “phenolic syntan”) se muestra que la degradación de este contaminante mediante oxidación fotocatalítica realizada a nivel laboratorio responde a una reacción de primer orden, como se muestra en la Figura 1.16.

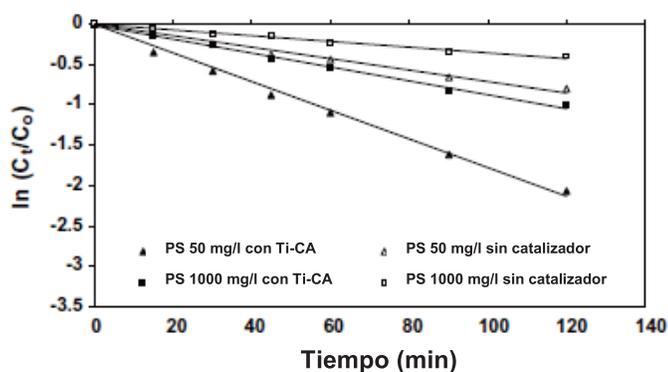


Figura 1.16. Resultados de la fotodegradación del fenol PS (Aruldoss, Kennedy, Vijaya y Sekaran, 2011, p. 208)

La gran velocidad de reacción al usar un compósito de dióxido de titanio soportado sobre carbón activado se puede atribuir a los efectos combinados de la adsorción del compuesto PS sobre la superficie del carbón activado y fotodegradación debido a la generación de radicales hidroxilo producidos por la exposición del dióxido de titanio a radiación UV (Aruldoss et al., 2011, p. 208).

1.2.3.3 Oxidación fotocatalítica de cianuro

El cianuro se encuentra dentro de los compuestos que se están estudiando en aplicaciones de fotocatalisis, el cual es utilizado ampliamente en la industria minera como agente lixivante para la recuperación de oro. Este proceso hidrometalúrgico a escala industrial genera enormes cantidades de efluentes cianurados que si no son tratados adecuadamente, representan un gran peligro, puesto que el cianuro es una sustancia tóxica y que puede producir daños en la salud.

El ión cianuro también se origina en los acabados metálicos y trabajos de galvanoplastia. Existen diversos métodos biológicos, físicos y químicos que se pueden utilizar para eliminar el cianuro disuelto. Los métodos físicos se basan en el intercambio de iones, adsorción o flotación y sólo puede transferir el cianuro de una fase a otra. La biodegradación es muy lenta y se limita a la baja concentración de cianuro.

Entre los métodos químicos, la cloración alcalina es la mejor técnica disponible, pero la limita la formación de gas cianhídrico (HCN), que es altamente tóxico, además de que se genera el cianuro de metal sobrante en el lodo. Un método prometedor es la desintoxicación de cianuro mediante la oxidación catalizada con semiconductores y luz UV.

Si bien se han realizado ciertos estudios para la degradación fotocatalítica del cianuro, no existe mayor avance en el desarrollo de tratamientos que utilicen un compósito de dióxido de titanio impregnado en carbón activado para el tratamiento en efluentes cianurados, es por esto que surge la necesidad de investigar acerca

de la utilización de este material compuesto en este tipo de aguas y generar un precedente para un posterior estudio que pueda llevar el proceso a la industria minera.

Si bien los procesos oxidativos convencionales como la oxidación de los efluentes cianurados con peróxido de hidrógeno permiten la transformación de ión cianuro a cianato, cuya toxicidad es mucho menor a la del gas cianhídrico (aproximadamente 100 veces menos tóxico).

Lo que se busca con la oxidación fotocatalítica es llegar más allá de la formación de iones cianato, y mineralizar el ión cianuro a compuestos como dióxido de carbono y nitrógeno que no contaminan el medio ambiente. Las reacciones 1.20, 1.21, 1.22, 1.23 y 1.24 muestran el mecanismo de reacción (Harraz, Abdel-Salam, Mostafa, Mohamed y Hanafy, 2013, p. 5)



Todo este mecanismo se resume en la reacción 1.25:



Una de las maneras de evaluar la oxidación del ión cianuro es la valoración o titulación con nitrato de plata. Este método permite medir la cantidad de cianuro libre en un instante de tiempo determinado mientras se realiza un tratamiento

oxidativo. El cianuro libre comprende dos especies: el ión cianuro (CN^-) y el cianuro de hidrógeno (HCN). Bajo condiciones de pH por encima de 10,5 se puede asegurar que el cianuro libre se encuentre únicamente como CN^- y que no exista producción de HCN (Eisler, 2007, p. 204).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente proyecto se realizó la síntesis, caracterización y aplicación de un material compuesto de dióxido de titanio y carbón activado (abreviado como CA).

En este sentido, inicialmente se realizó la síntesis del compósito por dos vías de obtención, una por precipitación de dióxido de titanio desde un precursor (tetracloruro de titanio IV en solución), y la otra forma de obtención fue mediante impregnación directa de dióxido de titanio comercial (en suspensión); ambas sobre un soporte de carbón activado granular.

Posteriormente se realizó la caracterización de los compósitos obtenidos mediante algunas técnicas de análisis como difracción de rayos X, absorción atómica, análisis BET y dispersión de luz.

Una vez que se obtuvieron y se caracterizaron los compósitos, se evaluó su actividad fotocatalítica a partir de la “foto-oxidación” del ión cianuro en presencia del material compuesto y luz ultravioleta tanto artificial, proveniente de una lámpara, como natural procedente del sol en.

Finalmente con los compósitos que arrojaron mejores resultados en las pruebas de oxidación fotocatalítica se realizó el diseño del proceso, es decir, se establecieron las operaciones unitarias correspondientes para el proceso de obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado. Asimismo se elaboraron los diagramas de bloques (BFD) y diagrama de flujo del proceso (PFD), se realizó la selección de equipos necesarios para el diseño, así como su distribución en planta.

Adicionalmente se evaluó económicamente el proceso planteado por medio de un análisis económico preliminar, en el que se obtuvieron los indicadores de rentabilidad TIR y VAN.

La parte experimental se resume en la Figura 2.1.

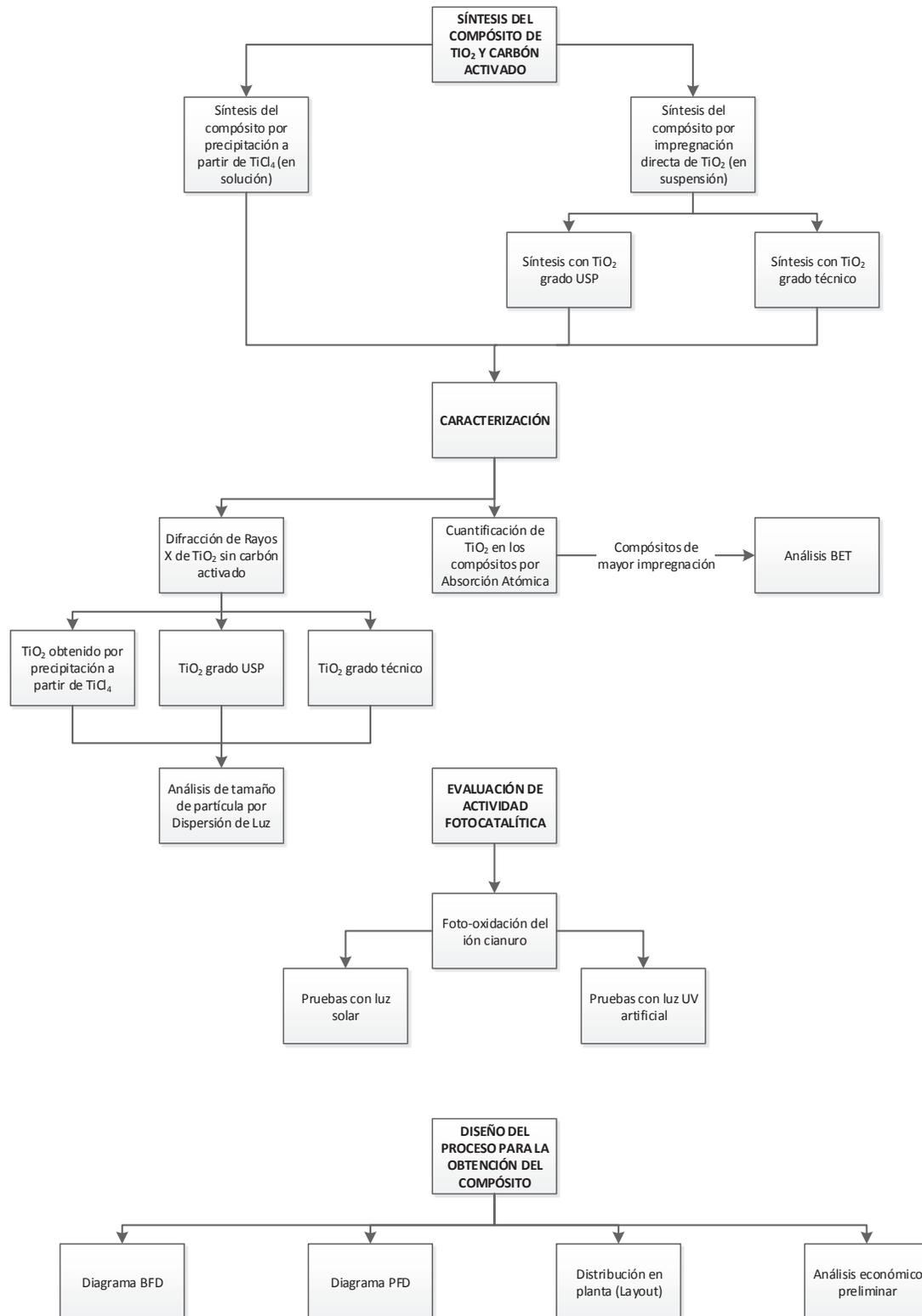


Figura 2.1. Esquema de la parte experimental propuesta para el presente proyecto

2.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

La elaboración del compósito se realizó mediante dos metodologías diferentes. La primera de ellas consistió en una síntesis “in situ” del dióxido de titanio, es decir, el óxido se hizo precipitar precipitó a partir de un precursor en presencia del soporte de carbón activado, con la intención de conseguir la inmovilización del dióxido de titanio sobre el soporte al mismo momento de realizar la síntesis.

La segunda alternativa de síntesis consistió en la impregnación dióxido de titanio comercial directamente sobre carbón activado. El soporte empleado en ambas vías de elaboración del compósito fue carbón activado granular malla 4 x 8 (+4,75 - 2,36 mm) con un índice de yodo de 523 mg I₂/g carbón activado.

Como tratamiento previo a la elaboración de los compósitos, el carbón activado empleado se sometió a un tratamiento oxidativo mediante un lavado con una solución de ácido nítrico (10%). El lavado consistió en dejar reposar el carbón activado en el baño ácido por 24 horas. Luego del baño ácido se lavó el carbón activado con agua.

2.1.1 PRECIPITACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE CARBÓN ACTIVADO A TRAVÉS DE UN PRECURSOR

La síntesis de dióxido de titanio y la inmovilización sobre carbón activado granular se realizó con base en la técnica de síntesis por precipitación detallada en el apartado 1.1.4.3 del presente trabajo. Para esta ruta de síntesis se elaboraron varios compósitos, cuyas características se detallan más adelante.

El procedimiento de obtención se ha clasificado en las siguientes etapas: formación de la solución precursora e impregnación de dióxido de titanio sobre carbón activado, tratamiento térmico y lavado post-calcinación.

Formación de la solución precursora e impregnación de dióxido de titanio sobre carbón activado

Inicialmente se formó una solución del reactivo precursor, un disolvente y agua destilada y se la añadió al carbón activado según el siguiente procedimiento:

- El reactivo precursor tetracloruro de titanio (15%) se añadió lentamente al disolvente en un vaso de precipitación, el disolvente empleado fue etanol (70%), y a esta mezcla se agregó agua destilada. Se elaboraron dos compósitos, en los cuales se varió la composición de la solución precursora según se muestra en la Tabla 2.1. La mezcla se realizó en agitación, en una plancha de agitación magnética, Barnstead International, modelo LMS-3006.
- Después se adicionó el carbón activado. El volumen de solución precursora fue de 5 mL/g carbón activado. La agitación del sistema se mantuvo en agitación por dos horas a temperatura ambiente.
- La solución se calentó en la misma plancha, pero esta vez sin agitación. El calentamiento se dio por una hora y hasta una temperatura máxima de 90 °C.
- Posteriormente se dejó enfriar el sistema por aproximadamente una media hora y se filtró, con lo que se separó la fase sólida, es decir, el carbón impregnado de la fase líquida.

Tabla 2.1. Composición de la solución precursora a utilizarse para la elaboración de los compósitos

Reactivo	Composición (% v/v)	
	Primer compósito	Segundo compósito
Tetracloruro de titanio	5	10
Etanol	20	20
Agua	75	70

Tratamiento térmico

- Se calcinó en una mufla, Lindberg Blue M, modelo Box Furnace, la fase sólida obtenida de la filtración a una temperatura de 400 °C por una hora.
- Adicionalmente se elaboró un compósito más a una temperatura de 300 °C con el fin de evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en la síntesis del compósito.

Lavado post-calcinación

- Por último se realizó un lavado del compósito luego del tratamiento térmico, para lo cual se utilizó agua destilada para remover los excesos de dióxido de titanio y otras impurezas que se hayan formado durante el proceso de síntesis.
- Se dejó secar el compósito en una estufa, Memmert, modelo DIN 12880-KL hasta que se completó la remoción de humedad de la muestra.

2.1.2 IMPREGNACIÓN DIRECTA CON DIÓXIDO DE TITANIO

En esta ruta de elaboración se impregnó dióxido de titanio comercial directamente sobre el soporte. Se utilizaron los dos tipos de dióxido de titanio que se comercializan en el mercado, es decir, grado USP de uso farmacéutico y grado técnico de uso industrial. Mediante este mecanismo se obtuvieron tres compósitos por cada tipo de óxido (USP y técnico) en los que se varió la cantidad de dióxido de titanio añadido para la impregnación con el objetivo de aumentar la impregnación sobre el carbón activado.

A continuación se muestra el detalle del proceso empleado:

- En un vaso de precipitación se agregó dióxido de titanio, grado USP, y se añadió agua destilada para formar una suspensión. El volumen de agua añadido será de 5 mL/g carbón activado. La mezcla se realizó bajo agitación en la plancha de agitación magnética.
- Diez minutos luego de agitada la mezcla se añadió el carbón activado. Se elaboraron tres compósitos, en los que se varió la cantidad de dióxido de titanio agregado para la impregnación, cuyos valores fueron de 1, 2,5 y 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.
- La mezcla en agitación se calentó hasta que se completó la evaporación del agua y se obtuvo únicamente la fase sólida. La agitación se detuvo cuando aproximadamente la tercera parte del volumen de agua se evaporó.
- La fase sólida se sometió a calcinación en la mufla, a una temperatura de 400 °C por una hora y de igual manera se lavó el compósito para remover el exceso de dióxido de titanio que no quedó impregnado y el compósito se secó en la estufa.
- Se repitió el proceso anterior pero con el dióxido de titanio, grado técnico.

2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

2.2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Una vez obtenidos los compósitos se procedió a realizar un análisis de difracción de rayos X en el equipo Bruker AXS modelo D8 Advance. Se realizó el análisis correspondiente del compósito para determinar si lo que se impregnó en el carbón

activado fue efectivamente dióxido de titanio y a su vez se determinó en qué fase cristalina se encontraba. Para esto las muestras de los óxidos enviadas a análisis fueron pulverizadas y colocadas en el portamuestras previo al análisis. Para el análisis cualitativo de las muestras se empleó el software EVA, mientras que para el análisis cuantitativo se utilizó el programa TOPAS.

Se analizó una muestra de dióxido de titanio sintetizada a partir de tetracloruro de titanio, tal como se indicó en el apartado 2.1.1. pero sin la adición de carbón activado para de esta forma lograr una mejor lectura en el análisis de difracción de rayos X, puesto que el carbón activado que es de carácter amorfo puede llegar a interferir el resultado de los análisis, debido a que ésta es una técnica que permite analizar únicamente sustancias de estructura cristalina.

El dióxido de titanio grado USP y grado técnico también fueron analizados individualmente sin la presencia del soporte de carbón activado para determinar su composición y la forma cristalina de cada uno de los reactivos que se utilizaron en la obtención del compósito por impregnación directa como se indicó en el apartado 2.1.2.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Se realizó un análisis de absorción atómica de los compósitos obtenidos para cuantificar la cantidad de titanio presente en el compósito y con esto se calculó la cantidad de dióxido de titanio que finalmente se impregnó en cada muestra. En el ANEXO I se ubica el cálculo con el que se determinó la cantidad de dióxido de titanio presente en el compósito. La técnica de absorción atómica requiere de una muestra en solución, por lo que cada muestra fue preparada previo al análisis mediante disolución del óxido depositado en el compósito con ácido fluorhídrico vía microondas. Para disolver el dióxido de titanio que se encuentra en el compósito se realizó el siguiente procedimiento:

- a) Se pesó 1 g de compósito en una balanza analítica y se colocó en un reactor de teflón.
- b) Se agregaron 3 mL de ácido fluorhídrico y se cerró herméticamente el reactor.
- c) Se calentó el reactor en un microondas por 150 s en potencia media.
- d) Se retiró el reactor del microondas y se lo dejó enfriar de 20 a 30 min en un congelador.
- e) Se abrió el reactor, se recogió la fase líquida en un frasco de plástico y se aforó con agua destilada hasta 30 mL.

Una vez listas las muestras en solución, fueron enviadas al análisis de absorción atómica. Los análisis se llevaron a cabo en el equipo marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 300.

2.2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

2.2.3.1 Análisis BET

Se realizó el análisis BET de los compósitos que presentaron mayor impregnación, carbones vírgenes (con y sin lavado ácido previo), óxidos comerciales (grado USP y técnico) y adicionalmente un carbón activado sometido al proceso de impregnación directa sin adición de dióxido de titanio. Se analizó la variación de las propiedades con el fin de establecer la influencia del dióxido de titanio impregnado en la porosidad del carbón activado.

Para cada análisis se llevó a cabo la desgasificación por tres horas y como gas de medición se empleó nitrógeno seco. Los análisis se obtuvieron del equipo marca Quantachrome Instruments modelo Nova 4200e.

2.2.3.2 Distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz estática

Para establecer la distribución del tamaño de partícula del dióxido de titanio se realizó el análisis por dispersión de luz estática. Entonces, se prepararon tres muestras, correspondientes a los óxidos empleados en la impregnación: dióxido de titanio obtenido por precipitación a partir de tetracloruro de titanio, dióxido de titanio grado USP y grado técnico. El análisis de las muestras se realizó en ausencia del carbón activado, de modo, que se pueda establecer la granulometría únicamente de las partículas de dióxido de titanio. La preparación de las muestras consistió en la disolución de 0,1 g del óxido en 30 mL de agua destilada.

Para la medición se utilizó el software HORIBA LA-950, en el que se introdujo el índice de refracción del dióxido de titanio, que consta de un valor real de 2,750 y un valor imaginario de 0,001; por otro lado el índice de refracción del agua, es decir, del solvente que se usó como medio de dispersión de las partículas de óxido, cuenta únicamente con un valor real de 1,333. Para la muestra de TiO₂ sintetizado por precipitación se utilizó 1 mL de muestra, mientras que para los óxidos comerciales; grado USP y técnico se utilizó 300 µL. Adicionalmente, se sometieron las muestras a 2 min de ultrasonido para lograr la dispersión uniforme de las partículas de dióxido de titanio en la suspensión. El análisis de distribución de tamaño de partícula se llevó a cabo en el equipo marca HORIBA, modelo Partica LA-950V2.

2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

2.3.1 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL IÓN CIANURO POR CADA COMPÓSITO

Para evaluar los compósitos obtenidos como fotocatalizadores, tanto por precipitación a partir de tetracloruro de titanio (calcinada a 400 °C), como por

impregnación directa, se realizaron pruebas de oxidación del ión cianuro de soluciones de cianuro de sodio de 500 mg/L de concentración inicial en presencia del compósito y una fuente de luz UV.

El volumen de solución tratada por ensayo fue de 250 mL y la relación de compósito empleado fue 100 g compósito/L solución cianurada, es decir, que en cada prueba se emplearon 25 g de compósito.

Las pruebas se efectuaron en un reactor que consistió en un recipiente cilíndrico de acrílico de 12 cm de diámetro externo, 0,5 cm de espesor y 20 cm de altura, y dependiendo de la fuente de luz UV se tienen las siguientes condiciones:

- Para la luz UV artificial se empleó una lámpara UV de 26 W, misma que se ubicó en la parte superior del recipiente y que actuó directamente sobre el compósito sumergido en la solución cianurada, tal como se muestra en la Figura 2.2.

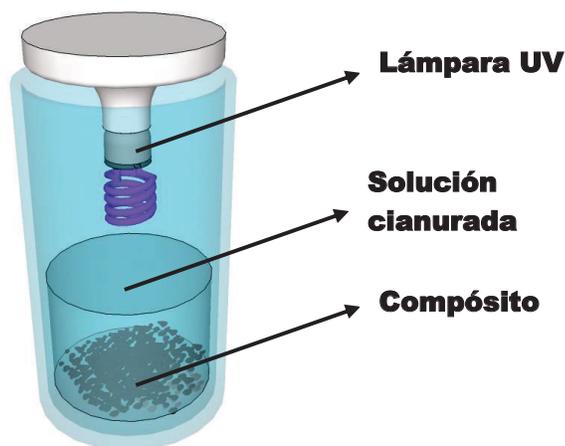


Figura 2.2. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz UV artificial

- Para la luz UV proveniente del sol, se ubicó el recipiente expuesto al ambiente, de modo que éste reciba directamente los rayos del sol como se indica en la Figura 2.3.

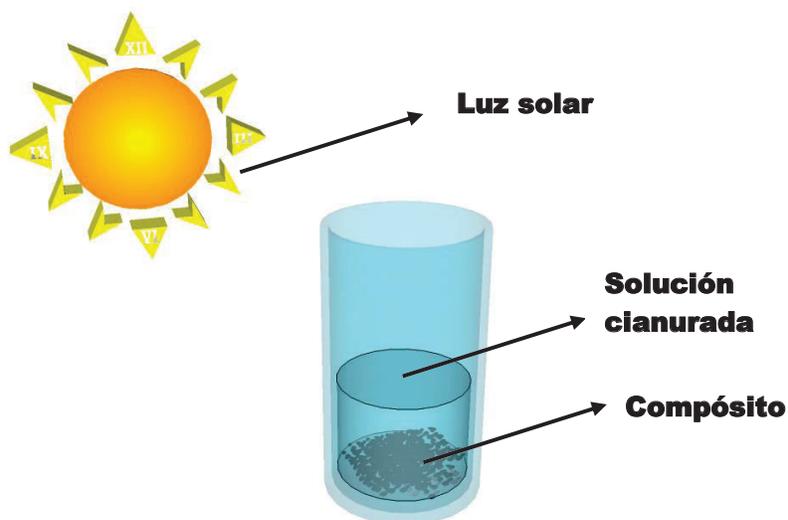


Figura 2.3. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz solar

La evaluación de la oxidación del ión cianuro en función del tiempo se realizó mediante la medición de cianuro libre de la solución cianurada por titulación o volumetría, cuyo procedimiento se amplía en el ANEXO II. Además se controló el pH entre 10,5 y 11 de modo que, no se forme HCN y la medición del cianuro libre corresponda únicamente a la concentración del ión cianuro.

Adicionalmente para cada muestra evaluada se realizaron pruebas con y sin agitación para determinar su influencia en el tratamiento fotocatalítico.

2.3.2 COMPARACIÓN DE LA ACCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO FRENTE A LA ACCIÓN INDIVIDUAL DE SUS COMPONENTES

Para esta sección se comparó la acción de los compósitos obtenidos con la acción individual de las siguientes especies:

- Dióxido de titanio sintetizado a partir de tetracloruro de titanio, dióxido de titanio comercial grado USP y grado técnico.

- Carbón activado sin impregnar (carbones vírgenes)

De este modo, se pudo evaluar el comportamiento del compuesto en la oxidación del ión cianuro frente a la acción del carbón activado y del dióxido de titanio por separado.

2.3.3 INFLUENCIA DE OTROS FACTORES EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO

2.3.3.1 Influencia de la temperatura de calcinación en el compuesto obtenido por precipitación y su efecto en la actividad fotocatalítica

La temperatura de calcinación en el proceso de síntesis del compuesto por precipitación fue otra de las variables seleccionadas para evaluar la incidencia del compuesto como fotocatalizador. En el proceso de obtención del compuesto por precipitación a partir de tetracloruro de titanio se probaron dos temperaturas de calcinación: 300 y 400 °C. Una vez que se obtuvieron los compósitos, éstos fueron empleados en las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro bajo las mismas condiciones de las pruebas anteriormente mencionadas. Posteriormente se analizó el comportamiento de cada compuesto.

Los compósitos obtenidos con ambas temperaturas de calcinación se sintetizaron mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio en la solución precursora.

2.3.3.2 Influencia de la potencia de la radiación UV artificial en el compuesto obtenido por impregnación directa con anatasa y su efecto en la actividad fotocatalítica

Se realizó una prueba adicional con una lámpara de mayor potencia (160 W) y establecer su influencia respecto a la acción de la lámpara que se empleó en el

resto de pruebas (26 W). Se realizó esta prueba adicional con el compósito que mejores resultados arrojó en la oxidación fotocatalítica con radiación UV artificial.

2.3.4 DESPRENDIMIENTO DE DIÓXIDO DE TITANIO POST-TRATAMIENTO

Se analizaron por absorción atómica los compósitos luego de cada prueba de oxidación fotocatalítica y con esto se determinó si existe desprendimiento de dióxido de titanio proveniente del compósito. Se aplicó el mismo procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.

Para el compósito que arrojó los mejores resultados en las pruebas de fotocatalisis, se realizaron pruebas adicionales de oxidación. En este sentido, se evaluó la capacidad de reutilización de los compósitos, así como la variación de su eficiencia tras tres usos adicionales con el mismo compósito.

2.3.5 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL IÓN CIANURO

Para evaluar la reacción de oxidación del ión cianuro con el compósito se realizó el estudio cinético del ensayo que presentó una mayor remoción de cianuro libre entre los compósitos empleados (obtenidos por precipitación y por impregnación directa). El estudio cinético incluye la determinación del orden de reacción y el cálculo de la constante de velocidad (k), de acuerdo con la linealización de los datos de concentración de cianuro libre respecto al tiempo. El criterio empleado para la selección del orden de reacción, fue el de la prueba cuya cinética mostró un factor de correlación (R^2) más cercano a 1.

Así mismo se evaluó el comportamiento cinético de la reacción de oxidación con el compósito respecto a sus constituyentes por separado, es decir, con los ensayos efectuados solamente con carbón activado y con dióxido de titanio, bajo las mismas condiciones: ensayo con luz solar como fuente de radiación UV y sin agitación.

2.4 DISEÑO DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

El diseño del proceso para la obtención del compósito de dióxido de titanio y carbón activado se realizó con base en el análisis de las alternativas tecnológicas planteadas, que vendrían a ser las dos alternativas de síntesis: obtención del compósito por precipitación e impregnación directa. Una vez seleccionada la alternativa, que según las pruebas de evaluación fotocatalítica a nivel de laboratorio, arrojó los mejores resultados se procedió a definir el diagrama de flujo correspondiente.

Como parte del diseño conceptual se incluyó la definición de la metodología de síntesis que se ajusta de mejor forma a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro, posteriormente se determinó una capacidad de producción para el diseño correspondiente. Para la definición de la capacidad de producción se recogieron datos de operación generalizados de las plantas de beneficio ubicadas en el sector “El Pache” en la provincia de “El Oro”, las cuales se dedican a la obtención de concentrados para la extracción de oro a partir de minerales.

Con dichos datos se calculó la cantidad de efluentes cianurados generados por una de estas plantas de beneficio, consecuentemente se definió la cantidad de compósito requerido para el tratamiento de los efluentes.

La capacidad de producción empleada para el diseño se definió como el 20% de la totalidad del compósito necesario para el tratamiento de los efluentes cianurados calculados anteriormente.

Con la capacidad de producción establecida, se procedió con el diseño básico, en donde se realizaron los balances de masa y energía. En este sentido se presentaron los diagramas del proceso BFD y PFD, así como se seleccionaron los equipos requeridos por catálogo de acuerdo a la capacidad requerida para cada uno, según se definió en los balances. Adicionalmente se realizó la distribución en

planta de los equipos y se presentó el “layout” para el proceso de obtención del compósito.

Finalmente se realizó el análisis económico con base en el detalle del consumo de materias primas, servicios industriales necesarios y requerimiento de personal. Es así que se calcularon los indicadores TIR y VAN, con lo que se determinó la rentabilidad del proyecto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compósitos de dióxido de titanio y carbón activado se sintetizaron por dos metodologías: por precipitación de dióxido de titanio a partir de tetracloruro de titanio y por impregnación directa con dióxido de titanio grado USP y grado técnico. Luego se caracterizaron los compósitos, para posteriormente evaluar su actividad fotocatalítica.

Finalmente, con los mejores resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica del compósito se realizó el diseño del proceso para la obtención del compósito.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

Las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de los óxidos puros: obtenido por precipitación y óxidos comerciales fueron difracción de rayos X y dispersión de luz estática, mientras que para caracterizar los compósitos, se empleó absorción atómica y análisis BET.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3.1. se presenta el difractograma correspondiente al dióxido de titanio sintetizado por precipitación mediante el precursor tetracloruro de titanio.

Según se puede notar en el difractograma proporcionado por el análisis de difracción de rayos X, existen picos definidos, que efectivamente corresponden al dióxido de titanio en fase rutilo.

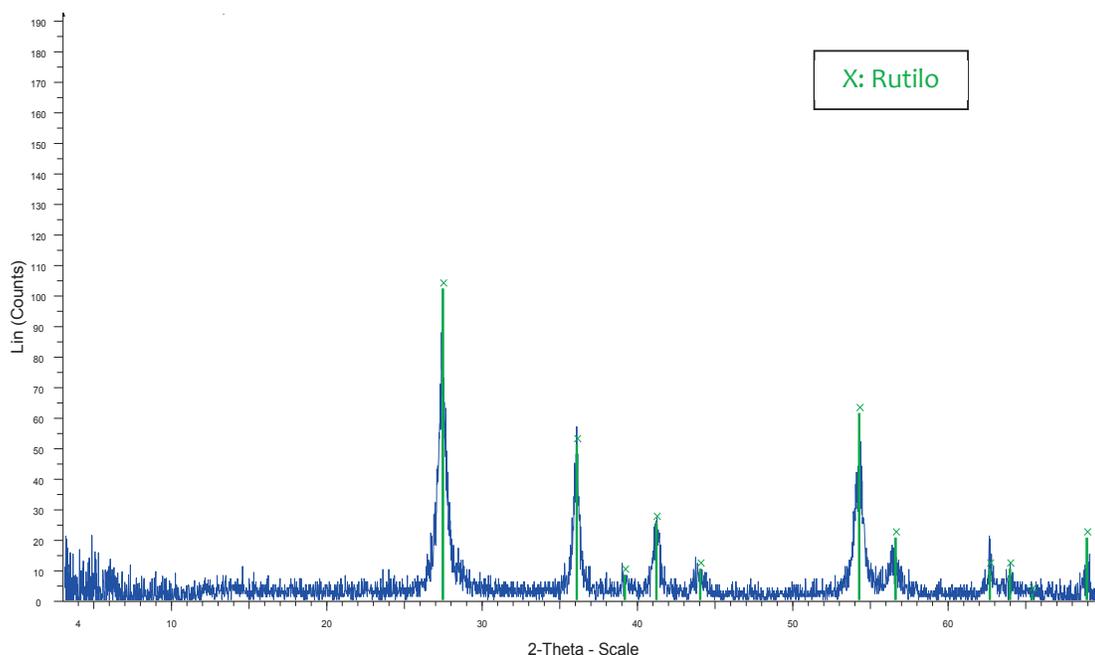


Figura 3.1. Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio sintetizado por precipitación

En la Tabla 3.1. se muestran los resultados de la caracterización cuantitativa del dióxido de titanio comercial grado USP empleado como materia prima para la elaboración del compósito mediante la impregnación directa.

Tabla 3.1. Composición mineralógica del dióxido de titanio grado USP

Compuesto	Fórmula	Contenido (%)
Anatasa	TiO ₂	99
Rutilo	TiO ₂	1

En la Tabla 3.2. se encuentran los resultados de la caracterización cuantitativa del dióxido de titanio comercial grado técnico, que de igual modo se empleó en la obtención del compósito por impregnación directa.

En el ANEXO III se encuentran los difractogramas de los óxidos comerciales.

Tabla 3.2. Composición mineralógica del dióxido de titanio grado técnico

Compuesto	Fórmula	Contenido (%)
Rutilo	TiO ₂	70
Magnesita	Mg(CO ₃)	12
Barita	Ba(SO ₄)	10
Talco	Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	8

En el óxido grado USP, se puede apreciar claramente el predominio de la fase anatasa con un porcentaje de 99%; esto garantiza que todo lo que fue impregnado en el compósito es anatasa. Mientras que para el óxido grado técnico, se ha determinado que el 70% del reactivo se encuentra como rutilo, y el 30% restante son impurezas como magnesita, barita y talco.

Esto implica una desventaja del compósito impregnado con el óxido grado técnico frente al impregnado con óxido grado USP, puesto que dichas impurezas podrían bloquear la recepción de radiación UV del dióxido de titanio al momento de que se evalúe su actividad fotocatalítica. Adicionalmente, las impurezas presentes en el óxido podrían interferir en la oxidación del ión cianuro, durante los ensayos de evaluación fotocatalítica del compósito. Entonces, no se podrá determinar si en realidad esta oxidación se ha dado por acción de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, o si el ión cianuro interactúa con la magnesita, la barita o el talco presentes junto con el dióxido de titanio, que por su naturaleza inerte no reacciona con el cianuro.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

3.1.2.1 Caracterización de compósitos obtenidos por precipitación

En la Figura 3.2. se encuentra la composición de dióxido de titanio inmovilizado en los dos compósitos obtenidos en la primera alternativa de síntesis.

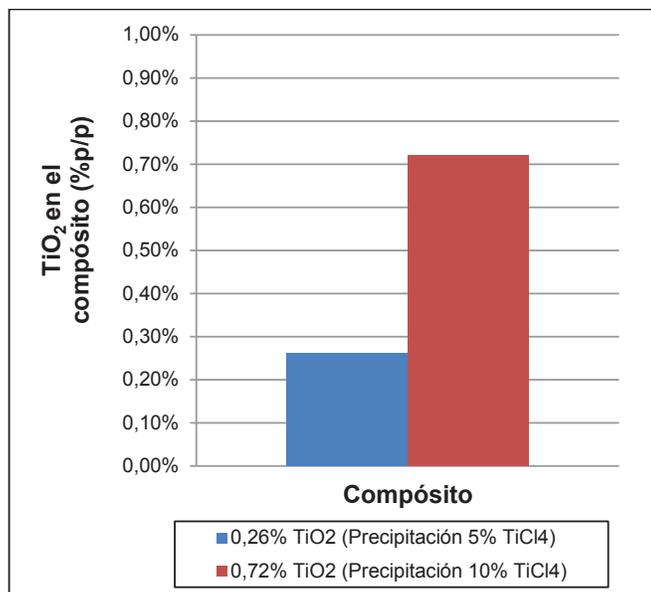


Figura 3.2. Porcentaje en peso de dióxido de titanio impregnado por precipitación en los compósitos

El uso de una mayor cantidad del reactivo precursor favorece una mayor impregnación sobre el carbón activado, es por esto, que el compósito elaborado con un 5% de tetracloruro de titanio en la solución precursora presenta un porcentaje de impregnación del 0,26% de dióxido de titanio, mientras que para el compósito obtenido con el 10% de precursor se alcanzó una impregnación de 0,72%.

Sin embargo, existe un mayor consumo de reactivo que no se está aprovechando en la impregnación, porque a pesar de que se genere más dióxido de titanio, de igual forma se perderá gran parte del mismo al momento del lavado post-calcinación y esto implica un desperdicio del reactivo precursor.

3.1.2.2 Caracterización de los compósitos obtenidos por impregnación directa

En la Figura 3.3. se muestra la composición del óxido para los tres compósitos obtenidos por impregnación directa con dióxido de titanio grado USP, cuya estructura cristalina es mayoritariamente anatasa.

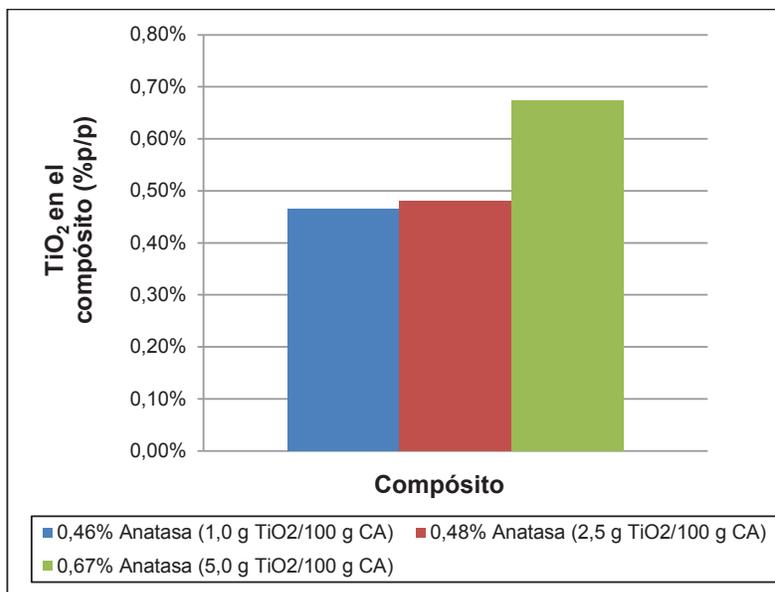


Figura 3.3. Porcentaje en peso de dióxido de titanio fase anatasa impregnado en los compósitos

No existe una diferencia apreciable entre los compósitos 1,0/100 y 2,5/100 (g TiO₂/g carbón activado), pero en el compósito 5,0/100 se pudo determinar una mayor impregnación, entonces, mientras más se sature al carbón activado con el óxido se obtendrá una mayor impregnación.

No obstante, se debe tomar en cuenta que mientras más óxido se utilice, así mismo se va a desperdiciar más óxido, puesto que como se indicó en la Figura 3.3., no todo el óxido empleado para la impregnación queda inmovilizado en carbón activado.

Por ejemplo para el compósito 5,0/100, se está consumiendo el doble de óxido que para el compósito 2,5/100, pero a su vez se está impregnando menos del 20% de todo el óxido presente.

La Figura 3.4. indica el porcentaje de impregnación de dióxido de titanio en los tres compósitos obtenidos por impregnación directa con dióxido de titanio grado técnico, el cual se encuentra como fase rutilo en un 70%.

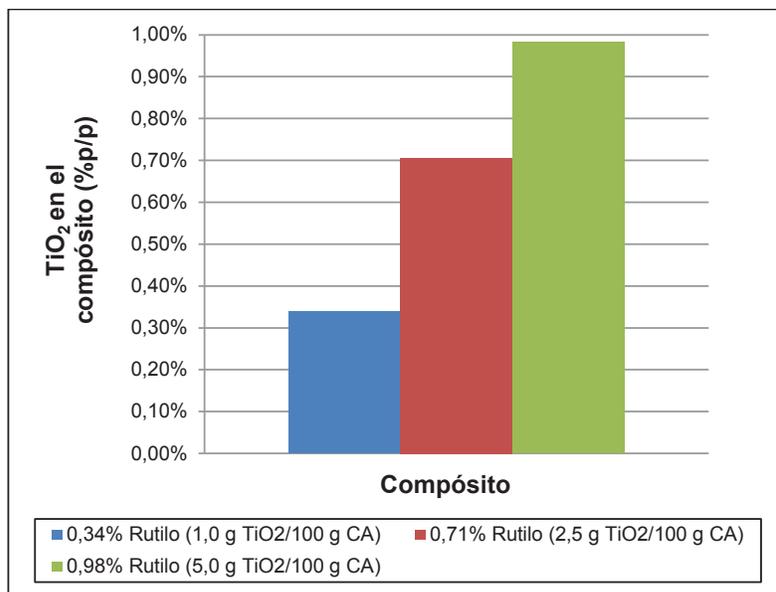


Figura 3.4. Porcentaje en peso de dióxido de titanio fase rutilo impregnado en los compósitos

A diferencia de los resultados obtenidos con la fase anatasa, en esta ocasión se pudo detectar que a mayor óxido presente, mayor fue la impregnación, es decir, existe una mayor inmovilización de dióxido de titanio mientras más rutilo se añade al momento de la obtención del compósito, alcanzándose una composición máxima de 0,98% para el caso del compósito con adición de 5,0 g TiO₂ por 100 g carbón activado.

En el ANEXO IV se encuentra el detalle de los cálculos realizados a partir de los datos obtenidos del análisis de absorción atómica para la obtención del porcentaje de impregnación de dióxido de titanio.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

3.1.3.1 Análisis BET

En la Tabla 3.3. se recogen los valores de área superficial, volumen y tamaño de poro de los carbones activados sin impregnar (con y sin lavado ácido previo) y de los compósitos con mayor porcentaje de impregnación de dióxido de titanio

obtenidos por las dos metodologías de síntesis. Además se caracterizaron los óxidos comerciales y una muestra de carbón activado sometido a impregnación directa pero sin adición de dióxido de titanio.

Tabla 3.3. Resultados del análisis BET aplicado a los compósitos elaborados y a los componentes del compósito por separado

Muestra	Área superficial (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Tamaño de poro (Å)
CA sin impregnar	239,14	0,0923	8,77
CA lavado con HNO ₃ sin impregnar	246,59	0,0934	9,16
Compósito sintetizado con 10% TiCl ₄	242,53	0,0930	9,17
Compósito con anatasa en relación 5,0/100	322,20	0,1303	8,16
Compósito con rutilo en relación 5,0/100	420,38	0,1685	8,40
TiO ₂ grado USP	5,52	0,0017	10,05
TiO ₂ grado técnico	5,62	0,0009	15,24
CA sin impregnar bajo metodología de impregnación directa	311,60	0,1262	8,00

En primera instancia, se puede apreciar que el área superficial, así como el volumen y tamaño de poro aumentan cuando se realiza el lavado del carbón activado con ácido nítrico, con lo que se logró mejorar la adhesión del semiconductor a la superficie del carbón. Al impregnar el fotocatalizador en el carbón activado, se espera que el área específica disminuya, puesto que se están obstruyendo los poros por la presencia del dióxido de titanio; esto se confirma para el compósito que se obtuvo por precipitación con tetracloruro de titanio, que presentó una reducción en el área superficial respecto del carbón sin impregnar. Se observó que

dicha reducción es baja, debido a la mínima cantidad de dióxido de titanio que se impregnó (0,72% en peso).

Contrario a lo que sucede con el compósito obtenido por precipitación, los compósitos elaborados por impregnación directa con óxido comercial presentan un aumento en su área superficial y en el volumen de poro, mientras que su tamaño de poro disminuye. En estos dos casos se esperaba una reducción del área superficial puesto que el dióxido de titanio se ubica en la superficie del carbón y reduce la porosidad del mismo. Ante esta situación, se evaluaron las propiedades de estos óxidos comerciales con el fin de determinar si el incremento de área específica en los compósitos se debe a la porosidad de los óxidos.

No obstante, su área específica es muy baja como para considerar esto, por ejemplo el compósito impregnado con anatasa en relación 5,0/100 tiene un área específica de 322,20 m²/g y la anatasa pura apenas cuenta con 5,52 m²/g, y el compósito impregnado con rutilo en relación 5,0/100 presenta un valor de 420,38 m²/g y su óxido puro correspondiente posee un valor de 5,62 m²/g. En consecuencia, se descarta la posibilidad de que los óxidos comerciales impregnados en la superficie del carbón activado sean la causa del aumento del área específica de los compósitos.

Dada esta problemática, se decidió realizar el análisis BET de una muestra de carbón activado sometida al proceso de impregnación directa según la metodología seguida en la sección 2.1.2. pero sin la adición de óxido comercial. Los resultados del análisis evidencian un aumento en el área específica del carbón activado a pesar de que no se impregnó dióxido de titanio en su superficie.

El valor del área superficial de esta muestra fue de 311,60 m²/g y se registró un aumento en el volumen de poro respecto del carbón virgen. Este fenómeno se podría atribuir a que existe un proceso adicional de activación del carbón debido a la presencia de ácido nítrico, proveniente del lavado ácido del carbón previo a la impregnación.

Entonces, las fases de separación del solvente por evaporación y la de calcinación, están provocando una reacción del carbón con el ácido nítrico que forma monóxido de carbono, tal como se indica en la reacción 3.1.

En consecuencia esta reacción produce el incremento del área específica en el compósito por formación de CO.



En el ANEXO V se muestran los informes completos del análisis BET para cada muestra.

3.1.3.2 Análisis de dispersión de luz

En la Figura 3.5. se visualiza el histograma del análisis de dispersión de luz para la determinación de la distribución de tamaño de partícula para el dióxido de titanio que se obtuvo por precipitación.

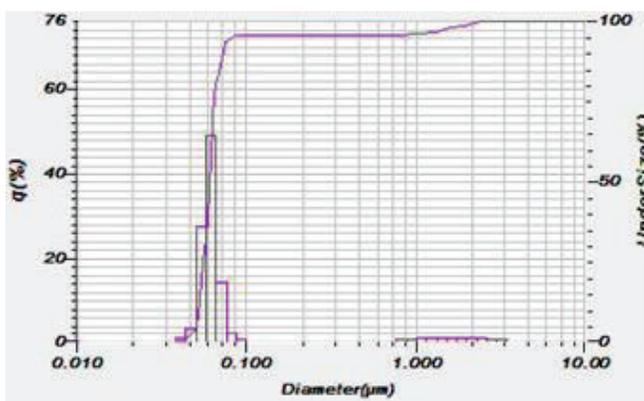


Figura 3.5. Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ fase rutilo obtenido por precipitación

En la Tabla 3.4. se resumen los resultados obtenidos del ensayo de dispersión de luz para el histograma de la Figura 3.5.

Tabla 3.4. Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ fase rutilo obtenido por precipitación

Parámetro	Valor (nm)
Tamaño medio	70,8
d ₈₀	66,8
Coefficiente de uniformidad	1,2

Los resultados indican que el tamaño medio de la muestra de rutilo obtenido por precipitación corresponde a un tamaño de partícula de 70,8 nm, y en la distribución el d₈₀ presenta un valor de 66,8 nm, por lo que se confirma su carácter de nanopartículas, ya que éstas para ser consideradas como tal, deben poseer un tamaño entre 1 y 100 nm en alguna de sus dimensiones (Horikoshi y Serpone, 2013, p. 2).

La Figura 3.6. muestra el histograma de la distribución de tamaño de partícula para el dióxido de titanio grado USP, una de las materias primas utilizadas para la elaboración del compuesto obtenido por impregnación directa.

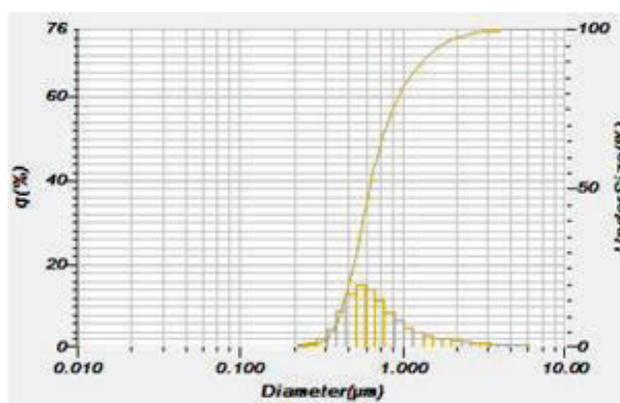


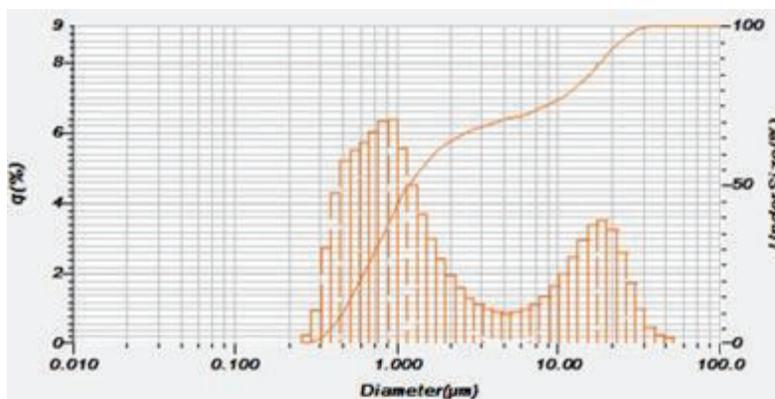
Figura 3.6. Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ grado USP

En la Tabla 3.5. se encuentran los resultados obtenidos del ensayo de dispersión de luz para el histograma de la Figura 3.6.

Tabla 3.5. Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ grado USP

Parámetro	Valor (nm)
Tamaño medio	691,9
d ₈₀	975,6
Coefficiente de uniformidad	1,71

En el caso del óxido grado USP, éste presenta un tamaño medio de partícula de 691,90 nm y un d₈₀ muy cercano a 1 µm, a pesar de emplear ultrasonido, en esta oportunidad es evidente que el dióxido de titanio no se encuentra nanoparticulado. Por otro lado la Figura 3.7. muestra la distribución de tamaño del dióxido de titanio grado técnico.

**Figura 3.7.** Histograma del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ grado técnico

Así mismo en la Tabla 3.6. se muestran los resultados obtenidos del ensayo de dispersión de luz para el histograma de la Figura 3.7.

Tabla 3.6. Resultados del análisis de dispersión de luz para el TiO₂ grado técnico

Parámetro	Valor (µm)
Tamaño medio	2,08
d ₈₀	12,50
Coefficiente de uniformidad	3,76

La distribución de tamaño para el óxido grado técnico, arroja un tamaño medio de partícula y un d_{80} aún más alto, cuyo valores son de 2,08 y 12,5 μm respectivamente.

La Figura 3.7. muestra un histograma bimodal, es decir, que la distribución de tamaño de partícula del dióxido de titanio grado técnico es menos uniforme que la distribución de los óxidos obtenidos por precipitación y grado USP.

Nótese la diferencia en los coeficientes de uniformidad del rutilo obtenido por precipitación y la anatasa comercial en comparación al rutilo comercial, es decir, para los dos primeros casos el coeficiente es de 1,20 y 1,71 respectivamente, esto indica la uniformidad u homogeneidad del material, y para el rutilo comercial el coeficiente es de 3,76, esto significa que para este caso el material es más heterogéneo, ya que mientras mayor es el coeficiente, menor es la homogeneidad de la distribución del tamaño, lo que se confirma con la curva bimodal. En el ANEXO VI se muestran los informes de los análisis de dispersión de luz estática.

3.2 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

3.2.1 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL IÓN CIANURO DE CADA COMPÓSITO E INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN

En esta sección se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica individual para cada compósito. Cada compósito fue sometido a pruebas con luz ultravioleta artificial y luz solar, además se realizaron pruebas con agitación y sin agitación para evaluar el efecto de la agitación en la remoción de cianuro libre.

En el ANEXO VII se encuentran las fichas técnicas correspondientes a cada ensayo de oxidación del ión cianuro.

3.2.1.1 Pruebas de oxidación fotocatalítica con los compósitos obtenidos mediante síntesis por precipitación

En este apartado se muestran los resultados de las pruebas realizadas de oxidación fotocatalítica para evaluar los compósitos obtenidos por precipitación de dióxido de titanio sobre carbón activado. Los resultados de la Figura 3.8. corresponden a las pruebas efectuadas con el compósito que se obtuvo con 5% de tetracloruro de titanio en la solución precursora.

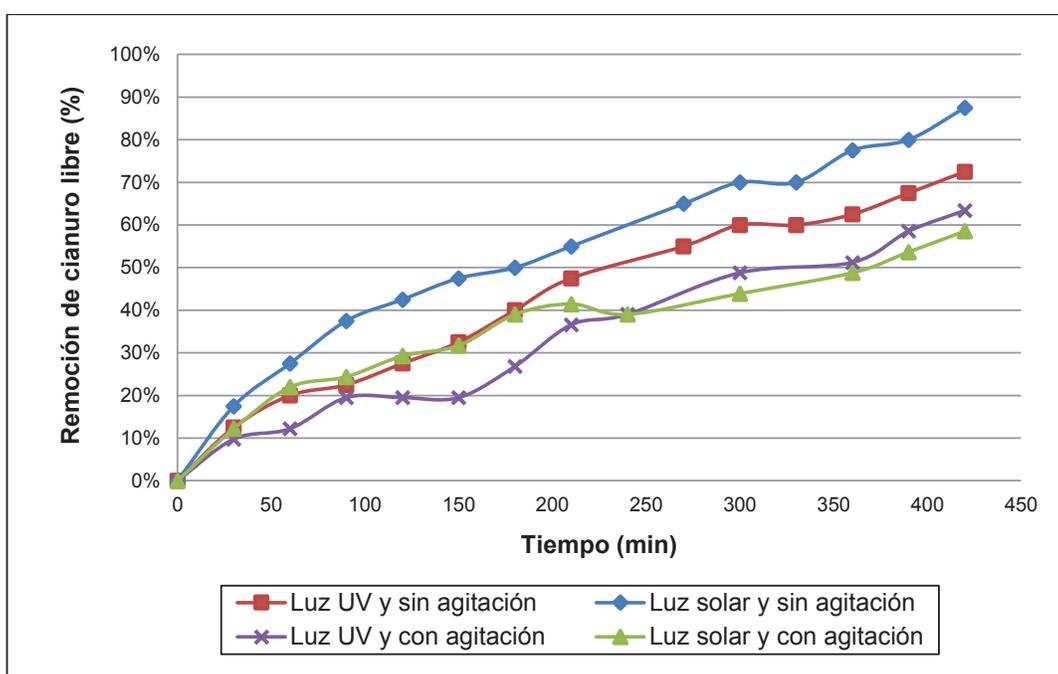


Figura 3.8. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito sintetizado mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio (100 g compósito/L; $[CN^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)

La mejor remoción de cianuro libre luego de 7 horas de tratamiento fotocatalítico se presenta en la exposición de la solución cianurada junto con el compósito a la luz solar en condiciones de reposo, es decir, sin agitación. De hecho, la influencia de la agitación en la oxidación fotocatalítica es negativa, puesto que se ha observado que el carbón activado se va fracturando debido al contacto continuo del compósito, lo que eventualmente genera polvo de carbón y en consecuencia la solución tratada se vuelve oscura. Este fenómeno es muy perjudicial, ya que, la solución cianurada

al volverse opaca, hace que el compósito sea incapaz de recibir la luz suficiente para que el dióxido de titanio pueda generar radicales $\cdot\text{OH}$ y por lo tanto no se da la oxidación del ión cianuro.

Es así, que un mayor rendimiento en la oxidación del ión cianuro mediante fotocátalisis ocurre sin agitación, independientemente de si la fuente de radiación UV es natural o artificial. En este sentido, al comparar la luz solar con la radiación UV artificial, en todas las pruebas, la luz solar muestra los mejores resultados. Es decir, con radiación UV con la lámpara de 26 W luego de 7 horas de tratamiento se llega a una remoción superior al 70%, mientras que para la prueba con luz solar, la remoción es cercana al 90%.

Esto se fundamenta en la longitud de onda de la fuente de radiación UV. Por ejemplo, la lámpara envía luz UV con una longitud de onda que encaja dentro del rango UVA (320 o 315 a 400 nm), es decir, una longitud de onda por debajo de la absorción máxima que posee el dióxido de titanio, en este caso el rutilo, que tiene un pico de absorción en una longitud de onda de 413 nm (un valor que se encuentra en espectro visible), no obstante, la longitud de onda de la lámpara UV de 26 W que es de luz negra, emite luz desde los 350 nm, entonces no toda la radiación emitida por la lámpara, está siendo absorbida completamente por el rutilo.

Por otro lado, la longitud de onda de la luz solar comprende tanto radiación en el rango UVB (280 a 315 o 320 nm) como en el UVA, y a su vez en el rango visible, este último rango supera los 400 nm, lo que beneficia la oxidación para las pruebas con luz solar, puesto que la longitud de onda de la radiación emitida por el sol es cercana al pico de absorción del rutilo y así se puede llegar a producir una mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ (Yang et al., 2004, pp. 3202, 3205).

La Figura 3.9. corresponde a las pruebas de oxidación del ión cianuro con el compósito sintetizado con 10% de tetracloruro de titanio en la solución precursora.

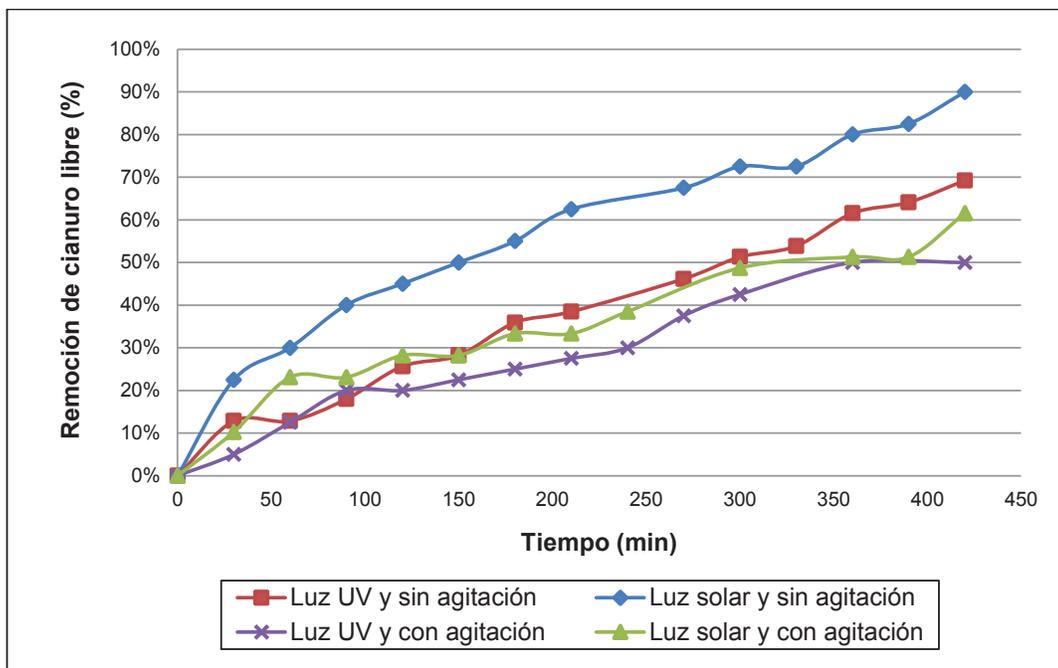


Figura 3.9. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto sintetizado mediante precipitación con 10% v/v de tetracloruro de titanio (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)

Para la síntesis con 10% de tetracloruro de titanio, ocurre una situación similar a la anterior, ya que las pruebas que arrojan los mejores resultados, son las que se realizaron sin agitación. Nuevamente se atribuye este fenómeno al rompimiento del carbón activado y el consecuente oscurecimiento de la solución tratada por lo que no existe mayor absorción de radiación UV por parte del compuesto. De igual forma la luz solar y la longitud de onda de su radiación UV hace que exista una mayor degradación frente al tratamiento con luz UV artificial.

Se muestra en la Figura 3.10. la remoción de cianuro libre respecto a la cantidad de dióxido de titanio impregnado, para las pruebas de oxidación con exposición al sol y sin agitación.

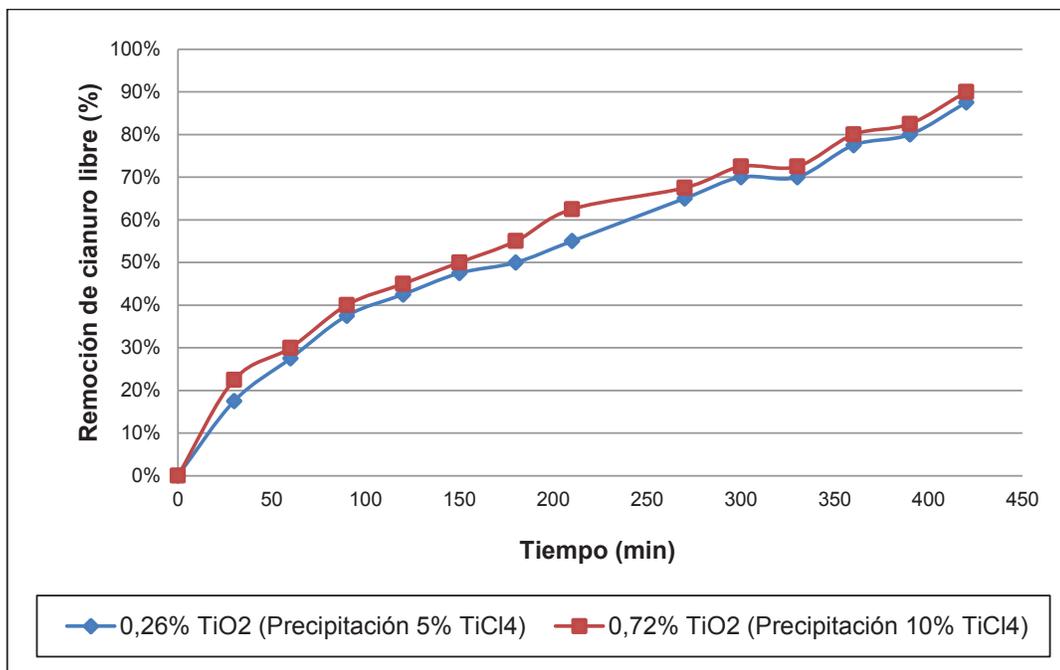


Figura 3.10. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto sintetizado mediante precipitación (100 g compuesto /L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)

Se puede notar que la diferencia en las pruebas de oxidación del ión cianuro no es muy apreciable, esto es debido a que a pesar de que la impregnación en el compuesto con 10% de tetracloruro de titanio en la solución precursora rebasa el 0,70% frente al 0,26% del compuesto con 5% de precursor, se obtienen valores cercanos al 90% de degradación del ión cianuro en ambos casos. De esto se puede observar que la remoción de cianuro libre por métodos fotocatalíticos no depende de la cantidad de fotocatalizador involucrado en el proceso, sino a la accesibilidad de la luz ultravioleta hacia el fotocatalizador, para que éste cumpla su función de generar radicales hidroxilo.

3.2.1.2 Pruebas de oxidación fotocatalítica con compuesto obtenido mediante impregnación directa con dióxido de titanio grado USP

Ahora se muestran los resultados correspondientes a los compósitos obtenidos por impregnación directa con dióxido de titanio grado USP, es decir, en forma de anatasa, tal como se muestra en la caracterización del óxido en la sección 3.1.1.

En la Figura 3.11. se visualizan las pruebas de oxidación fotocatalítica con el compósito con relación 1 g TiO₂/100 g carbón activado.

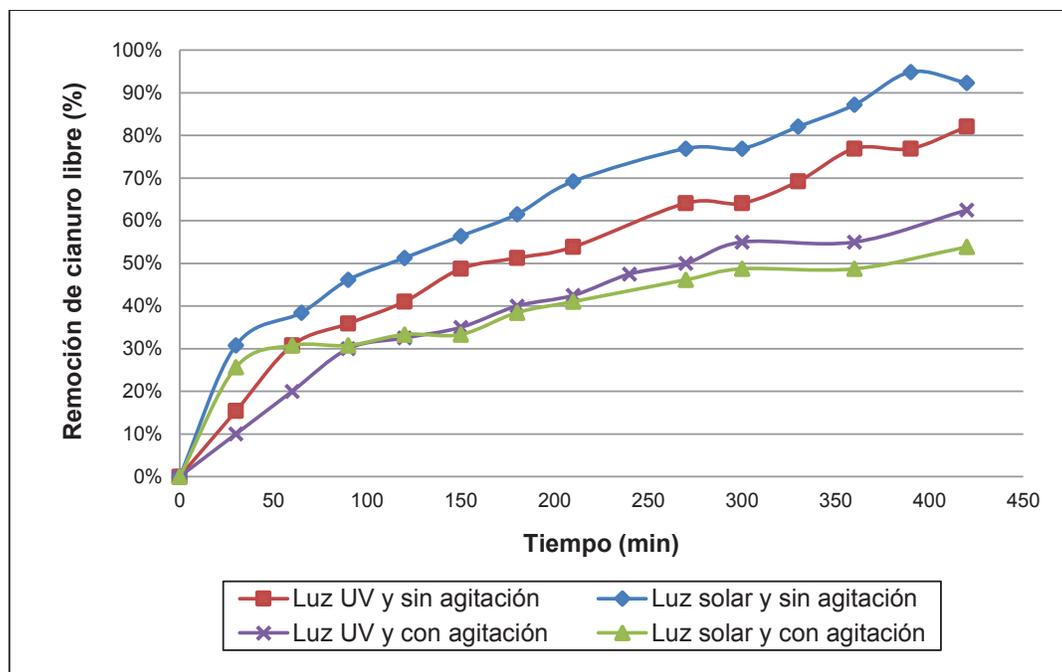


Figura 3.11. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 1,0 g TiO₂/100 g carbón activado (100 g compósito/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)

Al igual que para el caso de la síntesis por precipitación, la tendencia de conseguir una mayor oxidación en las pruebas sin agitación permanece, y en esta ocasión se visualiza una diferencia apreciable entre las pruebas en ausencia y en presencia de agitación, puesto que las pruebas sin agitación han superado el 80% de remoción de cianuro libre a las 7 horas de tratamiento, alcanzándose incluso una remoción superior al 90% en las pruebas con exposición a la luz solar, mientras que para las pruebas con agitación, al fracturarse el carbón, la remoción difícilmente supera el 60%.

Al analizar la remoción de cianuro libre por tramos, en este caso existe una situación particular, de modo que, si se analiza la prueba con exposición al sol y sin agitación, en la primera media hora de tratamiento existe una remoción del 30%, es decir, ya en un inicio ocurre una remoción casi de la tercera parte de todo el cianuro libre, y

luego de esto, la tasa de oxidación se va disminuyendo de a poco, removiendo el CN^- manteniendo una velocidad uniforme. Este fenómeno se ha visualizado en la mayoría de las pruebas realizadas, por lo que se notará en todas las figuras que en el primer tramo (que comprende la primera hora o incluso los primeros 30 minutos) existe una mayor oxidación que en el resto del tiempo. Esto puede deberse a que el carbón activado por ser un material adsorbente, retiene en su superficie cierta cantidad inicial de cianuro, que sería removida por métodos no fotocatalíticos, sino más bien por la acción individual del carbón activado, cuyas propiedades lo hacen apto para la adsorción de contaminantes orgánicos, iones, metales y complejos metálicos (Stavropoulos, Skodras y Papadimitriou, 2013, p. 1).

Además de que en la superficie del carbón se puede producir peróxido de hidrógeno por la oxidación de grupos funcionales, por ejemplo del tipo “cromene” ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$). El peróxido de hidrógeno es también una especie oxidante que puede aportar con la oxidación del ión cianuro (Deveci, Yazici, Alp y Uslu, 2006, p. 203). En la Figura 3.12. se ubican las gráficas de remoción de cianuro libre del compuesto impregnado con anatasa, con relación 2,5 g $\text{TiO}_2/100$ g carbón activado.

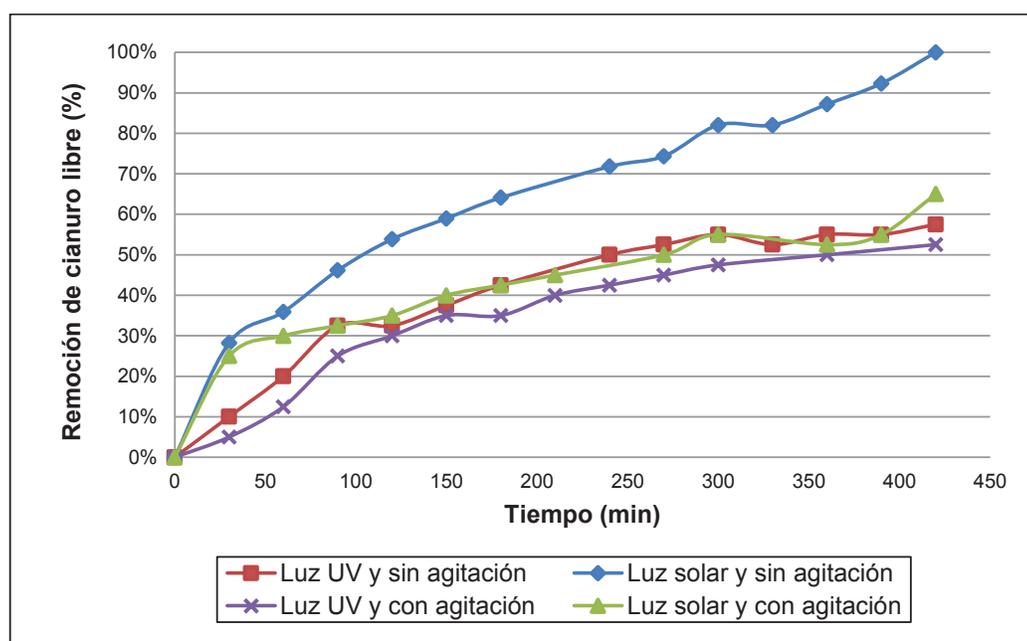


Figura 3.12. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto impregnado directamente con anatasa 2,5 g $\text{TiO}_2/100$ g carbón activado (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; exposición a luz solar y luz UV artificial)

Esta vez, la prueba con exposición al sol y sin agitación sobresale respecto a las demás, puesto que a las 7 horas de oxidación fotocatalítica se ha logrado remover el cianuro libre en su totalidad, mientras que para el resto de pruebas, éstas tienen un comportamiento muy similar, en donde se alcanzan porcentajes de remoción de CN^- en un rango entre el 50% y 65%. Este comportamiento tiende a repetirse en la mayoría de pruebas, es decir, que en exposición al sol y en condiciones de reposo existe una mayor remoción de cianuro libre, y en este caso la diferencia se ve mucho más marcada respecto al resto de pruebas.

En este caso, la remoción sufre el mismo efecto que se menciona anteriormente, el cual indica que en el primer tramo de tratamiento existe una remoción muy rápida y luego dicho comportamiento tiende a estabilizarse.

En la Figura 3.13. se muestran las gráficas de remoción de cianuro libre respecto al tiempo con el compuesto impregnado con anatasa de relación 5,0 g $\text{TiO}_2/100$ g carbón activado.

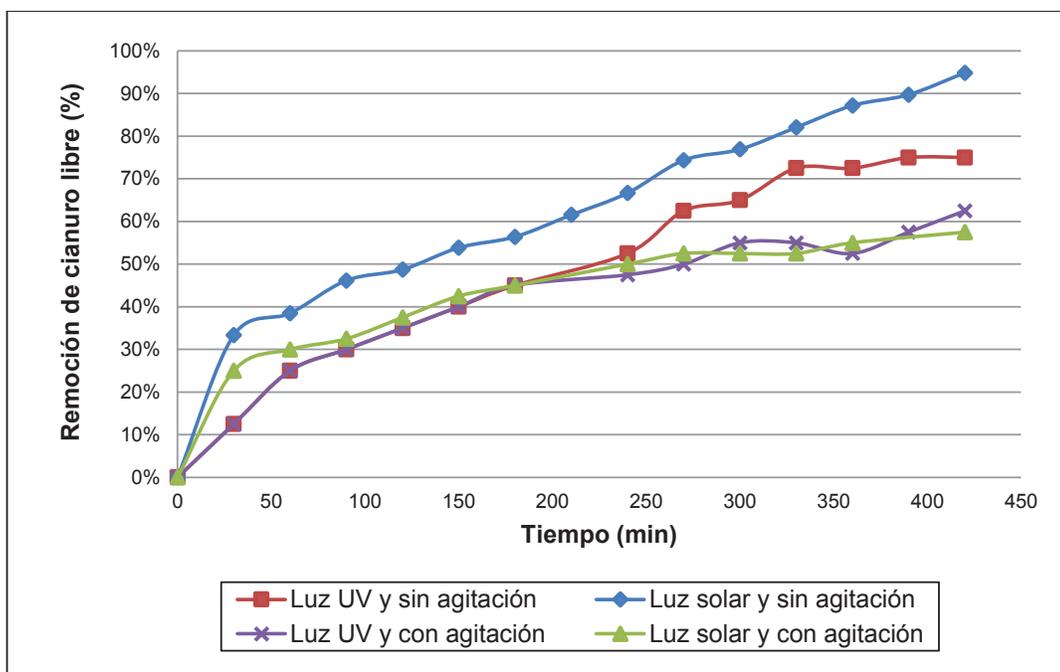


Figura 3.13. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto impregnado directamente con anatasa 5,0 g $\text{TiO}_2/100$ g carbón activado (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; exposición a luz solar y luz UV artificial)

Una vez más se demuestra que la agitación influye negativamente en la remoción del ión cianuro, ya que, el compósito de relación 5,0/100 cuando se expone a luz UV artificial alcanza un 75% de remoción, y mejor aún en la prueba con luz solar se logra una remoción aproximada del 95%, en cambio, esto difiere en las pruebas con agitación, ya que éstas se ubican en un porcentaje de remoción de alrededor del 60% luego de 7 horas. Nótese en las pruebas sin agitación, la rapidez de oxidación en la primera hora de tratamiento, en donde se alcanza un 40% de remoción para la prueba con luz solar y un 30% para la prueba con la lámpara, ambas sin agitación.

En la Figura 3.14. asimismo se ubica la remoción de cianuro libre respecto a la cantidad de dióxido de titanio impregnado, para las pruebas de oxidación con exposición al sol y sin agitación.

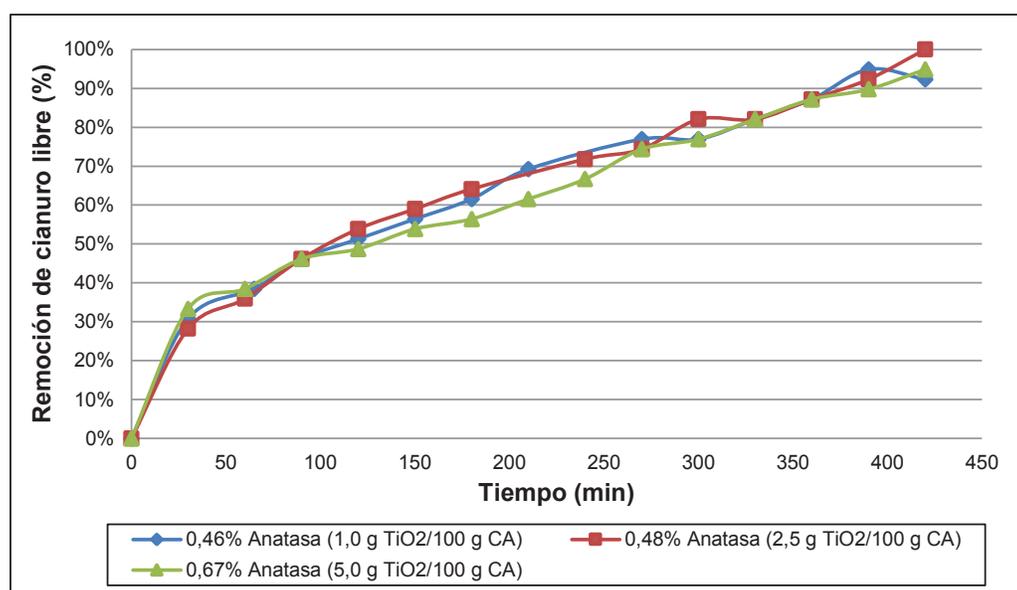


Figura 3.14. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo el compósito obtenido por impregnación directa con anatasa (100 g compósito/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)

Al comparar los tres compósitos impregnados con anatasa, todos muestran un comportamiento muy parecido, y al menos cuando se trata de seleccionar a la prueba que mejores resultados produjo, cuyas condiciones son las de exposición al sol y sin agitación.

Es así que no se visualiza un efecto considerable de la cantidad de dióxido de titanio depositada, ya que como se nota en la Figura 3.3. el compuesto obtenido por la relación 5,0 g TiO_2 /100 g carbón activado cuenta con una impregnación mayor frente a los otros dos compósitos, pero que sin embargo, no fue determinante al momento de la evaluación fotocatalítica de cada uno, puesto que con el compósito de relación 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado se alcanzó una remoción completa del cianuro libre. Razón por la cual se afirma que la cantidad de óxido inmovilizada en el carbón activado no es un factor decisivo para que se consiga una mayor actividad fotocatalítica, sino más bien la penetrabilidad de la radiación UV en el compósito.

3.2.1.3 Pruebas de oxidación fotocatalítica con el compósito obtenido mediante impregnación directa con dióxido de titanio grado técnico

Se realizó también la impregnación directa con dióxido de titanio en fase rutilo. La Figura 3.15. muestra la remoción de cianuro libre con los compósitos con dióxido de titanio en fase rutilo con relación 1,0 g TiO_2 /100 g carbón activado.

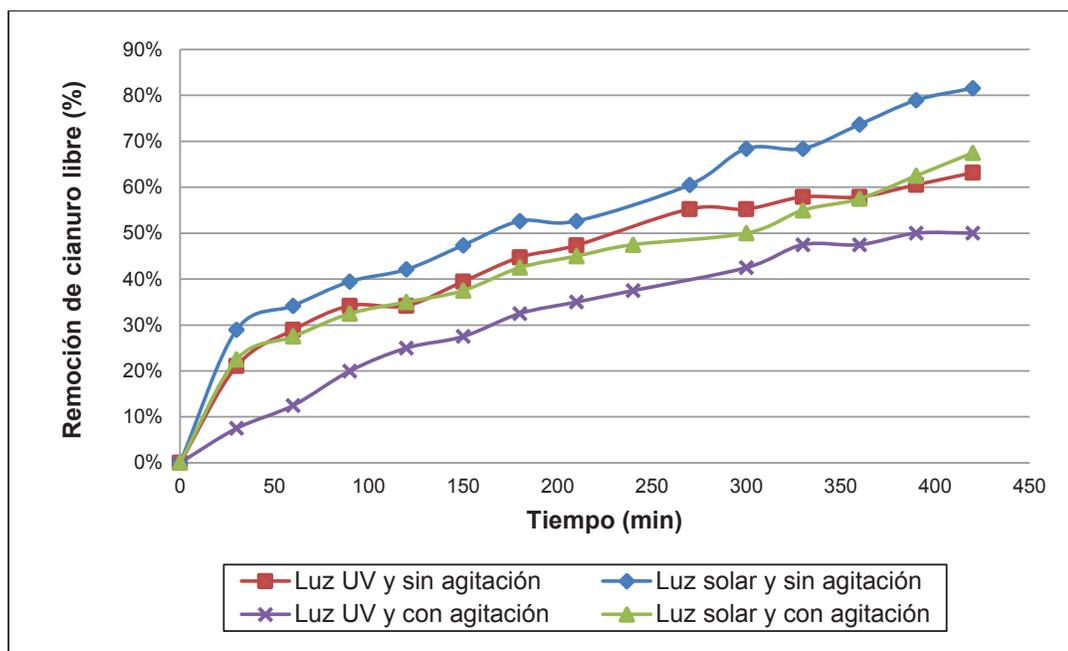


Figura 3.15. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con rutilo 1,0 g TiO_2 /100 g carbón activado (100 g compósito/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)

En este compósito, una mayor remoción de cianuro libre sin agitación ocurre para la prueba con exposición al sol, ya que supera el 80%, mientras que para la prueba sin agitación y con la lámpara de luz UV la remoción es menor a la de exposición al sol y con agitación. Sin embargo, en este caso la diferencia entre pruebas no es apreciable entre una y otra, esto puede atribuirse al hecho de que el óxido empleado se encuentra en la fase rutilo, que a diferencia de la anatasa posee una menor actividad fotocatalítica, esto por poseer un valor menor de banda prohibida respecto a la anatasa. Esto se puede observar, en la tasa de oxidación en los primeros intervalos de tiempo evaluados, ya que por ejemplo en la prueba de exposición al sol y sin agitación se mantiene la tendencia de iniciar el tratamiento con una rápida remoción de cianuro libre para luego estabilizarse y conseguir una degradación más uniforme.

Esta situación también se puede apreciar en la oxidación del ión cianuro en procesos no fotocatalíticos, para el caso de Pesántez et al. (2010) en el que evalúa la oxidación del ión cianuro tras la presencia de carbón activado modificado con sales de cobre y cobre metálico, cuyos ensayos también evidencian una rápida remoción de cianuro libre al inicio del tratamiento y luego reduce su velocidad de reacción a medida que transcurre el tiempo (Pesántez et al., 2010, p. 6).

En la Figura 3.16. se presenta la remoción de cianuro libre empleando los compósitos de relación 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

En esta ocasión, ocurre una situación particular, ya que todas las pruebas a excepción de la que emplea la lámpara UV sin agitación, inician con un comportamiento similar hasta la primera hora, en donde se alcanzan remociones superiores al 30%.

Sin embargo, en ninguno de los casos se supera el 90% de remoción de cianuro libre. Es más, puede ocurrir, por ejemplo para la prueba con luz solar y con agitación que va llevando una buena velocidad de oxidación hasta las 3 horas y media de tratamiento, momento en el que decae la tasa de remoción de cianuro libre radicalmente, esto representa el momento en que la fractura del compósito a causa

de la agitación, empieza a opacar la solución tratada, o a su vez fue el instante de tiempo en que la intensidad de los rayos solares decayó drásticamente por cambios en el clima.

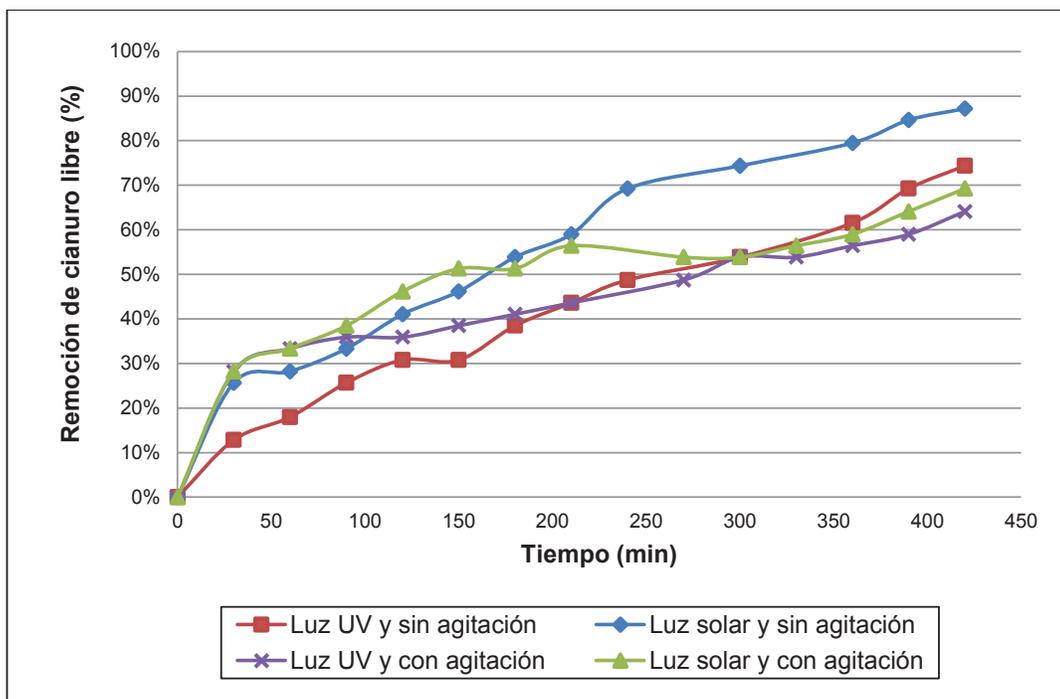


Figura 3.16. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto impregnado directamente con rutilo 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; exposición a luz solar y luz UV artificial)

En este contexto, es imprescindible señalar, que la oxidación fotocatalítica por exposición al sol depende de la intensidad de los rayos solares presentes en el día, en otras palabras, la factibilidad de realizar fotocátalisis solar, depende en gran medida del clima y la cantidad de rayos UV presente en los rayos solares de una ubicación específica.

Se puede observar asimismo en la Figura 3.17. la remoción de cianuro libre para las pruebas con los compósitos en los que se empleó la relación 5,0 g TiO_2 /100 g carbón activado.

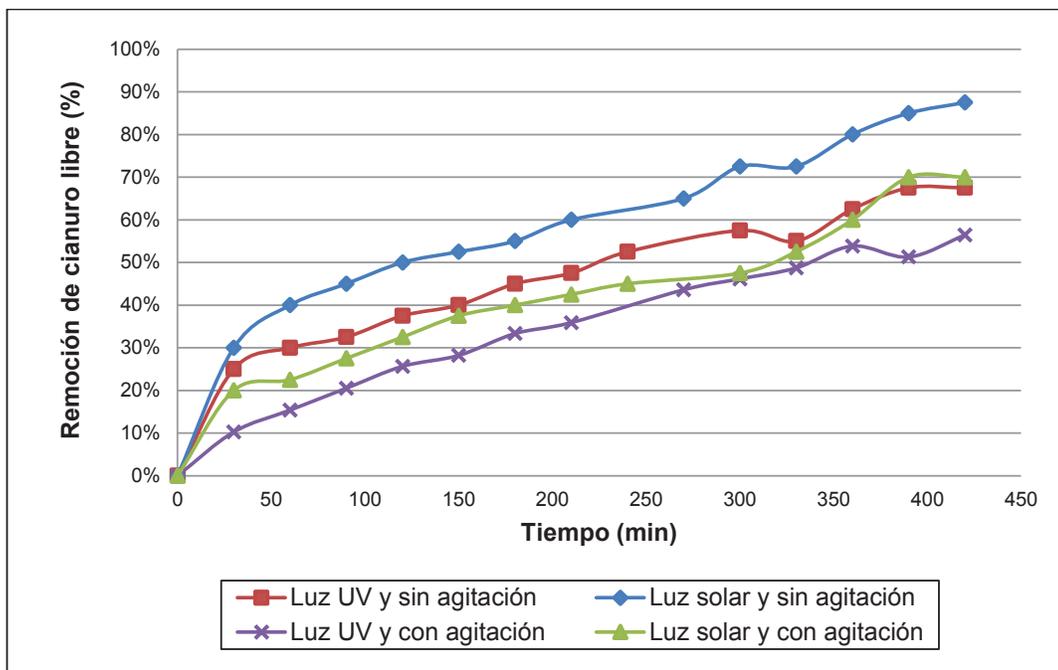


Figura 3.17. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con rutilo 5,0 g TiO_2 /100 g carbón activado (100 g compósito/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y luz UV artificial)

En esta prueba de oxidación del ión cianuro se puede evidenciar el mismo comportamiento que en las dos pruebas anteriores con los compósitos impregnados con dióxido de titanio comercial en fase rutilo, en las que la remoción no puede llegar al 90% en 7 horas de tratamiento para la prueba sin agitación y con luz solar.

Es claro que el rutilo no está presentando una actividad fotocatalítica adecuada, y por eso la demora en la remoción, además de los otros factores que se han tomado en cuenta como la agitación, que, luego de los primeros tramos de tratamiento, el carbón activado empieza a fracturarse y consecuentemente genera opacidad a la solución sintética de cianuro de sodio, por lo que no existe la absorción de luz UV deseada por parte del fotocatalizador.

Asimismo en la Figura 3.18. se muestra la remoción de cianuro libre respecto a la cantidad de dióxido de titanio impregnado, para las pruebas de oxidación con exposición al sol y sin agitación.

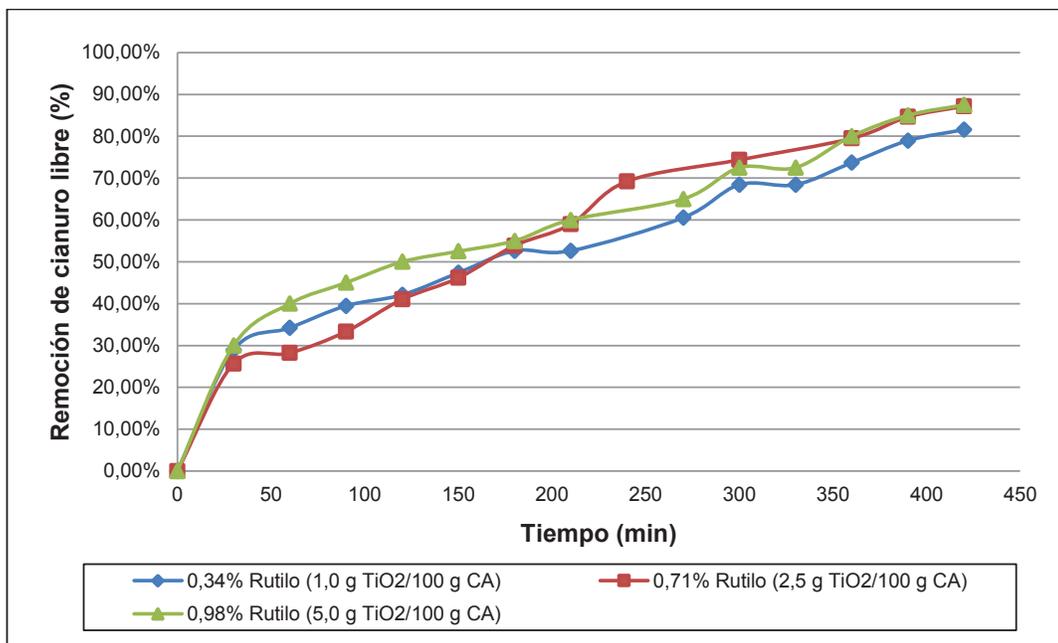


Figura 3.18. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compuesto obtenido por impregnación directa con rutilo (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; exposición a luz solar y sin agitación)

Entre los tres compósitos obtenidos vía impregnación directa con rutilo, se confirma la idea de que la cantidad de óxido inmovilizado en el carbón activado no implica una mayor degradación del cianuro libre.

3.2.2 COMPARACIÓN DE LA ACCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO FRENTE A LA ACCIÓN INDIVIDUAL DE SUS COMPONENTES

Se han recogido los mejores resultados de la evaluación fotocatalítica y se compara frente a la acción del dióxido de titanio puro y del carbón activado virgen.

3.2.2.1 Comparación con la acción individual del dióxido de titanio

En esta sección se evalúa a los compósitos obtenidos frente a los óxidos individualmente, con los cuales fueron impregnados. Para esto se presentan los

compósitos con los mejores resultados en la oxidación del ión cianuro y su correspondiente óxido. De igual manera se presentan únicamente las pruebas con luz solar tanto sin agitación como con agitación, ya que se pretende comparar la acción fotocatalítica del compósito únicamente con la acción individual de su correspondiente óxido en condiciones de reposo y de agitación, independientemente del tipo de radiación UV que incida en la prueba.

a. Compósitos obtenidos por precipitación y su correspondiente óxido

A continuación se presenta la Figura 3.19. que indica la relación de remoción de cianuro libre respecto al tiempo para los compósitos obtenidos por precipitación a partir de un precursor, que mostraron mejores resultados en la pruebas de oxidación con exposición a la luz solar sin agitación y con agitación, respecto al dióxido de titanio puro obtenido por la misma vía.

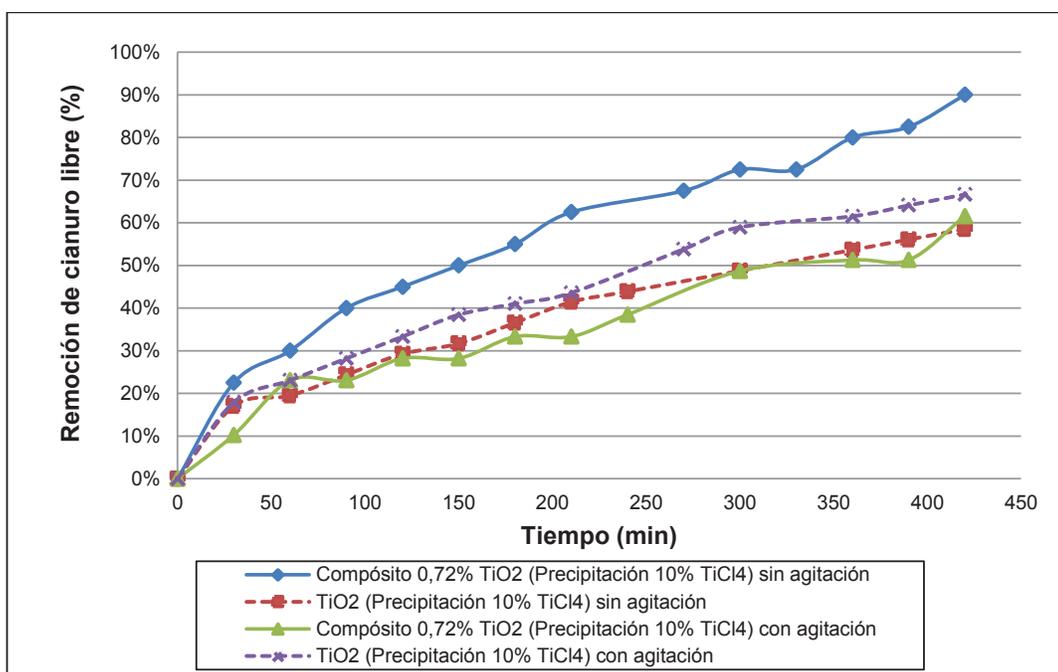


Figura 3.19. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito obtenido por precipitación y el TiO₂ puro obtenido por precipitación (100 g compósito/L; 0,5 g TiO₂/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)

Si bien el óxido obtenido por precipitación es nanoparticulado, éste no presenta una mayor actividad fotocatalítica que el compósito, además puede aglomerarse debido a la falta de agitación, es por esto que se puede evidenciar luego de 7 horas de tratamiento que el óxido se deposita en el fondo del recipiente y no presenta mayor absorción de la luz UV.

Esto se podría considerar como una desventaja del dióxido de titanio puro frente al compósito, y se podría atribuir a que el carbón activado sirve de soporte del óxido, por lo que lleva a los iones cianuro hacia su superficie para que reaccionen con los radicales $\cdot\text{OH}$ generados por el óxido y pueda darse la oxidación, en el caso del dióxido de titanio puro, la ausencia de un soporte de gran superficie específica que permita la interacción entre el óxido y el contaminante, hace que el rendimiento de la reacción de oxidación sea baja.

En el caso de las pruebas con agitación, la situación cambia, es decir, cuando el óxido está bajo agitación la oxidación es más efectiva que cuando está sin agitación. Pese a esto, la diferencia de remoción de cianuro entre una y otra prueba no es significativa. Esto corrobora la idea de que el carbón activado a parte de actuar como soporte del óxido, también adsorbe cierta cantidad de cianuro y la oxida en su superficie, es por esto que se confirma el efecto sinérgico entre el carbón y el óxido, que trabaja mejor en conjunto que individualmente.

b. Compósitos obtenidos por impregnación directa con fase anatasa y fase rutilo y sus correspondientes óxidos

La Figura 3.20. indica la relación de remoción de cianuro libre respecto al tiempo para los compósitos obtenidos por impregnación directa con dióxido de titanio fase anatasa que arrojaron mejores resultados en la pruebas de oxidación con exposición a la luz solar sin agitación y con agitación, respecto a la acción del óxido comercial por separado.

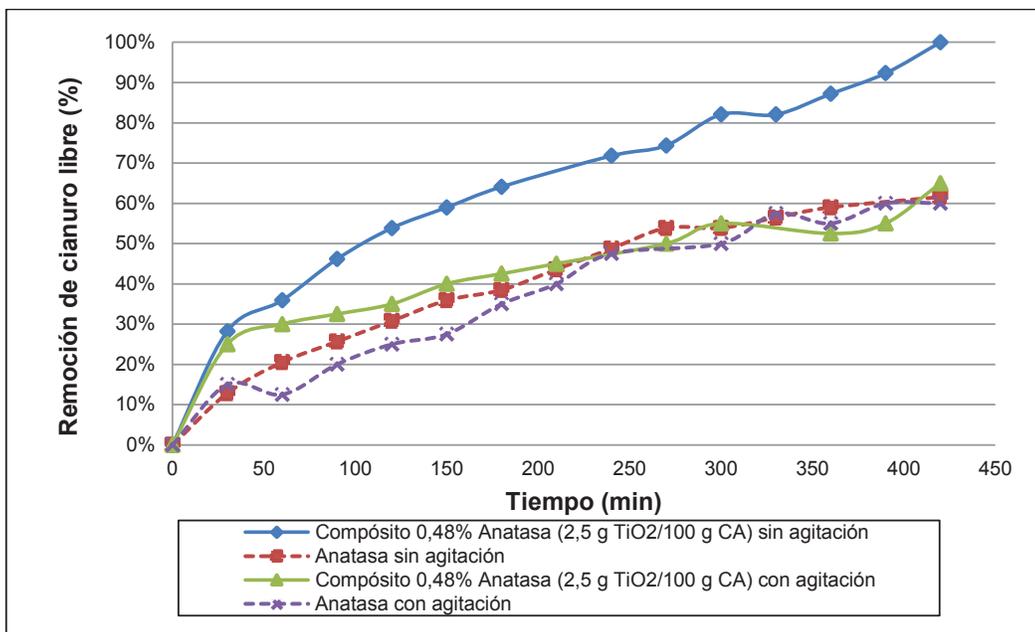


Figura 3.20. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado con anatasa y el TiO₂ puro fase anatasa (100 g compósito/L; 0,5 g TiO₂/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)

En la Figura 3.21. se reporta el resultado de las pruebas para el caso del dióxido de titanio fase rutilo (grado técnico).

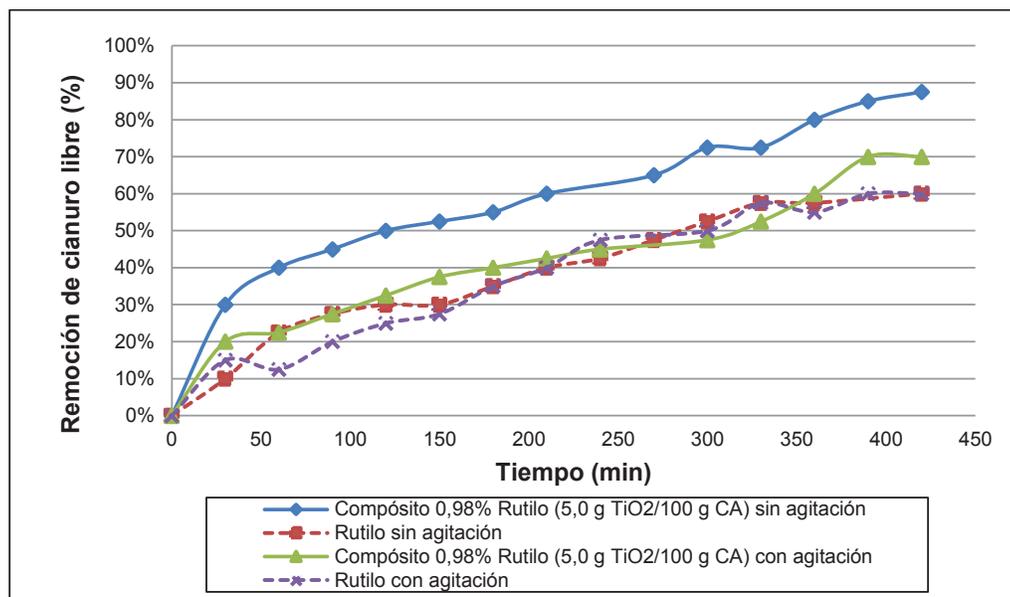


Figura 3.21. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado con rutilo y el TiO₂ puro fase rutilo (100 g compósito/L; 0,5 g TiO₂/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar)

Para los dos casos, tanto para la impregnación directa con anatasa como con rutilo, la situación es similar a la que se presenta en la anterior alternativa de síntesis, ya que en ambos, el óxido en condiciones de reposo débilmente oxida al ión cianuro frente al compuesto impregnado con el mismo óxido, mientras que para las pruebas con agitación tanto el óxido por separado como el compuesto trabajan en un rango de remoción entre el 60% y el 70%, confirmándose la propiedad de sinergia con la que trabajan tanto el dióxido de titanio como el carbón activado como conjunto.

3.2.2.2 Comparación de los compósitos obtenidos con la acción individual del carbón activado

A continuación, en la Figura 3.22. se presentan los resultados de los compósitos que presentaron una mejor oxidación fotocatalítica cada alternativa de síntesis (síntesis por precipitación e impregnación directa con anatasa y rutilo), y se los compara el carbón activado virgen (sin impregnar). En esta sección, se toman en cuenta únicamente las pruebas con exposición al sol, ya que, la fuente de radiación UV no influirá sobre el carbón activado virgen, ya que no contiene fotocatalizador.

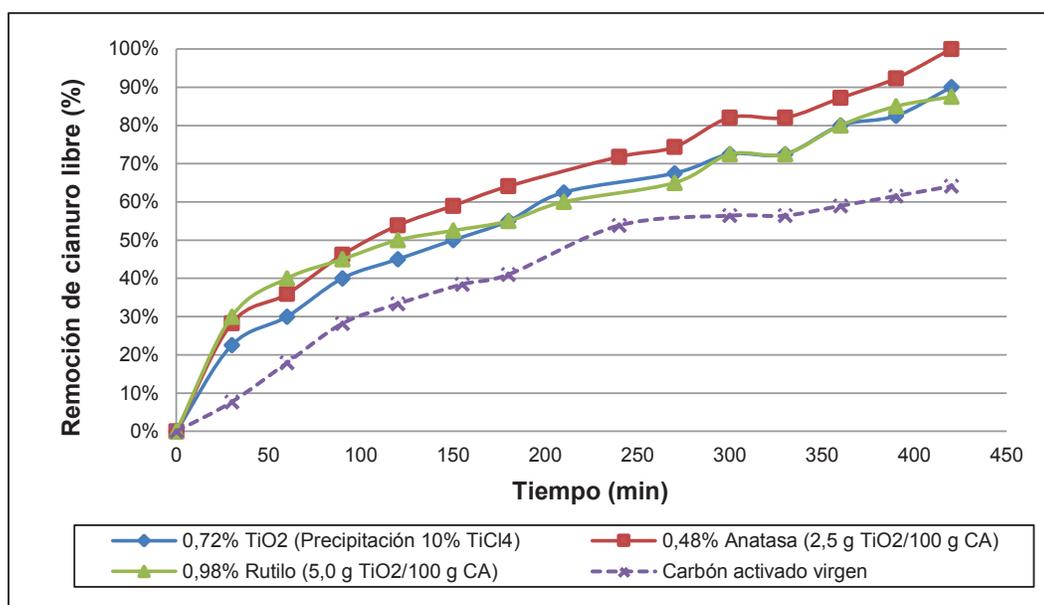


Figura 3.22. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los tres compósitos y el carbón activado virgen (100 g compuesto/L; 100 g CA/L; [CN⁻] inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)

Es claro que la acción fotocatalítica de todos los compósitos es superior a la acción individual del carbón activado. Esto significa que todo el conjunto como tal (dióxido de titanio y carbón activado) funciona adecuadamente, ya que, existe un efecto sinérgico en el que se presenta oxidación del ión cianuro en la superficie del compósito por acción del carbón activado, y a su vez existe la oxidación fotocatalítica provocada por la formación de radicales $\cdot\text{OH}$.

En la Figura 3.23. se muestra igualmente la comparación de la actividad fotocatalítica de los compósitos frente a la del carbón activado virgen, pero en presencia de agitación.

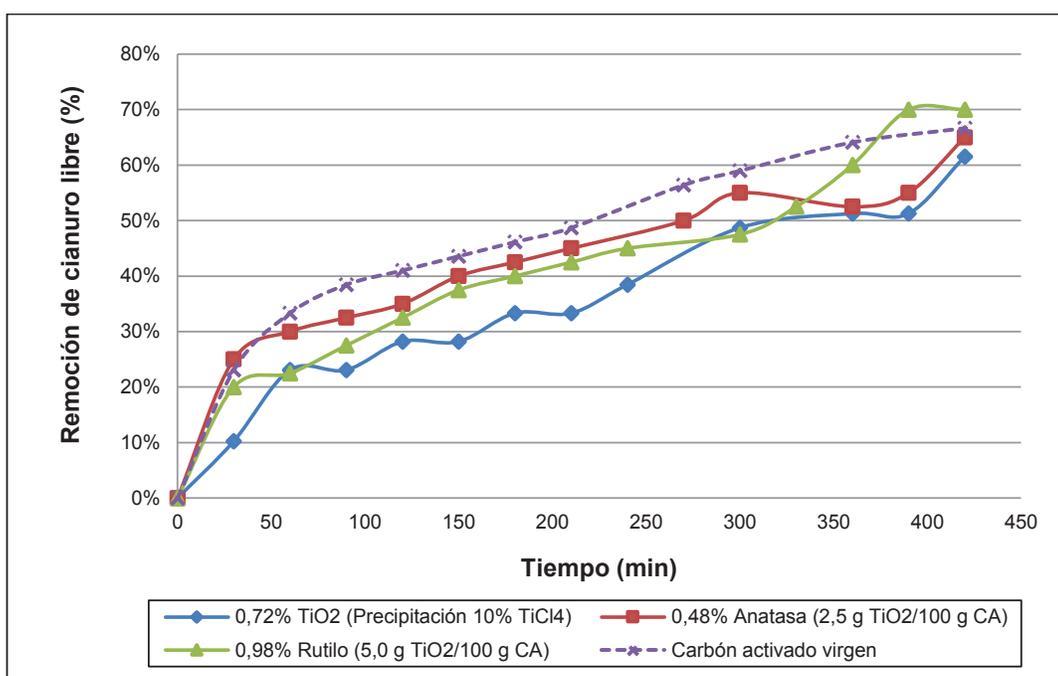


Figura 3.23. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los tres compósitos y el carbón activado virgen (100 g compósito /L; 100 g CA/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; exposición a luz solar y con agitación)

Si bien existe cierta fractura del carbón activado por influencia de la agitación, la oxidación del ión cianuro no requiere de una completa transparencia, ya que, al prescindir del fotocatalizador, la degradación no ocurre por medios fotocatalíticos, sino por acción de oxidación del contaminante en la superficie del carbón. Es por esto que la degradación tanto con los compósitos bajo agitación, como con carbón activado únicamente, se obtiene una remoción similar de cianuro libre.

3.2.2.3 Influencia de la fase cristalina del dióxido de titanio en la actividad fotocatalítica del compósito

La Figura 3.22. muestra un claro ejemplo de la influencia de la fase cristalina del dióxido de titanio en la actividad fotocatalítica del compósito. El compósito impregnado con anatasa muestra los mejores resultados en la oxidación fotocatalítica del ión cianuro con exposición al sol y en condiciones de reposo. Esto demuestra que la estructura cristalina del fotocatalizador juega un rol fundamental en la oxidación, por cuanto el compósito impregnado con anatasa supera la remoción de cianuro libre efectuada por el compósito obtenido por precipitación con tetracloruro de titanio, que a pesar de producir rutilo nanoparticulado, cuya transparencia lo hace más apto para la absorción de radiación UV, no superó la actividad fotocatalítica producida por la fase anatasa.

Adicionalmente, los resultados de la oxidación del ión cianuro, no marcaron una diferencia apreciable entre el compósito inmovilizado con rutilo nanoparticulado a través de un precursor y el compósito impregnado directamente con rutilo comercial.

Esto se concibe en el hecho de que las nanopartículas de dióxido de titanio sufrieron un proceso de aglomeración, lo que hace que el aglomerado de rutilo se comporte fotocatalíticamente igual que el rutilo comercial de tamaño micrométrico.

3.2.3 INFLUENCIA DE OTROS FACTORES EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL COMPÓSITO

En el presente apartado se tratará la influencia de dos variables como son la temperatura de calcinación para el caso de la síntesis del compósito por precipitación y de la potencia de la lámpara UV, y su efecto en la actividad fotocatalítica de los compósitos.

3.2.3.1 Influencia de la temperatura de calcinación en el compuesto obtenido por precipitación y su efecto en la actividad fotocatalítica

En la etapa de tratamiento térmico de la obtención del compuesto por precipitación de dióxido de titanio a partir de un precursor sobre carbón activado, la temperatura de calcinación es clave en el proceso, porque de ella depende una conversión completa de los subproductos intermedios a dióxido de titanio.

Entonces, una vez cuantificada su impregnación en el compuesto, la cual se presenta en la sección 3.1.2.1., se ha procedido a evaluar la actividad fotocatalítica de los compósitos obtenidos a una temperatura de calcinación de 300 °C y 400 °C. A continuación se presentan en la Figura 3.24. los resultados de la oxidación fotocatalítica del ión cianuro en presencia de luz solar y en condiciones de reposo.

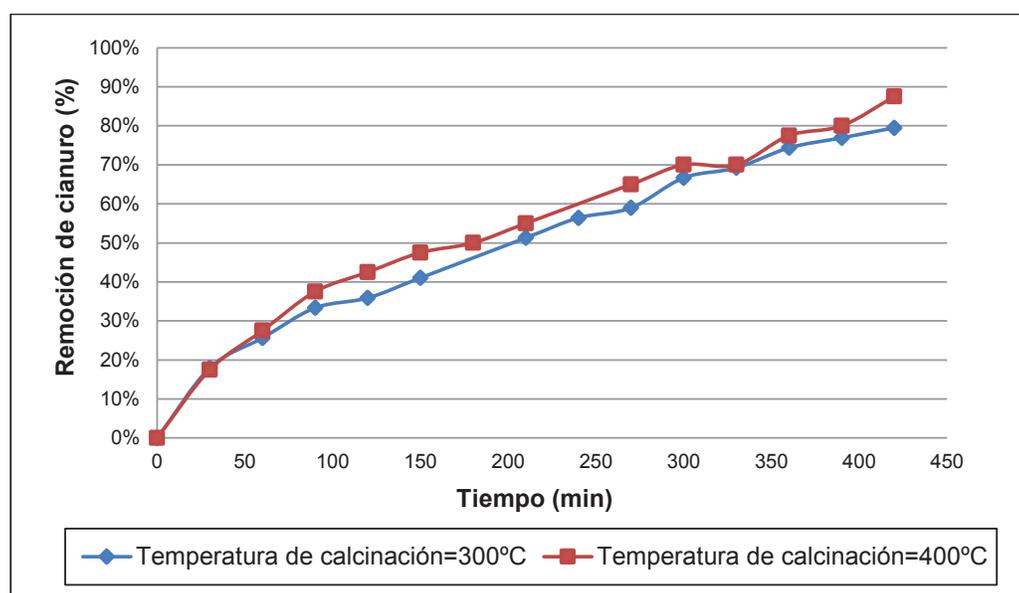


Figura 3.24. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los compósitos sintetizados mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio a diferentes temperaturas de calcinación (100 g compuesto/L; $[CN^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)

La Figura 3.25. muestra los resultados en exposición a luz solar y en presencia de agitación.

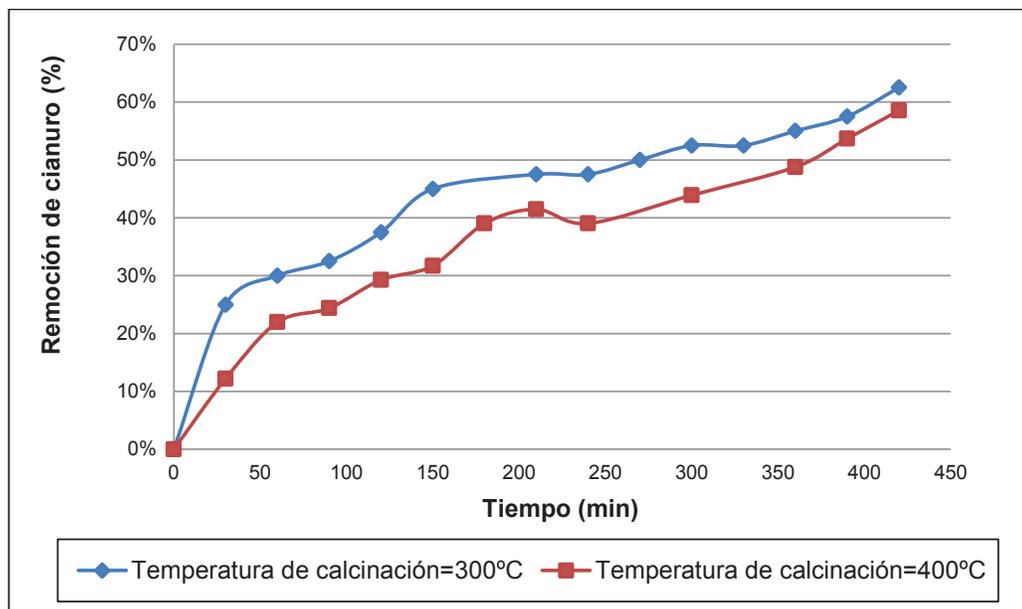


Figura 3.25. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando los compósitos sintetizados mediante precipitación con 5% v/v de tetracloruro de titanio a diferentes temperaturas de calcinación (100 g compósito/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y con agitación)

Se obtuvieron remociones de cianuro libre similares en ambos casos. Pese a que la temperatura de calcinación es influyente en el proceso de síntesis de dióxido de titanio, no es una propiedad determinante en la actividad fotocatalítica del compósito. Esto responde, a que el dióxido de titanio, se encuentra en fase rutilo, que a pesar de que no es igual de efectivo que la anatasa como fotocatalizador, es más estable termodinámicamente. Si en la síntesis se hubiera obtenido anatasa, el efecto de la temperatura de calcinación sobre la oxidación del ión cianuro sería evidente, ya que la anatasa a temperaturas mayores a los 600 °C cambia a fase rutilo, lo que significaría un cambio en la actividad fotocatalítica (Simpraditpan, Wirunmongkol, Pavasupree y Pecharapa, 2013. p. 3211).

3.2.3.2 Influencia de la potencia de la radiación UV artificial en el compósito obtenido por impregnación directa con anatasa y su efecto en la actividad fotocatalítica

En la Figura 3.26. se muestra la acción del compósito impregnado directamente con anatasa en relación 1,0 g $\text{TiO}_2/100$ g CA, cuyo rendimiento en la "foto-

oxidación" del ión cianuro fue el mejor entre todos los compósitos en las pruebas con la lámpara de luz UV de 26 W como fuente de radiación.

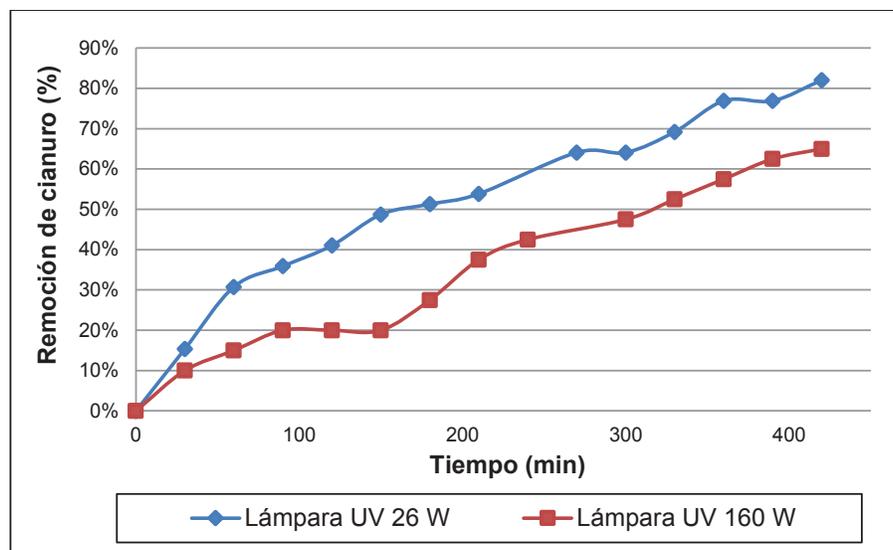


Figura 3.26. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo usando el compósito impregnado directamente con anatasa 1,0 g TiO_2 /100 g carbón activado para diferentes potencias de luz UV artificial (100 g compósito/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; $\text{pH}=10,5-11,0$; sin agitación)

Como se puede notar, una lámpara de luz UV con una mayor intensidad no incrementa la actividad fotocatalítica, de hecho la reduce, sin embargo, más allá de evaluar la intensidad de la luz UV, se debe tomar en cuenta si la longitud de onda emitida por la fuente de radiación UV se encuentra dentro del rango de absorción del dióxido de titanio.

Las características de fábrica de la lámpara de 160 W (lámpara de vapor de mercurio) indican que, ésta provee una mayor cantidad de radiación en el rango UVB, misma que puede llegar hasta una longitud de onda de 320 nm, mientras que el pico de absorción de la anatasa está en un valor cercano a los 400 nm.

Debido a que la lámpara de 26 W (que es de luz negra, diferente a la de vapor de mercurio) emite una longitud de onda mayor a los 350 nm, el compósito está absorbiendo una mayor cantidad de radiación UV y en consecuencia existe mayor remoción de cianuro libre cuando se utiliza la lámpara de 26 W.

Además cabe destacar una situación particular que sucedió en este ensayo. Al aumentar la intensidad de la radiación emitida, se está aumentando la energía entregada al sistema, en consecuencia la temperatura aumenta y parte de la solución que estaba en tratamiento se evaporó, lo que crea una disminución en el volumen del sistema en estudio, esto altera la concentración de cianuro libre analizado, puesto que existe evaporación del agua y con ello la concentración de cianuro libre en la solución varía.

Específicamente en este ensayo existió una disminución en el volumen de la solución cianurada aproximada del 10%, lo que también podría alterar la tasa de oxidación del ión cianuro.

3.2.4 DESPRENDIMIENTO DE DIÓXIDO DE TITANIO POST-TRATAMIENTO

Aunque la idea de inmovilizar el semiconductor en carbón activado, era la de evitar el desprendimiento del óxido hacia la solución cianurada durante el tratamiento, se logró comprobar a lo largo de todas las pruebas que a pesar del lavado del compósito luego de su obtención, con el fin de eliminar excesos de óxido u otras impurezas, una mínima cantidad de óxido que se desprendió pero que por su tamaño de partícula nanométrico en el caso del óxido obtenido por precipitación y micrométrico para los óxidos comerciales no se logran visualizar a simple vista, por lo que los compósitos luego de cada prueba fueron analizados por absorción atómica.

De igual forma como se caracterizó anteriormente a los compósitos, según indica la sección 2.2.2., cuyos resultados se presentan en la Figura 3.27. para los compósitos obtenidos por precipitación, Figura 3.28. para los compósitos elaborados por impregnación directa con anatasa y Figura 3.29. de impregnación directa con rutilo.

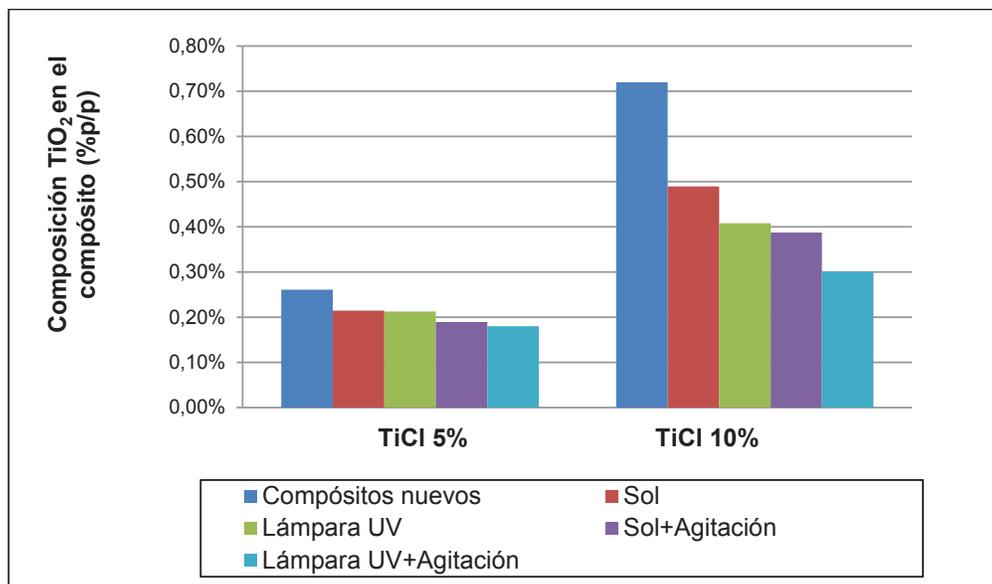


Figura 3.27. Porcentaje de TiO_2 en los compósitos obtenidos por precipitación, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro

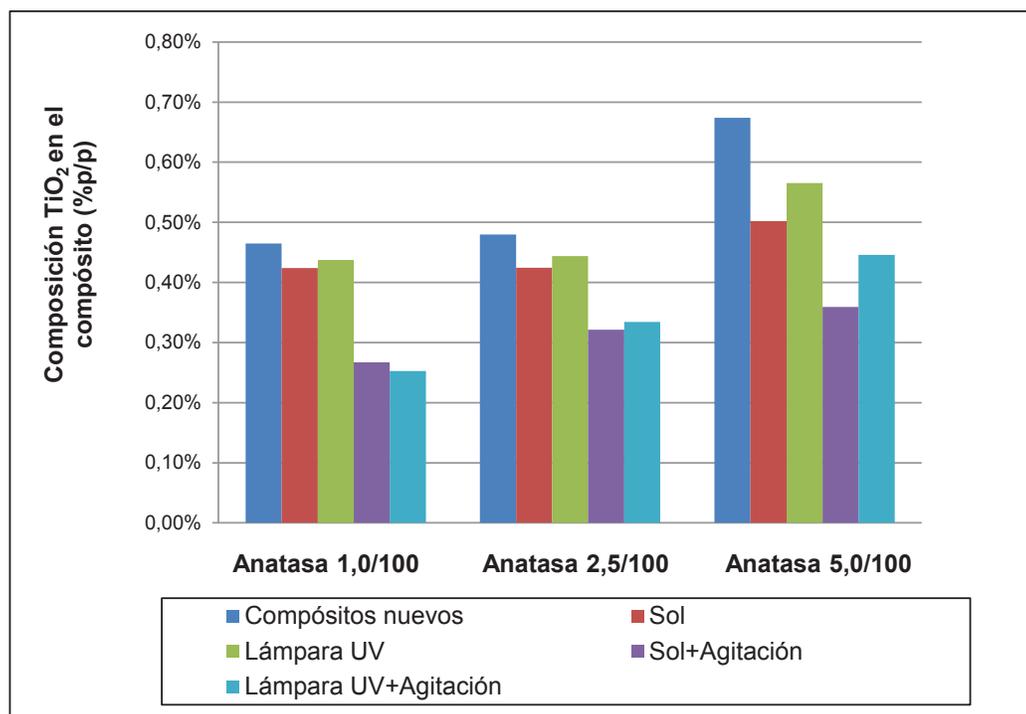


Figura 3.28. Porcentaje de TiO_2 en los compósitos obtenidos por impregnación directa con anatasa comercial, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro

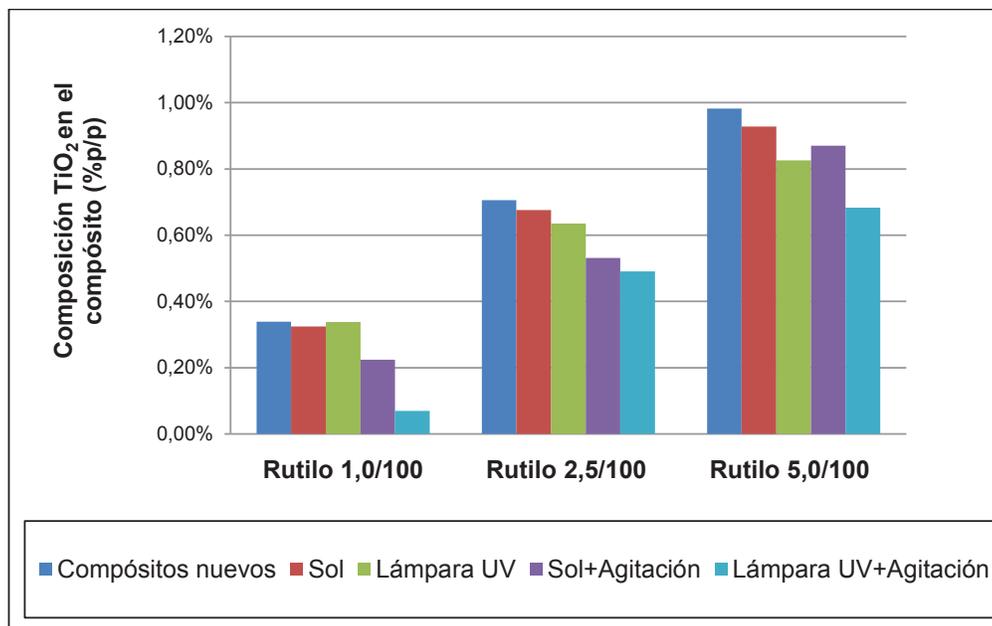


Figura 3.29. Porcentaje de TiO_2 en los compósitos obtenidos por impregnación directa con rutilo comercial, antes y después de las pruebas de oxidación fotocatalítica del ión cianuro

En las Figuras 3.27., 3.28. y 3.29. se muestra un desprendimiento luego de las pruebas realizadas, tanto sin agitación como con agitación.

En todos los casos, se muestra una tendencia de un mayor desprendimiento de dióxido de titanio en las pruebas realizadas con agitación, esto es, debido a que (como se menciona anteriormente) en dichas pruebas la agitación hace que exista un mayor contacto entre los granos de carbón activado y en la mayoría de los casos se da un rompimiento del compósito, consecuentemente existe una mayor separación del óxido desde el compósito.

Esta situación se transmite como una disminución en la actividad fotocatalítica del compósito, puesto que se pierde transparencia en la solución tratada. Así mismo existe desprendimiento de óxido en los compósitos que fueron sometidos a pruebas sin agitación, sin embargo, al no existir ruptura del carbón, la solución cianurada se mantiene transparente casi en su totalidad, lo que permitió una mejor penetrabilidad de la radiación UV en éstas pruebas, respecto de las pruebas con agitación.

Para evidenciar el desprendimiento de dióxido de titanio desde el compósito, se realizó un análisis de absorción atómica a las soluciones post-tratamiento de las pruebas con luz solar sin agitación y con agitación empleando el compósito obtenido por impregnación directa con anatasa en relación 1,0 g TiO₂/100 g CA, cuyos resultados se visualizan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados del análisis de absorción atómica para las soluciones post-tratamiento con el compósito impregnado directamente con anatasa en relación 1,0 g TiO₂/100 g CA

Tratamiento	Lectura (mg Ti/L)
Con luz solar y sin agitación	0,1
Con luz solar y con agitación	27,1

La lectura de la solución post-tratamiento de la prueba sin agitación muestra que la cantidad de dióxido de titanio desprendida desde el compósito es mínima, mientras que para la prueba con agitación, la cantidad en mg Ti/L es mucho más apreciable, de tal modo que se confirma el desprendimiento de dióxido de titanio hacia la solución cianurada durante el tratamiento debido a la fractura del carbón activado por el contacto continuo que tienen unas partículas con otras por acción de la agitación.

3.2.5 REUTILIZACIÓN DEL COMPÓSITO

Adicionalmente, se realizó el reciclo del compósito impregnado directamente con anatasa en relación 2,5 g TiO₂/100 CA, cuya evaluación como fotocatalizador arrojó los mejores resultados, dándose una degradación completa en 7 horas de tratamiento.

Se puede comparar el rendimiento del compósito tras su reutilización en la Figura 3.30.

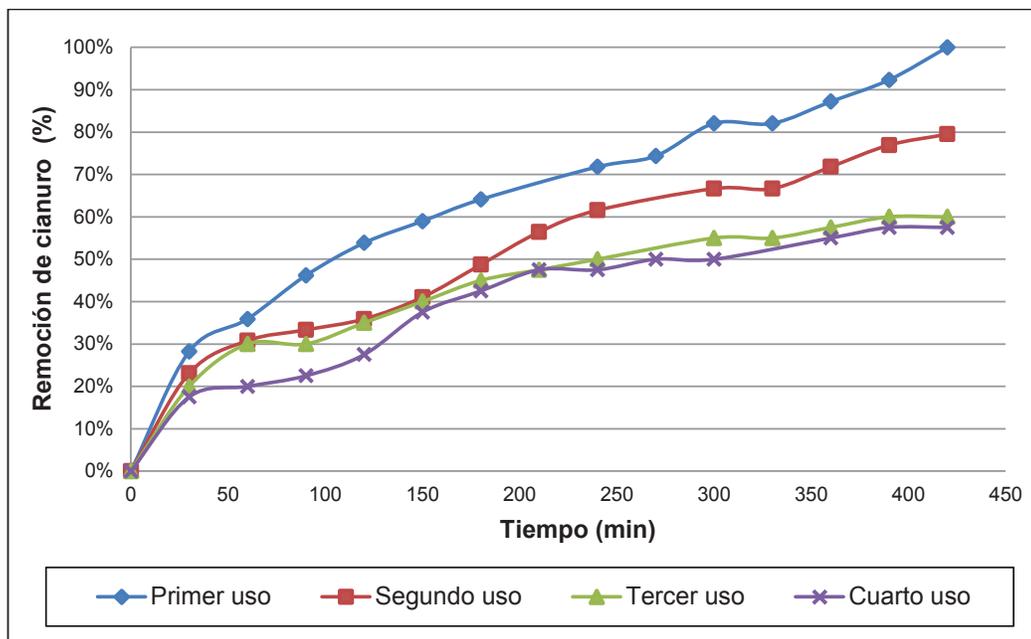


Figura 3.30. Remoción de cianuro libre respecto al tiempo con reutilización del compuesto obtenido por impregnación directa con anatasa en relación 2,5/100 (100 g compuesto/L; $[\text{CN}^-]$ inicial: 500 ppm; pH=10,5-11,0; exposición a luz solar y sin agitación)

Existe una reducción en el rendimiento de la reacción de oxidación del ión cianuro, de modo que, en el cuarto uso, la remoción de cianuro libre luego de 7 horas del tratamiento fotocatalítico tiende a permanecer constante, es decir, que no es capaz de superar el 60% de oxidación.

Tras estos resultados, se puede notar que la oxidación del ión cianuro continúa, sin embargo, su actividad fotocatalítica se ve reducida, puesto que hay una pérdida de dióxido de titanio en el compuesto tras cada uso.

3.2.6 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL IÓN CIANURO

Se determinaron los parámetros cinéticos: el orden de la reacción y la constante de velocidad (k) de la reacción de oxidación del ión cianuro de la prueba en la que se obtuvo mayor remoción de cianuro libre, cuyas condiciones son: con exposición al sol y sin agitación, con el compuesto obtenido por impregnación directa con anatasa (TiO_2 grado USP). Se muestran los resultados del cálculo del orden de la reacción

en la Tabla 3.8. y el detalle del cálculo del orden de reacción se encuentra en el ANEXO VIII, donde R^2 representa el factor de correlación de la linealización.

Tabla 3.8. Resultados del ajuste de la reacción de oxidación del ión cianuro a los diferentes órdenes de reacción

Orden de reacción	Ecuación	Ecuación linealizada	R^2
Primer	$\ln_{CN^-} = \ln_{CN_0^-} + kt$	$\ln_{CN^-} = 6,1279 - 0,0055t$	0,97
Segundo	$\frac{1}{CN^-} = \frac{1}{CN_0^-} + kt$	$\frac{1}{CN^-} = -0,0005 + (5 \times 10^{-5})t$	0,75
Tercer	$\frac{1}{(CN^-)^2} = \frac{1}{(CN_0^-)^2} + 2kt$	$\frac{1}{(CN^-)^2} = -(9 \times 10^{-5}) + (1 \times 10^{-6})t$	0,49
Cero	$CN^- = CN_0^- - kt$	$CN^- = 379,67 - 0,9475t$	0,91

En este sentido, se ha determinado que la reacción de oxidación corresponde a una reacción de primer orden, debido a que registra un R^2 de 0,97 en la linealización, mayor al resto de valores de R^2 . Esta situación no es ajena a experimentos anteriores de oxidación del ión cianuro en procesos oxidativos sin fotocatalisis, en donde ya se han definido sus parámetros cinéticos. Por ejemplo Adams (1990) luego de su ensayo de oxidación en presencia de carbón activado en una relación de 89 g CA/L solución cianurada, pudo confirmar que la reacción responde a una cinética de primer orden (Adams, 1990, p. 38).

Así mismo Deveci et al. (2006) estudió la cinética de la oxidación del ión cianuro, como una reacción de pseudo-primer orden, tomando en cuenta que existen dos especies reaccionantes, una de ellas obviamente el ión cianuro y por otra parte la especie oxidante, la cual se encuentra en exceso, con una concentración muy alta respecto al ión cianuro, lo que permite que se considere a la concentración de la especie oxidante como constante, de forma que la cinética se simplifica a una reacción de primer orden (Deveci et al., 2006, pp. 202-203). En comparación con la velocidad de oxidación del carbón activado y la anatasa por separado, se determinaron las constantes de velocidad para cada componente y se comparó

respecto a la constante obtenida en la reacción con el compósito, cuyos resultados se visualizan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Constantes de velocidad para la reacción de oxidación del ión cianuro con el compósito y sus componentes por separado

Catalizador	Ecuación de reacción de primer orden	k (min ⁻¹)	k (h ⁻¹)	R ²
TiO ₂	$\ln_{CN^-} = 6,1086 - 0,0023t$	0,0023	0,1371	0,98
Carbón activado	$\ln_{CN^-} = 6,1118 - 0,0024t$	0,0024	0,1421	0,97
Compósito	$\ln_{CN^-} = 6,1279 - 0,0055t$	0,0055	0,3328	0,97

Ajustando cada reacción a una cinética de primer orden, se confirma que el compósito presenta una mayor velocidad de reacción frente a la que presentan sus componentes por separado, lo que se corrobora en la mayor velocidad de remoción de cianuro libre en las pruebas de oxidación fotocatalítica.

La constante cinética de la reacción con el compósito es comparable con los datos obtenidos de trabajos anteriores, como en el caso de Pesántez et al. (2010) que obtiene una constante de 0,3175 h⁻¹ para una prueba de oxidación de una solución sintética de cianuro de sodio (prueba no-fotocatalítica) con carbón activado impregnado con nitrato de cobre y en presencia de aire (Pesántez et al., 2010, p. 7).

3.3 DISEÑO DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

El diseño del proceso se clasificó en tres etapas, la primera de ellas es el diseño conceptual, en la que se definió la alternativa tecnológica más adecuada según las pruebas que se realizaron a nivel laboratorio, posteriormente se define la capacidad de producción de acuerdo a las necesidades del mercado. Finalmente se definen

las materias primas y los servicios industriales necesarios. La segunda etapa comprende el diseño básico, etapa en la cual, a través de los balances de masa y energía se realizan los diagramas del proceso, tanto BFD como PFD, así mismo se seleccionan los equipos y se realiza la distribución en planta de los mismos. Por último se tiene la etapa del análisis económico preliminar, en donde se evalúa la rentabilidad del proceso mediante los indicadores TIR y VAN.

3.3.1 DISEÑO DE INGENIERÍA CONCEPTUAL

3.3.1.1 Análisis de alternativas tecnológicas

Las alternativas tecnológicas que se manejaron se resumen en la Figura 3.31.

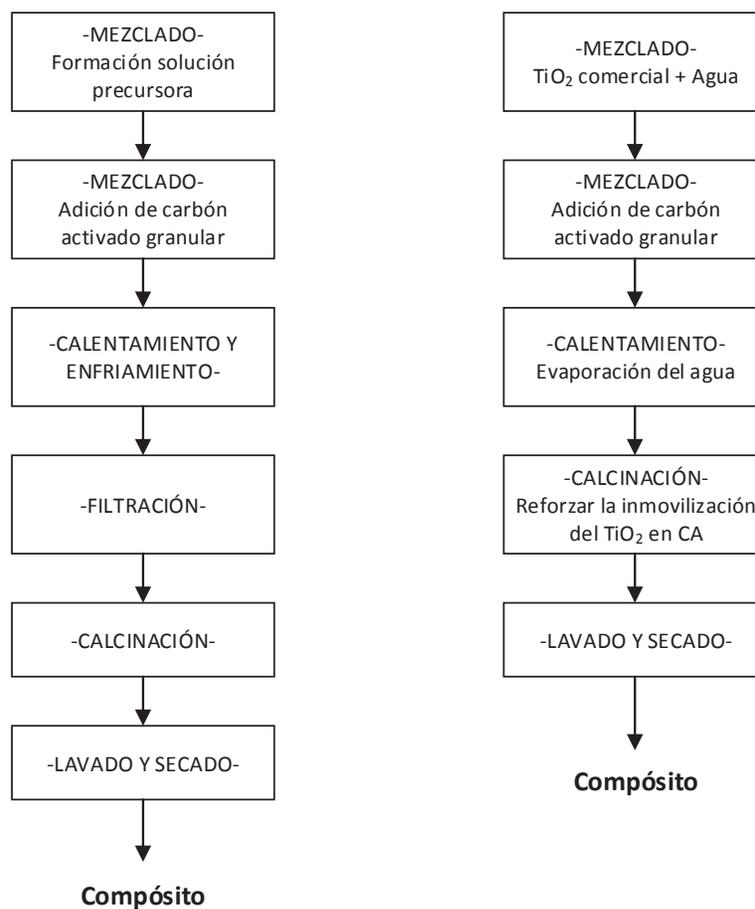


Figura 3.31. Esquema de las alternativas tecnológicas para el diseño del proceso

El diseño del proceso de obtención del compósito se asocia a las alternativas de síntesis de los compósitos, es decir, se manejan las dos metodologías de obtención, la síntesis del compósito por precipitación a partir del precursor de tetracloruro de titanio y la impregnación directa de dióxido de titanio comerciales (grado USP o grado técnico), mismas que se detallan en la sección 2.1.

De acuerdo a los resultados de la evaluación fotocatalítica de los compósitos, que se ubican en la sección 3.2. se pudo determinar que el compósito que logró una mayor oxidación del ión cianuro fue el que se obtuvo a partir de la impregnación directa de carbón activado granular con dióxido de titanio grado USP (anatasa), en una relación de mezcla de 2,5 g TiO_2 /100 g CA, criterio con el cual se seleccionó dicha vía de obtención del compósito como la alternativa tecnológica que se empleará para el diseño del proceso. Cabe recalcar que para cada una de las alternativas planteadas se requirió un baño con ácido nítrico para el carbón activado granular previo a la elaboración del compósito.

3.3.1.2 Capacidad de producción

Con el fin de estimar una capacidad de producción de compósito, se han recogido ciertos datos para la determinación de la cantidad de cianuro que se desecha a la relaveras y con este dato calcular la cantidad de compósito necesario para el tratamiento de dichos efluentes cianurados. Los datos recogidos hacen referencia a las plantas de beneficio, donde se procesa minerales para la obtención de concentrados en el sector de “El Pache” en la provincia de “El Oro”, que posteriormente se comercializan como tal para su refinamiento y finalmente extracción de oro.

Lo que se ha documentado de las plantas de beneficio para procesamiento de mineral del sector “El Pache”, es que se procesan alrededor de 20 ton/día y que de la cianuración se obtiene 4 kg de concentrado por tonelada de material, mientras que el resto es desechado como efluentes cianurados hacia las relaveras. Con base en estos datos se puede calcular el flujo de cianuro, como indica la ecuación 3.1:

$$20 \text{ ton mineral} \times \frac{4 \text{ kg sol. adsorbida}}{\text{ton mineral}} = 80 \text{ kg sol adsorbida} \quad [3.1]$$

De esto se puede rescatar que únicamente el 0,4% del material se destina a la formación del concentrado, mientras que 19 920 kg que representa 99,6% es llevado a relaveras. En la Tabla 3.10. se muestran algunas de las condiciones de trabajo en el proceso de cianuración que se lleva a cabo en este tipo de plantas:

Tabla 3.10. Condiciones del proceso de cianuración en las plantas de beneficio del sector “El Pache” en la provincia de “El Oro”

Condición	Valor
% Sólidos	40%
Densidad de la pulpa	1 350 g/L
d80 del material	< malla 200

Con el valor de la densidad de la pulpa podemos establecer el volumen de los efluentes cianurados, cuyo valor se muestra en la ecuación 3.2:

$$\frac{19\,920 \text{ kg}}{1,35 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 14\,755,6 \text{ L efluentes cianurados} \quad [3.2]$$

A través de este dato se puede calcular la cantidad de compósito que se va a producir mediante la relación que se ha utilizado en las pruebas de evaluación fotocatalítica de los compósitos, cuyo valor es de 100 g compósito por litro de solución cianurada, en este caso de efluente cianurado, tal como se indica en la ecuación 3.3:

$$14\,755,6 \text{ L efluente} \times \frac{0,1 \text{ kg compósito}}{\text{L efluente}} = 1\,475,56 \text{ kg compósito} \quad [3.3]$$

Esta cantidad de compósito se requiere por día para que se dé tratamiento a los efluentes cianurados generados por este tipo de plantas de beneficio. Como un

primer intento de elaborar un proceso para la obtención de un compuesto de este tipo, se establecerá como capacidad de producción únicamente al 20% de la cantidad de compuesto mostrada en la ecuación 3.3, cuyo valor es de 295,11 kg/día y que para efectos del diseño se redondeará a 300 kg/día.

3.3.2 DISEÑO DE INGENIERÍA BÁSICA

Una vez seleccionada la alternativa tecnológica y una capacidad de producción, se procederá con el diseño de ingeniería básica, en el presentan los diagramas del proceso BFD y PFD, además de la selección de equipos y su respectiva distribución en planta.

3.3.2.1 Balance de masa y energía

El balance de masa se desarrolló con base en la producción diaria establecida de compuesto, 300 kg/día, para lo que se requiere como materias primas 7,46 kg/día de dióxido de titanio grado USP y 298,56 kg/día de carbón activado granular malla 4 x 8, tomándose en cuenta que la relación escogida tras los resultados de la evaluación fotocatalítica a nivel de laboratorio fue de 2,5 g TiO_2 /100 g CA. La obtención del compuesto a escala laboratorio también indica una impregnación máxima del 0,48% en peso del óxido en la totalidad del compuesto, por lo que en los 300 kg/día de compuesto se encuentra una cantidad de 1,44 kg de TiO_2 fase anatasa.

El arranque del proceso requiere de una entrada de 7,46 kg/día de dióxido de titanio grado USP que se mezcla con un flujo de agua de 1 492,80 kg/día en un tanque con agitación, una vez que se forma la mezcla acuosa del óxido, ésta ingresa a otro tanque con agitación y calentamiento, en el que también se añade 298,56 kg/día de carbón activado granular malla 4 x 8 para la impregnación correspondiente. El objetivo del calentamiento mientras se mezcla el óxido con el carbón activado, es

evaporar el agua de la mezcla acuosa para reforzar la adhesión del óxido a la superficie del carbón. Se propone evaporar el agua de la mezcla en un 90%.

Como mecanismo de calentamiento se emplea vapor de agua, cuyo flujo determinado mediante el balance de energía es de 1 574,72 kg/día, mismo que puede abastecerse por medio de un caldero, o a su vez se puede recircular el vapor formado en el calentamiento durante la impregnación del óxido en el carbón activado. A nivel de laboratorio se determinó que la agitación en el proceso de mezcla y calentamiento, es conveniente hasta eliminar aproximadamente la tercera parte del agua presente en la mezcla. Entonces, en el diseño del proceso se plantea de igual manera, es decir, suspender la agitación cuando el nivel de la mezcla en el tanque disminuya en una tercera parte y posteriormente continuar únicamente con el calentamiento.

Una vez evaporada el agua en un 90%, el carbón activado impregnado con dióxido de titanio pasa un horno para continuar con la calcinación, que en este caso es un tratamiento térmico a 400 °C, en donde además de eliminar la humedad residual en el carbón impregnado (el 10% de agua restante), se refuerza la inmovilización del óxido en el carbón.

Posteriormente se envía el carbón calcinado a un tanque agitado de lavado, en donde se agrega un flujo de agua de 3 060,2 kg/día, en esta etapa se pretende remover la cantidad de dióxido de titanio que no se inmovilizó en el carbón activado, por lo que después del lavado se emplea un filtro, que consiste en un tamiz de malla 8, en el cual se retiene el compuesto lavado, mientras que se descarta una corriente de agua de lavado junto con el óxido que no se impregna de 2 699 kg/día, de este flujo se calculó a través del balance de masa que 6,02 kg corresponden al dióxido de titanio no impregnado, mientras que el resto es agua de lavado.

Con la finalidad de ahorrar el consumo de agua y de dióxido de titanio, se plantea recircular la corriente que se descarta de la filtración de 2 699 kg/día de TiO_2 más agua. Se propone enviar dicha corriente como reciclo hacia el primer tanque, en el que se prepara la mezcla acuosa de dióxido de titanio. Sin embargo la cantidad de

esta corriente sobrepasa la cantidad de agua necesaria para la primera etapa del proceso, es por esto que se empleará un tanque de reserva para que se mantenga abastecido de la mezcla TiO_2 -Agua, solamente la cantidad requerida al tanque de mezclado. La composición de óxido en la corriente de reciclo es de 0,22%, entonces para que se mantenga dicha composición uniforme en toda corriente reciclada, el tanque de reserva debe permanecer agitado previo al abastecimiento hacia el tanque de mezclado.

Según el balance de masa, para la etapa de mezclado de agua con óxido, el flujo de agua suministrado debe ser 1 492,8 kg/día, de esta manera el flujo total de la mezcla TiO_2 -Agua de reciclo desde el tanque de reserva hacia el tanque de mezclado es de 1 496,09 kg/día, en la que el 0,22% representa un flujo de óxido de 3,29 kg/día. En este sentido, para completar el balance, a la etapa de mezclado es necesario que se añada una cantidad adicional de 4,17 kg de TiO_2 para completar los 7,46 kg TiO_2 /día iniciales. Para mantener el abastecimiento adecuado y evitar la acumulación en el tanque de reserva, se propone una purga de la mezcla TiO_2 -Agua de la cantidad que excede a la que se envía al tanque de mezclado, dicha corriente de acuerdo al cálculo realizado es de 1 202,91 kg/día.

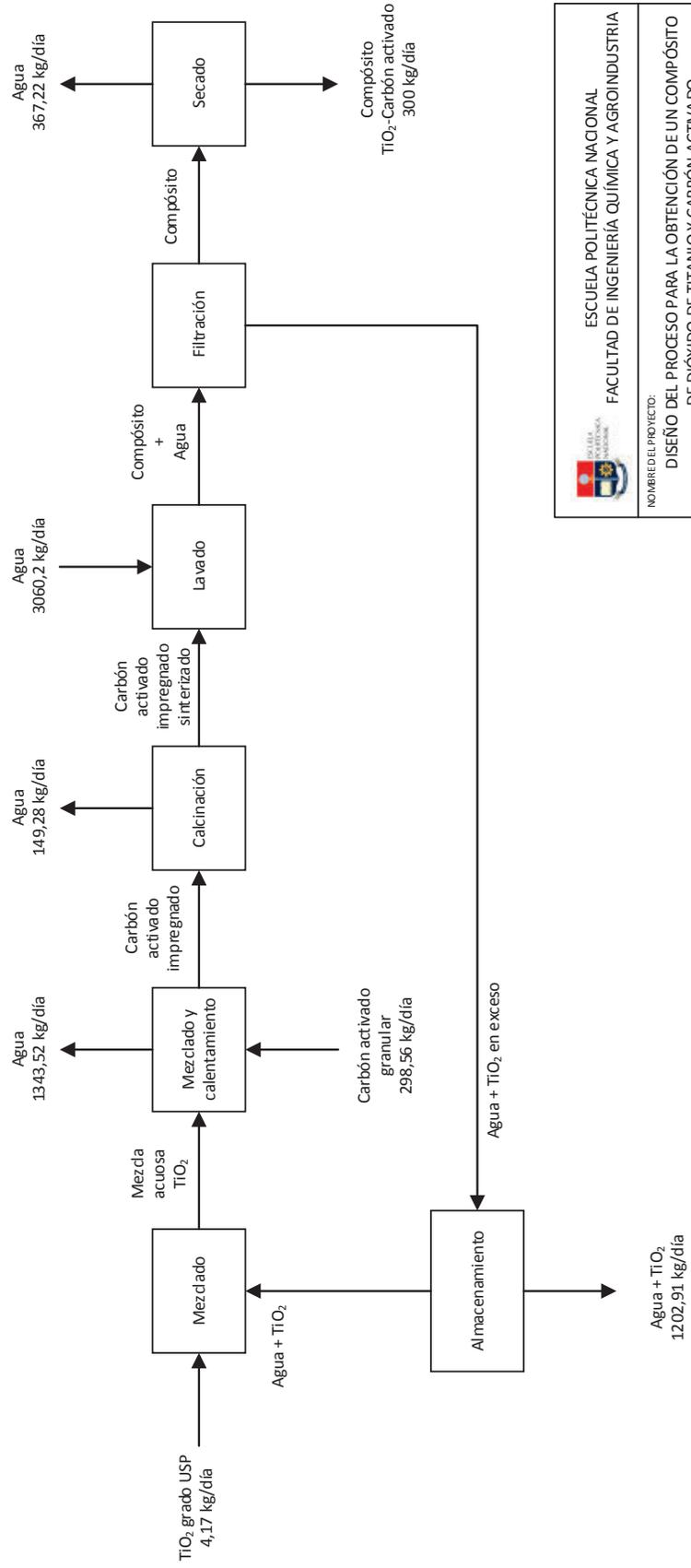
Finalmente, el compósito que es retenido en el tamiz después del proceso de filtrado se envía a un horno de secado para eliminar el agua de queda presente en el compósito luego de ser recogido en el tamiz. De acuerdo a la obtención del compósito a nivel laboratorio, se determinó por gravimetría que el 12% del agua de lavado queda retenido en el compósito después del filtrado, consecuentemente es necesaria la eliminación total de la humedad presente en el compósito para concluir con el proceso de obtención del compósito.

Adicionalmente el agua que en el proceso sirve de insumo, dado que no se encuentra en el producto final, pero que interviene de manera directa en el proceso de elaboración, se suministra de igual forma según la relación planteada en el método de obtención por impregnación directa cuyo valor es de 5 mL H_2O /g CA para la formación de la mezcla acuosa de TiO_2 previo a la impregnación, mientras

que para el lavado post-calcinación es de 10 mL H₂O/g CA. El detalle de los balances de masa y energía se encuentra en el ANEXO IX.

Con la información obtenida de los balances tanto de masa como de energía y la selección de la alternativa tecnológica adecuada, con sus respectivas operaciones unitarias, se definió el diagrama de flujo del proceso, el cual se puede visualizar con los diagramas BFD en la Figura 3.32. y PFD en la Figura 3.33.

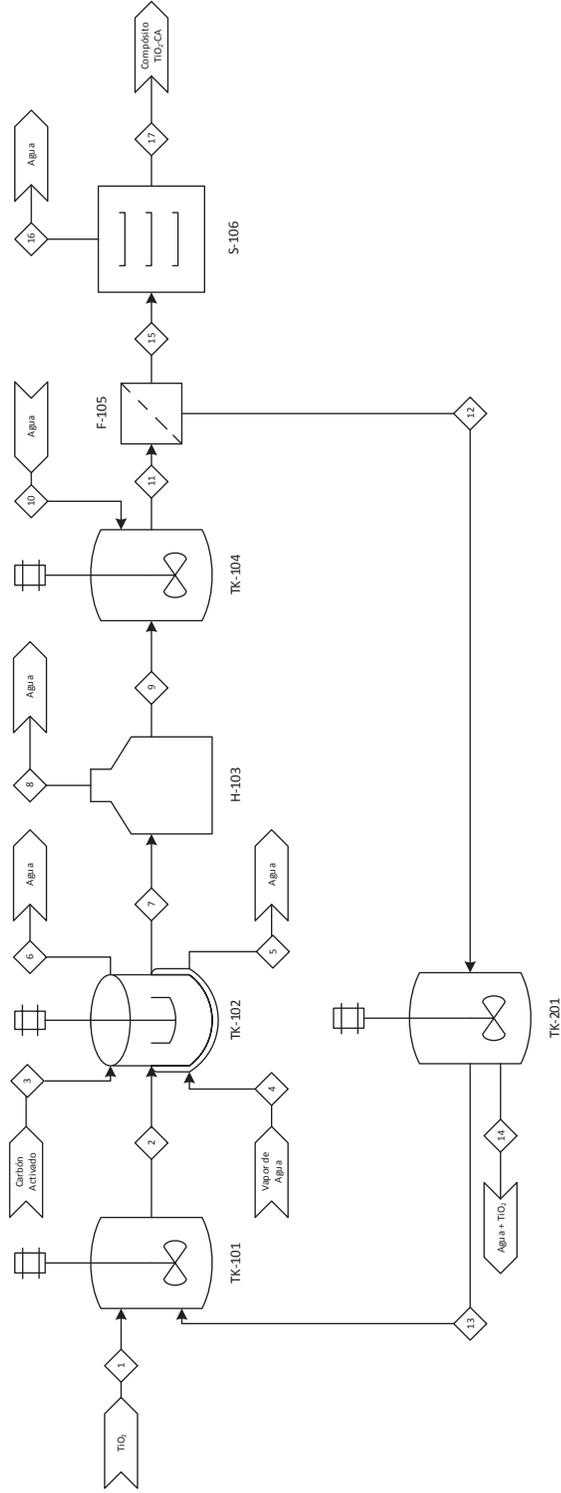
3.3.2.2 Diagrama de bloques del proceso (BFD)



 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: DISEÑO DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO	
Línea de Producción de Compósitos de TiO ₂ -Carbón activado	
ELABORADO POR:	Herman Murrillo Romero
FECHA:	Febrero del 2015
PÁGINAS:	
1 de 1	
BFD	

Figura 3.32. Diagrama BFD

3.3.2.3 Diagrama de flujo del proceso (PFD)



Número de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Estado	s	s-l	s	g	l	g	s	g	s	l	s-l	s-l	s-l	s-l	s	g	s
Temperatura (°C)	15	15	15	100	100	100	100	100	400	15	15	15	15	15	15	100	100
Presión (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Flujo másico (kg/día)	4,17	1500,26	298,56	1574,72	1574,72	1343,52	455,30	149,28	306,02	3060,20	3366,22	2699,00	1496,09	1202,91	667,22	367,22	300
Flujo másico de los componentes (kg/día)																	
Dióxido de titanio	4,17	7,46	-	-	-	-	7,46	-	7,46	-	7,46	6,02	3,29	2,73	1,44	-	1,44
Carbon activado	-	-	298,56	-	-	-	298,56	-	298,56	-	298,56	-	-	-	298,56	-	298,56
Agua	-	1492,8	-	1574,72	1574,72	1343,52	149,28	149,28	-	3060,2	3060,2	2692,98	1492,8	1200,18	367,22	367,22	-

 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: DISEÑO DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO	
Línea de Producción de Compósitos de TiO ₂ -Carbon activado	
ELABORADOR:	Herman Murillo Romero
FECHA:	Febrero del 2015
PAGINAS: 1 de 1 PFD	

Figura 3.33. Diagrama PFD

3.3.2.4 Selección de equipos

A continuación en la Tabla 3.11. se muestran los equipos que deben ser seleccionados, junto con su nomenclatura según el diagrama PFD.

Tabla 3.11. Equipos requeridos para el proceso y su respectiva nomenclatura en el diagrama PFD

Equipo	Nomenclatura en diagrama PFD
Tanque de mezclado	TK-101
Tanque enchaquetado	TK-102
Horno para calcinación	H-103
Tanque de lavado	TK-104
Separador vibratorio	F-105
Tanque de reserva	TK-201
Secador	S-106

El tanque de mezclado se seleccionó con base la capacidad requerida. En la Tabla 3.12. se encuentran las especificaciones del tanque de mezclado TK-101.

Tabla 3.12. Dimensiones del tanque de mezclado TK-101

Dimensión	Valor
Diámetro	1 500 mm
Altura	1 500 mm
Volumen efectivo	2,2 m ³
Diámetro del agitador	400 mm
Velocidad de agitación	320 rpm
Potencia	3 kW

El equipo TK-102, representa un tanque enchaquetado, sus especificaciones se encuentran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Especificaciones del tanque de calentamiento TK-102

Propiedad	Valor
Volumen	2 000 L
Dimensiones zona efectiva (diámetro*altura)	1 340*1 500 mm*mm
Altura total	2 900 mm
Potencia	1,1 kW
Velocidad del agitador	36 rpm

Las características del horno que se ocupa para la calcinación se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Especificaciones horno H-103

Especificación	Valor
Carga máxima	1 000 kg
Potencia	65 kW
Voltaje	380 V
Temperatura nominal	1 000 °C
Dimensiones de la cámara de calentamiento	1 100*550*450 mm*mm*mm

De igual manera se seleccionó el tanque de lavado TK-104, cuyas dimensiones se encuentran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Dimensiones del tanque de mezclado TK-104

Dimensión	Valor
Diámetro	2 000 mm
Altura	2 000 mm
Volumen efectivo	5,5 m ³
Diámetro del agitador	550 mm
Velocidad de agitación	230 rpm
Potencia	5,5 kW

Para separar el compósito del agua de lavado se ha seleccionado un separador vibratorio, cuyas características se resumen en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Especificaciones separador vibratorio F-105

Especificación	Valor
Diámetro de la superficie de separado	1 730 mm
Potencia	2 kW

Las características del horno de secado se detallan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Especificaciones horno de secado S-106

Especificación	Valor
Potencia	36 kW
Temperatura máxima de trabajo	200 °C
Dimensiones de la cámara de secado	2 400*900*1 750 mm*mm*mm

Así mismo, se seleccionó por catálogo el tanque de reserva TK-201 y sus dimensiones se ubican en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Dimensiones del tanque de reserva TK-201

Dimensión	Valor
Diámetro	2 000 mm
Altura	2 000 mm
Volumen efectivo	5,5 m ³
Diámetro del agitador	550 mm
Velocidad de agitación	230 rpm
Potencia	5,5 kW

Los catálogos de los equipos seleccionados se encuentran en el ANEXO X.

Luego de la selección de los equipos necesarios, se realizó su correspondiente distribución en planta, misma que se muestra en la Figura 3.34.

3.3.3 ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR

Una vez que se ha realizado el diseño del proceso de obtención del compósito, se evalúa económicamente el proyecto. Para esto se ha tomado en cuenta costos de los equipos seleccionados por catálogo, costo de materias primas y servicios industriales, así como una estimación de los costos en requerimiento de personal.

Finalmente se presentan los indicadores TIR y VAN con los que se evaluó la rentabilidad del proyecto.

3.3.3.1 Inversión

En la inversión se incluyen los costos de la materia prima necesaria para el arranque de la planta, el costo de los equipos seleccionados (maquinaria), costos por concepto de terreno y obra civil y otros gastos necesarios para la que se pueda habilitar el arranque del proyecto (permisos, patentes, etc.) que se definieron como activos diferidos.

En la Tabla 3.19. se muestra el detalle del costo de la materia prima de arranque.

Tabla 3.19. Costo de materia prima necesaria para el arranque del proceso

Materia Prima	Cantidad (ton)	Costo por peso (USD/ton)	Costo Total (USD)
Dióxido de titanio	0,00746	10 000	74,6
Carbón activado	0,29856	1 600	477,696
		Total	552,30

En la Tabla 3.20. se visualiza el detalle de los costos por maquinaria.

Tabla 3.20. Costo de maquinaria requerida

Equipos	Unidades	Costo Equipos (USD)	Costo Total (USD)
Tanque agitado TK-101	1	5 500	5 500
Tanque enchaquetado TK-102	1	7 000	7 000
Horno H-103	1	14 700	14 700
Tanque de lavado TK-104	1	6 500	6 500
Separador F-105	1	4 000	4 000
Secador S-106	1	5 000	5 000
Tanque recirculación TK-201	1	6 500	6 500
		Total	49 200

En la Tabla 3.21. se muestra el desglose correspondiente a la inversión total para el presente proyecto.

Tabla 3.21. Inversión total para el proyecto

Inversión	Costo (USD)
Materia prima de arranque	552,296
Maquinaria	49 200
Construcción	50 000
Terreno	30 000
Activos diferidos (permisos, patentes, etc.)	2 000
Total	131 752,30

3.3.3.2 Costos variables

En esta sección se muestran los costos por motivo de consumo energético de los equipos, servicios industriales y materia prima requerida. Los valores definitivos hacen referencia a una frecuencia anual. La Tabla 3.22. muestra el consumo

energético de acuerdo al tiempo de operación de cada equipo, puesto que el proceso propuesto se realiza en modalidad batch.

Tabla 3.22. Consumo energético por equipo

Maquinaria	Unidades	Potencia (KW)	Tiempo de Operación (h)	Energía Consumida (KW-h)
Tanque agitado TK-101	1	3,00	1,00	3,00
Tanque enchaquetado TK-102	1	1,10	6,00	6,60
Horno H-103	1	65,00	2,00	130,00
Tanque de lavado TK-104	1	5,50	4,00	22,00
Separador F-105	1	2,00	4,00	8,00
Secador S-106	1	36,00	3,00	108,00
Tanque recirculación TK-201	1	5,50	2,00	11,00
Consumo Energético por mes (kWh/mes)				8 658,00
Consumo Energético Anual (kWh/año)				103 896
Costo Energético Anual (USD)				8 311,68

La Tabla 3.23. indica el costo anual de los servicios industriales, mientras que para el costo de materia prima, se tiene el mismo valor indicado para el arranque que se indica en Tabla 3.19., con la diferencia de que se toma en dicho valor anualmente.

Tabla 3.23. Costo de los servicios industriales

Servicio Industrial	Cantidad Anual	Costo (USD)	Costo Total (USD)
Agua	1 668,57 m ³	1,55/m ³	2 586,28
Energía Eléctrica	103 896 kWh	0,08/kWh	8 311,68
		Total	10 897,96

De esta forma, tomando en cuenta los servicios industriales y la materia prima, se tiene un total de costos variables de 17 525,52 (USD/año).

3.3.3.3 Costos fijos

Los costos fijos incluye el personal requerido para el funcionamiento del proceso, cuyos valores se encuentran en la Tabla 3.24., los cuales incluyen salario y beneficios de ley, además de un costo anual de mantenimiento de 20 000 USD.

Tabla 3.24. Costo del personal requerido

Cargo	Cantidad	Salario (USD/mes)	Total anual (Salario + Beneficios de ley) (USD)
Gerente	1	3 000,0	49 352,8
Jefe de producción	1	1 200,0	19 945,1
Secretaria	1	500,0	8 508,8
Operarios	9	550,0	83 931,1
Guardias	6	500,0	51 052,8
Choferes	1	400,0	6 875,0
Administrador	1	700,0	11 776,3
Cocineros	2	340,0	11 789,6
		Total Anual (USD)	243 231,57

En consecuencia, al sumar el valor del mantenimiento con el costo del personal se define un costo fijo anual de 263 231,57 USD

3.3.3.4 Indicadores de rentabilidad

A continuación en la Tabla 3.25. se ubican los indicadores de rentabilidad TIR y VAN, cabe mencionarse que se ha tomado en consideración un período de depreciación de 15 años para la maquinaria, un período de 40 años para las instalaciones construidas, mientras que el terreno no sufre depreciación alguna. Además si fijó un precio del compuesto de 3 USD por cada kilogramo. El flujo de caja completo se realizó para un tiempo de ejecución del proceso proyectado para 10 años, incluyéndose un préstamo al banco con el objeto de conseguir financiamiento para la inversión inicial. El flujo de caja se encuentra en el ANEXO XI.

Tabla 3.25. Indicadores de rentabilidad del proyecto

TIR	49%
VAN	294 351,79 USD
B/C	1,82 USD
Recuperación de la inversión	52 meses

Los indicadores reflejan un TIR mayor a la tasa de oportunidad cuyo valor es de 10,25% (incluye 5,25% como tasa pasiva referencial, es decir, la tasa de interés proveniente del Banco Central del Ecuador para proyectos de inversión en el sector público más un estimado del 5% como prima de riesgo de ejecución del proyecto), consecuentemente el proyecto es evidentemente rentable, lo que se corrobora con un valor actual neto mayor a cero.

Adicionalmente la relación beneficio-costos mayor a uno señala que por cada dólar que se invierte en el proyecto, se genera una utilidad de 0,82 USD.

Finalmente se puede apreciar que la inversión se recupera a los 52 meses, es decir, aproximadamente a los cuatro años y cuatro meses de iniciado el proyecto.

3.3.3.5 Punto de equilibrio

Finalmente el punto de equilibrio permite visualizar lo que se mencionó anteriormente acerca del tiempo de recuperación de la inversión, es decir, que desde que se intersecan las curvas de costos totales se empieza a obtener ganancias. La Figura 3.35. muestra la gráfica correspondiente al punto de equilibrio.

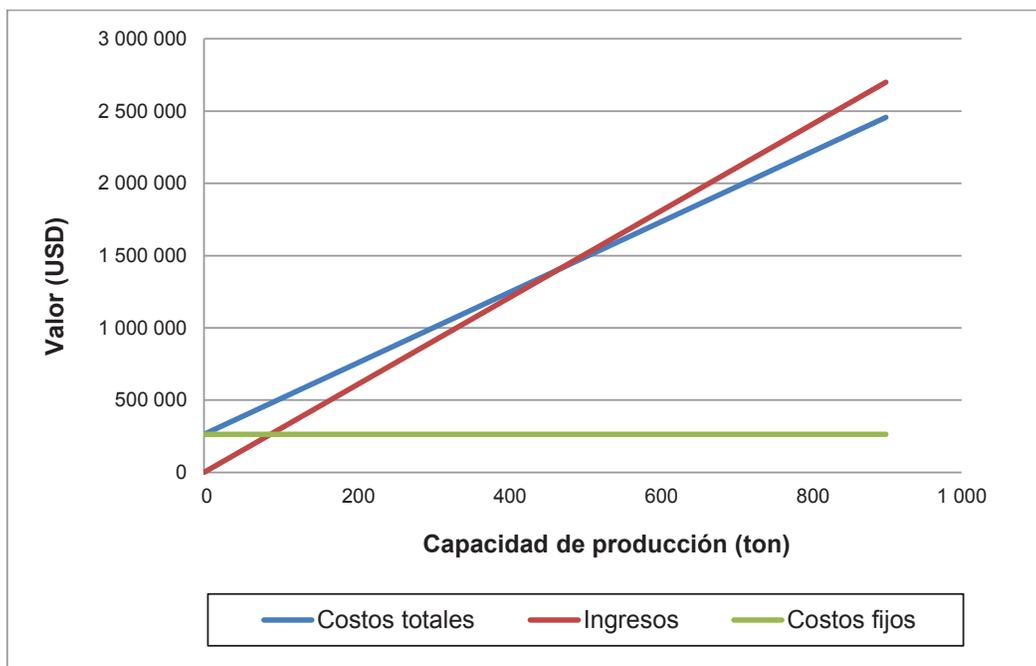


Figura 3.35. Gráfica del punto de equilibrio del proyecto de obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado

Se puede definir de la gráfica anterior que se empiezan a percibir las ganancias desde que se producen aproximadamente 468 toneladas de compuesto, lo que corresponde a un tiempo de operación estimado de cuatro años y cuatro meses, tal como se mencionó anteriormente.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- El material fotocatalizador presente en el compósito obtenido por precipitación a través de tetracloruro de titanio fue dióxido de titanio en fase rutilo en un porcentaje de alrededor del 99%.
- El compósito obtenido por precipitación, en el que se utilizó 5% en volumen de TiCl_4 en la solución precursora, tiene una composición de 0,26% en peso de TiO_2 , mientras que en el que se utilizó 10% en volumen de TiCl_4 en la solución precursora, tiene una presencia de 0,72% en peso de TiO_2 .
- La impregnación directa según las relaciones 1,0, 2,5 y 5,0 g $\text{TiO}_2/100$ g CA con TiO_2 grado USP (99% anatasa) produjo compósitos con 0,46%, 0,48% y 0,67% de TiO_2 respectivamente, mientras que para la impregnación con TiO_2 grado técnico (70% rutilo) con las mismas relaciones se obtuvieron compósitos con 0,34%, 0,71% y 0,98% de TiO_2 respectivamente.
- El compósito obtenido por precipitación con 10% en volumen de TiCl_4 en la solución precursora tiene un área superficial de 242,53 m^2/g , mientras que los compósitos elaborados por impregnación directa con anatasa y rutilo con relación 5,0 g $\text{TiO}_2/100$ g CA tienen valores de 322,20 y 420,38 m^2/g .
- En el proceso de impregnación directa tanto con anatasa como con rutilo comercial, se evidencia un aumento en el área superficial del compósito debido a un proceso adicional de activación que existe por interacción del carbón con el ácido nítrico empleado para el lavado ácido del carbón antes de la impregnación.

- El TiO_2 sintetizado a partir de TiCl_4 presentó un tamaño medio de partícula de correspondiente a 70,80 nm. Por otro lado los óxidos comerciales; anatasa y rutilo poseen tamaño medio de 691,9 nm y 2,08 μm respectivamente.
- El compósito elaborado por impregnación directa con anatasa según la relación 2,5 g TiO_2 /100 g CA presentó una remoción completa del cianuro libre en las pruebas de fotocátalisis con exposición a la luz solar y en condiciones de reposo en un tiempo de siete horas de tratamiento.
- La agitación impide el aprovechamiento del compósito como fotocatalizador, ya que hace que el carbón activado se fracture y se produzcan partículas de menor tamaño de carbón, con lo que la solución tratada se oscurece e impide la absorción de la radiación UV por parte del TiO_2 .
- La remoción fotocatalítica del ión cianuro fue de 79,49% y 87,50% en las pruebas con exposición al sol y en reposo, para los compósitos obtenidos a temperaturas de calcinación 300 °C y 400 °C respectivamente, mientras que para las pruebas con luz solar y agitación, la remoción fue de 62,50% y 58,54% respectivamente en siete horas de tratamiento.
- La radiación UV proveniente de la luz solar produjo mejores resultados de remoción fotocatalítica del ión cianuro que las lámparas de luz UV artificial que se emplearon en los ensayos.
- La remoción de cianuro con el compósito obtenido por impregnación directa con anatasa en relación 1,0 g TiO_2 /100 g CA en condiciones de reposo y con luz UV artificial fue de 82,05% para el tratamiento con la lámpara UV de 26 W, y 65% con la lámpara de 160 W, después de siete horas de tratamiento.
- El compósito elaborado por impregnación directa con anatasa según la relación 2,5 g TiO_2 /100 g CA presentó una remoción de cianuro de 79,49% en su segundo uso, 60% en el tercer uso y de 57,50% en el cuarto uso en ensayos con exposición al sol y sin agitación tras siete horas de tratamiento.

- La reacción de oxidación del ión cianuro obedece a una cinética de primer orden, tras una linealización con un valor de R^2 de 0,97 y con una constante de velocidad k de $0,3328 \text{ h}^{-1}$ que supera a las constantes que se obtuvieron cuando se empleó tanto dióxido de titanio puro como carbón activado sin impregnar, cuyos valores son de $0,1371 \text{ h}^{-1}$ y $0,1421 \text{ h}^{-1}$, respectivamente.
- Se obtuvo un TIR de 49% y un VAN de 294 351,79 USD, en la evaluación económica del proceso propuesto, con el que se recupera la inversión en un tiempo de 52 meses.

4.2 RECOMENDACIONES

- Obtener el compósito mediante precipitación a partir de otros precursores del dióxido de titanio, debido a la dificultad de conseguir tetracloruro de titanio.
- Impregnar dióxido de titanio en otro tipo de matrices y evaluar su rendimiento como fotocatalizador frente al uso de carbón activado granular como material de soporte.
- Intentar otra metodología de síntesis de dióxido de titanio nanoparticulado, como por ejemplo el método por sol-gel, esto con el fin de analizar la posibilidad de aumentar la cantidad de óxido presente en el compósito.
- Controlar adecuadamente la agitación en la etapa de impregnación del dióxido de titanio en el carbón activado para evitar la ruptura del carbón.
- Lavar completamente el compósito después de impregnarlo con dióxido de titanio para evitar el desprendimiento del óxido hacia la solución tratada en las pruebas de fotocatalisis.

- Controlar adecuadamente la agitación en la etapa de impregnación del dióxido de titanio en el carbón activado para evitar la ruptura del carbón.
- Realizar los ensayos con exposición al sol en un lugar donde el compuesto pueda recibir la mayor cantidad de luz solar posible.
- Proteger el sistema de tratamiento fotocatalítico, de forma que no se pueda afectar por condiciones climáticas adversas, con la finalidad de llevar el presente proyecto a escala industrial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adams, M. D. (1990). The Chemical Behaviour of Cyanide in the Extraction of Gold. I. Kinetics of Cyanide Loss in the Presence and Absence of Activated Carbon. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 90(2), 37–44. Recuperado de <http://www.saimm.co.za/Journal/v090n02p037.pdf> (Noviembre, 2014)
2. Aruldoss, U., Kennedy, L. J., Judith Vijaya, J. y Sekaran, G. (2011). Photocatalytic degradation of phenolic sytan using TiO₂ impregnated activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(1), 204–209. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.073
3. Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D. y Laplanche, A. (2000). Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption*, 6(3), 219–228. doi: 10.1023/A:1008937210953
4. Berto, J., Rothenbach, G. C., Barreiros, M. A. B., Corrêa, A. X., Peluso-Silva, S., y Radetski, C. M. (2009). Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(4), 1076–1081. doi:10.1016/j.ecoenv.2008.12.002
5. Candal, R., Bilmes, S. y Blesa, M. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 3(4), 79–101. Recuperado de <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf> (Septiembre 2014)
6. Carpio, E., Zúñiga, P., Ponce, S., Solís, J., Rodríguez, J. y Estrada, W. (2005). Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported

- on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228(1), 293–298. doi:10.1016/j.molcata.2004.09.066
7. Chen, X. y Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535
 8. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. y Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
 9. Cortés, A. J., Enciso, J., Reyes, C. M., Arriaga, E., Romero, C., Ribes, J., Reyes, J. F., y Hernández, M. (2011). Ultravioletindex in the workspace: a learning tool. *Medicina y Seguridad Del Trabajo*, 57(225), 319–330. doi:10.4321/S0465-546X2011000400006
 10. Dávila, J. L., Galeas, S., Guerrero, V. H., Pontón, P., Rosas, N. M., Sotomayor, V. y Valdivieso, C. (2011). *Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales*. (1era. ed.). Quito, Ecuador: Imprefepp.
 11. Deveci, H., Yazici, E. Y., Alp, I. y Uslu, T. (2006). Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. *International Journal of Mineral Processing*, 79(3), 198–208. doi: 10.1016/j.minpro.2006.03.002
 12. Domènech, X., Jardim, W. y Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 3(1), 3–26. Recuperado de <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf> (Abril, 2014)
 13. Ehrensberger, M. (2012). *The in-vitro biological and electrochemical interactions of electrically polarized commercially pure titanium used for orthopedic*

and dental applications. (Disertación doctoral no publicada). Syracuse University, Siracusa, Estados Unidos.

14. Eisler, R. (2007). *Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals*. Amsterdam, Holanda: Elsevier
15. El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffaee, H., Phull, S., Cresswell, N. y York, S. (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 187(2), 284–292. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.03.012
16. EXA -Agencia Espacial Civil Ecuatoriana. (2015). *Radiación UV en el Ecaudor*. Recuperado de <http://exa.ec/> -Pestaña: Monitor de radiación UV (Febrero, 2015)
17. 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
18. Fostier, A. H., Pereira, M. do S. S., Rath, S. y Guimarães, J. R. (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere*, 72(2), 319–324. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.067
19. Fuentes, S. y Díaz, G. (1997). *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. (2da. ed.). México D.F., México: Fondo de Cultura Económica.
20. Gay, D., Hoa, S. V. y Tsai, S. W. (2003). *Composite materials: design and applications*. (4ta. ed.). Boca Raton. Estados Unidos: CRC Press.
21. Harraz, F. A., Abdel-Salam, O. E., Mostafa, A. A., Mohamed, R. M. y Hanafy, M. (2013). Rapid synthesis of titania–silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol–gel method for cyanide degradation and heavy metals

- removal. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.004
22. Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8
23. Horikoshi, S. y Serpone, N. (2013). *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. Weinheim, Alemania. John Wiley & Sons.
24. Huang, D., Miyamoto, Y., Matsumoto, T., Tojo, T., Fan, T., Ding, J., Guo, Q. y Zhang, D. (2011). Preparation and characterization of high-surface-area TiO₂/activated carbon by low-temperature impregnation. *Separation and Purification Technology*, 78(1), 9–15. doi:10.1016/j.seppur.2011.01.010
25. Ingham, B., & Toney, M. F. (2014). *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. doi:10.1533/9780857096296.1.3
26. Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D. y Collin, J. G. (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2), 209–219. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.040
27. Liu, S. X., Chen, X. Y. y Chen, X. (2007). A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 257–263. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.026
28. Lowell S., y Shields J. (1991). *Powder surface area and porosity*. (3era ed.). Padstow, Reino Unido: Chapman and Hall

29. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018
30. Marín, J. M., Fidelgranda, C., Galeano, L., Ríos, L. A. y Restrepo, G. (2007). Impregnación de TiO₂ sobre borosilicato por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada. *Scientia et Technica*, 2(34), 441-446. Recuperado de <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/5695> (Marzo, 2014)
31. Maron, S. y Prutton, C. (1968). *Fundamentos de Fisicoquímica*. (1era. ed.). México D.F., México: Limusa Wiley, S.A.
32. Mo, S.-D., y Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023-13032. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
33. Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. y Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173–1181. doi:10.1016/S0045-6535(01)00284-3
34. Perry, R. H. y Green, D. W. (2001). *Manual del Ingeniero Químico*. (7ma. ed.). Madrid, España: McGraw-Hill.
35. Pesántez, D., De la Torre, E. y Guevara, A. (2010). Influencia del ion cúprico y del cobre metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado. *Revista Politécnica*, 29(1), 1-7. Recuperado de: http://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/276

36. Rajamanickam, D. y Shanthi, M. (2014). Photocatalytic degradation of an azo dye Sunset Yellow under UV-A light using TiO₂/CAC composite catalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 100–108. doi:10.1016/j.saa.2014.02.126
37. 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
38. Rodríguez, E. P., Giraldo, L. y Moreno-Piraján, J. C. (2014). Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa. *Afinidad*, 71(565), 49-56. Recuperado de <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/276503> (Julio, 2014)
39. Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W. y Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 135(9), 135–152. Recuperado de https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/09_Capitulo_09.pdf (Mayo, 2014)
40. Rodríguez, P. J. (2001). Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 40(3), 173–184. doi: 10.3989/cyv.2001.v40.i3.742
41. RSC -Royal Society of Chemistry. (2007). *Composite Materials*, Recuperado de <http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Inspirational/resources/4.3.1.pdf> (Septiembre, 2014)
42. 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), 1–8. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053

43. Simpraditpan, A., Wirunmongkol, T., Pavasupree, S. y Pecharapa, W. (2013). Effect of calcination temperature on structural and photocatalyst properties of nanofibers prepared from low-cost natural ilmenite mineral by simple hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3211–3217. doi:10.1016/j.materresbull.2013.04.083
44. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. y Gómez, M. del C. M. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid, España: McGraw-Hill.
45. Stavropoulos, G. G., Skodras, G. S. y Papadimitriou, K. G. (n.d.). Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon. *Applied Thermal Engineering*. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.09.060
46. TDMA -Titanium Dioxide Manufacturers Association. (2013). *About Titanium Dioxide*. Recuperado de http://www.tdma.info/fileadmin/pdf/about_tio2/About_TiO2__Brochure_-_July_2013.pdf (Septiembre, 2014)
47. Valien, M. (2007). *Parabrisas autolimpiables gracias al uso de nanopartículas*. Recuperado de <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2007/06/29/parabrisas-autolimpiables-gracias-al-uso-de-nanoparticulas/> (Septiembre, 2014)
48. Völz, H. G., Kischkewitz, J., Woditsch, P., Westerhaus, A., Griebler, W.-D., De Liedekerke, M., Buxbaum, G., Printzen, H., Mansmann, M., Råde, D., Trenczek, G., Wilhelm, V., Schwarz, S., Wienand, H., Adel, J., Adrian, G., Brandt, K., Cork, W. B., Winkeler, H., Mayer, W., Schneider, K., Leitner, L., Kathrein, H., Schwab, E., Jakusch, H., Ohlinger, M., Veitch, R., Etzrodt, G., Pfaff, G., Franz, K.-D., Emmert, R., Nitta, K., Besold, R. and Gaedcke, H (2006). *Pigments, Inorganic*. doi/10.1002/14356007.a20_243.pub2/abstract

49. Wyatt (2014). *Angular Dependence of Scattered Light and Size*. Recuperado de <http://www.wyatt.com/theory/rayleighscattering/rmsradius.html> (Noviembre, 2014)

50. Yang, H., Zhu, S. y Pan, N. (2004). Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3201–3210. doi:10.1002/app.20327

ANEXOS

ANEXO I

EJEMPLO DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE TiO₂ PRESENTE EN EL COMPÓSITO MEDIANTE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

La composición de TiO₂ en el compósito se calculó por estequiometría a través de las lecturas de titanio obtenidas por absorción atómica.

En la ecuación Al.1 se calcula la masa de titanio, a través del valor proporcionado por absorción atómica en mg/L y el volumen de la muestra de la solución analizada, que para todos los compósitos será de 30 mL (0,03 L).

$$\text{masa Ti (mg)} = \frac{\text{mg Ti}}{\text{L}} \times V \text{ muestra (L)} \quad [\text{Al.1}]$$

Se muestra un ejemplo de cálculo para la cuantificación de TiO₂ del compósito con impregnación directa con anatasa en relación 5 g TiO₂/100 g CA.

$$\text{masa Ti (mg)} = 135 \frac{\text{mg Ti}}{\text{L}} \times 0,03 \text{ (L)} \quad [\text{Al.1}]$$

$$\text{masa Ti (mg)} = 135 \frac{\text{mg Ti}}{\text{L}} \times 0,03 \text{ (L)} \quad [\text{Al.1}]$$

$$\text{masa Ti (mg)} = 4,05 \text{ mg Ti} \quad [\text{Al.1}]$$

Luego se realiza el siguiente cálculo estequiométrico detallado en la ecuación Al.2.

$$\text{masa TiO}_2 \text{ (g)} = 4,05 \text{ mg Ti} \times \frac{1 \text{ g Ti}}{1000 \text{ mg Ti}} \times \frac{1 \text{ at-g Ti}}{47,86 \text{ g Ti}} \times \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ at-g Ti}} \times \frac{79,86 \text{ g TiO}_2}{1 \text{ mol TiO}_2} \quad [\text{Al.2}]$$

$$\text{masa TiO}_2 \text{ (g)} = 0,0067 \quad [\text{Al.2}]$$

Finalmente la composición de TiO_2 se calcula con base en la masa de TiO_2 calculada respecto a la masa total del compuesto analizado, según la ecuación A1.3.

$$\% p/p TiO_2 = \frac{0,0067 \text{ g } TiO_2}{1,0025 \text{ g compuesto}} \quad [A1.3]$$

$$\% p/p TiO_2 = 0,67 \quad [A1.3]$$

ANEXO II

METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DE CIANURO LIBRE POR TITULACIÓN O VOLUMETRÍA

La medición de cianuro libre en función del tiempo consiste en tomar muestras, en este caso, de la solución cianurada expuesta a la oxidación fotocatalítica en presencia del compuesto de dióxido de titanio y carbón activado y medir su concentración de cianuro, para lo cual se procede con los siguientes pasos:

1. Tomar con una pipeta volumétrica una muestra de 10 mL de la solución cianurada del reactor fotocatalítico.
2. Devolver 10mL de agua destilada al reactor para conservar el volumen total en la prueba de oxidación.
3. Titular la muestra de 10 mL con una solución de nitrato de plata de 4,33 g/L de concentración y usar una solución de yoduro de potasio al 10% como indicador.
4. Anotar el gasto de la solución de nitrato de plata y calcular la cantidad de cianuro presente en la muestra de la siguiente forma:

La reacción del cianuro de sodio con el nitrato de plata al momento de titulación es la reacción All.1. que se presenta a continuación:



Según la reacción All.1, se puede calcular la concentración de cianuro como se muestra en la ecuación All.2.:

$$[CN^-](ppm) = \text{Gasto } AgNO_3(L) * \frac{4,33g}{1L} * \frac{1mol AgNO_3}{169,87g AgNO_3} * \frac{2mol NaCN}{1mol AgNO_3} * \frac{49g NaCN}{1mol NaCN} * \frac{1000 mg}{1g} * \frac{1}{\text{aliquota (L)}}$$

[AII.2]

ANEXO III

**DIFRACTOGRAMAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIAL
(GRADOS USP Y TÉCNICO)**

En la Figura AIII.1. se presenta el difractograma correspondiente al análisis del dióxido de titanio comercial grado USP.

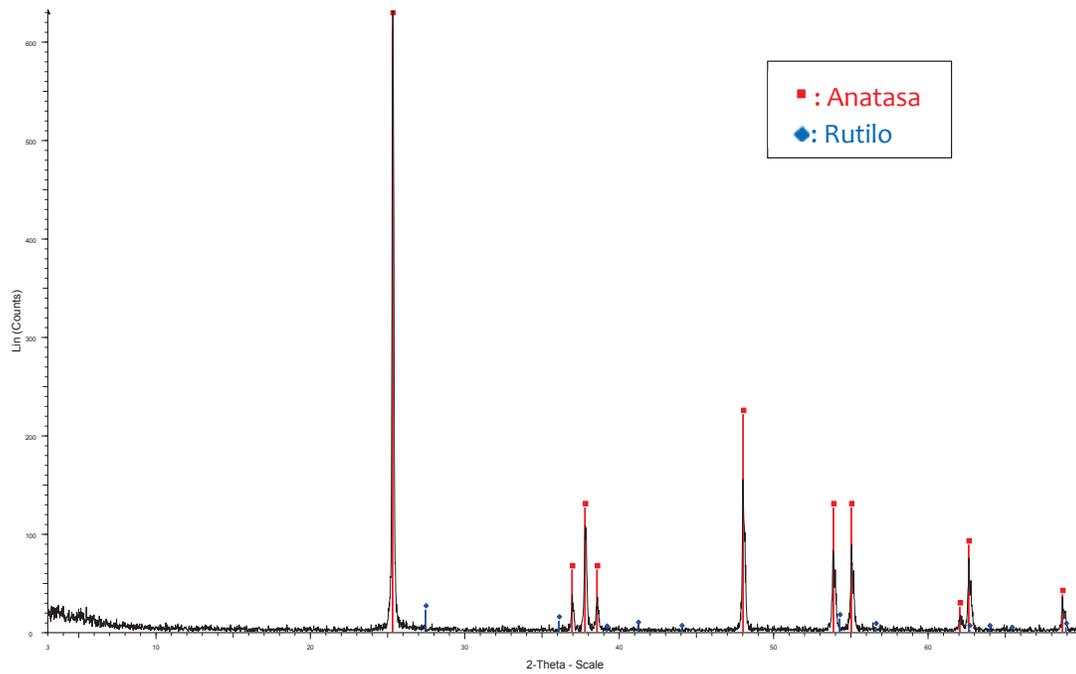


Figura AIII.1. Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio grado USP

En la Figura AIII.2. se presenta el difractograma correspondiente al análisis del dióxido de titanio comercial grado técnico.

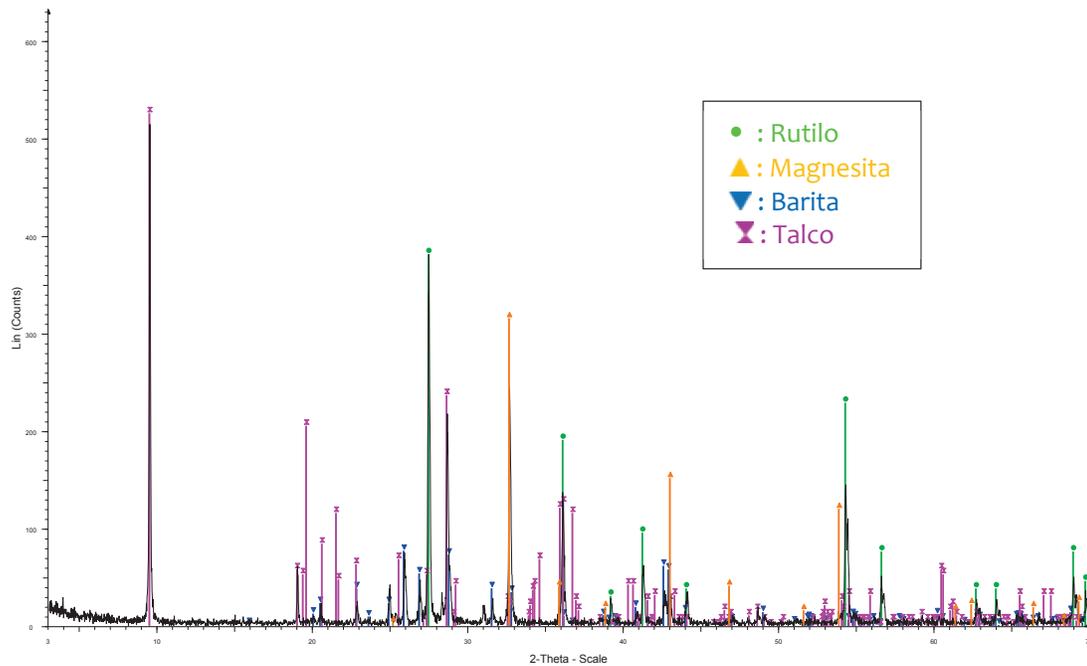


Figura AIII.2. Difractograma proveniente del análisis del dióxido de titanio grado técnico

ANEXO IV

**RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y
DETALLE DEL PORCENTAJE EN PESO DE TiO₂ IMPREGNADO
EN LOS COMPÓSITOS**

En la Tabla AIV.1. se muestra los resultados del análisis de absorción atómica así como el resultado del cálculo para la determinación del porcentaje de impregnación de dióxido de titanio en cada compósito.

Tabla AIV.1. Resultados del análisis de absorción atómica y determinación de la cantidad de TiO₂ impregnado para cada compósito

Muestra		Lectura AA (mg/L)	Masa muestra (g)	Masa TiO ₂ (g)	Composición en peso TiO ₂ (%)
Compósito obtenido por precipitación	<i>Cantidad de TiCl₄ en solución precursora (% v/v)</i>				
	5	52,2	1,0015	0,0026	0,26%
	10	144,3	1,0025	0,0072	0,72%
Impregnación directa con TiO ₂ grado USP	<i>g TiO₂/100 g carbón activado</i>	(mg/L)	(g)	(g)	(%)
	1	93	1,0012	0,0047	0,46%
	2,5	96	1,0015	0,0048	0,48%
	5	135	1,0025	0,0068	0,67%
Impregnación directa con TiO ₂ grado técnico	<i>g TiO₂/100 g carbón activado</i>	(mg/L)	(g)	(g)	(%)
	1	67,8	1,0001	0,0034	0,34%
	2,5	141	0,9995	0,0071	0,71%
	5	197	1,004	0,0099	0,98%

ANEXO V

INFORME DE LOS ANÁLISIS BET

Area-Volume Summary			
Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc
Surface Area Data			
MultiPoint BET			2.391e+02 m ² /g
Langmuir surface area			3.471e+02 m ² /g
t-method external surface area			5.950e+01 m ² /g
t-method micropore surface area			1.796e+02 m ² /g
DR method micropore area			3.450e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area			2.780e+02 m ² /g
Pore Volume Data			
t-method micropore volume			9.231e-02 cc/g
DR method micropore volume			1.226e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume			1.153e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume			1.161e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume			1.106e-01 cc/g
Pore Size Data			
DR method micropore Half pore width			8.769e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)			8.400e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)			1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)			1.754e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode)			1.106e+01 Å

Figura AV.1. Informe análisis BET de la muestra “CA sin impregnar”

Area-Volume Summary			
Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc
Surface Area Data			
MultiPoint BET			2.466e+02 m ² /g
Langmuir surface area			3.566e+02 m ² /g
t-method external surface area			6.460e+01 m ² /g
t-method micropore surface area			1.820e+02 m ² /g
DR method micropore area			3.559e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area			2.990e+02 m ² /g
Pore Volume Data			
t-method micropore volume			9.336e-02 cc/g
DR method micropore volume			1.265e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume			1.182e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume			1.190e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume			1.136e-01 cc/g
Pore Size Data			
DR method micropore Half pore width			9.159e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)			8.300e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)			1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)			2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode)			8.440e+00 Å

Figura AV.2. Informe análisis BET de la muestra “CA lavado con HNO₃ sin impregnar”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	2.425e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	3.528e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	6.229e+01 m ² /g
t-method micropore surface area.....	1.802e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	3.520e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	3.460e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume.....	9.301e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	1.251e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	1.166e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	1.174e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	1.131e-01 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width.....	9.174e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	9.500e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	9.234e+00 Å

Figura AV.3. Informe análisis BET de la muestra “Compósito sintetizado con 10% TiCl₄”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	3.222e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	4.697e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	6.891e+01 m ² /g
t-method micropore surface area.....	2.533e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	4.654e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	3.396e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume.....	1.303e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	1.654e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	1.495e-01 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width.....	8.158e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	7.900e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	9.234e+00 Å

Figura AV.4. Informe análisis BET de la muestra “Compósito con anatasa en relación 5,0/100”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	4.204e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	6.147e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	9.385e+01 m ² /g
t-method micropore surface area.....	3.265e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	6.089e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	3.865e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume.....	1.685e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.164e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	2.063e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.074e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	1.966e-01 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width.....	8.400e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	8.068e+00 Å

Figura AV.5. Informe análisis BET de la muestra “Compósito con rutilo en relación 5,0/100”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	5.521e+00 m ² /g
Langmuir surface area.....	8.177e+00 m ² /g
t-method external surface area.....	2.157e+00 m ² /g
t-method micropore surface area.....	3.363e+00 m ² /g
DR method micropore area.....	7.821e+00 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	7.433e+00 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume.....	1.705e-03 cc/g
DR method micropore volume.....	2.780e-03 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	2.627e-03 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.723e-03 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	2.527e-03 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width.....	1.054e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	4.900e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	7.737e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	1.324e+01 Å

Figura AV.6. Informe análisis BET de la muestra “TiO₂ grado USP”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET	5.623e+00 m ² /g
Langmuir surface area	8.622e+00 m ² /g
t-method external surface area	3.540e+00 m ² /g
t-method micropore surface area	2.083e+00 m ² /g
DR method micropore area	7.844e+00 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume	9.863e-04 cc/g
DR method micropore volume	2.788e-03 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width	1.524e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	7.600e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	7.762e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.754e+00 Å

Figura AV.7. Informe análisis BET de la muestra “TiO₂ grado técnico”

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET	3.116e+02 m ² /g
Langmuir surface area	4.521e+02 m ² /g
t-method external surface area	6.627e+01 m ² /g
t-method micropore surface area	2.454e+02 m ² /g
DR method micropore area	4.498e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area	3.312e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
t-method micropore volume	1.262e-01 cc/g
DR method micropore volume	1.599e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	1.524e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	1.532e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume	1.450e-01 cc/g

Pore Size Data	
DR method micropore Half pore width	8.006e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)	6.600e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode)	1.156e+01 Å

Figura AV.8. Informe análisis BET de la muestra “CA adicional”

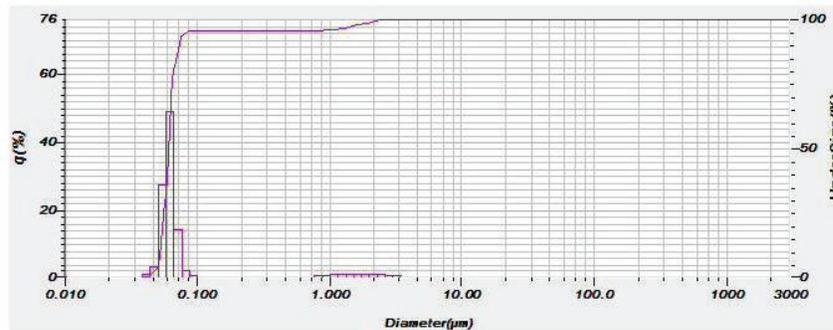
ANEXO VI

INFORME DE LOS ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN DE LUZ

En la Figura AVI.1 se presenta el informe completo del análisis de dispersión de luz para el dióxido de titanio obtenido por precipitación.

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	First test TiO2 acid 2min sonication	Median Size	: 0.06128(µm)
ID#	201410011614017	Mean Size	: 0.14000(µm)
Data Name	201410011614017	Std.Dev.	: 0.3788(µm)
Transmittance(R)	91.6(%)	Geo.Mean Size	: 0.0708(µm)
Transmittance(B)	58.7(%)	Geo.Std.Dev.	: 2.0337(µm)
Circulation Speed	4	Mode Size	: 0.0611(µm)
Agitation Speed	4	Span	: OFF
Ultra Sonic	02:00 (7)	Diameter on Cumulative %	: (2)10.00 (%): 0.0523(µm)
Form of Distribution	Auto		: (5)60.00 (%): 0.0630(µm)
Distribution Base	Volume		: (8)80.00 (%): 0.0668(µm)
Refractive Index (R)	TiO2 rutile[Titanium oxide(rutile) 2.750 - 0.001i],w/ater(1.333)]		: (9)90.00 (%): 0.0735(µm)
Refractive Index (B)	TiO2 rutile[Titanium oxide(rutile) 2.750 - 0.001i],w/ater(1.333)]		
Material			
Source			
Lot Number			
Test or Assay Number			



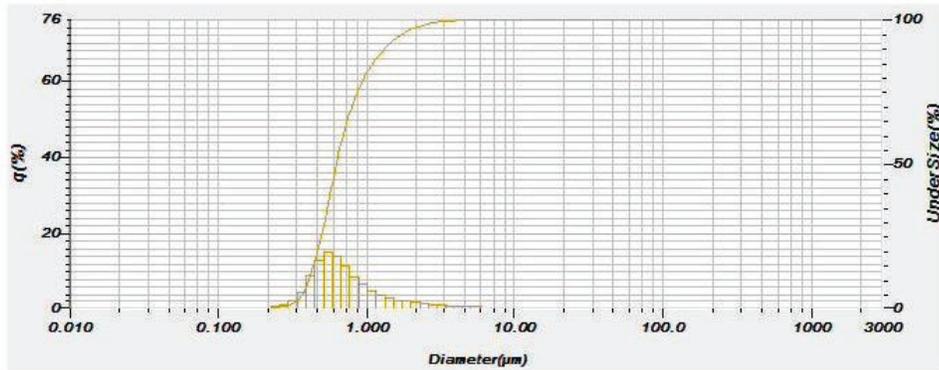
No.	Diameter(µm)	q(%)	Under Size(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	Under Size(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	Under Size(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	Under Size(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.298	0.000	95.325	49	7.697	0.000	100.000	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.000	95.325	50	8.615	0.000	100.000	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	0.000	95.325	51	10.097	0.000	100.000	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.448	0.000	95.325	52	11.565	0.000	100.000	76	300.518	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	0.000	95.325	53	13.246	0.000	100.000	77	344.026	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	0.000	95.325	54	15.172	0.000	100.000	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	0.000	95.325	55	17.377	0.000	100.000	79	451.558	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	0.000	95.325	56	19.904	0.000	100.000	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	0.130	95.458	57	22.797	0.000	100.000	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	0.272	95.728	58	26.111	0.000	100.000	82	679.504	0.000	100.000
11	0.044	0.448	0.448	35	1.151	0.389	96.116	59	29.907	0.000	100.000	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	3.285	3.714	36	1.318	0.439	96.605	60	34.255	0.000	100.000	84	890.118	0.000	100.000
13	0.058	27.218	30.932	37	1.510	0.868	97.171	61	39.234	0.000	100.000	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	48.711	79.643	38	1.729	0.848	97.616	62	44.938	0.000	100.000	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	14.058	93.712	39	1.981	0.864	98.480	63	51.471	0.000	100.000	87	1337.451	0.000	100.000
16	0.087	1.489	95.201	40	2.269	0.895	99.078	64	58.993	0.000	100.000	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.124	95.325	41	2.599	0.464	99.642	65	67.823	0.000	100.000	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	95.325	42	2.976	0.301	99.843	66	77.339	0.000	100.000	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	95.325	43	3.409	0.157	100.000	67	88.593	0.000	100.000	91	2301.241	0.000	100.000
20	0.150	0.000	95.325	44	3.905	0.000	100.000	68	101.480	0.000	100.000	92	2638.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	95.325	45	4.472	0.000	100.000	69	116.210	0.000	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	95.325	46	5.122	0.000	100.000	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	95.325	47	5.867	0.000	100.000	71	152.453	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	95.325	48	6.720	0.000	100.000	72	174.615	0.000	100.000				

Figura AVI.1. Informe análisis dispersión de luz del TiO₂ obtenido por precipitación

Así mismo en la Figura AVI.2 se indica el informe completo del análisis de dispersión de luz para el dióxido de titanio grado USP, empleado para la obtención del compuesto según la metodología de impregnación directa.

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: Third test TiO2 anatase 90s ultrasonic level7	Median Size	: 0.63108(µm)
ID#	: 201410011548014	Mean Size	: 0.79544(µm)
Data Name	: 201410011548014	Std.Dev.	: 0.5478(µm)
Transmittance(R)	: 88.4(%)	Geo.Mean Size	: 0.6919(µm)
Transmittance(B)	: 88.0(%)	Geo.Std.Dev.	: 1.6192(µm)
Circulation Speed	: 4	Mode Size	: 0.5475(µm)
Agitation Speed	: 4	Span	: OFF
Ultra Sonic	: 01:30 (7)	Diameter on Cumulative %	: (2)10.00 (%) - 0.4118(µm)
Form of Distribution	: Auto		: (6)60.00 (%) - 0.7046(µm)
Distribution Base	: Volume		: (8)80.00 (%) - 0.9756(µm)
Refractive Index (R)	: Anatase TiO2[Titanium oxide(anatase) (2.500 - 0.010),Water(1.333)]		: (9)90.00 (%) - 1.3387(µm)
Refractive Index (B)	: Anatase TiO2[Titanium oxide(anatase) (2.500 - 0.010),Water(1.333)]		
Material	:		
Source	:		
Lot Number	:		
Test or Assay Number	:		



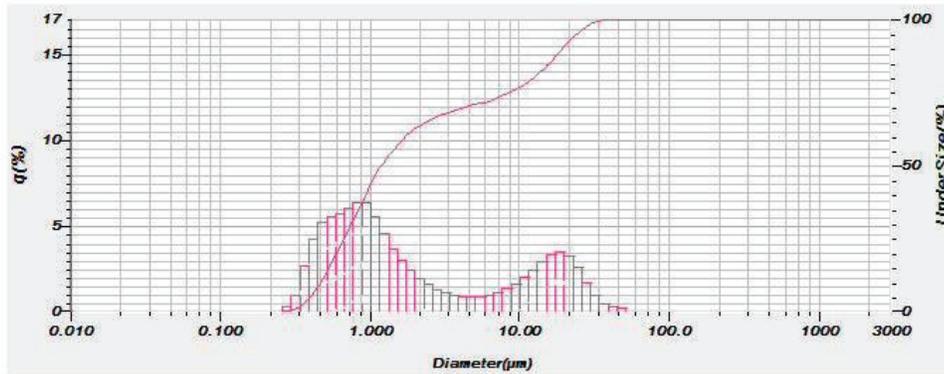
No.	Diameter(µm)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(µm)	q(%)	UnderSize(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.524	0.899	49	7.897	0.000	100.000	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	1.857	2.266	50	8.816	0.000	100.000	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	4.129	6.404	51	10.097	0.000	100.000	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	8.409	14.813	52	11.568	0.000	100.000	76	300.618	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	12.769	27.578	53	13.246	0.000	100.000	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	14.864	42.242	54	15.172	0.000	100.000	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	13.640	55.781	55	17.377	0.000	100.000	79	451.666	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	10.962	66.743	56	19.904	0.000	100.000	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	8.380	75.123	57	22.797	0.000	100.000	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	6.234	81.366	58	26.111	0.000	100.000	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	4.681	86.037	59	29.907	0.000	100.000	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.316	3.633	89.675	60	34.255	0.000	100.000	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	2.868	92.533	61	39.234	0.000	100.000	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	2.171	94.704	62	44.938	0.000	100.000	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.981	1.655	96.259	63	51.471	0.000	100.000	87	1337.451	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.269	1.112	97.370	64	59.953	0.000	100.000	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.599	0.793	98.168	65	67.823	0.000	100.000	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	0.578	98.746	66	77.339	0.000	100.000	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	0.422	99.168	67	88.583	0.000	100.000	91	2301.541	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	0.310	99.478	68	101.480	0.000	100.000	92	2636.487	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	0.229	99.708	69	116.210	0.000	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	0.169	99.877	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	0.123	100.000	71	152.483	0.000	100.000				
24	0.259	0.175	0.175	48	6.720	0.000	100.000	72	174.616	0.000	100.000				

Figura AVI.2. Informe análisis dispersión de luz del TiO₂ grado USP

En la Figura AVI.3 se indica el informe completo del análisis de dispersión de luz para el dióxido de titanio grado técnico, utilizado para la elaboración del compuesto por impregnación directa.

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: Rutilo 2min sonication	Median Size	: 1.20140(μm)
ID#	: 201412230756089	Mean Size	: 5.76981(μm)
Data Name	: 201412230756089	Std.Dev.	: 8.3545(μm)
Transmittance(R)	: 80.9(%)	Geo.Mean Size	: 2.0824(μm)
Transmittance(B)	: 80.6(%)	Geo.Std.Dev.	: 4.0857(μm)
Circulation Speed	: 3	Mode Size	: 0.9310(μm)
Agitation Speed	: 1	Span	: OFF
Ultra Sonic	: 02:14 (7)	Diameter on Cumulative %	: (1)10.00 (%) - 0.4676(μm)
Form of Distribution	: Manual		: (2)50.00 (%) - 1.2014(μm)
Distribution Base	: Volume		: (6)80.00 (%) - 1.7579(μm)
Refractive Index (R)	: TiO2 rutile[Titanium oxide(rutile)(2.750 - 0.001i),Water(1.333)]		: (8)80.00 (%) - 12.5036(μm)
Refractive Index (B)	: TiO2 rutile[Titanium oxide(rutile)(2.750 - 0.001i),Water(1.333)]		
Material	: PSL		
Source	: DUKE SCIENTIFIC		
Lot Number			
Test or Assay. Number			



No.	Diameter(μm)	q(%)	UnderSize(%)												
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.241	0.241	49	7.697	1.119	73.679	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.935	1.176	50	8.616	1.336	75.014	74	229.076	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	2.897	3.872	51	10.097	1.814	76.828	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	4.249	5.121	52	11.565	1.972	78.800	76	300.519	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	5.153	12.276	53	13.246	2.436	81.036	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	5.480	18.756	54	15.172	2.935	83.970	78	394.244	0.000	100.000
7	0.025	0.000	0.000	31	0.669	5.679	24.434	55	17.377	3.337	87.307	79	451.566	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	5.968	30.421	56	19.904	3.472	90.778	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	6.304	36.725	57	22.797	3.210	93.988	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	6.333	43.056	58	26.111	2.560	96.546	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	5.619	48.577	59	29.907	1.716	98.264	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.316	4.900	53.077	60	34.255	0.969	99.233	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	3.647	56.724	61	39.234	0.461	99.694	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	2.985	59.709	62	44.938	0.214	99.898	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.961	2.415	62.122	63	51.471	0.102	100.000	87	1327.481	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.289	1.938	64.060	64	58.953	0.000	100.000	88	1501.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.699	1.565	65.625	65	67.523	0.000	100.000	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	1.288	66.911	66	77.339	0.000	100.000	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	1.083	67.996	67	88.553	0.000	100.000	91	2301.841	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	0.966	68.966	68	101.480	0.000	100.000	92	2636.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	0.882	69.837	69	116.210	0.000	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	0.860	70.698	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	0.889	71.567	71	152.453	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	48	6.720	0.973	72.560	72	174.616	0.000	100.000				

Figura AVI.3. Informe análisis dispersión de luz del TiO₂ grado técnico

ANEXO VII

**RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE OXIDACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE CIANURO**

Ficha Técnica N°1

Muestra de compósito Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 300 °C.

Resultados

Tabla AVII.1. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto $AgNO_3$ (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,6	399,68	17,95%
60	1,45	362,21	25,64%
90	1,3	324,74	33,33%
120	1,25	312,25	35,90%
150	1,15	287,27	41,03%
210	0,95	237,31	51,28%
240	0,85	212,33	56,41%
270	0,8	199,84	58,97%
300	0,65	162,37	66,67%
330	0,6	149,88	69,23%
360	0,5	124,90	74,36%
390	0,45	112,41	76,92%
420	0,4	99,92	79,49%

Ficha Técnica N°2

Muestra de compósito

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 300 °C.

Resultados

Tabla AVII.2. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto $AgNO_3$ (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,7	424,67	12,82%
60	1,55	387,19	20,51%
90	1,45	362,21	25,64%
120	1,35	337,23	30,77%
150	1,25	312,26	35,90%
210	1,1	274,79	43,59%
240	1,05	262,30	46,15%
270	0,95	237,31	51,28%
300	0,85	212,33	56,41%
330	0,8	199,84	58,97%
360	0,7	174,86	64,10%
390	0,65	162,37	66,67%
420	0,55	137,39	71,79%

Ficha Técnica N°3

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de TiCl_4 y calcinado a 300 °C.

Resultados

Tabla AVII.3. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,5	374,70	25,00%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,25	312,25	37,50%
150	1,1	274,78	45,00%
210	1,05	262,30	47,50%
240	1,05	262,30	47,50%
270	1	249,80	50,00%
300	0,95	237,31	52,50%
330	0,95	237,31	52,50%
360	0,9	224,82	55,00%
390	0,85	212,33	57,50%
420	0,75	187,35	62,50%

Ficha Técnica N°4

Muestra de compósito

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 300 °C.

Resultados

Tabla AVII.4. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto $AgNO_3$ (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,8	449,65	10,00%
60	1,7	424,66	15,00%
90	1,65	412,17	17,50%
120	1,6	399,68	20,00%
150	1,5	374,70	25,00%
210	1,45	362,21	27,50%
240	1,35	337,23	32,50%
270	1,25	312,25	37,50%
300	1,2	299,76	40,00%
330	1,1	274,78	45,00%
360	0,95	237,31	52,50%
390	0,9	224,82	55,00%
420	0,9	224,82	55,00%

Ficha Técnica N°5

Muestra de compósito

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.5. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto AgNO3 (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,65	412,17	17,50%
60	1,45	362,21	27,50%
90	1,25	312,25	37,50%
120	1,15	287,27	42,50%
150	1,05	262,29	47,50%
180	1	249,80	50,00%
210	0,9	224,82	55,00%
270	0,7	174,86	65,00%
300	0,6	149,88	70,00%
330	0,6	149,88	70,00%
360	0,45	112,41	77,50%
390	0,4	99,92	80,00%
420	0,25	62,45	87,50%

Ficha Técnica N°6

Muestra de compósito

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de TiCl_4 y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.6. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,75	437,15	12,50%
60	1,6	399,68	20,00%
90	1,55	387,19	22,50%
120	1,45	362,21	27,50%
150	1,35	337,23	32,50%
180	1,2	299,76	40,00%
210	1,05	262,29	47,50%
270	0,9	224,82	55,00%
300	0,8	199,84	60,00%
330	0,8	199,84	60,00%
360	0,75	187,35	62,50%
390	0,65	162,37	67,50%
420	0,55	137,39	72,50%

Ficha Técnica N°7

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.7. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto $AgNO_3$ (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2,05	512,10	0,00%
30	1,8	449,65	12,20%
60	1,6	399,68	21,95%
90	1,55	387,19	24,39%
120	1,45	362,21	29,27%
150	1,4	349,72	31,71%
180	1,25	312,25	39,02%
210	1,2	299,76	41,46%
240	1,25	312,25	39,02%
300	1,15	287,27	43,90%
360	1,05	262,29	48,78%
390	0,95	237,31	53,66%
420	0,85	212,33	58,54%

Ficha Técnica N°8

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 5 %v/v de TiCl_4 y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.8. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2,05	512,10	0,00%
30	1,85	462,14	9,76%
60	1,8	449,65	12,20%
90	1,65	412,17	19,51%
120	1,65	412,17	19,51%
150	1,65	412,17	19,51%
180	1,5	374,70	26,83%
210	1,3	324,74	36,59%
240	1,25	312,25	39,02%
300	1,05	262,29	48,78%
360	1	249,80	51,22%
390	0,85	212,33	58,54%
420	0,75	187,35	63,41%

Ficha Técnica N°9

Muestra de compósito

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 10 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.9. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto $AgNO_3$ (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,55	387,19	22,50%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,2	299,76	40,00%
120	1,1	274,78	45,00%
150	1	249,80	50,00%
180	0,9	224,82	55,00%
210	0,75	187,35	62,50%
270	0,65	162,37	67,50%
300	0,55	137,39	72,50%
330	0,55	137,39	72,50%
360	0,4	99,92	80,00%
390	0,35	87,43	82,50%
420	0,2	49,96	90,00%

Ficha Técnica N°10

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 10 %v/v de TiCl_4 y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.10. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,7	424,66	12,82%
60	1,7	424,66	12,82%
90	1,6	399,68	17,95%
120	1,45	362,21	25,64%
150	1,4	349,72	28,21%
180	1,25	312,25	35,90%
210	1,2	299,76	38,46%
270	1,05	262,29	46,15%
300	0,95	237,31	51,28%
330	0,9	224,82	53,85%
360	0,75	187,35	61,54%
390	0,7	174,86	64,10%
420	0,6	149,88	69,23%

Ficha Técnica N°11

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 10 %v/v de TiCl₄ y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.11. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,75	437,15	10,26%
60	1,5	374,70	23,08%
90	1,5	374,70	23,08%
120	1,4	349,72	28,21%
150	1,4	349,72	28,21%
180	1,3	324,74	33,33%
210	1,3	324,74	33,33%
240	1,2	299,76	38,46%
300	1	249,80	48,72%
360	0,95	237,31	51,28%
390	0,95	237,31	51,28%
420	0,75	187,35	61,54%

Ficha Técnica N°12

Muestra de compuesto

Obtenido mediante síntesis por precipitación con 10 %v/v de $TiCl_4$ y calcinado a 400 °C.

Resultados

Tabla AVII.12. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[CN^-]$)

t(min)	Gasto AgNO3 (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,9	474,63	5,00%
60	1,75	437,15	12,50%
90	1,6	399,68	20,00%
120	1,6	399,68	20,00%
150	1,55	387,19	22,50%
180	1,5	374,70	25,00%
210	1,45	362,21	27,50%
240	1,4	349,72	30,00%
270	1,25	312,25	37,50%
300	1,15	287,27	42,50%
360	1	249,80	50,00%
420	1	249,80	50,00%

Ficha Técnica N°13

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.13. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,35	337,23	30,77%
65	1,2	299,76	38,46%
90	1,05	262,29	46,15%
120	0,95	237,31	51,28%
150	0,85	212,33	56,41%
180	0,75	187,35	61,54%
210	0,6	149,88	69,23%
270	0,45	112,41	76,92%
300	0,45	112,41	76,92%
330	0,35	87,43	82,05%
360	0,25	62,45	87,18%
390	0,1	24,98	94,87%
420	0,15	37,47	92,31%

Ficha Técnica N°14

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado USP a 1 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.14. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN ⁻ (ppm)	CN ⁻ removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,65	412,17	15,38%
60	1,35	337,23	30,77%
90	1,25	312,25	35,90%
120	1,15	287,27	41,03%
150	1	249,80	48,72%
180	0,95	237,31	51,28%
210	0,9	224,82	53,85%
270	0,7	174,86	64,10%
300	0,7	174,86	64,10%
330	0,6	149,88	69,23%
360	0,45	112,41	76,92%
390	0,45	112,41	76,92%
420	0,35	87,43	82,05%

Ficha Técnica N°15

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.15. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,45	362,21	25,64%
60	1,35	337,23	30,77%
90	1,35	337,23	30,77%
120	1,3	324,74	33,33%
150	1,3	324,74	33,33%
180	1,2	299,76	38,46%
210	1,15	287,27	41,03%
270	1,05	262,29	46,15%
300	1	249,80	48,72%
360	1	249,80	48,72%
420	0,9	224,82	53,85%

Ficha Técnica N°16

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.16. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,8	449,65	10,00%
60	1,6	399,68	20,00%
90	1,4	349,72	30,00%
120	1,35	337,23	32,50%
150	1,3	324,74	35,00%
180	1,2	299,76	40,00%
210	1,15	287,27	42,50%
240	1,05	262,29	47,50%
270	1	249,80	50,00%
300	0,9	224,82	55,00%
360	0,9	224,82	55,00%
420	0,75	187,35	62,50%

Ficha Técnica N°17

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.17. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,4	349,72	28,21%
60	1,25	312,25	35,90%
90	1,05	262,29	46,15%
120	0,9	224,82	53,85%
150	0,8	199,84	58,97%
180	0,7	174,86	64,10%
240	0,55	137,39	71,79%
270	0,5	124,90	74,36%
300	0,35	87,43	82,05%
330	0,35	87,43	82,05%
360	0,25	62,45	87,18%
390	0,15	37,47	92,31%
420	0	0,00	100,00%

Ficha Técnica N°18

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.18. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,8	449,65	10,00%
60	1,6	399,68	20,00%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,35	337,23	32,50%
150	1,25	312,25	37,50%
180	1,15	287,27	42,50%
240	1	249,80	50,00%
270	0,95	237,31	52,50%
300	0,9	224,82	55,00%
330	0,95	237,31	52,50%
360	0,9	224,82	55,00%
390	0,9	224,82	55,00%
420	0,85	212,33	57,50%

Ficha Técnica N°19

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.19. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,5	374,70	25,00%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,3	324,74	35,00%
150	1,2	299,76	40,00%
180	1,15	287,27	42,50%
210	1,1	274,78	45,00%
270	1	249,80	50,00%
300	0,9	224,82	55,00%
360	0,95	237,31	52,50%
390	0,9	224,82	55,00%
420	0,7	174,86	65,00%

Ficha Técnica N°20

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.20. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,9	474,63	5,00%
60	1,75	437,15	12,50%
90	1,5	374,70	25,00%
120	1,4	349,72	30,00%
150	1,3	324,74	35,00%
180	1,3	324,74	35,00%
210	1,2	299,76	40,00%
240	1,15	287,27	42,50%
270	1,1	274,78	45,00%
300	1,05	262,29	47,50%
360	1	249,80	50,00%
420	0,95	237,31	52,50%

Ficha Técnica N°21

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado USP a 5 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.21. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN ⁻ (ppm)	CN ⁻ removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,3	324,74	33,33%
60	1,2	299,76	38,46%
90	1,05	262,29	46,15%
120	1	249,80	48,72%
150	0,9	224,82	53,85%
180	0,85	212,33	56,41%
210	0,75	187,35	61,54%
240	0,65	162,37	66,67%
270	0,5	124,90	74,36%
300	0,45	112,41	76,92%
330	0,35	87,43	82,05%
360	0,25	62,45	87,18%
390	0,2	49,96	89,74%
420	0,1	24,98	94,87%

Ficha Técnica N°22

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.22. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,75	437,15	12,50%
60	1,5	374,70	25,00%
90	1,4	349,72	30,00%
120	1,3	324,74	35,00%
150	1,2	299,76	40,00%
180	1,1	274,78	45,00%
240	0,95	237,31	52,50%
270	0,75	187,35	62,50%
300	0,7	174,86	65,00%
330	0,55	137,39	72,50%
360	0,55	137,39	72,50%
390	0,5	124,90	75,00%
420	0,5	124,90	75,00%
450	0,45	112,41	77,50%

Ficha Técnica N°23

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.23. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,5	374,70	25,00%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,25	312,25	37,50%
150	1,15	287,27	42,50%
180	1,1	274,78	45,00%
240	1	249,80	50,00%
270	0,95	237,31	52,50%
300	0,95	237,31	52,50%
330	0,95	237,31	52,50%
360	0,9	224,82	55,00%
420	0,85	212,33	57,50%

Ficha Técnica N°24

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.24. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,75	437,15	12,50%
60	1,5	374,70	25,00%
90	1,4	349,72	30,00%
120	1,3	324,74	35,00%
150	1,2	299,76	40,00%
180	1,1	274,78	45,00%
240	1,05	262,29	47,50%
270	1	249,80	50,00%
300	0,9	224,82	55,00%
330	0,9	224,82	55,00%
360	0,95	237,31	52,50%
390	0,85	212,33	57,50%
420	0,75	187,35	62,50%

Ficha Técnica N°25

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.25. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,9	474,63	0,00%
30	1,35	337,23	28,95%
60	1,25	312,25	34,21%
90	1,15	287,27	39,47%
120	1,1	274,78	42,11%
150	1	249,80	47,37%
180	0,9	224,82	52,63%
210	0,9	224,82	52,63%
270	0,75	187,35	60,53%
300	0,6	149,88	68,42%
330	0,6	149,88	68,42%
360	0,5	124,90	73,68%
390	0,4	99,92	78,95%
420	0,35	87,43	81,58%

Ficha Técnica N°26

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado técnico a 1 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.26. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	1,9	474,63	0,00%
30	1,5	374,70	21,05%
60	1,35	337,23	28,95%
90	1,25	312,25	34,21%
120	1,25	312,25	34,21%
150	1,15	287,27	39,47%
180	1,05	262,29	44,74%
210	1	249,80	47,37%
270	0,85	212,33	55,26%
300	0,85	212,33	55,26%
330	0,8	199,84	57,89%
360	0,8	199,84	57,89%
390	0,75	187,35	60,53%
420	0,7	174,86	63,16%

Ficha Técnica N°27

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado técnico a 1 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.27. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN ⁻ (ppm)	CN ⁻ removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,55	387,19	22,50%
60	1,45	362,21	27,50%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,3	324,74	35,00%
150	1,25	312,25	37,50%
180	1,15	287,27	42,50%
210	1,1	274,78	45,00%
240	1,05	262,29	47,50%
300	1	249,80	50,00%
330	0,9	224,82	55,00%
360	0,85	212,33	57,50%
390	0,75	187,35	62,50%
420	0,65	162,37	67,50%

Ficha Técnica N°28

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.28. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,85	462,14	7,50%
60	1,75	437,15	12,50%
90	1,6	399,68	20,00%
120	1,5	374,70	25,00%
150	1,45	362,21	27,50%
180	1,35	337,23	32,50%
210	1,3	324,74	35,00%
240	1,25	312,25	37,50%
300	1,15	287,27	42,50%
330	1,05	262,29	47,50%
360	1,05	262,29	47,50%
390	1	249,80	50,00%
420	1	249,80	50,00%

Ficha Técnica N°29

Muestra de compósito

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVII.29. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compósito; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,45	362,21	25,64%
60	1,4	349,72	28,21%
90	1,3	324,74	33,33%
120	1,15	287,27	41,03%
150	1,05	262,29	46,15%
180	0,9	224,82	53,85%
210	0,8	199,84	58,97%
240	0,6	149,88	69,23%
300	0,5	124,90	74,36%
360	0,4	99,92	79,49%
390	0,3	74,94	84,62%
420	0,25	62,45	87,18%

Ficha Técnica N°30

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.30. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,7	424,66	12,82%
60	1,6	399,68	17,95%
90	1,45	362,21	25,64%
120	1,35	337,23	30,77%
150	1,35	337,23	30,77%
180	1,2	299,76	38,46%
210	1,1	274,78	43,59%
240	1	249,80	48,72%
300	0,9	224,82	53,85%
360	0,75	187,35	61,54%
390	0,6	149,88	69,23%
420	0,5	124,90	74,36%

Ficha Técnica N°31

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.31. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,4	349,72	28,21%
60	1,3	324,74	33,33%
90	1,2	299,76	38,46%
120	1,05	262,29	46,15%
150	0,95	237,31	51,28%
180	0,95	237,31	51,28%
210	0,85	212,33	56,41%
270	0,9	224,82	53,85%
300	0,9	224,82	53,85%
330	0,85	212,33	56,41%
360	0,8	199,84	58,97%
390	0,7	174,86	64,10%
420	0,6	149,88	69,23%

Ficha Técnica N°32

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.32. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,4	349,72	28,21%
60	1,3	324,74	33,33%
90	1,25	312,25	35,90%
120	1,25	312,25	35,90%
150	1,2	299,76	38,46%
180	1,15	287,27	41,03%
210	1,1	274,78	43,59%
270	1	249,80	48,72%
300	0,9	224,82	53,85%
330	0,9	224,82	53,85%
360	0,85	212,33	56,41%
390	0,8	199,84	58,97%
420	0,7	174,86	64,10%

Ficha Técnica N°33

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.33. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,4	349,72	30,00%
60	1,2	299,76	40,00%
90	1,1	274,78	45,00%
120	1	249,80	50,00%
150	0,95	237,31	52,50%
180	0,9	224,82	55,00%
210	0,8	199,84	60,00%
270	0,7	174,86	65,00%
300	0,55	137,39	72,50%
330	0,55	137,39	72,50%
360	0,4	99,92	80,00%
390	0,3	74,94	85,00%
420	0,25	62,45	87,50%

Ficha Técnica N°34

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.34. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,5	374,70	25,00%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,25	312,25	37,50%
150	1,2	299,76	40,00%
180	1,1	274,78	45,00%
210	1,05	262,29	47,50%
240	0,95	237,31	52,50%
300	0,85	212,33	57,50%
330	0,9	224,82	55,00%
360	0,75	187,35	62,50%
390	0,65	162,37	67,50%
420	0,65	162,37	67,50%

Ficha Técnica N°35

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.35. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,6	399,68	20,00%
60	1,55	387,19	22,50%
90	1,45	362,21	27,50%
120	1,35	337,23	32,50%
150	1,25	312,25	37,50%
180	1,2	299,76	40,00%
210	1,15	287,27	42,50%
240	1,1	274,78	45,00%
300	1,05	262,29	47,50%
330	0,95	237,31	52,50%
360	0,8	199,84	60,00%
390	0,6	149,88	70,00%
420	0,6	149,88	70,00%

Ficha Técnica N°36

Muestra de compuesto

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado técnico a 5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.36. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 26 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,75	437,15	10,26%
60	1,65	412,17	15,38%
90	1,55	387,19	20,51%
120	1,45	362,21	25,64%
150	1,4	349,72	28,21%
180	1,3	324,74	33,33%
210	1,25	312,25	35,90%
270	1,1	274,78	43,59%
300	1,05	262,29	46,15%
330	1	249,80	48,72%
360	0,9	224,82	53,85%
390	0,95	237,31	51,28%
420	0,85	212,33	56,41%

Ficha Técnica N°37

Muestra

Carbón activado virgen (sin impregnar).

Resultados

Tabla AVI.37. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L CA virgen; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO3 (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,8	449,65	7,69%
60	1,6	399,68	17,95%
90	1,4	349,72	28,21%
120	1,3	324,74	33,33%
155	1,2	299,76	38,46%
180	1,15	287,27	41,03%
240	0,9	224,82	53,85%
300	0,85	212,33	56,41%
330	0,85	212,33	56,41%
360	0,8	199,84	58,97%
390	0,75	187,35	61,54%
420	0,7	174,86	64,10%

Ficha Técnica N°38

Muestra

Carbón activado virgen (sin impregnar).

Resultados

Tabla AVI.38. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L CA virgen; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO3 (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,5	374,70	23,08%
60	1,3	324,74	33,33%
90	1,2	299,76	38,46%
120	1,15	287,27	41,03%
150	1,1	274,78	43,59%
180	1,05	262,29	46,15%
210	1	249,80	48,72%
270	0,85	212,33	56,41%
300	0,8	199,84	58,97%
360	0,7	174,86	64,10%
420	0,65	162,37	66,67%

Ficha Técnica N°39

Muestra Dióxido de titanio obtenido por precipitación a partir de TiCl_4 .

Resultados

Tabla AVI.39. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO_2 obtenido por precipitación; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2,05	512,10	0,00%
30	1,7	424,66	17,07%
60	1,65	412,17	19,51%
90	1,55	387,19	24,39%
120	1,45	362,21	29,27%
150	1,4	349,72	31,71%
180	1,3	324,74	36,59%
210	1,2	299,76	41,46%
240	1,15	287,27	43,90%
300	1,05	262,29	48,78%
360	0,95	237,31	53,66%
390	0,9	224,82	56,10%
420	0,85	212,33	58,54%

Ficha Técnica N°40

Muestra Dióxido de titanio obtenido por precipitación a partir de TiCl_4 .

Resultados

Tabla AVI.40. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO_2 obtenido por precipitación; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,6	399,68	17,95%
60	1,5	374,70	23,08%
90	1,4	349,72	28,21%
120	1,3	324,74	33,33%
150	1,2	299,76	38,46%
180	1,15	287,27	41,03%
210	1,1	274,78	43,59%
270	0,9	224,82	53,85%
300	0,8	199,84	58,97%
360	0,75	187,35	61,54%
390	0,7	174,86	64,10%
420	0,65	162,37	66,67%

Ficha Técnica N°41

Muestra

Dióxido de titanio grado USP.

Resultados

Tabla AVI.41. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO₂ grado USP; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN ⁻ (ppm)	CN ⁻ removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,7	424,66	12,82%
60	1,55	387,19	20,51%
90	1,45	362,21	25,64%
120	1,35	337,23	30,77%
150	1,25	312,25	35,90%
180	1,2	299,76	38,46%
210	1,1	274,78	43,59%
240	1	249,80	48,72%
270	0,9	224,82	53,85%
300	0,9	224,82	53,85%
330	0,85	212,33	56,41%
360	0,8	199,84	58,97%
420	0,75	187,35	61,54%

Ficha Técnica N°42

Muestra

Dióxido de titanio grado USP.

Resultados

Tabla AVI.42. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO₂ grado USP; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,65	412,17	17,50%
60	1,55	387,19	22,50%
90	1,35	337,23	32,50%
120	1,25	312,25	37,50%
150	1,1	274,78	45,00%
180	1,05	262,29	47,50%
210	0,9	224,82	55,00%
270	0,8	199,84	60,00%
300	0,75	187,35	62,50%
360	0,65	162,37	67,50%
420	0,5	124,90	75,00%

Ficha Técnica N°43

Muestra

Dióxido de titanio grado técnico.

Resultados

Tabla AVI.43. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO₂ grado técnico; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,8	449,65	10,00%
60	1,55	387,19	22,50%
90	1,45	362,21	27,50%
120	1,4	349,72	30,00%
150	1,4	349,72	30,00%
180	1,3	324,74	35,00%
210	1,2	299,76	40,00%
240	1,15	287,27	42,50%
270	1,05	262,29	47,50%
300	0,95	237,31	52,50%
330	0,85	212,33	57,50%
360	0,85	212,33	57,50%
420	0,8	199,84	60,00%

Ficha Técnica N°44

Muestra

Dióxido de titanio grado técnico.

Resultados

Tabla AVI.44. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (0,5 g/L TiO₂ grado técnico; pH=10,5-11,0; luz solar; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO3 (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,7	424,66	15,00%
60	1,75	437,15	12,50%
90	1,6	399,68	20,00%
120	1,5	374,70	25,00%
150	1,45	362,21	27,50%
180	1,3	324,74	35,00%
210	1,2	299,76	40,00%
240	1,05	262,29	47,50%
300	1	249,80	50,00%
330	0,85	212,33	57,50%
360	0,9	224,82	55,00%
390	0,8	199,84	60,00%
420	0,8	199,84	60,00%

Ficha Técnica N°45

Muestra

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 1 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.45. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto; pH=10,5-11,0; lámpara UV 160 W; con agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN^-])

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,8	449,65	10,00%
60	1,7	424,66	15,00%
90	1,6	399,68	20,00%
120	1,6	399,68	20,00%
150	1,6	399,68	20,00%
180	1,45	362,21	27,50%
210	1,25	312,25	37,50%
240	1,15	287,27	42,50%
300	1,05	262,29	47,50%
330	0,95	237,31	52,50%
360	0,85	212,33	57,50%
390	0,75	187,35	62,50%
420	0,7	174,86	65,00%

Ficha Técnica N°46

Muestra

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado USP a 2,5 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.46. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto reutilizado por primera vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	1,95	487,12	0,00%
30	1,5	374,70	23,08%
60	1,35	337,23	30,77%
90	1,3	324,74	33,33%
120	1,25	312,25	35,90%
150	1,15	287,27	41,03%
180	1	249,80	48,72%
210	0,85	212,33	56,41%
240	0,75	187,35	61,54%
300	0,65	162,37	66,67%
330	0,65	162,37	66,67%
360	0,55	137,39	71,79%
390	0,45	112,41	76,92%
420	0,4	99,92	79,49%

Ficha Técnica N°47

Muestra

Obtenido mediante impregnación directa con TiO₂ grado USP a 2,5 g TiO₂/100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.47. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto reutilizado por segunda vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm [CN⁻])

t(min)	Gasto AgNO ₃ (mL)	Concentración CN- (ppm)	CN- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,6	399,68	20,00%
60	1,4	349,72	30,00%
90	1,4	349,72	30,00%
120	1,3	324,74	35,00%
150	1,2	299,76	40,00%
180	1,1	274,78	45,00%
210	1,05	262,29	47,50%
240	1	249,80	50,00%
300	0,9	224,82	55,00%
330	0,9	224,82	55,00%
360	0,85	212,33	57,50%
390	0,8	199,84	60,00%
420	0,8	199,84	60,00%

Ficha Técnica N°48

Muestra

Obtenido mediante impregnación directa con TiO_2 grado USP a 2,5 g TiO_2 /100 g carbón activado.

Resultados

Tabla AVI.48. Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la prueba de oxidación fotocatalítica (100 g/L compuesto reutilizado por tercera vez; pH=10,5-11,0; luz solar; sin agitación; concentración inicial= 500 ppm $[\text{CN}^-]$)

t(min)	Gasto AgNO_3 (mL)	Concentración CN^- (ppm)	CN^- removido
0	2	499,61	0,00%
30	1,65	412,17	17,50%
60	1,6	399,68	20,00%
90	1,55	387,19	22,50%
120	1,45	362,21	27,50%
150	1,25	312,25	37,50%
180	1,15	287,27	42,50%
210	1,05	262,29	47,50%
240	1,05	262,29	47,50%
270	1	249,80	50,00%
300	1	249,80	50,00%
360	0,9	224,82	55,00%
390	0,85	212,33	57,50%
420	0,85	212,33	57,50%

ANEXO VIII

DETALLE DEL ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL IÓN CIANURO

Para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de cianuro que ocurre en el proceso fotocatalítico (ver sección 1.2.3.3) se tomará en cuenta la reacción global que se muestra en la ecuación AVII.1, en donde A representa el reactivo, en este caso el ión cianuro y P el producto, es decir, el ión cianuro cianurado o cianato.



[AVII.1]

En la Tabla AVIII.1. se indican todos los datos necesarios para la linealización correspondiente al ajuste del orden de reacción para la oxidación del ión cianuro. Las ecuaciones que se linealizan se muestran en la Tabla AVII.1.

Tabla AVIII.1. Datos requeridos para el cálculo del orden de la reacción (parámetros para reacciones de primer, segundo, tercer orden y orden cero)

t(min)	Concentración CN ⁻ (ppm)	ln CN ⁻	1/CN ⁻	1/(CN ⁻) ²
0	487,12	6,1885105	0,00205288	4,21433E-06
30	349,72	5,85713283	0,00285943	8,17634E-06
60	312,25	5,74380415	0,00320256	1,02564E-05
90	262,29	5,56945076	0,00381257	1,45357E-05
120	224,82	5,41530008	0,004448	1,97847E-05
150	199,84	5,29751705	0,005004	2,504E-05
180	174,86	5,16398565	0,00571886	3,27054E-05
240	137,39	4,9228236	0,00727855	5,29773E-05
270	124,9	4,82751342	0,00800641	6,41025E-05

Tabla AVIII.1. Datos requeridos para el cálculo del orden de la reacción (parámetros para reacciones de primer, segundo, tercer orden y orden cero) (Continuación)

300	87,43	4,47083847	0,01143772	0,000130821
330	87,43	4,47083847	0,01143772	0,000130821
360	62,45	4,13436624	0,01601281	0,00025641
390	37,47	3,62354061	0,02668802	0,00071225
420	0	-	-	-

La linealización de todas las ecuaciones responde al modelo de la ecuación AVIII.2.

$$y = mx + b$$

[AVIII.2]

Donde:

y : variable dependiente

m : pendiente de la recta linealizada

n : variable independiente

b : corte en el eje de las ordenadas

A continuación se muestran las gráficas correspondientes al cálculo para la determinación del orden de reacción. Para la verificación de una reacción de primer orden se encuentra la Figura AVIII.1.

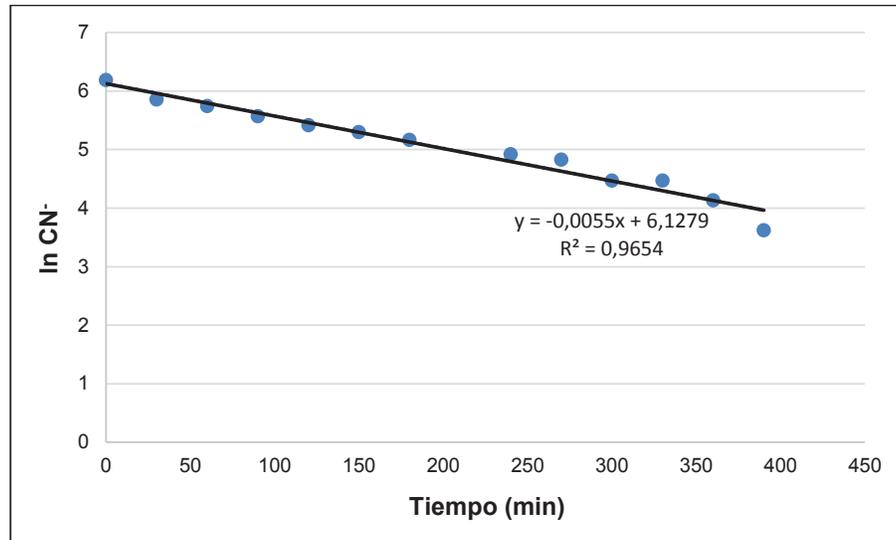


Figura AVIII.1. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de primer orden

Para una cinética de segundo orden se tiene la Figura AVIII.2.

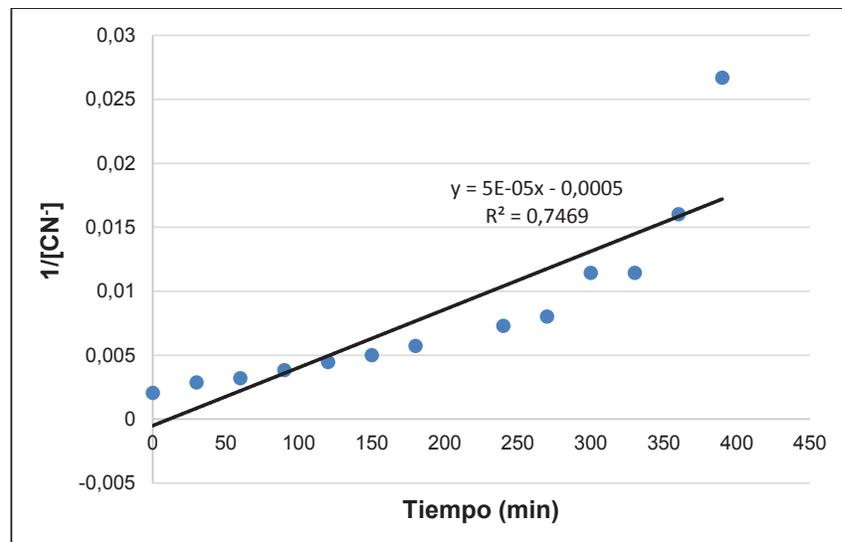


Figura AVIII.2. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de segundo orden

Así mismo para una cinética de tercer orden, se muestra la Figura AVIII.3.

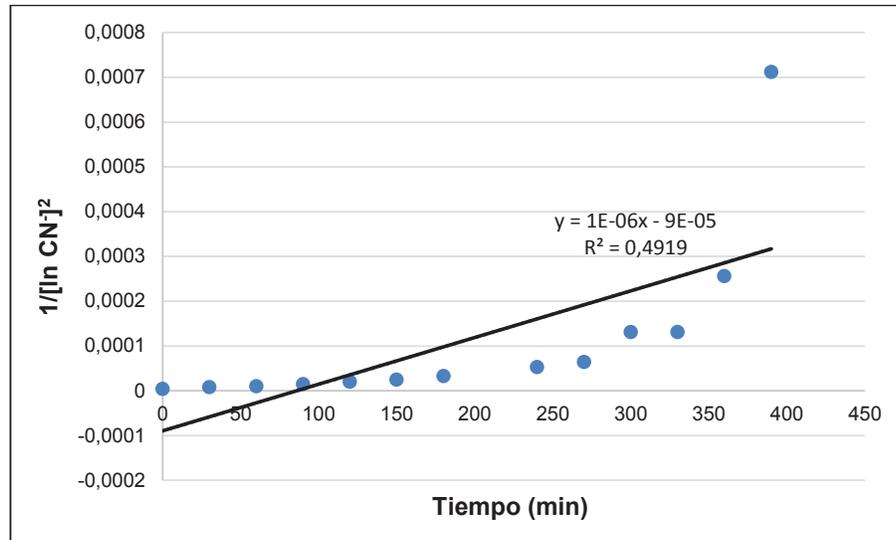


Figura AVIII.3. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de tercer orden

Finalmente en la Figura AVIII.4. para una reacción de orden cero.

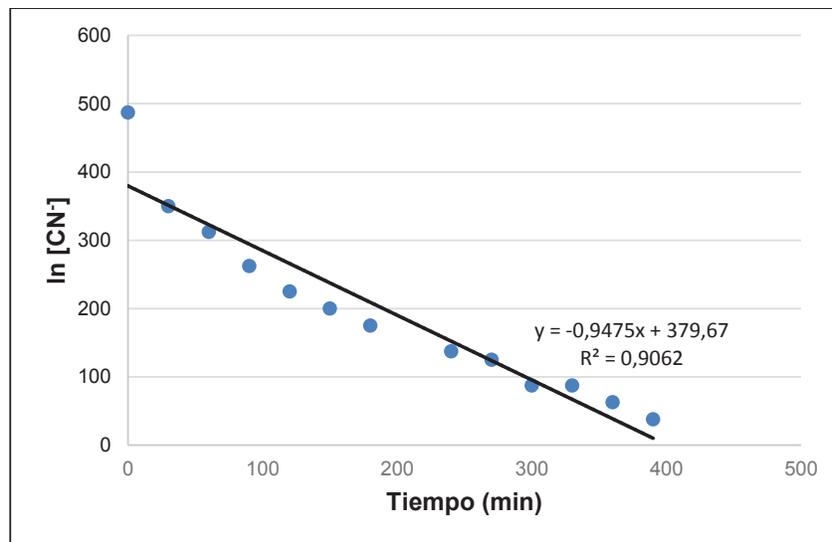


Figura AVIII.4. Gráfica para la verificación del orden de reacción de oxidación de cianuro para una cinética de orden cero

En la Figura AVIII.5. y la Figura AVIII.6. se presentan las curvas producto del estudio cinético para la obtención de la constante de velocidad, considerándose una reacción de primer orden del proceso de oxidación fotocatalítica en presencia de

los componentes del material compuesto por separado, es decir, para el dióxido de titanio y el carbón activado respectivamente, cuyos resultados se resumieron en la Tabla 3.8.

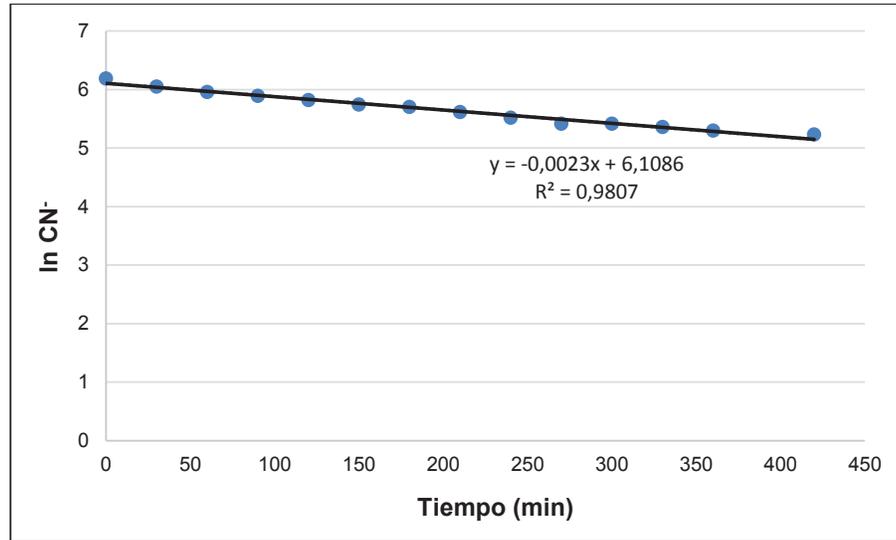


Figura AVIII.5. Gráfica para la determinación de la constante de velocidad en la oxidación de cianuro con TiO_2 fase anatasa, para una cinética de primer orden

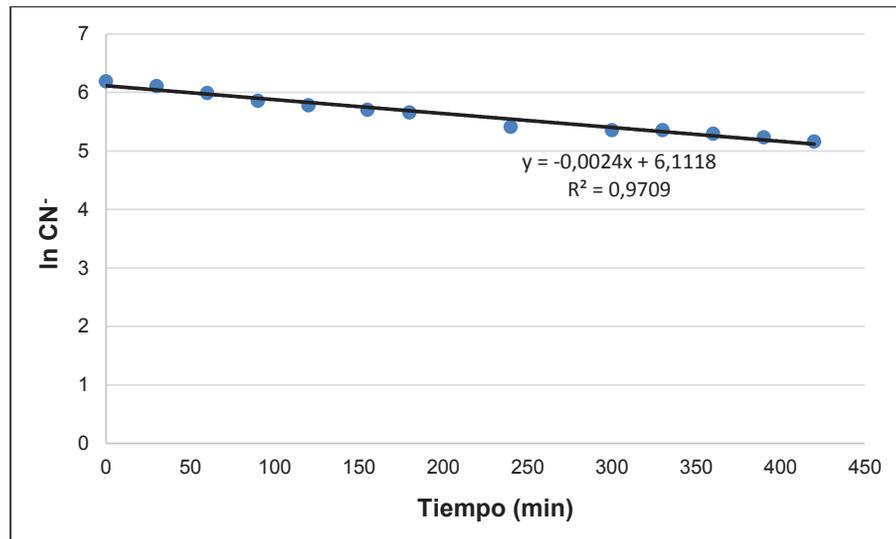


Figura AVIII.6. Gráfica para la determinación de la constante de velocidad en la oxidación de cianuro con carbón activado sin impregnar, para una cinética de primer orden

ANEXO IX

BALANCES DE MASA Y ENERGÍA

Balance de masa

A continuación se muestra el desarrollo del balance de masa. Se realiza desde la primera operación unitaria efectuada, es decir, desde el mezclado inicial de dióxido de titanio grado USP con agua, tal como se indica en la Figura AIX.1.

Como se conoce en la capacidad de producción del proceso planteado es de 300 kg/día de compósito, entonces mediante las pruebas que se llevaron a cabo en laboratorio se determinó una impregnación de 0,48% en peso de TiO₂.

Entonces el 0,48% del compósito es TiO₂, por lo que en los 300 kg/día de compósito producidos, existen 1,44 kg de TiO₂. Entonces el resto del compósito lo conforma el carbón activado granular en una masa de 298,56 kg. Si se obedece a relación seleccionada de acuerdo a los resultados de evaluación fotocatalítica del compósito, cuyo valor es de 2,5 g TiO₂/100 g CA. La cantidad total de TiO₂ a añadirse es de 7,46 kg, como se muestra en la ecuación AIX.1.

$$298,56 \frac{\text{kg CA}}{\text{día}} \times \frac{2,5 \text{ kg TiO}_2}{100 \text{ kg CA}} = 7,46 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ TiO}_2 \quad [\text{AIX.1}]$$

Para el arranque del proceso se añadirán 7,46 kg/día de TiO₂, mientras que el agua se añade en una proporción de 5 mL/g CA, entonces la ecuación AIX.2. indica la cantidad necesaria de agua para el arranque.

$$298,56 \frac{\text{kg CA}}{\text{día}} \times \frac{5 \text{ L H}_2\text{O}}{1 \text{ kg CA}} \times \frac{1 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} = 1492,8 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ H}_2\text{O} \quad [\text{AIX.2}]$$

Al continuar con el proceso se encuentra el mezclado de la solución acuosa de TiO₂ con el carbón activado en agitación y con calentamiento. En esta etapa se evapora

el agua añadida en la etapa anterior hasta un 90% (en el balance de energía se calcula la cantidad de vapor necesaria para evaporar el 90% del agua presente en la mezcla). En la Figura AIX.1 se resume el balance en la etapa de impregnación del carbón activado.

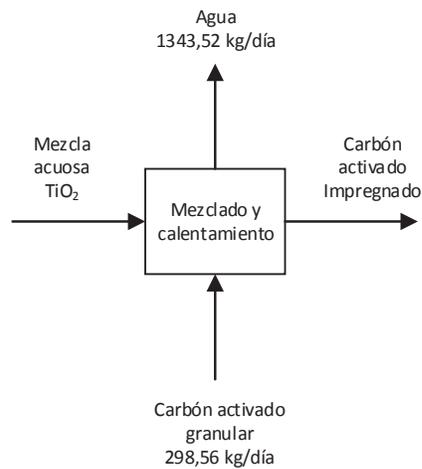


Figura AIX.1. Balance de masa en la etapa de impregnación

Entonces el 90% que se evapora de los 1492 kg/día que ingresan al tanque encaquetado corresponde a 1343,52 kg/día de agua.

Posteriormente en la etapa de calcinación en la que se pretende conseguir una mayor adherencia del óxido al carbón activado, se produce adicionalmente la evaporación del 10% de agua restante, cuyo valor por balance de masa es de 149,28 kg/día, lo que se indica en la Figura AIX.2.

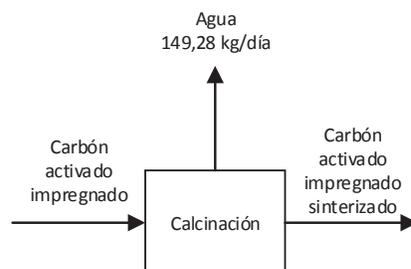


Figura AIX.2. Balance de masa en la etapa de calcinación

Luego del tratamiento térmico, se realiza el lavado del compósito con el fin de que se remueva el exceso de TiO_2 que no se impregnó en el carbón activado, de igual forma se dijo que la relación para el lavado es de 1 L H_2O /100 g compósito. En este sentido el agua requerida para esta etapa se calcula con la ecuación AIX.3.

$$306,02 \frac{\text{kg comp.}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ L } \text{H}_2\text{O}}{0,1 \text{ kg comp.}} \times \frac{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ L } \text{H}_2\text{O}} = 3060,2 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{H}_2\text{O} \quad [\text{AIX.3}]$$

En la siguiente etapa, misma que corresponde al filtrado en el separador vibratorio, se desecha la solución de lavado, la cual contiene agua y el óxido en exceso. De las pruebas de laboratorio se ha determinado que el carbón después de la fase de filtración retiene un 12% del agua de lavado, por lo que el resto de agua (2692.98 kg/día) más el óxido en exceso (6,02 kg/día) se elimina, esto se visualiza en la Figura AIX.3. Por motivo de ahorro de agua en el proceso se ha decidido recircular dicha solución acuosa a la primera etapa donde se requiere de TiO_2 en medio acuoso.

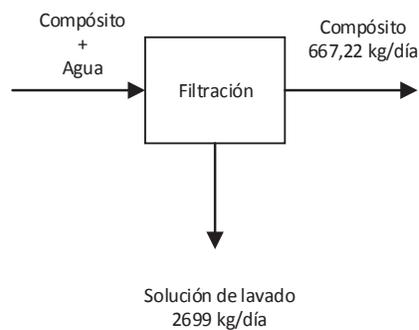


Figura AIX.3. Balance de masa en la etapa de filtración

Finalmente en el secado se elimina el 12% de humedad residual en el compósito mediante evaporación. Según se ilustra en la Figura AIX.4.

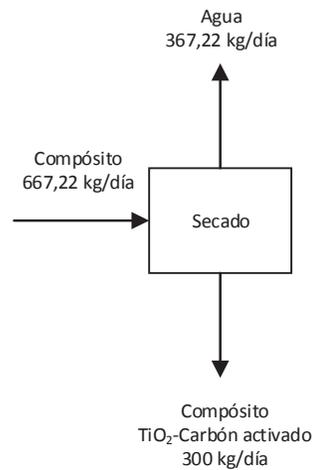


Figura AIX.4. Balance de masa en la etapa de secado

Para el posterior funcionamiento del proceso luego del arranque, existe una modificación en la etapa de entrada por motivo de la recirculación de la solución de lavado, es decir, que de los 2699 kg/día que sale de la filtración, es necesario que el flujo de agua entrante a la etapa inicial sea de 1492,8 kg/día como se determinó en la ecuación AIX.2. A través de la composición de TiO_2 en la solución de lavado, se puede calcular la cantidad de solución que debe ser recirculada para que el proceso se de en las mismas condiciones que el arranque. En la ecuación AIX.4. se calcula la cantidad de TiO_2 presente en la solución descartada de la filtración. En la ecuación AIX.5. se determina el porcentaje en peso de TiO_2 .

$$7,46 \frac{kg \text{ entrantes } TiO_2}{día} - 1,44 \frac{kg \text{ } TiO_2 \text{ en el comp.}}{día} = 6,02 \text{ kg } TiO_2 \quad [AIX.4]$$

$$\frac{6,02 \frac{kg}{día} \text{ } TiO_2}{2699 \frac{kg}{día} \text{ sol. lavado}} \times 100 = 0,22\% \quad [AIX.5]$$

Si el 0,22% de la solución descartada de la filtración es de TiO_2 , en consecuencia el 99,78% es agua, y con este valor se puede obtener la cantidad requerida de la solución que se debe recircular a la primera etapa, cuyo valor se muestra en la ecuación AIX.6.

$$1492,8 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{día}} \times \frac{100 \text{ kg sol. recirculada}}{99,78 \text{ kg } H_2O} = 1496,09 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ sol. recirculada} \quad [\text{AIX.6}]$$

De esta manera se completa el balance de masa en la etapa inicial luego del arranque del proceso, por tanto, el balance queda de la forma en que se visualiza en la Figura AIX.5.

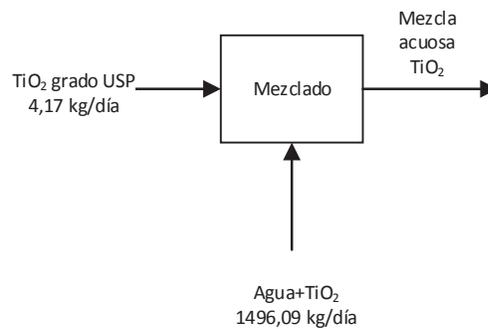


Figura AIX.5. Balance de masa en la etapa de mezclado

Al ser el 0,22% de TiO_2 en la corriente recirculada, se puede decir que existe una cantidad de 3,29 kg/día en dicha corriente que ingresa a la etapa inicial de mezclado, sin embargo, como se calculó en la ecuación AIX.1. es necesario una entrada de TiO_2 entonces por balance de masa se determina que falta una cantidad de TiO_2 entrante de 4,17 kg/día para completar el requerimiento de materia prima.

Balance de energía

En el balance de masa se mencionó la utilización de vapor de agua como medio de calentamiento para la evaporación del agua en la etapa de impregnación en el tanque enchaquetado. Es así que tras el balance de energía se pudo calcular la masa de vapor de agua requerida del sistema mostrado en la Figura AIX.6. y tomándose en cuenta los parámetros que se ubican en la ecuación AIX.7.

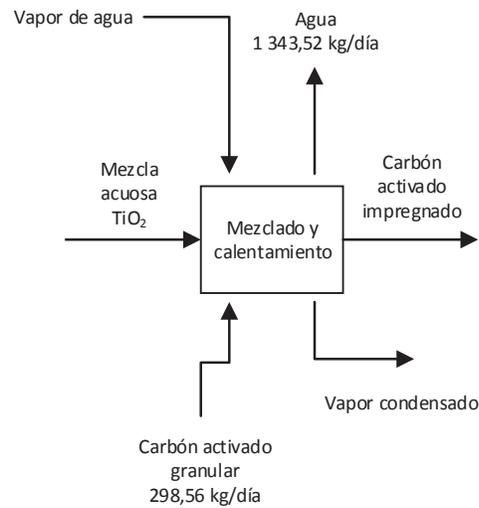


Figura AIX.6. Balance de energía en la etapa de mezclado

Se asumió 15 °C como temperatura ambiente.

$$((m\bar{Cp})_{TiO_2} + (m\bar{Cp})_{CA}) (100 - 15)^\circ C + m_{H_2O}(\bar{Cp}(100 - 15) + \lambda v_{100^\circ C}) = m_v \lambda_v \quad [AIX.7]$$

$$m_v = \frac{\left(\left(7,46 \frac{kg}{día} \times 0,688 \frac{kJ}{kg^\circ C} \right) + \left(298,56 \frac{kg}{día} \times 1,735 \frac{kJ}{kg^\circ C} \right) \right) (85^\circ C) + 15,75 \frac{kg}{día} \left(\left(4,18 \frac{kJ}{kg^\circ C} * 85^\circ C \right) + 2329,3 \frac{kJ}{kg} \right)}{2256,9 \frac{kJ}{kg}} \quad [AIX.7]$$

$$m_v = 1747,5 \frac{kg}{día} \quad [AIX.7]$$

Entonces el requerimiento de vapor es de 1747,5 kg/día de acuerdo a lo obtenido en el balance de energía.

ANEXO X

CATÁLOGO DE LOS EQUIPOS PARA EL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARBÓN ACTIVADO

Tanque de mezclado

Ficha Técnica N°49



Standard model	Inside size of trough			Stirrer		Motor		Contour dimension		Weight kg
	Diameter mm	Height mm	Effective volume m ³	Diameter mm	Rotate speed r/min	Model	Power KW	Total height mm	Max length mm	
RJ10	1000	1000	0.58	240	530	Y90L-4	1.5	1665	1300	350
RJ15	1500	1500	2.2	400	320	Y132S-6	3	2386	1690	1360
RJ20	2000	2000	5.5	550	230	Y132M2-6	5.5	3046	2381	1655
RJ25	2500	2500	11	625	230	Y160M-6	7.5	3546	2881	2766
RJ30	3000	3000	19.1	900	210	Y225S-8	18.5	4325	3266	4296
RJ05	500	500	0.078	150	690	Y802-4	0.75	874	720	110
RJ07	750	750	0.26	240	530	Y90L-4	1.5	1241	939	228
RJ12	1200	1200	1.14	400	320	Y132S-6	3	1858	1540	765

Figura AX.1. Catálogo del tanque de mezclado TK-101

Tanque enchaquetado

Ficha Técnica N°50



volume (L)	Dimension (D× h) (mm)	Total height (mm)	Diameter Of inlet & outlet	Heat preservation layer (mm)
500	840 × 1000	2250	38	60
600	920 × 1000	2300	38	60
700	990 × 1000	2300	38	60
800	950 × 1220	2500	38	60
900	1010 × 1220	2500	38	60
1000	1060 × 1220	2550	51	60
1500	1160 × 1500	2850	51	60
2000	1340 × 1500	2900	51	60

Figura AX.2. Catálogo del tanque enchaquetado TK-102

Horno para calcinación

Ficha Técnica N°51



Parameters:								
Phases:3								
Voltage:380 (v)								
Rated Temperature:1000 (deg C)								
Models and other Parameters:								
Model	Rated Power (kw)	Max. Loading (kg)	connection	Empty Furnace Loss Power (kw)	Empty Furnace Temperature Rise Time (h)	Furnace Temperature Uniformity (deg C)	Workroom Size (mm)	Weight (kg)
RT2-65-10	65	1000	Y	<7.5	<2.5	±10	1100*550*450	3500
RT2-105-10	105	2500	Y	<12	<2.5	±10	1500*800*600	5100
RT2-120-10	120	3500	Y	<14	<2.5	±10	2100*850*750	6200
RT2-180-10	180	5000	YY	<18	<3	±10	2100*1050*750	8000
RT2-250-10	250	9000	YY	<24	<3.5	±10	2400*1500*700	9500
RT2-320-10	320	12000	YYY	<35	<4	±10	3000*1350*950	12000
RT2-480-10	480	15000	YYYY	<55	<4	±10	4500*2600*950	22000
RT2-900-10	900	28000	YYYYY	<75	<4	±10	6000*2500*1200	34000

Figura AX.3. Catálogo del horno para calcinación H-103

Tanque de lavado y tanque de reserva

Ficha Técnica N°52



Standard model	Inside size of trough		Effective volume m ³	Stirrer		Motor		Contour dimension		Weight kg
	Diameter mm	Height mm		Diameter mm	Rotate speed r/min	Model	Power KW	Total height mm	Max length mm	
RJ10	1000	1000	0.58	240	530	Y90L-4	1.5	1665	1300	350
RJ15	1500	1500	2.2	400	320	Y132S-6	3	2386	1690	1360
RJ20	2000	2000	5.5	550	230	Y132M2-6	5.5	3046	2381	1655
RJ25	2500	2500	11	625	230	Y160M-6	7.5	3546	2881	2766
RJ30	3000	3000	19.1	900	210	Y225S-8	18.5	4325	3266	4296
RJ05	500	500	0.078	150	690	Y802-4	0.75	874	720	110
RJ07	750	750	0.26	240	530	Y90L-4	1.5	1241	939	228
RJ12	1200	1200	1.14	400	320	Y132S-6	3	1858	1540	765

Figura AX.4. Catálogo del tanque de lavado TK-104 y el tanque de reserva TK-201

Separador vibratorio

Ficha Técnica N°53



Model	Power(kw)	The screen surface diameter(mm)	Dimension(mm)	Layers
WZ-300	0.125	200	350×300×737	7
WZ-450	0.37	450	500×500×650	1
-1F	0.55	550	700×770×630	1
WZ-600-2F			700×770×750	2
-3F			700×770×880	3
-1F	0.55	750	900×900×780	1
WZ-800-2F			900×900×930	2
-3F			900×900×1080	3
-1F	0.75	950	1080×1150×840	1
WZ-1000-2F			1080×1150×990	2
-3F			1080×1150×1140	3
-1F	1.1	1150	1280×1350×920	1
WZ-1200-2F			1280×1350×1090	2
-3F			1280×1350×1260	3
-1F	1.5	1450	1800×1850×1120	1
WZ-1500-2F			1800×1850×1320	2
-3F			1800×1850×1520	3
-1F	2.0	1730	1950×1950×1470	1
WZ-1800-2F			1950×1950×1630	2
-3F			1950×1950×1790	3
-1F	3.0	1930	2200×2200×1630	1
WZ-2000-2F			2200×2200×1800	2
-3F			2200×2200×1970	3
-1F	4.0	2430	2700×2700×1880	1
WZ-2500-2F			2700×2700×2050	2
-3F			2700×2700×2200	3

Figura AX.5. Catálogo del separador vibratorio F-105

Secador

Ficha Técnica N°54

HORNOS INDUSTRIALES / SECADO	
	HORNO INDUSTRIAL SECADO
	Proceso : Horno Secado
	Muestras Lixiviación
	Proyecto : Codelco -
	División Andina
	Ubicación : Los Andes
	Modelo : HS 200 - 1000 AG
	Carga : Sobre Carros
	Capacidad : 1.200 Kilos
	Cantidad de Muestras : 66 Bandejas 400 x 400 x 50 mm.
	Hogar horno : Acero inoxidable AISI 304 L
	Dimensión hogar (Ancho, Fondo, Alto) : 2400 x 900 x 1750mm.
	Alimentación : Trifásica
	Potencia : 18 - 36 Kw.
	Temperatura de trabajo : 200 °C máximo regulables
Tiempo de secado : 2 a 3 horas	
Fabricación : Ingeniería Térmica Aingetherm Ltda.	

Figura AX.6. Catálogo del secador S-106

ANEXO XI
FLUJO DE CAJA

Tabla AXI.1. Flujo de caja para el proceso propuesto

Designación	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Ingresos por Ventas		324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00	324 000,00
Costos Variables		-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52	-17 525,52
Costos Fijos		-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57	-263 231,57
Intereses		12 433,07	11 617,84	10 728,59	9 758,60	8 700,53	7 546,39	6 287,45	4 914,21	3 416,27	1 782,31
Utilidad Bruta		55 675,98	54 860,76	53 971,51	53 001,51	51 943,45	50 789,31	49 530,37	48 157,12	46 659,18	45 025,23
Depreciación		-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00	-4 530,00
Utilidades antes de Impuestos		51 145,98	50 330,76	49 441,51	48 471,51	47 413,45	46 259,31	45 000,37	43 627,12	42 129,18	40 495,23
Impuestos (20%)		10 229,20	10 066,15	9 888,30	9 694,30	9 482,69	9 251,86	9 000,07	8 725,42	8 425,84	8 099,05
Utilidad Neta		40 916,79	40 264,61	39 553,21	38 777,21	37 930,76	37 007,45	36 000,30	34 901,70	33 703,35	32 396,18
Depreciación		4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00	4 530,00
Inversiones	-131 752,30										
Capital de Trabajo	-140 378,54										
Préstamo	136 928,04										
Amortización		8 978,26	9 793,49	10 682,74	11 652,73	12 710,80	13 864,94	15 123,88	16 497,12	17 995,06	19 629,02
Flujo Neto	-135 202,79	54 425,05	54 588,10	54 765,94	54 959,94	55 171,56	55 402,39	55 654,17	55 928,82	56 228,41	1 445 560,14

