

Revista Boliviana de Química
ISSN: 0250-5460
revbolquim@outlook.com
Universidad Mayor de San Andrés
Bolivia

Quispe, Luz; Arteaga, María del Carmen; Cárdenas, Edgar; López, Luis; Santelices, Carlos; Palenque, Eduardo; Cabrera, Saúl
ELIMINACIÓN DE CIANURO MEDIANTE SISTEMA COMBINADO UV/H2O2/TiO2
Revista Boliviana de Química, vol. 28, núm. 2, julio-diciembre, 2011, pp. 113-118
Universidad Mayor de San Andrés
La Paz, Bolivia

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426339676011

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

ELIMINACIÓN DE CIANURO MEDIANTE SISTEMA COMBINADO UV/H_2O_2/TiO_2

Luz Quispe [a]; María del Carmen Arteaga [a]; Edgar Cárdenas [a]; Luis López[c]; Carlos Santelices [a]; Eduardo Palenque [b], Saúl Cabrera [a,]

[a] Laboratorio de Energías Alternativas y Ciencia de Materiales, Instituto de Investigaciones Químicas (I.I.Q.); [b] Laboratorio de Materia Condensada, Instituto de Investigaciones Físicas (I.I.F.); [c] Instituto del Gas Natural (I.G.N). Universidad Mayor de San Andrés-UMSA, Campus Universitario, Cota-Cota Calle N° 27, La Paz–Bolivia

Keywords: TiO_2, Atrane Route, Cyanide, Catalysis homogeneous, Photocatalysis.

ABSTRACT

In the present work, aqueous cyanide has been eliminated by addition of H_2O_2 as oxidant agent, and by heterogeneous photocatalysis with titanium oxide activated with UV radiation. The titanium oxide was synthesized by Sol-Gel method and Atrane route, it was characterized by X-ray Diffraction, Physical adsorption of gas N_2, Spectroscopy of Reflectance Diffuse UV-vis, Electronic Microscopy of Transmission. It was evaluated the effect of hydrogen peroxide quantity (%V_{H2O2}/V_{CN-} 0.1; 0.5; 1.0 and 3.0 %) for CN^- elimination. The titanium oxide presents a high activity due its own structure-property relation: anatase crystalline phase, adequate crystalline microdomine sizes and high area superficial. Independent systems were evaluated for cyanide elimination: CN-UV, CN-UV/H_2O_2 y CN-UV/TiO_2. Finally, a combined system CN-UV/H_2O_2/TiO_2 was tested, which presents the faster elimination of cyanide compared with the independent systems.

Corresponding author: saulcabreram@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se ha eliminado cianuro en medio acuoso mediante la adición del H_2O_2 como agente oxidante, y mediante el proceso de la fotocatálisis heterogénea con óxido de titanio activado con radiación UV. El oxido de titanio fue sintetizado por el método Sol-Gel y la ruta de los Atranos, el cual fue caracterizado mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X, Adsorción física de gas-N_2, Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis, Microscopia Electrónica de Transmisión. Se evaluó el efecto de la cantidad de peróxido de hidrógeno (%V_{H2O2}/V_{CN-}=0,1; 0,5; 1,0 y 3%) en la eliminación de CN^-. El óxido de titanio presenta buena actividad fotocatalítica como resultado de la relación estructura-propiedad: fase cristalina anatasa, adecuados tamaños de microdominio cristalino y alta área superficial. Se evaluó sistemas independientes para la eliminación de cianuro; CN-UV, CN-UV/H_2O_2 y CN-UV/TiO_2. Finalmente, evaluamos el sistema combinado CN-UV//H_2O_2/TiO_2, encontrando que el tiempo para la eliminación de cianuro es menor comparado a los sistemas independientes.

INTRODUCCION

El cianuro es un compuesto altamente tóxico, el cual es desechado al medioambiente a través de efluentes acuosos por las diferentes actividades industriales relacionadas a recubrimientos metálicos, electrólisis con aluminio, gasificación del carbón, electrónicos, fibras sintéticas y plásticas, y la minería [1,2]. El cianuro tiene efectos adversos en la salud humana así como también en los organismos vivos [3], aun bajo la exposición de pequeñas cantidades de cianuro puede ser mortal dependiendo de la ruta de exposición [4, 5]. Por consiguiente, la concentración en aguas contaminadas debe estar por debajo de 0.2 mg/L antes de descargar al medio ambiente. Para el tratamiento de cianuro se han empleado varios métodos como la cloración alcalina, los cuales tienen algunas desventajas como la creación de residuos tóxicos, altos costos e incompleta descomposición [6]. Como una respuesta al desarrollo de métodos más económicos, efectivas y sostenibles a la problemática ambiental, se encuentran los procesos denominados Tecnologías de Oxidación Avanzada (TAOs) para la degradación de especies resistentes a métodos tradicionales [7, 8]. Entre las TAOs, la fotocatálisis heterogénea [9] ha probado ser un método eficiente para la degradación de contaminantes acuosos y gaseosos. La fotocatálisis heterogénea involucra la aceleración de la fotorreacción en presencia de un fotocatalizador semiconductor expuestos a la radiación de luz en el rango del Visible y UV. Una de

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

las mayores aplicaciones de la catálisis heterogénea es la oxidación fotocatalítica hasta una mineralización completa del contaminante, fundamentalmente a CO_2, H_2O, NO_3^-, PO_4^{3-} e iones haluro [10]. Uno de los óxidos semiconductores más importantes es el TiO_2 debido a su actividad fotocatalítica, bajo costo, baja toxicidad, estabilidad química, insolubilidad y resistencia a la fotocorrosión [11,12]. La oxidación fotocatalítica del cianuro es capaz de transformar en productos como el cianato (OCN-) que es aproximadamente 1000 veces menos tóxico que el CN^-, después de lograr esta conversión el cianato puede oxidarse completamente hasta dióxido de carbono y nitratos como productos finales [13-16]. En este trabajo, reportamos el efecto del agente oxidante H_2O_2 y la significancia del pH en el sistema de reacción para la remoción de cianuro acuoso. Por otro lado, reportamos la síntesis del TiO_2 por la ruta de los Atranos y su evaluación de la actividad fotocatalítica en la fotodegradación de cianuro acuoso. Finalmente, la remoción de cianuro en un sistema combinado fotocatalizador–agente oxidante bajo la acción de luz UV.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización estructural del fotocatalizador

El óxido de titanio ha sido obtenido a partir de la síntesis del precursor Titanatrano, de acuerdo al método desarrollado por S. Cabrera et.al. [17, 18]. En la síntesis del complejo titanatrano [19,20], Tetrabutiltitanato (TBT) fue agregado lentamente a la solución acomplejante de trietanolamina (TEA) en relación molar TBT:TEA 1:4 a 135-140ºC bajo agitación constante. Las reacciones de hidrolisis y condensación fueron completadas mediante la adición de agua y amoniaco, para favorecer el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en el proceso de la gelación se dejó envejecer por 1 semana, posterior a este período se calcinó el precursor hidroxilado a 500ºC por 4h obteniéndose como producto el TiO_2 en polvo.
El TiO_2 ha sido caracterizado por Difracción de Rayos-X (DR-X) en un difractómetro de polvo Rigaku Geigerflex, adsorción-desorción de N_2 en un Porosímetro ASAP Micromiritics 2020, Reflectancia Difusa UV-vis con el espectrofotómetro VARIAN Cary 5 UV-Vis-NIR y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Ensayos de oxidación catalítica de cianuro

Los experimentos de remoción de cianuro con peróxido de hidrógeno fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, en un reactor fotocatalítico conteniendo 500 ml de una solución acuosa de cianuro con una concentración de 3 ppm, ajustado a un pH inicial de 11.5, con longitudes de onda de 350 y 386 nm de la lámpara UV-A y 49-51 W/m^2. Se varió la proporción del peróxido de hidrógeno $\%V_{H2O2}/V_{CN-}$ = 0.1; 0.5; 1.0 y 3.0%.
Se desarrolló experimentos de remoción de cianuro mediante la fotodegradación de cianuro, para lo cual se agregó 0.5 g de TiO_2 [20] a la solución de 500 ml de cianuro acuoso con una concentración de 3 ppm, bajo agitación constante. Finalmente, se desarrollaron ensayos combinados TiO_2/H_2O_2 para la remoción fotocatalítica de cianuro. En todos los casos se realizó un seguimiento de la medida de pH en el sistema de reacción catalítica del cianuro. La determinación de la concentración de cianuro fue realizada cada 20 minutos, con un electrodo ión selectivo (ORION 9606 BNWP Ión Plus Sure-Flow Cyanide).

RESULTADOS, DISCUSION

Caracterización estructural

En el espectro de DR-X del TiO_2 se identificaron señales correspondientes a los microdominios de fase estructural tipo anatasa, con tamaños de microdominios cristalinos de 120 Å (Tabla Nº1).

Tabla Nº 1. *Caracterización estructural del TiO_2* [20,21].

Características estructurales-ópticas	TiO_2
Microdominio cristalino, Å	120 ± 3
Ancho de Banda-gap, eV	3.40 ± 0.01
Tamaño de partícula, nm	23 ± 3
Área superficial BET, m^2/g	148 ± 5

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

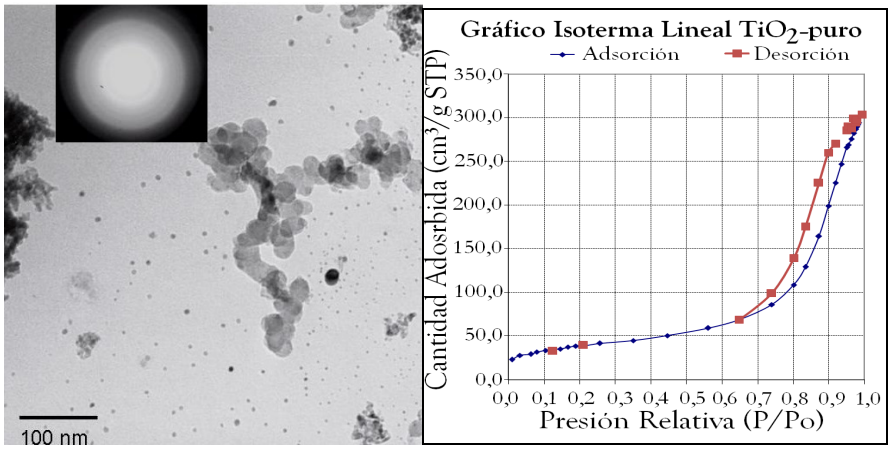


***Figura Nº 1**. a) Microfotografía de TEM, b) Isoterma de adsorción-desorción, correspondientes al TiO_2.*

Evaluación de eliminación de CN^- en H_2O_2/UV

En la Figura Nº2, se muestra la dependencia de las especies de CN^- y HCN en función del pH. El nivel de cianuro libre en equilibrio con el ácido cianhídrico gaseoso disminuye con la disminución del pH en el medio (pH < 9.3) [16].

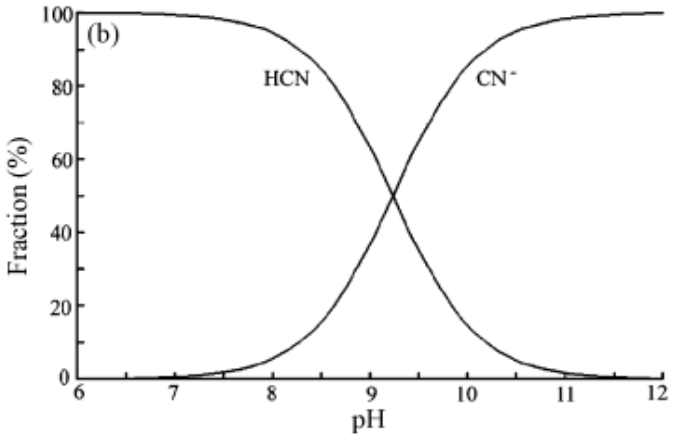


***Figura Nº2.** Proporción de las especies de HCN and CN^- en función del pH a 25°C ($[CN^-]=10^{-3}$ M).*

En la Figura Nº3. (a), se observa el efecto de la adición de H_2O_2 en la eliminación de cianuro. A medida que se va incrementando la cantidad de H_2O_2 (Tabla Nº 2) la remoción de cianuro también va incrementándose, observándose alta eliminación de cianuro hasta una concentración de 0.5% en H_2O_2, a mayores proporciones de H_2O_2 el cambio en la concentración de cianuro es menor. Además, a medida que va transcurriendo el tiempo de reacción se tiene un incremento en la remoción de cianuro la misma es consistente con la disminución de pH (Figura Nº3. b), dando lugar a la reacción entre los iones H_3O^+ y CN^- con formación hacia el ácido cianhídrico volátil (1-2).

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \text{.....(1)}$$

$$CN^- + H_3O^+ \leftrightarrow HCN + H_2O \text{.....(2)}$$

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

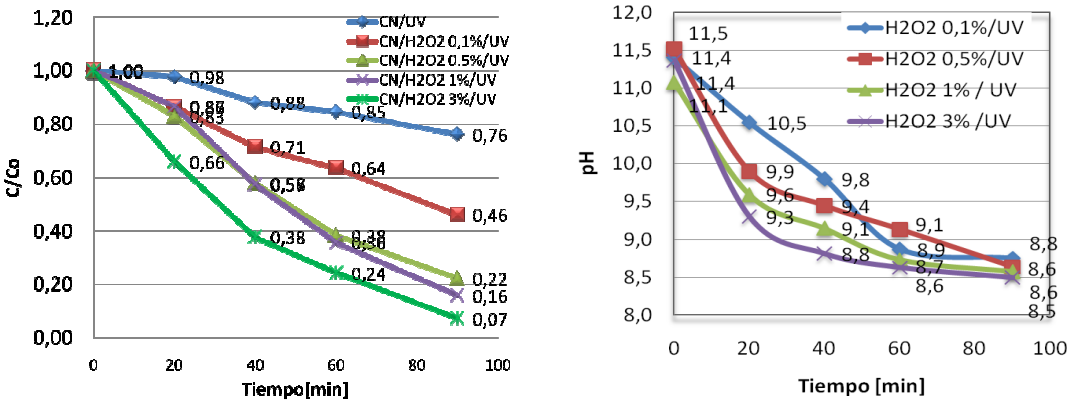


Figura Nº 3. *a) Efecto de la proporción de H_2O_2 y b) Comportamiento del pH, ambos en la remoción catalítica del cianuro correspondiente al sistema $CN^-/H_2O_2/UV$.*

Tabla Nº2. *Relación molar H_2O_2: CN^-.*

Proporción de H_2O_2	Relación molar H_2O_2:CN^-	Degradación de CN^- a 90 minutos de reacción
H_2O_2 0.0%	0.0:1	76 %
H_2O_2 0.1%	24.7:1	46 %
H_2O_2 0.5%	123.5:1	22 %
H_2O_2 1.0%	247.1:1	16 %
H_2O_2 3.0%	741.2:1	7 %

Así mismo, ocurren varias reacciones entre los compuestos presentes en solución; reacción entre iones cianuro con radicales oxidrilos, iones cianuro con oxidrilos (pH básico) entre otros [22]:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^{\bullet} \text{.....(3)}$$

$$CN^- + 2OH^{\bullet} \rightarrow CNO^- + H_2O \text{.....(4)}$$

$$CN^- + 2OH^- \leftrightarrow CNO^- + H_2O \text{ .....(5)}$$

Degradación de CN^- con TiO_2/UV

En la reacción de oxidación fotocatalítica con TiO_2 (Figura N°5 a) se ha observado una degradación hasta 99.6% de cianuro y una disminución de pH hasta 10.47 (Figura Nº5 b) en 60 minutos de reacción. El comportamiento de la buena actividad fotocatalítica del TiO_2 es debida a la presencia de microdominios cristalinos tipo anatasa, altas superficies y tamaño de partícula pequeño (Tabla Nº2) favoreciendo la interacción del CN^- y posterior degradación sobre el TiO_2. La irradiación de radiación UV-A sobre las partículas de TiO_2 generan los pares hueco-electrón [23], donde los huecos son sitios aptos para la reacción de oxidación del CN^- a CNO^- [24]:

$$CN^- + 2h^+ + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O \text{.....(6)}$$

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

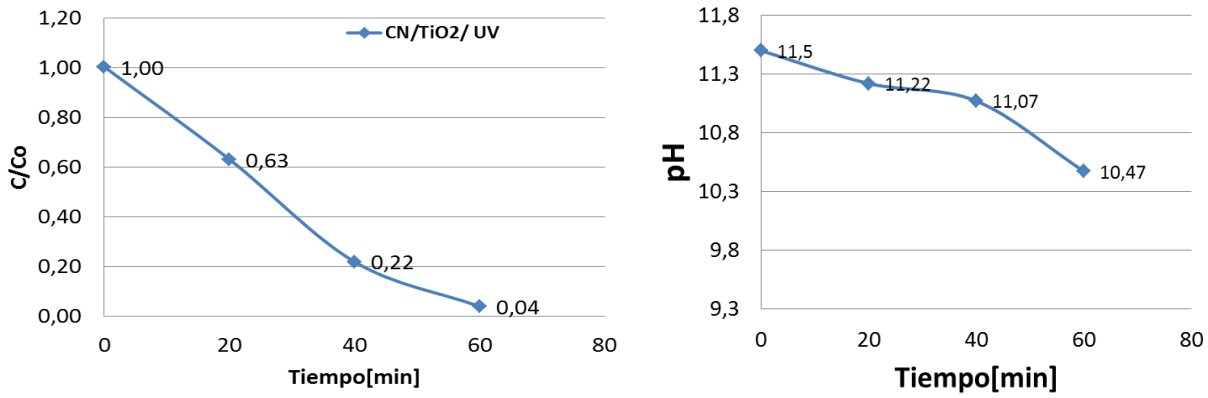


Figura Nº5. a) *Degradación de cianuro con TiO_2, b) Comportamiento del pH en el sistema de TiO_2.*

Degradación de CN^- en sistema combinado $TiO_2/H_2O_2/UV$

Con el sistema de degradación combinada de fotocatálisis heterogénea y H_2O_2/UV se ha alcanzado una degradación de cianuro de hasta el 99.9% y disminución de pH hasta de 9.54, en 60 minutos de reacción (Figura Nº 6 a, b). Se observa el incremento de la velocidad de eliminación de cianuro comparado a los sistemas independientes: H_2O_2/UV y TiO_2/UV, siendo favorable la combinación de TiO_2/H_2O_2/UV.

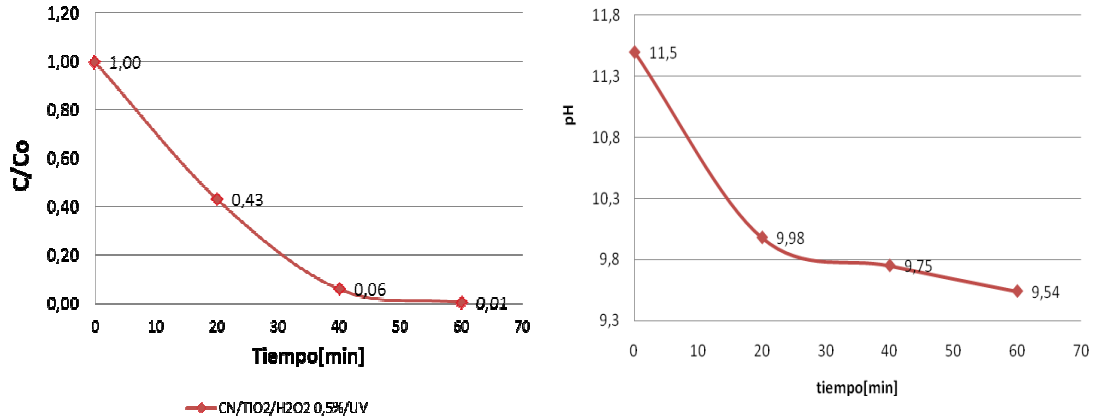


Figura Nº6. a) *Degradación fotocatalítica del cianuro en el sistema combinado TiO_2/H_2O_2, b) Comportamiento del pH en el sistema*

CONCLUSIONES

La eliminación de cianuro bajo radiación de UV llega al 24% en 90 minutos de exposición. Mediante la adición de H_2O_2 la eliminación de cianuro llega a 93% en el mismo tiempo bajo reacción, encontrándose que el tiempo de degradación depende proporcionalmente a la concentración de H_2O_2. Se observa también que el pH de la solución disminuye en función de la concentración de H_2O_2.

El TiO_2 sintetizado mediante la ruta de los Atranos ha presentado microdominios cristalinos de fase anatasa del orden de 12nm, tamaños de partícula media de 23 nm, y un área superficial elevada (148 m^2/g). La evaluación fotocatalítica de este material, presenta una eliminación del 96% de cianuro en 60 minutos de reacción, superior al sistema UV/H_2O_2. El pH de la solución disminuye en menor proporción que en el sistema UV/H_2O_2.

El sistema combinado TiO_2/UV/H_2O_2 muestra alta actividad hacia la degradación de cianuro, alcanzando 94% de eliminación en 40 minutos de reacción y 99% en 60 minutos, y menor disminución del pH de la solución. Siendo promisoria su aplicación en la degradación de cianuro en forma rápida y sencilla.

Received: 10/10/11 Approved: 16/11/11 Published: 25/11/11

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a la Cooperación Sueca ASDI por el financiamiento del proyecto "Energías Alternativas para la Descontaminación Catalítica en Sistemas Acuosos".

REFERENCIAS

1. S. Sirianuntapiboon, C. Chuamkaew, "Packed cage rotating biological contactor system for treatment of cyanide wastewater", Bioresour. Technol. 98 (**2007**) 266–272.
2. R.R. Dash, A. Gaur, C. Balomajumder, "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment", J. Hazard. Mater. 163 (**2009**) 1–11.
3. A.Y. Dursun, A.C. Alik, Z. Aksu, Degradation of ferrous(II) cyanide complex ions by Pseudomonas fluorescens, Process Biochem. 34 (1999) 901–908.
4. ATSDR, http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8.pdf, 2006 (accessed 11.01.10).
5. Gholamreza Moussavi, Rasoul Khosravi "Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis" Journal of Hazardous Materials 183 (**2010**) 724–730.
6. Sharma, Virenderk; Waynerivera, Jeremyo, "Ferrate (VI) Oxidation of Aqueous Cyanide". Environ. Sci. Technol., 32, 2608-2613 (1998). Solar Energy 77 (**2004**) 445.
7. Vincent G., Zahraa O., "Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process. Study of metal ethyl ketone (MEK)". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2007**, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.04.002.
8. J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña, J.E. Pedraza-Rosas, Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO_2: an electrochemical approach, Catal. Today 133–135 (**2008**) 611–618.
9. Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdullah "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems" Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (**2008**) 1–12
10. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
11. Esplugas Santiago, Giménez J., Rodríguez M., "Comparison of different advanced oxidation processes for fenol degradation", Water Research, 2002, 36, 1034 – 1042.
12. Fujishima Akira, Rao T.N., Tryk D.A. "Titanium dioxide photocatalysis" Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1, 1-21.
13. H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya, J. Zhao, J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 66 (1992) 367.
14. A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Electrochimica. Acta 39 (6) (1994) 2461.
15. V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M.J. Lopez-Munoz, J. Catal. 166 (1997) 272.
16. E.Y. Yazici, H. Deveci, I. Alp "Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies" Journal of Hazardous Materials 166 (**2009**) 1362–1366
17. Cabrera Saúl, El Haskouri Jamal, Guillem C., Marcos M. D., Amorós Pedro "Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route", Solid State Sciences, 2000, 2, 405 – 420.
18. Cabrera, S. Tesis Doctoral, Universitat de València, España, 1999.
19. López Luis "Síntesis de óxido de titanio por el proceso sol-gel para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de CN- y Cr(VI) en medio acuoso" Tesis de licenciatura, Cs Químicas - **2008**.
20. Luz Quispe "Síntesis de Oxido de Titanio dopado con Nd, Yb, La y Li por la ruta de los Atranos para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de cromo hexavalente" Tesis de licenciatura, Cs Químicas - **2010**.
20. Luz Quispe, Luis López; Víctor Teixeira; Saúl Cabrera "Nuevos óxidos de titanio dopados (Yb, Nd, La y Li) para la reducción fotocatalitica de cromo hexavalente" Revista Boliviana de Química. Volumen 27, No.1 – **2010**.
21. A.K. De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K. Dutta, "Estimation of OH• radical reaction rate constant for phenol using UV/H_2O_2 photo oxidation, J. Hazard. Mater. 64 (1999) 91–104.
22. Tennakone K., Bandara J., "Multiphoton semiconductor photocatalysis", Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 60, 361-365.
23. Osathaphan Khemarath, Chucherdwatanasak Bundhit, Rachdawong Pichaya, Sharma K. Virender "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate" Solar Energy, **2008**, 82, 1031-1036.