

Umbral Científico
ISSN: 1692-3375
umbralcientifico@umb.edu.co
Universidad Manuela Beltrán
Colombia

Vargas, Xiomara Andrea; Cuesta, Diana M.
EFECTO DE LAS VARIABLES DE OXIDACIÓN DE CIANURO CON LUZ ULTRAVIOLETA USANDO TIO2 COMO CATALIZADOR
Umbral Científico, núm. 15, junio, 2009, pp. 75-80
Universidad Manuela Beltrán
Bogotá, Colombia

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=30415144009

- 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

EFECTO DE LAS VARIABLES DE OXIDACIÓN DE CIANURO CON LUZ ULTRAVIOLETA USANDO TIO_2 COMO CATALIZADOR

Fecha de recepción: Noviembre 11 de 2008

Fecha de Aceptación: Abril 16 de 2009

Xiomara Andrea Vargas*, Diana M. Cuesta**,

*Grupo de Investigación de Aprovechamiento de Residuos y Fuentes Alternas de Energía, Programa de Ingeniería Ambiental, Universidad Manuela Beltrán Avenida Circunvalar 60-00, Bogotá- Colombia, Tel: +57 1 5460600 Ext 1171

**Grupo de Investigación Aprovechamiento de Residuos y Fuentes Alternas de Energía, Universidad Manuela Beltrán Avenida Circunvalar 60-00, Bogotá- Colombia, Tel: +57 1 5460600 Ext 1171

e-mail: xiomara.vargas@umb.edu.co

diana_m_cuesta@yahoo.com

RESUMEN: El objetivo de este trabajo consistió en evaluar la influencia de algunas variables de operación del proceso de oxidación foto-catalítica en la eficacia de remoción de cianuro presente en muestras de agua simuladas, empleando luz ultravioleta UV y dióxido de titanio TiO_2 como catalizador. Se diseñó un reactor foto-catalítico en acero inoxidable y se realizó un diseño de experimentos factorial 3^3, tomando como variables de estudio: la concentración inicial de cianuro, de catalizador y tiempo de reacción para estimar su influencia en el porcentaje de remoción del cianuro. Se encontró que mayores tiempos de reacción y mayores concentraciones de catalizador, favorecen la remoción del cianuro. Los resultados experimentales de la variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción sugirieron una cinética de oxidación de primer orden, congruentes con los reportados por otros investigadores. Una mayor velocidad de oxidación del cianuro fue encontrada a mayor concentración del catalizador y a menor concentración inicial de cianuro.

PALABRAS CLAVES: Foto-oxidación, catálisis, cianuro

ABSTRACT: The main objective of this study was to evaluate the influence of operation of the photo-oxidation catalyst process in the effectiveness of removal of cyanide in industrial water using ultraviolet light and UV and titanium dioxide TiO_2 as a catalyst. We designed a photo-catalytic reactor in stainless steel and made a 3^3 factorial design of experiments on the study variables: the initial concentration of cyanide, catalyst and reaction time to estimate their influence on the rate of removal of cyanide. We found that higher reaction times and higher concentrations of catalyst, favor the removal of cyanide. The experimental results of the variation in the concentration of cyanide with the reaction time suggested a kinetic oxidation of the first order, consistent with those reported by other researchers. A higher rate of oxidation of cyanide was found at a higher concentration of the catalyst and lower initial concentration of cyanide.

KEY WORDS: Catalyst, photo-oxidation, cyanide

1. INTRODUCCIÓN

El cianuro es un grupo químico conformado por un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno mediante enlace triple. La mayoría de cianuros, bien sea de origen natural o industrial, son venenos potentes de acción rápida. La principal causa de contaminación del agua por cianuro es la actividad industrial e incluye actividades como: industria minera y química, tratamiento de aguas residuales, incineración de basura municipal, uso de plaguicidas, entre otras.

La exposición al cianuro durante un período breve puede causar daños en el cerebro, corazón, producir coma y finalmente la muerte [1]. Según el Decreto 1495 de 1984, la concentración de cianuro para efluentes líquidos no debe ser mayor de 0.2 mg/L.

En los ecosistemas acuáticos, la presencia de concentraciones de cianuro iguales superiores a 5 y 7,2 µg/L reducen la capacidad nadadora e inhiben la reproducción en muchas especies de peces [2].

Por su parte, la foto-catálisis es un proceso útil en el tratamiento y/o purificación de aguas. En la actualidad este tema es de gran interés en la comunidad científica, pues ha demostrado ser una alternativa de tratamiento adecuada para la depuración de aguas con contenido de contaminantes de difícil remoción como el cianauro.

La foto-catálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [2]. Actualmente

los métodos utilizados en la remoción de cianuros disueltos son: físicos, químicos, biológicos o mixtos.

Los métodos físicos se basan en el intercambio iónico, la absorción sobre carbón activado y la separación por flotación. Los tratamientos biológicos (bio-remediación) se encuentran limitados a bajas concentraciones de cianuros. Los métodos químicos generalmente involucran oxidación de cianuro con reactivos como SO_2, aire, cloro, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno y ozono, entre otros [3].

Algunas de las ventajas de la foto-catálisis se traducen en que el proceso puede ser llevado a cabo con energía solar y, además, se destruye totalmente el contaminante orgánico resolviendo el problema de disposición posterior de residuos del proceso industrial. Adicionalmente, emplea como insumo básico una sustancia relativamente económica y no tóxica que en teoría es posible recuperar en su totalidad: el dióxido de titanio (TiO_2) en forma cristalina empleado como foto-catalizador, sustancia que incluso ha demostrado ser biocompatible [4].

De otra parte, el intervalo espectral de la radiación ultravioleta (UV) está definido entre los 100 y 400 nm y es invisible al ojo humano. Este es subdividido además en tres regiones: UV-A (onda larga) de 315 - 400nm, UV-B (onda media) de 280 -315nm, UV-C (onda corta) de 100 - 280nm. La fuente más eficiente para la generación de UV-C es la lámpara de mercurio de baja presión, en la cual aproximadamente un 35% de potencia de entrada es convertido a UV-C y la radiación generada es exclusivamente de 254 nm [5].

En estudios anteriores se han empleado foto-reactores de laboratorio con lámparas de luz ultravioleta con una potencia nominal de 100-200 W para oxidar cianuros y desinfectar agua a un pH cercano a 10,0 unidades y mediante aireación de la solución a tratar [5].

Otros trabajos incluyen la inmovilización de cianuro en alúmina y encapsulado dentro de zeolitas [6]. Los autores reportaron una cinética de primer orden para la oxidación del cianuro CN^-. La remoción de complejos de cianuro-cobre de efluentes industriales ha sido estudiada mediante fotólisis homogénea y heterogénea con Degussa P25 TiO_2 y TiO_2 soportada en sílica [7]. Los autores encontraron que la mejor actividad se presentó a partir de la foto-catálisis usando 20 % (w/w) de TiO_2 soportado en sílica comparado con el catalizador comercial Degussa P25.

La oxidación del cianuro en solución acuosa usando procesos químicos y foto-químicos a temperatura ambiente ha sido estudiada usando H_2O_2 como oxidante y Cu^{+2} como catalizador [8]. En este trabajo, la oxidación foto-química fue llevada a cabo en un reactor anular tipo bach con capacidad de 1L usando 25 W, lámpara ultravioleta de 250 nm de longitud de onda. Los autores observaron que en ausencia de luz ultravioleta la degradación del cianuro por el H_2O_2 fue muy baja, mientras que los iones de cobre aceleran la velocidad de reacción. El cobre forma con el cianuro un complejo con una fuerte afinidad por el H_2O_2.

La degradación del cianuro mediante foto-oxidación con TiO_2 soportado en anillos de vidrio y luz ultravioleta de 366 nm de longitud de onda también ha sido estudiado [9]. La dependencia de la velocidad de oxidación del cianuro fue investigado como una función de preparación del catalizador, concentración inicial de cianuro, intensidad de la luz aplicada, naturaleza y concentración del oxidante (O_2 ó H_2O_2). El modelo Langmuir–Hinshelwood fue usado para fijar los datos experimentales. Los subproductos obtenidos en la degradación del cianuro fueron identificados como cianatos y nitratos.

Con base en lo expuesto anteriormente y concientes de las implicaciones de la presencia de compuestos cianaurados en sistemas acuáticos y sus consecuencias para la salud y los ecosistemas acuáticos, en este trabajo se propone una alternativa de remoción de cianuro de efluentes industriales.

Con este fin, se determinó la eficacia de remoción de cianuro de soluciones acuosas a partir de la reacción de oxidación llevada a cabo a escala de laboratorio en un reactor foto-catalítico construido para tal fin, cuyas variables de análisis fueron: concentración de cianuro y de catalizador (TiO_2) y tiempos de reacción, manteniendo constante la intensidad de la luz aplicada, buscando evaluar la influencia de estas variables de operación en el proceso de remoción del cianuro.

Con este trabajo se buscó sentar las bases conceptuales para posteriores procesos de eliminación de cianuro de efluentes industriales a escala industrial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para estudiar el porcentaje de remoción del cianuro se prepararon soluciones acuosas de cianuro de potasio (KCN) en (mg/L) como solución problema y soluciones de catalizador dióxido de titanio (TiO_2) en (g/L).

Las variables analizadas fueron: concentración inicial de cianuro (CN_o): 52, 104 y 156 mg/L; concentración del catalizador TiO_2: 0.5, 1, 1.5 (g/L); y, tiempo de reacción (θ): 0, 2, 3 y 4 h. Estos valores se fijaron teniendo en cuenta que en los procesos industriales como el tratamiento térmico de metales y procesos de recubrimientos galvánicos, se reportan concentraciones similares de cianuro en soluciones residuales.

De acuerdo con el diseño factorial 3^3, las corridas experimentales se realizaron por duplicado y en orden aleatorio, según se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Corridas experimentales para el proceso de foto-oxidación del cianuro

No. de Tratamiento	Concentración de KCN (mg/L)	Concentración de TiO_2 (g/L)
1	52	0.5
2	52	1.0
3	52	1.5
4	104	0.5
5	104	1.0
6	104	1.5
7	156	0.5
8	156	1.0
9	156	1.5

2.1 Construcción del equipo

El foto-reactor fue diseñado y construido según el esquema que se presenta en las Figuras 1 y 2. El material de la carcasa del reactor se seleccionó teniendo en cuenta que la solución de KCN es alcalina, por lo tanto se eligió acero inoxidable AISI 304, que además puede reflejar la luz UV (longitud de onda 254 nm), lo que puede tornar el proceso más eficiente, teniendo en cuenta que se utilizó una lámpara de baja potencia (Tabla 2). Adicionalmente, en la Tabla 2. se presenta la información detallada del equipo diseñado y construido.

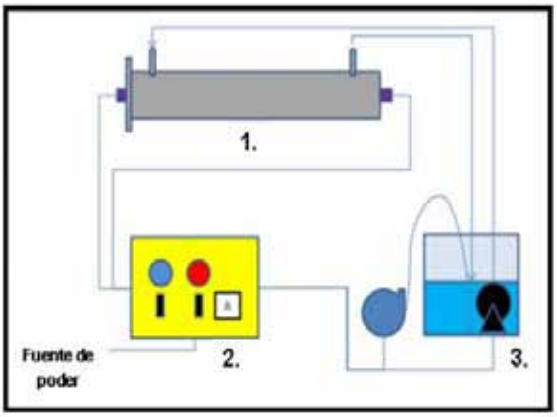


Figura 1. Reactor foto-catalítico construido para la oxidación de cianuro. 1 Reactor para la foto- oxidación, 2. Caja de control, 3. Sistema de recirculación y bombeo



Figura 2. Reactor catalítico construido para la foto-oxidación de cianuro. 1 Reactor para la foto- oxidación, 2. Caja de control, 3. Sistema de recirculación y bombeo

Tabla 2. Descripción del equipo para la foto-oxidación del cianuro

Sección del Equipo	Parte	Descripción
Reactor de foto-oxidación (1)	Carcasa	Acero inoxidable AISI 304, Long. 50cm, Diám. 7,5 cm, Vol. 2200 cm^3.
	Lámpara	Lámpara UV de baja presión, pot. 20W, Vol. 240cm^3. Long. de onda 254 nm.
Caja de control (2)	Carcasa	Acero CR pintura electrostática, Dim. 15 x 15 x10 cm
	Sistema de luz UV-C	Interruptor, balasto, led de encendido, amperímetro AC de 0 a 2 A.
	Sistema de bomba compresor	Interruptor, led de encendido.
Sistema de recirculación y bombeo (3)	Cuba	Volumen 3 Litros
	Bomba	PP, Potencia: 20W, Caudal 2 L/h
	Compresor	PVC, Potencia: 20W, Caudal 200 L/h

2.2 Determinación del cianuro libre

La determinación de cianuro libre fue realizada por volumetría según los métodos estándar ASTM D-2036-91. Este método se utiliza para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg/l (ppm) y en soluciones claras. La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $Ag(CN)_2$ según la reacción [1]:

$$Ag^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Ag(CN)^{2-} \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la remoción promedio de cianuro en función del tiempo se presentan en las Tablas 3 y 4 y Figuras 3, 4 y 5. La reducción de la concentración de cianuro por la acción del proceso foto-catalítico se logró en todos los casos con buenos resultados. Se aprecia que la concentración de cianuro en las soluciones de prueba disminuye efectivamente a mayor tiempo de reacción. Las variaciones de la mediciones no son apreciables, excepto en los tratamientos realizados con 1 g/L de TiO_2.

Tabla 3. Concentración final de cianuro en (mg/L) para cada tratamiento propuesto

No. Tratamiento	Réplica	Concentración inicial		Concentración final CN (mg/L)		
		CNo (mg/L)	TiO_2 (g/L)	2 (h)	3 (h)	4 (h)
1	1	52	0.5	40.06	34.05	20.03
	2			36.05	20.02	16.02
2	1		1	38.00	30.00	26.00
	2			40.05	32.04	24.03
3	1		1.5	28.04	24.03	18.02
	2			46.06	30.04	14.02
4	1	104	0.5	68.00	66.00	38.00
	2			70.10	64.09	36.05
5	1		1	92.13	80.11	70.10
	2			64.09	38.05	18.02
6	1		1.5	70.10	58.08	30.04
	2			68.10	54.08	28.04
7	1	156	0.5	134.2	124.2	102.2
	2			132.2	126.2	108.2
8	1		1	126.18	118.2	90.13
	2			76.11	56.08	38.05
9	1		1.5	122.18	92.14	74.11
	2			116.17	90.13	76.11

Tabla 4. Porcentaje (%) de cianuro remanente en las soluciones de prueba para cada tratamiento propuesto

No. Tratamiento	CNo (mg/L)	TiO_2 (g/L)	Porcentaje de CN remanente en la solución (%)		
			2 (h)	3 (h)	4 (h)
1	52	0.5	73	52	35
2		1	75	60	48
3		1.5	71	52	31
4	104	0.5	66	63	36
5		1	89	77	67
6		1.5	66	54	28
7	156	0.5	85	80	67
8		1	81	76	58
9		1.5	76	58	48

En general, de acuerdo con la Tabla 4, el porcentaje de cianuro presente en las soluciones de prueba disminuyó a mayor tiempo de tratamiento en el reactor mientras que la concentración de catalizador parece no influenciar significativamente la concentración final de cianuro a bajas concentraciones iniciales 52 mg/L de CN en las soluciones de prueba. Porcentajes del 35 y 31% de cianuro fueron encontrados después de 4 horas de tratamiento usando 0.5 y 1.5 g/L de catalizador en los tratamientos 1 y 3. De acuerdo con los resultados, una concentración aceptable de catalizador a concentraciones iniciales de cianuro de 52 mg/L sería de 0.5 g/L.

Por su parte, porcentajes del 67 y 48% de cianuro fueron encontrados después de 4 horas de tratamiento usando 0.5 y 1.5 g/L de catalizador respectivamente, partiendo de la solución inicial de 156 mg/L de cianuro. Se observa que en las soluciones de mayor concentración inicial de cianuro (156 mg/L), el porcentaje de CN remanente es mayor después de 4 horas de tratamiento, de lo cual se deduce que para este tipo de soluciones se requieren mayores tiempos de foto-oxidación catalítica. Adicionalmente, el porcentaje de remoción de cianuro se ve favorecido a mayores concentraciones de catalizador.

Pese a que el porcentaje de cianuro disminuyó al final de cada tratamiento en todas las soluciones de prueba, la concentración de cianuro al final del proceso catalítico foto-oxidativo en cada solución no cumple con el Decreto 1495 de 1984, en donde se especifica que la concentración de cianuro para efluentes líquidos no debe ser mayor de 0.2 mg/L. Sin embargo, el tratamiento catalítico foto-oxidativo resultó ser prometedor para remover el cianuro de soluciones acuosas, indicando así mismo que probablemente se requieren tiempos de tratamientos más prolongados para alcanzar bajas concentraciones de cianuro. Este hecho necesita ser estudiado.

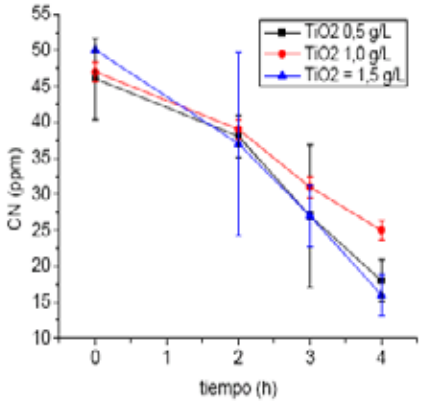


Figura 3. Variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción a diferentes concentraciones de TiO2 (CNo=52 mg/L)

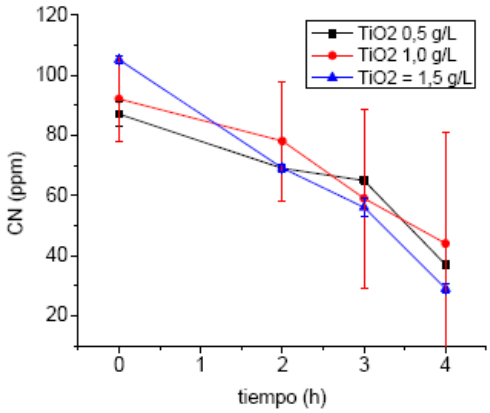


Figura 4. Variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción a diferentes concentraciones de TiO2 (CNo=104 mg/L)

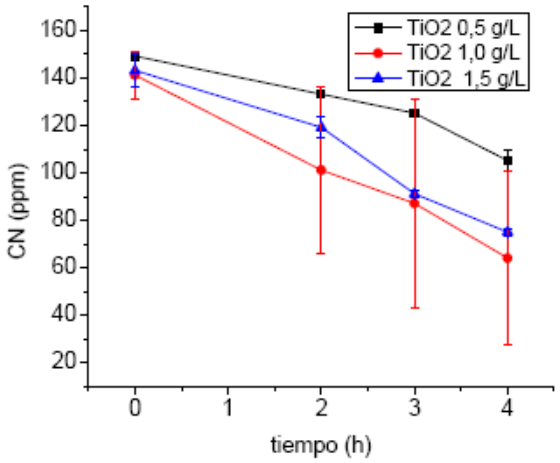


Figura 5. Variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción a diferentes concentraciones de TiO2 (CNo=156 mg/L).

De otra parte, los resultados experimentales de la variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción sugieren una cinética de oxidación de primer orden (Figuras 6 a, b y c), estos resultados son congruentes con los reportados por otros investigadores [1]. En otras palabras, la concentración de cianuro disminuye exponencialmente con el tiempo de tratamiento de acuerdo con la siguiente expresión:

$$[CN] = [CNo]e^{-kt} \qquad (2)$$

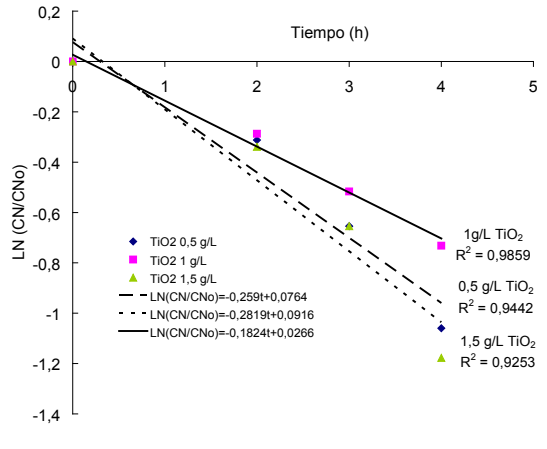
Donde,
[CN]: Concentración de cianuro, (mg/L)
[CNo]: Concentración inicial de cianuro, (mg/L)
k: constante cinética de velocidad, (h^{-1})
t: tiempo de reacción, (h)

Los valores de las constantes de reacción k para las concentraciones iniciales de las soluciones de cianuro estudiadas y de catalizador se presentan en la Tabla 6. De los datos calculados se confirma que a mayor concentración de catalizador, la velocidad de descomposición del cianuro aumenta. En la Tabla 5 se presentan los valores de k para las concentraciones de catalizador TiO_2 a 0.5 y 1.5 g/L, en donde se observan mayores valores de k a mayor concentración de catalizador, siendo 0.26 y 0.28 h^{-1} respectivamente a 52 mg/L de cianuro.

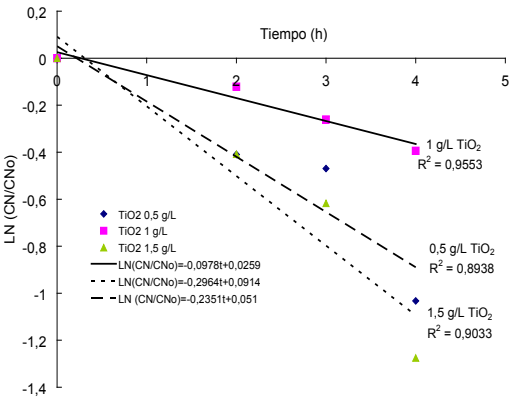
Comparando los valores de k a 52 y 156 mg/L de cianuro, se observa la influencia de la concentración del reactivo en la velocidad de reacción. La velocidad de oxidación del cianuro es menor a mayor concentración inicial de cianuro CNo en la solución bajo las condiciones de tratamiento estudiadas, en otras palabras, los valores de k son menores a mayor concentración inicial de cianuro, siendo 0.26 y 0.09 h^{-1} a 52 y 156 mg/L de cianuro respectivamente. Consecuentemente, se requiere más tiempo de reacción para disminuir el porcentaje de cianuro en soluciones de alta concentración después del tratamiento en el reactor, ver Tabla 5.

Tabla 5. Constantes cinéticas k (h-1) para la oxidación de cianuro a diferentes concentraciones de catalizador TiO_2 (g/L) y soluciones iniciales de cianuro CNo (mg/L)

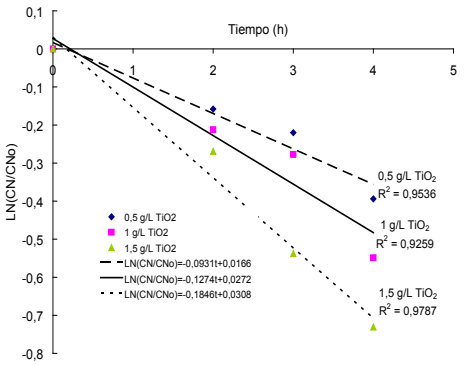
TiO_2 (g/L)	CNo (mg/L)		
	52	**104**	**156**
0.5	0.26	0.24	0.09
1.5	0.28	0.30	0.18



a)



b)



c)

Figura 6. Cinética de la reacción fotocatalítica del cianuro para: a) CNo=52 mg/L b) CNo=104 mg/L c) CNo=156 mg/L

4. CONCLUSIONES

La oxidación foto-catalítica es efectiva para disminuir la concentración de cianuro en efluentes industriales reduciendo el impacto ambiental generado en procesos de este tipo. Este proceso es relativamente sencillo y en tan solo 4 horas es posible disminuir la concentración de cianuro en cantidades considerables.

La reducción del porcentaje de cianuro depende de la concentración inicial de la solución de prueba y del tiempo de reacción, mientras que la concentración de catalizador parece no influenciar significativamente el proceso foto-oxidativo cuando se trabaja a concentraciones moderadas de cianuro (52 mg/L) encontrándose porcentajes de cianuro similares trabajando con 0.5 y 1.5 mg/L de catalizador a iguales tiempos de reacción y de concentración inicial del reactivo.

A concentraciones de cianuro más altas, (156 mg/L), se requieren mayores tiempos de reacción y concentración de catalizador para disminuir el porcentaje de cianuro al final del tratamiento, al comparar los resultados con los obtenidos a bajas concentraciones iniciales de cianuro.

La cinética de remoción de cianuro fue de primer orden y la velocidad de oxidación del cianuro disminuye a mayor concentración inicial del reactivo, y al contrario se incrementa a mayor concentración de catalizador usado en el proceso.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se recomienda realizar los ensayos a mayores tiempos de oxidación foto-catalítica para encontrar el tiempo óptimo de tratamiento en el cual se alcanzan valores de cianuro menores a 0.2 mg/L según el Decreto 1495 de 1985.

5. REFERENCIAS

[1] F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas y R. Pérez-Garibay. Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. Revista de metalurgia, 43 (1) enero-febrero, 2007. issn: 0034-8570, pp. 23.

[2] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, 1994.

[3] S. Gelover, Ma. T. Leal, K. Reyes y L. A. Gómez. Desinfección de agua mediante fotocatálisis solar. Anuario IMTA. UAEM. México, 2004.

[4] E. Gil., K. Molina. Aplicación de los sistemas foto-catalíticos para la destrucción de compuestos orgánicos y otras sustancias en fuentes hídricas. Grupo de investigación en procesos ambientales y biotecnológicos –gipab. Universidad EAFIT Medellín, 2006: pp. 7

[5] W. Frain. Solar Radiatión: short ang long term effects. The practitioner, 219 (1310) 1977, pp. 188-192

[6] Mohamed R.M., Mohamed M.M. Copper (II) phthalocyanines immobilized on alumina and encapsulated inside zeolite-X and their applications in photocatalytic degradation of cyanide: A comparative study. Applied Catalysis A: General. 2008;340(1): 16-24

[7] Grieken R.V, Aguado J, López-Muñoz J.M, Marugán J. Photocatalytic degradation of iron–cyanocomplexes by TiO_2 based catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 2005;55(3):201-211

[8] Sarla M, Pandit M, Tyagi D.K, Kapoor J.C. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. Journal of Hazardous Materials.2004;116(1-2):49-56

[9] Bozzi A, guanaquillo I, Kivi J. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO_2 photo-catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 2004;51(30):203-211

[10] O. Melo, L. A. López, S. E. Melo. Diseño de experimentos métodos y aplicaciones. Departamento de Estadística. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. 2006, pp. 376.