

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**REMOCIÓN DE CIANURO DE AGUAS RESIDUALES MINERO  
METALÚRGICOS POR PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA Y  
FOTOCATÁLISIS SOLAR**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**DAVID ELOY MACHACA MACHACCA**

**PEDRO YANA HANCCO**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERÚ**

**2017**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO****FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA****ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA****REMOCIÓN DE CIANURO DE AGUAS RESIDUALES MINERO  
METALÚRGICOS POR PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA Y  
FOTOCATÁLISIS SOLAR**

TESIS PRESENTADA POR:

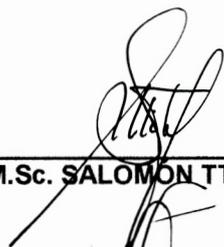
**DAVID ELOY MACHACA MACHACCA****PEDRO YANA HANCCO**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

APROBADA POR:

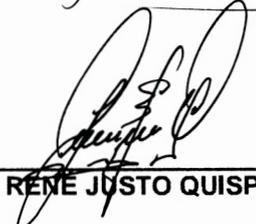
PRESIDENTE:

  
M.Sc. SALOMÓN TITO LEÓN

PRIMER MIEMBRO:

  
M.Sc. GERMAN QUILLE CALIZAYA

SEGUNDO MIEMBRO:

  
Ing. RENÉ JUSTO QUISPE FLORES

DIRECTOR / ASESOR:

  
Dr. NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA

ÁREA: Investigación

TEMA: Remoción de cianuro de aguas residuales minero - metalúrgicos

LÍNEA: Tecnologías ambientales y recursos naturales

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 29 de diciembre del 2017

## DEDICATORIA

La concepción de este proyecto está dedicada a mis padres, mis nueve hermanos pilares fundamentales en mi vida. Sin ellos, jamás hubiese podido conseguir lo que hasta ahora. Su tenacidad y lucha insaciable han hecho de ellos el gran ejemplo a seguir y destacar, no solo para mí, sino para mis hermanos y familia en general. De manera muy especial dedico este proyecto a mi hermano Franklin.

**D. Eloy Machaca Machacca**

## DEDICATORIA

A mis padres, Saturnino Yana Enríquez y Martina Hanco Ancori por su apoyo incondicional en esta etapa de mi vida.

A mis hermanas Sonia y Aurea Flor, a mis hermanos David, Rafael y J. Aldair por su apoyo en mi formación profesional.

**Pedro Y. Hanco**

## **AGRADECIMIENTO**

Un agradecimiento Especial a mí Universidad Nacional del Altiplano, Facultad de Ingeniería Química por haberme formado profesionalmente para el servicio de la sociedad.

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Ing. Rogger G. Torres Palli, Dr. Norberto S. Miranda Zea por la orientación, por el seguimiento y la supervisión continúa.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo de mi madre (+)

**D. Eloy Machaca M.**

## **AGRADECIMIENTO**

A la Universidad Nacional del Altiplano Puno, por ser mi alma mater estudiantil, y a la Facultad de Ingeniería Química, por brindarme la oportunidad de ser profesional para el servicio de la sociedad.

Al Dr. Norberto Sixto Miranda Zea, por su asesoría y dirección en el presente trabajo de tesis.

**Pedro Y. Hancoo**

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS .....	8
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS.....	9
RESÚMEN .....	10
ABSTRACT.....	12
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
1.1. Planteamiento del problema .....	14
1.1.1. Formulación del problema .....	15
1.1.2. Problemas específicos.....	16
1.2. Antecedentes.....	16
1.2.1. Evaluación de eliminación de cianuro en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	16
1.2.2. Degradación de CN <sup>-</sup> con TiO <sub>2</sub> /UV .....	17
1.2.3. Ensayos de oxidación catalítica de cianuro .....	18
1.2.4. Detoxificación de cianuro con peróxido de hidrógeno .....	19
1.3. Objetivos.....	20
1.3.2. Objetivos específicos.....	20
<b>II. REVISIÓN DE LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
2.1. Marco teórico .....	21
2.1.1. Contaminación del agua.....	21
2.1.2. Tratamiento de la contaminación del agua. ....	22
2.1.3. Tecnologías avanzadas de oxidación.....	23
2.1.4. Fotocatálisis heterogénea.....	25
2.1.5. Fotocatálisis y componentes necesarios. ....	26
2.1.6. Aplicaciones de tratamiento con fotocatálisis heterogénea .....	29
2.1.7. Fotocatálisis solar .....	32
2.2. Radiación ultravioleta.....	38
2.3. Fotocatálisis homogénea con reactivo hierro y peróxido de hidrógeno. ....	39
2.3.1. Química del cianuro.....	40
2.3.2. Hidrólisis del cianuro.....	40
2.3.3. Concentración de cianuro.....	42
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1. Materiales, equipos y reactivos.....	43

3.1.1. Materiales de laboratorio.....	43
3.1.2. Equipos de laboratorio.....	43
3.1.3. Reactivos e insumos.....	44
3.2. Metodología de investigación.....	44
3.2.1. Metodología experimental.....	44
3.2.2. Planificación de las pruebas experimentales.....	47
3.2.3. Evaluación de las pruebas experimentales.....	48
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>54</b>
4.1. Resultados de las pruebas experimentales.....	54
4.1.1. Prueba experimental con agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno – hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ).....	54
4.1.2. Prueba experimental con agente oxidante – Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ).....	58
4.1.3. Prueba experimental con agentes oxidante: peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	62
4.2. Resultados de las pruebas experimentales.....	66
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>71</b>
<b>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Relación entre $\text{HCN}/\text{CN}^-$ con el pH.....	42
Figura 2 : Equipo para proceso de oxidación avanzada (POA) .....	48
Figura 3 : Variación de la concentración de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) - $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{FeSO}_4$ con el tiempo.....	50
Figura 4 : Variación de la concentración de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) - ( $\text{FeSO}_4$ ) con el tiempo .....	51
Figura 5: Variación de la concentración de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) - ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con el tiempo .....	53
Figura 6 : Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función de tiempo .....	55
Figura 7: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación UV ( $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{FeSO}_4$ ).....	56
Figura 8: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al tiempo .....	57
Figura 9: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación.....	58
Figura 10: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al tiempo .....	60
Figura 11: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación.....	60
Figura 12: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al tiempo .....	61
Figura 13: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación.....	62
Figura 14: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al tiempo con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	64
Figura 15: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación.....	64
Figura 16: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al tiempo con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	65
Figura 17: Porcentaje de remoción de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en función al índice de radiación con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	66
Figura 18: Comparación de los resultados de las 03 pruebas experimentales	67
Figura 19: Degradación fotocatalítica con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ .....	68

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Relación molar $H_2O_2$ : $CN^-$ .....	17
Tabla 2: Simulación de condiciones de sumidero de pulpa 47/1 mol de $H_2O_2/CN^-$ .....	19
Tabla 3 : Tecnologías avanzadas de oxidación .....	24
Tabla 4 : Remoción de la concentración de $CN^-$ con el tiempo e Índice de radiación.....	49
Tabla 5: Variación de la concentración de cianuro ( $CN^-$ ) - ( $FeSO_4$ ) con el tiempo .....	50
Tabla 6: Variación de la concentración de cianuro - ( $H_2O_2$ ) con el tiempo.....	52
Tabla 7: Porcentaje de remoción de cianuro con $H_2O_2-FeSO_4$ con el tiempo ..	54
Tabla 8: Análisis de varianza .....	55
Tabla 9: Porcentaje de remoción de cianuro ( $CN^-$ ) con sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) con el tiempo-UV.....	59
Tabla 10: Análisis de varianza .....	59
Tabla 11: Variación de la concentración de cianuro ( $CN^-$ ) - ( $H_2O_2$ ) con el tiempo e Índice de radiación UV.....	63
Tabla 12: Análisis de varianza .....	63
Tabla 13: Comparación de los resultados de las 03 pruebas experimentales .	66
Tabla 14: Simulación de condiciones de sumidero de pulpa 47/1 mol de $H_2O_2/CN^-$ .....	69

**ÍNDICE DE ACRÓNIMOS**

- CN: Cianuro.
- UV: Ultravioleta
- LMP: Límites máximos permisibles
- °C : Grados Centígrados.
- L: Litro.
- Fe<sup>0</sup>: Hierro metálico
- MINAM: Ministerio de Ambiente.
- O<sub>2</sub>: Oxígeno
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peróxido de hidrógeno
- O<sub>3</sub>: Ozono
- ml: Mililitro.
- mm: Milímetros.
- mg: Miligramos
- nm: nanómetros
- ppm : partes por millón
- µg/L : microgramos/litro
- OMS: Organización Mundial de la Salud
- pH: Potencial de hidrógeno
- mM; mili molar
- %: porcentaje
- OH<sup>o</sup> Radicales hidroxilo
- CMASA: Corporación Minera Ananea S.A.

## RESÚMEN

El uso de tecnologías de procesos cianuradas en la industria minero metalúrgico genera residuos de cianuro altamente tóxicos para los seres vivos. Por este motivo, se realizó el estudio de la aplicabilidad de la tecnología de oxidación avanzada y fotocátalisis solar como tecnología alternativa para la remoción del cianuro en el efluente de aguas residuales minero metalúrgico. El estudio del proyecto de investigación está ubicado en la ciudad universitaria en el Laboratorio de Tecnología de Aguas de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Altiplano-Puno, en fechas del 25 al 27 de octubre del 2017, Así mismo las muestras de aguas residuales minero metalúrgicas proceden del Centro Minero Corporación minera Ananea S.A., aguas residuales del proceso de Lixiviación por Cianuración para la extracción de Oro, Ubicados en el centro Poblado la Rinconada de la Provincia de San Antonio de Putina de la Región Puno. Se trabajó con tres métodos de tratamiento que pueden utilizar la radiación solar como única fuente de energía, para los procesos de: fotocátalisis de energía solar -UV-con oxidante peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ); fotocátalisis de energía solar -UV-con oxidante sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) y como agente oxidante heterogénea mediante proceso de fotocátalisis radiación ultravioleta (UV) solar sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Como consecuencia de la investigación se logró remover de 1806.60 mg/L hasta 266.0 mg/L. equivalente en porcentaje a 85.28% utilizando como agente oxidante heterogénea peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) – sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) en un tiempo total de 120 minutos, en la segunda prueba se logró remover de una muestra inicial de 1806.6 mg/L hasta 1265.45 mg/L equivalente en porcentaje a 29.95% utilizando como agente oxidante sulfato ferroso, en un tiempo total 120

minutos, finalmente en la tercera prueba se logró remover desde 1806.60 mg/L hasta 1695.55 equivalente en porcentaje a 6.15% utilizando como agente oxidante el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), en un tiempo total de 120min, en las tres pruebas se trabajó a un pH inicial de 12.00 y un pH final de 10.85, en la presente investigación también se trabajó con un índice de radiación en función del reporte diario del Servicio Nacional de meteorología e hidrología (Senamhi) que oscilan desde 8 a 12.5.

**Palabras Claves:** Cianuro, remoción, toxicidad, fotocatalisis, oxidantes

## ABSTRACT

The use of cyanide process technologies in the metallurgical mining industry generates highly toxic cyanide residues for living beings. For this reason, the study of the applicability of advanced oxidation technology and solar photocatalysis as an alternative technology for the removal of cyanide in the effluent of metallurgical mining wastewater was carried out. The study of the research project is located in the university city in the Water Technology Laboratory of the Faculty of Chemical Engineering of the National University of Altiplano-Puno, from October 25 to 27, 2017, as well as the samples of Metallurgical mining wastewater comes from the mining center Corporacion Minera Ananea S.A., wastewater from the leaching process by Cyanuración for the extraction of gold, located in the Rinconada Town Center of the Province of San Antonio de Putina of the Puno region. three treatment methods that can use solar radiation as the sole source of energy, for the processes of: photocatalysis of solar energy -UV- with oxidant hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ); photocatalysis of solar energy -UV- with ferrous sulfate oxidant ( $FeSO_4$ ) and as heterogeneous oxidizing agent by photocatalysis process ultraviolet radiation (UV) solar ferrous sulfate ( $FeSO_4$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). As a result of the investigation, it was possible to remove 1806.60 mg / L to 266.0 mg / L. equivalent in percentage to 85.28% using hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) - ferrous sulfate ( $FeSO_4$ ) as a heterogeneous oxidizing agent in a total time of 120 minutes, in the second test it was possible to remove from an initial sample of 1806.6 mg / L up to 1265.45 mg / L equivalent in percentage to 29.95% using as an oxidizing agent ferrous sulfate, in a total time 120 minutes, finally in the third test it was possible to remove from 1806.60 mg / L up to 1695.55 equivalent in percentage to 6.15%

using oxidizing agent as peroxide hydrogen ( $H_2O_2$ ), in a total time of 120min, in the three tests we worked at an initial pH of 12.00 and a final pH of 10.85, in the present investigation we also worked with a radiation index based on the daily report of the Service National meteorology and hydrology (Senamhi) that oscillate from 8 to 12.5.

**Key Words:** Cyanide, removal, toxicity, photocatalysis, oxidants

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del problema

En las dos últimas décadas con alta intensidad se viene utilizando la tecnología minero metalúrgico del Proceso de Cianuración para el tratamiento extractivo de las menas de oro por flotación ya que estas son solubles en soluciones cianuradas alcalinas diluidas, cuyo proceso conduce a la extracción del metal precioso con concentraciones de alta ley ionizado en la solución líquida y con formación de residuos de sedimentos solidos de lodos que son separados y evacuados como relaves con alto contenido de concentraciones de cianuro y por gravedad se genera la segregación de soluciones cianuradas líquidas lixiviadas desde los pasivos de los relaves, que posteriormente estas soluciones líquidas llegan a las fuentes receptoras naturales del agua.(Quispe, luz.et. al 2011).

En el efluente de las aguas residuales minero metalúrgico procedentes de la extracción de oro se tiene presente altas concentraciones de cianuro, sustancia parcialmente biodegradable y al permanecer durante mucho tiempo en el entorno de fuentes receptoras del agua se tiene consecuencias de biomagnificación comprometedoras en la salud del hombre, así mismo en los organismos de los seres vivos terrestres y acuáticos, y en el medio ambiente; detectándose toxicidad por el consumo y habitar en las fuentes de aguas naturales receptoras de aguas residuales minero metalúrgicos con concentraciones superiores a los recomendados por los Estándares Nacionales de la Calidad Ambiental del Agua D.S. 002-2008 MINAM, de Límite Máximo Permisible (LMP) para consumo humano y bebida para animales (LMP de 0.08 mg/L como cianuro libre), y de las Normas del D.S. N° 010- 2010 MINAM, para efluentes líquidos de actividad minero metalúrgico (LMP de 0.8 mg/L.de cianuro

total); a sí mismo el hombre sometidos a la exposición prolongada al cianuro, provoca lesiones al sistema nervioso óptico, ataxia, hipertensión, neuropatía óptica, bocio y bajas en la función tiroidea “ Human Health & Environmental Effects of Cyanide” publicado en el sitio del Código Internacional para el Manejo del Cianuro en la Minería del Oro.

La necesidad de remocionar la concentración de iones cianuro ( $CN^-$ ) presentes en los efluentes de las aguas residuales minero metalúrgicos, y lograr llegar a niveles por debajo de los límites máximo permisibles (LMP) exigidos por los Estándares Nacionales de la Calidad del Agua ECA 002-2008-MINAM-PERÚ, Normas del D.S. N° 010- 2010 MINAM, y la legislación Internacional sobre conservación del Medio Ambiente, nos conduce al desarrollo de la remoción del cianuro contenidos en aguas residuales minero metalúrgicos por la técnica del Proceso de Oxidación Avanzada por Fotocatálisis Solar, utilizando la energía radiante ultra violeta (UV) por radiación solar.

La alta incidencia de radiación solar en el medio natural de nuestra Región Puno, es uno de los recursos naturales no convencionales que se aprovechará para el proceso fotocatalítico-Químico para la remoción y detoxificación de iones cianuro presentes en las aguas residuales producto de los lixiviados de los relaves de la cianuración del oro.

### **1.1.1. Formulación del problema**

Es de interés confirmar que los principios activos del proceso de oxidación avanzado y fotocatalítico solar son capaces de remocionar la concentración de iones cianuro de efluentes de aguas residuales procedentes de flujos de

lixiviación de los relaves de la actividad minero metalúrgico para la explotación de menas de oro; planteados en la siguiente interrogación:

¿Cuál será la capacidad de remoción de Cianuro ( $\text{CN}^-$ ) de aguas residuales lixiviadas de los relaves mineros metalúrgicos de la explotación de oro, utilizando el proceso de oxidación avanzada y de fotocátalisis solar, enfocado en el tratamiento de aguas residuales para su uso efectivo?

### 1.1.2. Problemas específicos

¿En qué medida el tratamiento fisicoquímico de oxidación avanzada con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fierro metálico  $\text{Fe}^0$  y fotocátalisis (UV) solar, es adecuado para el proceso de remoción del cianuro de aguas residuales lixiviadas de los relaves minero metalúrgicos?

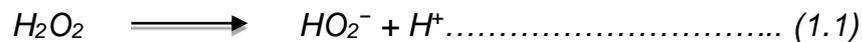
¿Cómo evaluar el tratamiento de oxidación avanzada con agentes oxidantes heterogénea  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^0$  y fotocátalisis solar, para la remoción del Cianuro de aguas residuales lixiviadas de los relaves mineros metalúrgicas?

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Evaluación de eliminación de cianuro en $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

*Quispe, Luz.Et al (2011)*. Indica que: El efecto de la radiación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la eliminación de cianuro tiene el proceso que a medida que se va incrementando la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tabla 1) la remoción de cianuro también va incrementándose, observándose alta eliminación de cianuro hasta una concentración de 0.5% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a mayores proporciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  el cambio de 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, dando lugar a la reacción entre los iones  $H_3O^+$  y  $CN^-$  con formación hacia el ácido cianhídrico volátil.

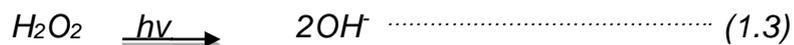


**Tabla 1: Relación molar  $H_2O_2$ :  $CN^-$**

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%

FUENTE: Amat, A. (2008).

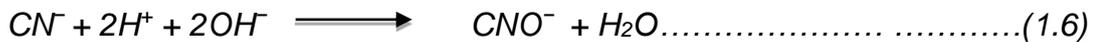
Así mismo, ocurren varias reacciones entre los compuestos presentes en solución: reacción entre iones cianuro con radicales oxidrilos, iones cianuro con oxidrilos (pH básico) entre otros.



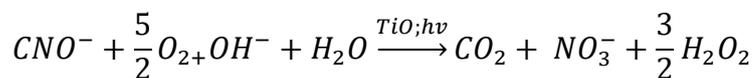
**1.2.2. Degradación de  $CN^-$  con  $TiO_2$ /UV**

Quispe, Luz.Et al (2011). Indica que: En la reacción de oxidación fotocatalítica con  $TiO_2$  se ha observado una degradación de 99.6% de cianuro y una disminución de pH hasta 10.47 en 60 minutos de reacción. El comportamiento de la buena actividad fotocatalítica del  $TiO_2$  es debido a la presencia de microdominios cristalinos tipo anatasa, altas superficies y tamaño de partícula

pequeño (Tabla 1) 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 dónde los huecos son sitios aptos para la reacción de oxidación del  $CN^-$  a  $CNO^-$ .



*Debiendo señalarse que el cianato ( $CON^-$ ), es un compuesto 1000 veces menos tóxico que el cianuro, una vez lograda esta conversión, el cianato ( $CON^-$ ) se oxida completamente y los productos finales son principalmente dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y nitrato ( $NO_3^-$ ) según la ecuación: ( Augugliaro y col., 1999).*



**1.2.3. Ensayos de oxidación catalítica de cianuro**

*Legrine, O. Et., al (1998)* Indica: Los experimentos de reacción de cianuro con peróxido de hidrógeno fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, en un reactor fotocatalítica 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<sup>2</sup>. Se varió la proporción del peróxido de hidrogeno  $\%V_{H_2O_2}/V_{CN^-} = 0.1; 0.5; 1.0$  y 3.0%.

También se desarrolló experimentos de remoción de cianuro mediante la fotodegradación de cianuro, para lo cual se agregó 0.5 g de  $TiO_2$  a la solución de 500ml 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.

#### 1.2.4. Detoxificación de cianuro con peróxido de hidrógeno

*Misari Ch. Fidel S. (2010)*. La concentración de cianuro fue determinada por titración de alícuotas de solución con nitrato de plata, usando rodamina como indicador del punto final, la inyección de peróxido de hidrógeno ha sido en el sumidero de colas y tanques de recirculación. El peróxido de hidrógeno fue adicionado de 47 a 90 veces del exceso estequiométrico. Como se muestra en la Tabla 2

**Tabla 2: Simulación de condiciones de sumidero de pulpa 47/1 mol de  $H_2O_2/CN^-$**

Tiempo (min)	$H_2O_2$ (mg/L)	$CN^-$ (mg/L)	pH	Temperatura En °C
0	29000	478	10.4	23.5
2	-	317	-	-
5	-	159	-	-
13	-	106	-	-
23	-	79	-	24.5
28	2639	-	8.8	-

FUENTE: Misari Ch. Fidel S. (2010)

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. Objetivo general

- ✓ Determinar la remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos por proceso de oxidación avanzada heterogénea y fotocátalisis solar.

#### 1.3.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar la remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) mediante proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar.
- ✓ Determinar la remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) mediante proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar.
- ✓ Determinar la remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante heterogénea peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) – sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) mediante proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. Marco teórico

#### 2.1.1. Contaminación del agua

*Blanco, Et., al (2001)*: Indica que el agua es uno de los recursos naturales más importantes para los seres vivos, ya que es indispensable para llevar a cabo sus funciones vitales. El agua se debe usar, tratar y reutilizar, pues es finita y limitada. La contaminación del agua consiste en una modificación química, física o biológica, provocada al introducir materiales o formas de energía que implica una alteración perjudicial a la calidad del agua, en relación con los usos posteriores o con su función ecológica. La contaminación del agua se da de diferentes formas: Natural, térmica, municipal, industrial; también se clasifican de acuerdo a la naturaleza del contaminante en: Física, Química o Biológica. Los compuestos químicos inorgánicos en el agua provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Los contaminantes inorgánicos son sustancias tóxicas como los metales pesados, ácidos, sales minerales, gases tóxicos, la parte insoluble se presenta en forma de partículas en suspensión, debido a su impacto ambiental son más relevantes que las especies solubles dado que en esta forma las sustancias son más móviles y su alcance tóxico es mayor. Compuestos químicos orgánicos que contaminan el agua son desechos humanos y animales, de procesamiento de alimentos, diversos productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas, breas, tinturas y químicos sintéticos como herbicidas, insecticidas, etc. Los contaminantes químicos orgánicos se encuentran, como contaminantes orgánicos persistentes y recalcitrantes. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs) o refractarios, conocidos internacionalmente por sus siglas en inglés

POPs (PersistentOrganicPollutants), son Tóxicas y Bioacumulables (PBTs). Perjudiciales para el ambiente y salud humana, debido a que en bajas concentraciones causan severos daños, no se descomponen rápidamente, persisten en el ambiente tiempo muy largo, producen bioacumulación en los tejidos adiposos de humanos y animales. Los contaminantes orgánicos recalcitrantes están ligados a los contaminantes orgánicos persistentes debido a que poseen las mismas características y los contaminantes orgánicos recalcitrantes son muy difíciles de degradar por qué consisten al ataque de microorganismos o mecanismos de degradación biológico o químico.

### **2.1.2. Tratamiento de la contaminación del agua.**

*Rodríguez, F. Leton, G. et al (2006)*. Nos dice que los tratamientos a los que se deben someter las aguas residuales no son de fácil clasificación, es función al tipo de contaminante presente en el agua y tenemos los tratamientos de:

- a) Tratamiento para eliminación de materia en suspensión: La eliminación de la materia en suspensión se realiza mediante operaciones mecánicas, suele utilizarse aditivos químicos para favorecer la separación, denominándose tratamientos físico-químicos; dependiendo de las características y concentración de las partículas se utilizará uno u otro tratamiento.
- b) Tratamiento para la eliminación de materia disuelta: La materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras), orgánicas (materia orgánica biodegradable), hasta cantidades extremadamente pequeñas de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (plaguicidas) es necesario su

eliminación utilizando tratamientos como la precipitación, procesos electroquímicos, intercambio iónico y desinfección.

- c) Tratamientos biológicos: Se aprovecha el metabolismo de los microorganismos (bacterias) para la eliminación de materia orgánica biodegradable (soluble o coloidal) y compuestos nutrientes (nitrógeno y fósforo). La materia orgánica es la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos y es esencial la presencia de nutrientes para su crecimiento. (Rodríguez. *Et al*, 2006), distinguiéndose tres casos: sistemas aerobios, anaerobios, anóxicos (el  $\text{NO}_3^-$  es aceptor de electrones y hay ausencia de  $\text{O}_2$ ).

### 2.1.3. Tecnologías avanzadas de oxidación

Rodríguez, F. Leton, G. *et al* (2006). La mayoría de los tratamientos mencionados no son adecuados debido a que no alcanza el grado de pureza requerido, por lo que se ha buscado tecnologías más económicas y efectivas recurriendo a las llamadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs).

El concepto fue inicialmente establecido por Glaze (1987), quién definió a las TAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la inagotable y económica luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica indica. Rodríguez, F. Leton, G. *et al* (2006).

Domenech *et al* (2001). Las tecnologías Avanzadas de oxidación se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, la cual se muestran en la tabla:

Tabla 3 : Tecnologías avanzadas de oxidación

PROCESOS FOTOQUÍMICOS	PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS
Oxidación en agua sub/y supercrítica	Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )
Fotocálisis del agua con irradiación ultra violeta de vacío UVV	Ozonización con peróxido de hidrogeno ( $O_3/H_2O_2$ )
Irradiación UV con peróxido de hidrógeno ( $UV/H_2O_2$ )	Procesos fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados
Irradiación UV en presencia de Ozono ( $UV/O_3$ )	Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
Foto-Fenton y relacionadas ( $Fe^{2+}/UV$ )	Oxidación electroquímica
Procesos fotoquímicos	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica - Ultrasonido

FUENTE: (Domenech.Et., al 2001).

Las ventajas que presentan las tecnologías avanzadas de Oxidación es que son tecnologías limpias, tienen la capacidad de cambiar la fase del contaminante químicamente, consiguen una mineralización completa (destrucción) de la materia orgánica, son útiles para los contaminantes persistentes que se resisten a otros métodos de tratamiento, sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm,  $\mu g/L$ ), no forman subproductos de reacción, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada, entre otras ventajas nos dice (Domenech et., al 2001).

Las TAO son especialmente útiles en un proceso de pos tratamiento para efectuar un tratamiento terciario de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales (principalmente radical hidroxilo,  $\text{OH}^\cdot$ ), esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar más rápido ( $10^6$ - $10^{12}$ ) que oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$  indica, (*Doménech. et al, 2001*).

#### **2.1.4. Fotocatálisis heterogénea**

El término fotocatalisis se introdujo en el glosario de la ciencia a principios de 1930. La IUPAC define a la fotocatalisis como “reacción catalítica la cual involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o sustrato”.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o UV, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir un material con valor de energía de activación mayor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin ser involucrado, se menciona la presencia fundamental de  $\text{O}_2$ , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica indica (*Fox, 1993*).

Se llama fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones (reacciones oxidación-reducción) transcurren en la superficie del catalizador (interface líquido-sólido o gas – sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global:



Primero es necesaria la activación (excitación) del material semiconductor mediante radiación ultravioleta, esta excitación se lleva a cabo de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, esta absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

#### 2.1.5. Fotocatálisis y componentes necesarios.

*Candal, R. Rodríguez, J. et al (2001)*. Indica que la fotocatálisis heterogénea pertenece al grupo de procesos avanzados de oxidación (PAO's). Los PAO's implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) de potencial de oxidación ( $E^\circ=2.8\text{V}$ ) mayor a otros oxidantes tradicionales. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos generándose radicales orgánicos libres ( $\text{R}^\cdot$ ) que reaccionan con moléculas de oxígeno formando un peroxi-radical que indica reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante.

*Candal, R. Rodríguez, J. et al (2001)*. Los componentes necesarios para llevar a cabo una reacción de fotocatálisis heterogénea; tenemos:

- a) Contaminante(s) a degradar. Generalmente es un compuesto orgánico, pero como la fotocatálisis se trata de una reacción de oxidación-reducción, pueden tratarse también metales, éstos son reducidos a un estado de toxicidad menor.

- b) Elemento oxidante. En toda reacción redox es necesaria la presencia del elemento oxidante como del reductor. Puede utilizarse oxígeno, peróxido de hidrogeno o incluso el aire.
- c) Medio en el cual se lleve el proceso. El medio puede ser acuoso o gaseoso.
- d) El catalizador. El  $\text{TiO}_2$  es el semiconductor más empleado para la fotocátalisis.
- e) Luz ultravioleta. Puede provenir del sol o pueden utilizarse lámparas que produzcan la radiación específica indica (*Blanco y Malato, 2001*).

(*Blanco y Malato, 2001*). Factores que influyen en el proceso de fotocátalisis:

1. Adsorción competitiva. En un tratamiento de aguas, es difícil que se trate un solo reactivo, teniéndose otras moléculas que son adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Estas moléculas pueden ser del disolvente, productos intermediarios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de la adsorción competitiva como los cloruros, sulfatos y fosfatos producen una inhibición del proceso.
2. Cinética del oxidante. El oxígeno es absolutamente necesario en la completa mineralización y no es competitivo con el reactivo durante la adsorción. El resultado es que, con la adición de estos agentes, se puede incrementar la velocidad de la reacción fotocatalítica.
3. pH. El pH de la solución puede afectar a las propiedades superficiales del fotocatalizador como a la forma química del compuesto a degradar. El  $\text{TiO}_2$  tiene un carácter anfótero con un punto de carga cero alrededor de  $\text{pH}=6$ , y el contaminante puede ser afectado por una variación del equilibrio ácido-base.
4. Características el catalizador. El catalizador puede influir en el proceso de fotocátalisis:

- Estructura. Amorfa o cristalina, el caso del  $\text{TiO}_2$ .
  - Diámetro de la partícula. Una variación del diámetro semiconductor puede dar lugar a cambios importantes en los procesos de adsorción por incidir la radiación UV de forma diferente.
  - Características superficiales. La alteración de las propiedades del catalizador altera la densidad de producción superficial de radicales hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes.
5. Temperatura. En ensayos realizados con luz solar no se ha observado influencia con las variaciones de la temperatura ambiente.
  6. Intensidad de la radiación. Parece ser que, mientras que a flujos pequeños de iluminación (de 1 a 10 soles) las velocidades de reacción dependen directamente de dicha iluminación, a flujos intermedios (20 a 50 soles) la dependencia es con la raíz cuadrada de la intensidad de la luz. A flujos de iluminación elevados (más de 100 soles) no se aprecian variaciones en la velocidad de reacción con incrementos de la intensidad de iluminación. La explicación a este comportamiento reside en que la absorción de fotones es directamente proporcional a la intensidad.
  7. Grado de concentración. El grado de concentración de un colector solar se define como la relación entre el área de apertura del mismo y el área total del tubo absorbente o receptor; a mayor concentración, mayor intensidad lumínica en el absorbedor, para una radiación solar dada.
  8. Reactor. En reactores de concentración, factores como la geometría, la óptica, el soporte del catalizador, la hidráulica del sistema, el tipo de flujo, etc. Van a influir necesariamente sobre el rendimiento final del mismo indica (*Blanco y Malato, 2001*).

### 2.1.6. Aplicaciones de tratamiento con fotocátalisis heterogénea

*Castillo López, Diana I. Et al (2006)*. La fotocátalisis heterogénea tiene su campo de aplicación en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes altamente persistente – elevada estabilidad química - o no biodegradables, donde los tratamientos biológicos obviamente no son viables. El proceso es capaz, en la mayoría de los casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio. La capacidad de tratamiento de esta tecnología de aprovechamiento solar, se considera que normalmente va a estar en el rango de varias decenas hasta varios cientos de m<sup>3</sup> por día.

A continuación, se mencionan contaminantes que estado presentes en el agua pueden ser tratados por fotocátalisis heterogénea:

✓ Plaguicidas: Esta familia comprende un amplio rango de producto químicos, utilizados en la agricultura. La destrucción de plaguicidas es un de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocátalisis porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a las 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con plaguicidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, han también una gran cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente, de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados o envasados (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Fenoles:** Los fenoles son compuestos muy tóxicos y una concentración elevada de estos compuestos inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento municipales. (Borja et al., 1996). La presencia de fenoles en el agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 mg /L), genera clorofenoles durante el proceso de cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocátalisis, alcanzándose prácticamente el 100% de su mineralización (*Blanco et al. 2001*).

✓ **Compuestos orgánicos clorados:** El proceso de detoxificación solar han demostrado su eficacia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo los llamados compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Estos compuestos son difíciles de tratar y, dada su peligrosidad, las distintas normativas son muy estrictas respecto a ellos. Una aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado que controlan e impiden la emisión de COVs a la atmósfera, indica. (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Productos farmacéuticos:** La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica. O los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Compuestos preservadores de la madera:** El compuesto más tóxico y persistente entre los usados para el tratamiento de la madera es el pentaclorofenol. Aunque el uso de este compuesto se encuentra ya prohibido en muchos países, todavía es ampliamente usado. La madera, en bruto o en

piezas cortadas, se trata normalmente en baños que contienen este u otro productos. Estos baños pierden su actividad cada cierto número de procesos por lo que deben ser regenerados. El proceso fotocatalítico, en sus diversas variantes, se ha mostrado altamente eficiente para el tratamiento de este tipo de aguas con residuos de este tipo de procesos (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Residuos de la limpieza de tanques portuarios:** Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y, normalmente existe multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante fotocátalisis solar (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Eliminación de iones metálicos:** Mediante fotocátalisis también es posible reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita la remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos COMA oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Degradación de cianuros:** Lo práctico de la degradación de cianuros por fotocátalisis es que utilizando este técnico no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso

de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el  $\text{CN}^-$  en productos como el cianato,  $\text{OCN}^-$  (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción (*Blanco et al., 2001*).

✓ **Limpieza de suelos contaminados:** Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa, dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire. Un ejemplo, es el tratamiento del agua utilizada para el lavado y regeneración de suelos contaminados con lindano, producto muy tóxico y estable en el medioambiente (*Blanco et al., 2001*).

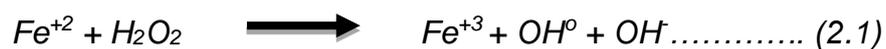
✓ **Desinfección de agua:** El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua, sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos. El proceso de fotocátalisis mediante  $\text{TiO}_2$  es mucho menos activo como germicida, sin embargo, el efecto antibacterial ha sido demostrado en varios microorganismos, E. Coli, L. indica (*Blanco et al., 2001*).

### 2.1.7. Fotocatálisis solar

Clemente, J.P. (2013). El proceso de fotocátalisis, como se esquematiza, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en las aguas residuales.

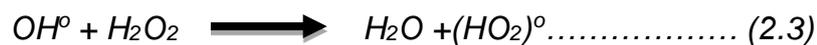
El contaminante por sí mismo no es capaz de capturar fotones se requiere el sensibilizador como absorbedor de la energía radiante y catalizador de la oxidación del contaminante. La aplicación de radiación solar para la realización de procesos fotoquímicos, sólo es posible mediante catálisis homogénea o heterogénea. Usando cationes hierro o dióxido de titanio respectivamente. Estos catalizadores absorben a longitudes de onda del espectro solar mientras que el ozono y el peróxido de hidrógeno no absorben por encima de 300 nm. Indica. (Clemente, J.P.2013).

- **Fotocatálisis homogénea con hierro-peróxido de hidrogeno:** El proceso se basa en la reacción fotocatalítica a la que se aumenta su eficiencia mediante iluminación, que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de  $Fe^{+3}$  El  $Fe^{+2}$  fotogenerado produce radicales  $OH^{\cdot}$  adicionales (fórmula 2.2). el proceso es catalítico ya que el  $Fe^{+2}$  oxidado a  $Fe^{+3}$  en la reacción de fenton, se reduce de nuevo a  $Fe^{+2}$  por acciones de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo. Indica. *Quispe, (Luz. Arteaga, et al 2011)*.



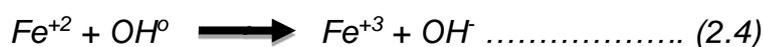
- **Efecto del pH:** *Quispe, Luz. Arteaga. et al (2011)*. Los procesos fenton y foto-fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de  $Fe^{+2}$ .

- **Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno:** La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo. No obstante, a partir de una determinada cantidad de  $H_2O_2$ , La velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición de más  $H_2O_2$  en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (fórmula 2.3)



La concentración de peróxido de hidrógeno óptimo depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

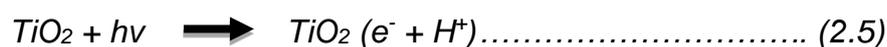
- **Efecto de la cantidad de sal de hierro:** Quispe, Luz. Et. al (2011) Indica al igual que en el caso del hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso fotofenton, o a la reacción del  $Fe^{+2}$  con radicales hidroxilo (reacción 2.4).



Varios autores han propuesto una relación molar óptima,  $H_2O_2$ /hierro, entre 10 y 25

- **Mecanismo de fotocatalisis con dióxido de titanio ( $TiO_2$ ):** El dióxido de titanio es un producto muy utilizado como pigmento, bloqueador solar, en

cosmética, como rellenanante en comprimidos vitamínicos. Se presenta en tres formas cristalinas: anastasa, rutilo y broquita, siendo las dos primeras las más comunes y la anastasa la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales. La distancia energética entre bandas es de aproximadamente 3,2 eV para la anastasa y de 3,0 eV para el rutilo. La anastasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (<600°C), lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y la catálisis. El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) generando pares electrón/hueco, tal como se indica en la reacción (2.5).



En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo superficie del semiconductor los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción.

### **Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)**

*Hoffman, (2003)*. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el dióxido de titanio. El dióxido de titanio tiene tres tipos según su estructura cristalina, anatasa, rutilo, y brookita. El tipo brookita no puede ser utilizado en las industrias debido a su bajo estabilidad a temperatura ambiente y el tipo rutilo se coagula fácilmente a temperatura ambiente.

La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares huecos-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.

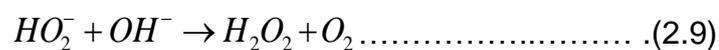
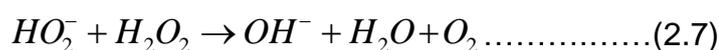
El dióxido de titanio gran estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y, estabilidad bajo iluminación, es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano, debido a que su salto de banda es de 3,23 eV por último, el dióxido de titanio es químicamente inocuo y es barato nos dice (Hoffman 2003).

Muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del dióxido de titanio, por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente. En contraste, son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen de un par de redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del dióxido de titanio.

### **Peróxido de hidrógeno**

El peróxido de hidrógeno se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de aguas potables, principalmente con el objetivo de remover materia orgánica. El  $H_2O_2$  es un oxidante versátil superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación,

dice (Demattos, I. 2003). Tal como se mencionó anteriormente, los radicales hidroxilos se consideran especies con mayor energía para degradar compuestos recalcitrantes. La característica selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura dosis tiempo de reacción adición de catalizadores, el  $H_2O_2$  puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores menos tóxicos y más biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento de efluentes industriales. Es importante resaltar que el exceso en la aplicación del peróxido de hidrogeno y altas concentraciones de radicales  $OH^\cdot$  origina reacciones competitivas que producen efectos inhibitorios en la degradación de los compuestos. Estos efectos se pueden verificar cuando el peróxido de hidrogeno está en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilo. Las siguientes ecuaciones presentan la posibilidad de recombinación de los radicales. PIGNATELO, J. et al (2006):



Se verifica que en las ecuaciones 2.6 y 2.9 hay consumo del radical hidroxilo, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El  $H_2O_2$  captura los radicales reactivos hidroxilo formando un radical menos reactivo el  $HO_2^\cdot$  Así, debe tenerse en cuenta la necesidad de determinar correctamente las dosis óptimas aplicadas de  $H_2O_2$  para que no se presenten efectos negativos

en la eficiencia de degradación de los contaminantes. Otro problema en la aplicación del peróxido de hidrógeno en el tratamiento de efluentes se refiere a la baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas. Por esta razón se recomienda combinar el  $H_2O_2$  con otros oxidantes (tratamiento híbrido con  $O_3$  y/o UV). De esta forma favorecer el aumento en la eficiencia de degradación de los compuestos.

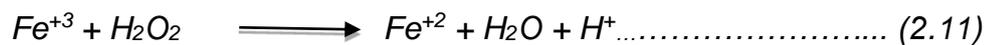
## 2.2. Radiación ultravioleta

*Legrine, O. et al (1998)* Indica: El espectro ultravioleta se puede dividir en cuatro bandas: UV- A (315 a 400nm); UV-B (280 a 315nm), UV-C (200 a 280nm) y UV-vacío (40 a 200nm). Las más utilizadas con fines ambientales son UV-A y UV-C. La luz ultravioleta actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el medio líquido provocando en la mayoría de los casos, una ruptura de los enlaces químicos. Para que la fotólisis ocurra (disociación) es necesario de un fotón por la molécula y además que la energía del fotón exceda la energía del enlace que se quiere destruir. Debido a la propiedad intrínseca de promover disociación entre las moléculas, la aplicación de la radiación UV individualmente se prueba en algunos trabajos. Sin embargo, hay poca mineralización de los compuestos químicos estudiados, incluye cuando se tienen tiempos de aplicación de radiación relativamente largos. De esta forma, se están estudiando combinaciones entre agentes oxidantes químicos y radiación UV, debido a que algunos procesos oxidativos se consideran lentos en la generación de radicales  $OH\cdot$  Con estas combinaciones generalmente. Se obtienen en mejores eficiencias de reducción cuando se compara con tratamientos individuales, esto

se verifica en diferentes trabajos citados en la temperatura indicada (*Bemitez, J.2002*).

### 2.3. Fotocatálisis homogénea con reactivo hierro y peróxido de hidrógeno.

*Legrine. O. Et al (1998)*. La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo, resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3.5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica, siguiendo las siguientes reacciones:



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilos reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos (C-centrados) que el grado de oxidación. Nos indica (*Legrine. O. Et al 1998*). Aunque el reactivo fenton es un potente e indiscriminado agente oxidante, existen especies resistentes al mismo como los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo), n-parafinas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico). Recientemente se ha descubierto como la radiación UV/visible acelera las reacciones Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$ ), favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, cianuros, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido. Sin embargo, la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales hace necesaria su separación mediante un proceso adicional de tipo

coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la forma de complejos.

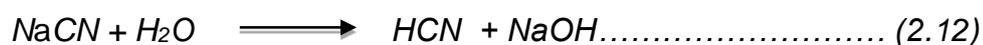
### 2.3.1. Química del cianuro

*Mejía, T. (2007).* El cianuro es una sustancia química, que puede ser un gas incoloro, muy tóxico potencialmente letal y corrosivo, que se descompone en contacto con agua. Se conocen varias formas; cianuro de hidrógeno (HCN), El cloruro de cianógeno (ClCN), en forma de cristales como el cianuro de sodio (NaCN). Estas sales son sólidos blancos que en ambientes húmedos exhiben un olor amargo a almendra. El cianuro de potasio (KCN) es soluble, tiene una densidad relativa 1.52 su punto de fusión es de 653°C y su peso molecular es 65.1. El cianuro es utilizado en el proceso de cianuración en minería para la recuperación de oro, plata y platino del resto de material por el cual se separan los componentes solubles del material sólido inerte.

Básicamente el cianuro (CN<sup>-</sup>) se presenta como cianuro de hidrógeno (HCN), que es un gas, o el cianuro de potasio (KCN). Es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones con metales pesados y preciosos. Se presenta generalmente en dos formas: cianuro libre y complejos de cianuro o metalocianuros; Indica. (*Mejía, T. 2007*).

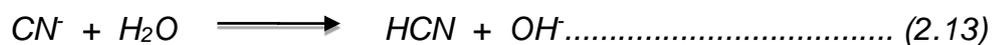
### 2.3.2. Hidrólisis del cianuro

El cianuro se hidroliza en el aire húmedo y en soluciones con la siguiente reacción (*Vargas, 1995*).



La extensión hasta donde prosigue esta hidrólisis en las soluciones de cianuros comerciales en agua, depende principalmente de la cantidad de álcali libre en el

cianuro. Si este álcali es apreciable, entonces la descomposición del cianuro podría ser despreciable. En ausencia del álcali libre apreciable puede retardarse mediante la adición de cal a un pH 11, el 99% del cianuro permanece en la solución como  $CN^-$  mientras que a pH 7, el 99% del cianuro existirá como HCN es altamente soluble en agua, su solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura y baja condiciones altamente salinas. El gas y el líquido del HCN son incoloros y tienen el olor de almendras amargas. Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan fácilmente de las soluciones mediante bien elaborados procesos de tratamiento y mecanismo naturales de atenuación. Como resultado de la ruptura de la cadena ( $-C\equiv N$ ) por la hidrólisis, el HCN se transformará lentamente a la forma de amonio. Así esta última reacción depende de la temperatura (Yáñez, Q. 2007)



A pH 9.38 (valor del pKa) el 50% del cianuro está como HCN, de modo que el “cianuro libre” es el término utilizado para describir tanto el ion cianuro ( $CN^-$ ) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Casi todo cianuro libre está presente como HCN cuando hay varios iones hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 9,38 o menos. El HCN, entonces, puede volatilizarse y dispersarse en el aire. Cuando el pH es superior a 10.5 hay pocos iones hidrógeno presentes y casi todo el cianuro está presente como  $CN^-$ . La relación entre el pH, el HCN y el

NaCN se muestra en la figura 1 el cual da origen a un gráfico que se convierte en una herramienta de manejo del cianuro.

En condiciones normales de presión y temperatura, las de HCN y  $\text{CN}^-$  son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.38. La constante de disociación del ácido hidrocianico es de  $4.36 \times 10^{-10}$ , y el equilibrio depende fuertemente del pH.

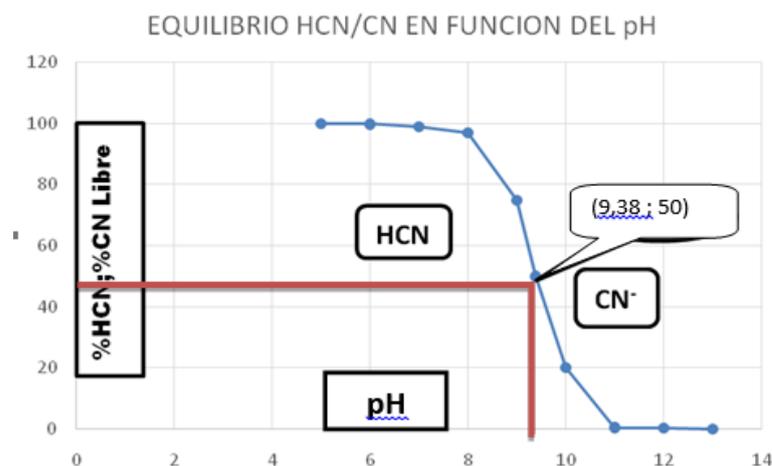


Figura 1 : Relación entre HCN/ $\text{CN}^-$  con el pH

### 2.3.3. Concentración de cianuro

De acuerdo con Mac Laurin, J. S. (2005) la rapidez de disolución del oro en las soluciones de cianuro, alcanzan un máximo pasando de soluciones concentradas a diluidas, en su investigación demostró que éste máximo es alcanzado a una concentración de 0.19% NaCN (0.25% KCN). Christy encontró que las soluciones más débiles a 0.001% no disuelven el oro.

White encontró que la velocidad máxima de disolución de oro ocurre a la concentración de 0.020% NaCN o 0.027% KCN y cuando la solución está saturada de oxígeno.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Materiales, equipos y reactivos.

A continuación se detallan los materiales, equipos y reactivos utilizados.

##### 3.1.1. Materiales de laboratorio.

- ✓ Vasos de precipitados
- ✓ Embaces para muestras de 50 mL
- ✓ Matraz Erlenmeyer: 250 mL
- ✓ Probetas de 50mL, 100mL, 250mL.
- ✓ Pipetas: 5mL, 10mL y 25 mL
- ✓ Embudo de vidrio y soporte de embudo.
- ✓ Espátula
- ✓ Tubo de ensayos
- ✓ Termómetro

##### 3.1.2. Equipos de laboratorio.

- ✓ Equipo para proceso de Oxidación avanzada (POA) y fotocatalisis solar.
- ✓ Balanza analítica (METTLER TOLEDO).
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ pH-metro (ORION tipo 42 A)

### 3.1.3. Reactivos e insumos.

- ✓ Muestra de agua residual con cianuro proveniente del Centro Minero la Rinconada “Corporación Minera Ananea S.A.C”
- ✓ Sulfato ferroso polvo – monohidratado
- ✓ Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 50%
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH)
- ✓ Nitrato de plata ( $AgNO_3$ )
- ✓ Yoduro de potasio 5% (KI)
- ✓ Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ )
- ✓ Agua destilada y bidestilada.

## 3.2. Metodología de investigación

### 3.2.1. Metodología experimental

De experiencias en laboratorio de tecnología de aguas de la Facultad de Ingeniería Química FIQ – UNA – Puno y réplica del I simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos 2008, (AMAT, A. et al 2008), se tiene la metodología experimental para la remoción de Cianuro de aguas residuales.

El procedimiento comprende: En reactores con agitadores de volumen de 20 litros se prepararán soluciones sintéticas con concentraciones de 100 ppm de  $CN^-$  todas ajustadas a pH 12, a los que se les adicionara oxidantes:

**A)** Primera prueba: Dióxido de titanio de 0.5 g/L con adición de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  de concentración de 20 mM, haciendo los cálculos respectivos se añadió un volumen de 616.29 mL de peróxido de hidrógeno al equipo POA que contiene una solución concentrada de 1806.60 mg/L de cianuro de la muestra de agua residual minero metalúrgicas y 54.19 gramos de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) equivalente a 50 ppm; Con circulación de flujo de la solución de cianuro

expuesto al proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar con control de caudal y tiempo de radiación solar.

**B)** Segunda Prueba: Dióxido de titanio de 0.5 g/L con adición del oxidante catalizador sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), haciendo los cálculos respectivos se añadió una masa de 54.19 gramos que equivale a 50 ppm al equipo POA que contiene una solución concentrada de 1806.60 mg/L de cianuro para muestra de agua residual minero metalúrgicas; Con circulación de flujo de la solución de cianuro expuesto al proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar con control de caudal y tiempo de radiación solar.

**C)** Tercera prueba: Dióxido de titanio de 0.5 g/L con adición de peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentración de 20mM, haciendo los cálculos respectivos se añadió un volumen de 616.29 mg/L al equipo POA que contiene una solución concentrada de 1806.60 mg/L de cianuro de la muestra de agua residual minero metalúrgicas; con circulación de flujo de la solución de cianuro expuesto al proceso de fotocátalisis con radiación ultravioleta (UV) solar con control de flujo de caudal y tiempo de radiación solar.

Luego de realizar las pruebas en el equipo POA se procedió a titular las muestras obtenidas aplicandola técnica de análisis por volumetría titulométrico de  **$\text{AgNO}_3$  (0.5N)** y Yoduro de potasio como indicador **KI (5%)**.

Siendo las muestras:

- ✓  $M_1$ : muestra sin tratar (solución barren) proveniente del Centro Minero La Rinconada “Corporación Minera Ananea S.A.C”
- ✓  $M_2$ : muestra que contiene ( $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CN}^-$ )
- ✓  $M_3$ : muestra que contiene ( $\text{Fe}^{+2} + \text{CN}^-$ )
- ✓  $M_4$ : muestra que contiene ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CN}^-$ )

### 3.2.1.1. Determinación de cianuro libre por volumetría

#### Reactivos

- ✓ Solución indicadora de yoduro de potasio al 5%. Disolver 5 gramos de yoduro de potasio (KI) en 95 mL de agua destilada.
- ✓ Solución estándar de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.5N
- ✓ Solución de hidróxido de sodio 1M. Disolver lentamente y con cuidado 4 gramos de NaOH en agua destilada y aforar a 100mL.

#### PROCEDIMIENTO

- ✓ Verificar que las muestras a las que se va a medir el cianuro estén alcalinas. Si no es el caso, adicionar gotas de la solución de NaOH 1M hasta obtener un pH de 12.
- ✓ Verter con una pipeta volumétrica 10ml de la solución problema en un vaso de precipitado y adicionar unas gotas del indicador de yoduro de potasio (KI) al 5%.
- ✓ Titular con la solución estándar de nitrato de plata hasta cambio de color de transparente incoloro a amarillo claro opaco.
- ✓ Registrar el volumen de solución utilizado.
- ✓ Concentración de cianuro:

$$\text{ppmCN}^- = (\text{factor por gasto de AgNO}_3) \times \frac{26 \times 10000}{49}$$

- ✓ Si se tienen soluciones muy concentrada de cianuro puede prepararse una solución de nitrato de plata 10 veces más concentrada o bien tomar menos volumen de muestra y hacer la corrección necesaria.

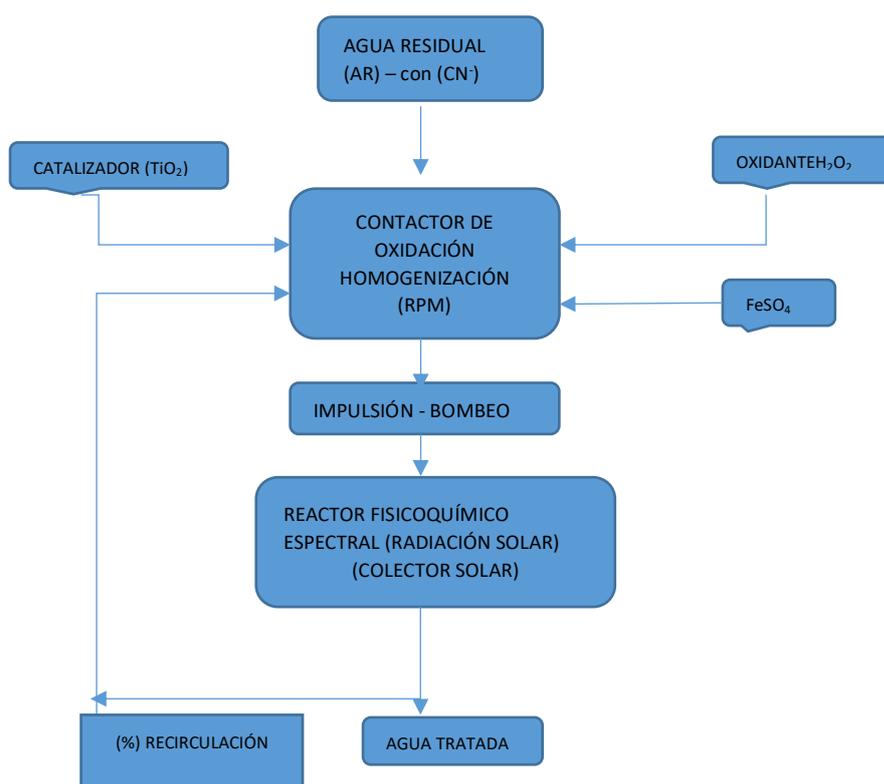
### 3.2.2. Planificación de las pruebas experimentales

Para realizar las pruebas experimentales, cada prueba se ha considerado como variables independientes: tiempo, radiación UV y como variables dependientes: la concentración de cianuro libre ( $CN^-$ ) y como parámetros se tiene el pH, temperatura.

El número de pruebas será en función a 2 niveles y 2 variables, por lo tanto se realizarán 8 pruebas y 3 réplicas.

$2^k = 2^3 = 8$  pruebas experimentales con 3 réplicas.

#### DIAGRAMA DE FLUJO DE REMOCIÓN DE CIANURO DE AGUAS RESIDUALES MINERO – METALÚRGICOS.





**Figura 2 : Equipo para proceso de oxidación avanzada (POA)**

En la imagen se muestra el equipo para proceso de oxidación avanzada (POA), utilizado en el trabajo de investigación.

### **3.2.3. Evaluación de las pruebas experimentales**

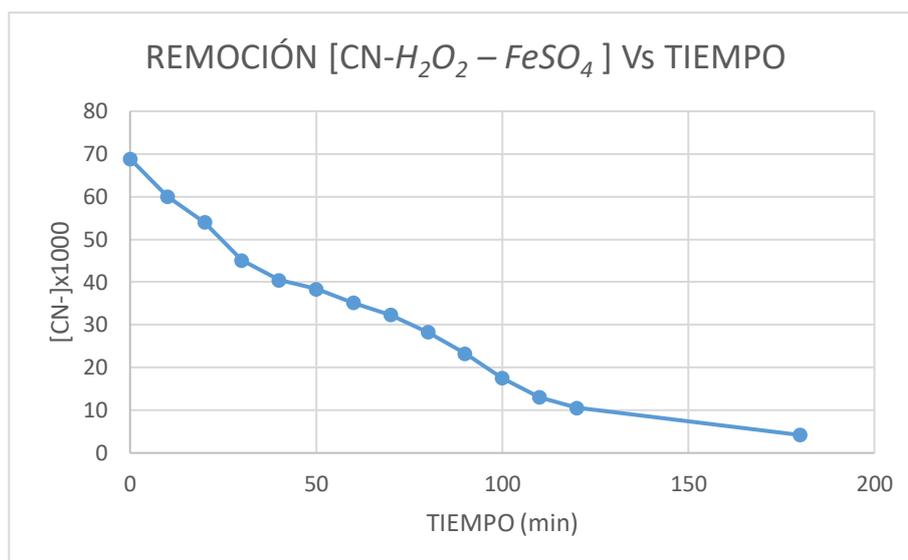
A continuación, se muestra la remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante heterogénea peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) de 20mM - hierro ( $Fe^{+2}$ ) de 50ppm, en presencia de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) como catalizador, la muestra utilizada corresponde a la empresa Corporación Minera Ananea S.A. Las pruebas experimentales se realizaron en el laboratorio de control de calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano - Puno (Ver Tabla 4).

**Tabla 4 : Remoción de la concentración de  $\text{CN}^-$  con el tiempo e Índice de radiación**

N°	HORA	ÍNDICE DE RADIACIÓN	TIEMPO(min)	$[\text{CN}^-] \times 1000 (\text{mol/L})$	Remoción	% Remoción
1	11:00	9.8	0	68.9	0	0
2	11:10	10	10	60.1	8.8	12.77
3	11:20	11	20	54.02	14.88	21.60
4	11:30	12	30	45.1	23.8	34.54
5	11:40	12.7	40	40.5	28.4	41.22
6	11:50	12.65	50	38.4	30.5	44.27
7	12:00	12.6	60	35.2	33.7	48.91
8	12:10	12.6	70	32.3	36.6	53.12
9	12:20	12.6	80	28.28	40.62	58.96
10	12:30	12.55	90	23.3	45.6	66.18
11	12:40	12.53	100	17.5	51.4	74.60
12	12:50	12.5	110	13.04	47.06	68.30
13	13:00	12.5	120	10.14	58.7	85.28

FUENTE: Elaboración propia.

En la tabla 4 se muestra la concentración de cianuro, concentración de cianuro remocionado y porcentaje de cianuro remocionado a diferentes tiempos e índice de radiación utilizando como agente oxidante peróxido de hidrógeno – sulfato ferroso llegando hasta un 85.28% de remoción en un tiempo de 120min.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 3 : Variación de la concentración de cianuro (CN<sup>-</sup>) - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – FeSO<sub>4</sub> con el tiempo**

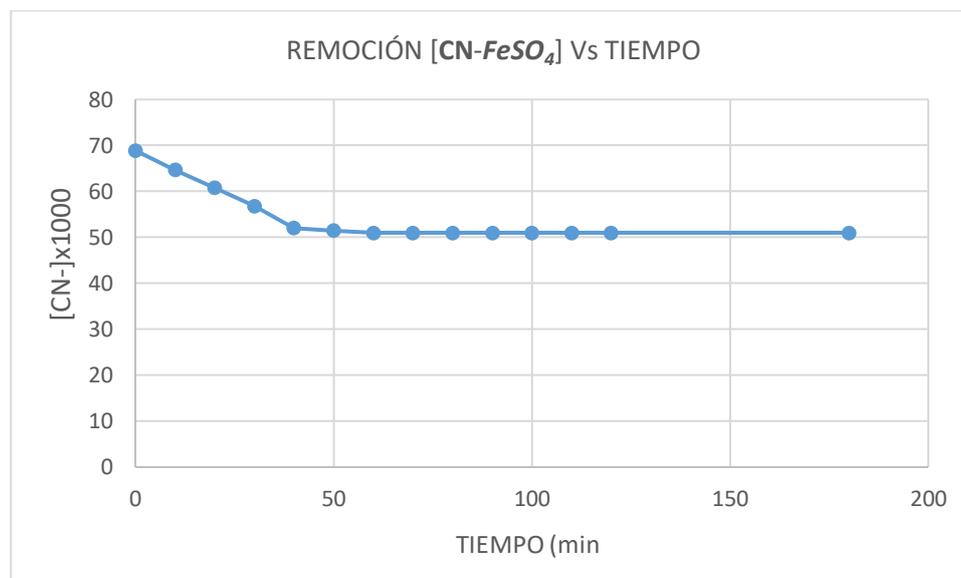
En la Tabla 5, se muestra la remoción de cianuro de aguas residuales minero metalúrgicos utilizando agente sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) de 50ppm en presencia de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

**Tabla 5: Variación de la concentración de cianuro (CN<sup>-</sup>) - (FeSO<sub>4</sub>) con el tiempo**

N°	HORA	INDICE DE RADIACIÓN	TIEMPO(min)	[CN-]x1000(mol/L)	Remoción	% Remoción
1	11:05	10.5	0	68.9	0	0
2	11:15	10.8	10	64.67	4.23	6.14
3	11:25	10.8	20	60.8	8.1	11.76
4	11:35	10.8	30	56.8	12.1	17.56
5	11:45	12.7	40	52	16.9	24.53
6	11:55	12.8	50	51.5	17.4	25.25
7	12:05	12.6	60	48.26	20.64	25.98
8	12:15	12.6	70	48.26	20.64	29.95
9	12:25	12.5	80	48.26	20.64	29.95
10	12:35	12.5	90	48.26	20.64	29.95
11	12:45	12.5	100	48.26	20.64	29.95
12	12:55	12.5	110	48.26	20.64	29.95
13	13:05	12	120	48.26	20.64	29.95

FUENTE: Elaboración propia

En la tabla 5 se muestra la concentración de cianuro, concentración de cianuro removido y porcentaje de cianuro removido a diferentes tiempos e índice de radiación utilizando como agente oxidante sulfato ferroso llegando hasta un 29.95% de remoción en un tiempo de 120 minutos.



FUENTE: Elaboración propia.

#### Figura 4 : Variación de la concentración de cianuro (CN<sup>-</sup>) - (FeSO<sub>4</sub>) con el tiempo

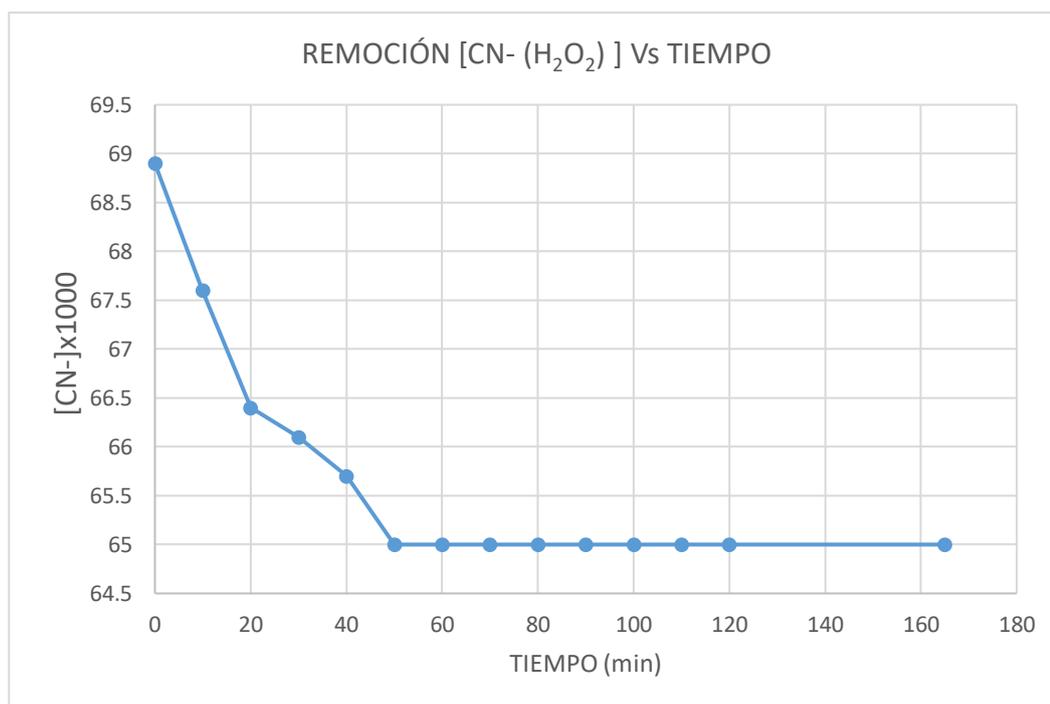
En la Tabla 6, se muestra la remoción de cianuro de aguas residuales minero metalúrgicos utilizando agente oxidante peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 20mM, en presencia de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) de 0.5 g/L.

**Tabla 6: Variación de la concentración de cianuro - (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con el tiempo**

N°	HORA	INDICE DE RADIACIÓN	TIEMPO(min)	[CN-]x1000(mol/L)	Remoción	% Remoción
1	10:45	8	0	68.9	0	0
2	10:55	8.5	10	67.6	1.3	1.89
3	11:05	10.5	20	66.4	2.5	3.63
4	11:15	10.8	30	66.1	2.8	4.06
5	11:25	10.8	40	65.7	3.2	4.64
6	11:35	11	50	64.66	4.24	6.15
7	11:45	12.8	60	64.66	4.24	6.15
8	11:55	12.8	70	64.66	4.24	6.15
9	12:05	12.5	80	64.66	4.24	6.15
10	12:15	12.7	90	64.66	4.24	6.15
11	12:25	12.7	100	64.66	4.24	6.15
12	12:35	12.5	110	64.66	4.24	6.15
13	12:45	12.5	120	64.66	4.24	6.15

FUENTE: Elaboración propia.

En la tabla 6 se muestra la concentración de cianuro, concentración de cianuro remocionado y porcentaje de cianuro remocionado a diferentes tiempos e índice de radiación utilizando como agente oxidante peróxido de hidrógeno llegando hasta un 6.15% de remoción en un tiempo de 120min.



FUENTE: Elaboración propia.

**Figura 5: Variación de la concentración de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) - ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con el tiempo**

En la figura 5 se muestra la concentración de cianuro en función del tiempo de 120 minutos, llegando hasta una concentración 64.66M.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Resultados de las pruebas experimentales

Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas se presentan en el mismo orden en el cual han sido realizadas.

En cada prueba experimental se consideró valores absolutos para las variables principales: tiempo e índice de radiación. Como variable respuesta se consideró el contenido de cianuro libre. Además, como parámetro constante se consideró la cantidad de oxidantes ( $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$ ), catalizador ( $TiO_2$ ), y el pH.

#### 4.1.1. Prueba experimental con agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno – hierro ( $Fe^{+2}$ )

A continuación, se muestra el porcentaje (%) de remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos de la CMASA, utilizando agente oxidante heterogénea peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) de 20mM – sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) de 50 ppm en presencia de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) de 0.5g g/L

**Tabla 7: Porcentaje de remoción de cianuro con  $H_2O_2$ - $FeSO_4$  con el tiempo**

REMOCIÓN (%)	TIEMPO(min)	INDICE DE RADIACIÓN
0	0.00	9.80
12.77	10.00	10.00
21.60	20.00	11.00
34.54	30.00	12.00
41.22	40.00	12.70
44.27	50.00	12.65
48.91	60.00	12.60
53.12	70.00	12.60
58.96	80.00	12.60
66.18	90.00	12.55
74.60	100.00	12.53
68.30	110.00	12.50
85.28	120.00	12.50

FUENTE: Elaboración propia

En la tabla 7 se observa la variación de la remoción de cianuro utilizando como agentes oxidantes Peróxido de Hidrogeno ( $H_2O_2$ ) - sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ). Los resultados de las pruebas nos indican que la remoción en función al tiempo y la radiación UV disminuyen considerablemente, en un tiempo de 120 min se removi6 85.28% de cianuro libre ( $CN^-$ )

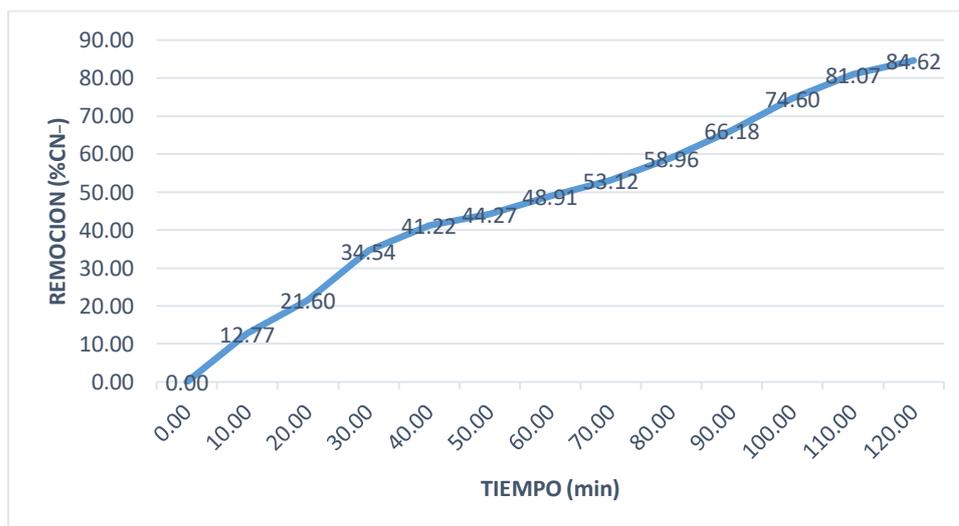
**4.1.1.1. Dise1o experimental de remoci6n de cianuro**

**Tabla 8: An1lisis de varianza**

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor cr1tico de F</i>	
Regresi6n	2	8032.33131	4016.16565	571.003263	4.9286E-11	***
Residuos	10	70.3352487	7.03352487			
Total	12	8102.66655				

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error t1pico</i>	<i>Estad1stico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Intercepci6n	-40.0689807	12.0783649	-3.31741762	0.00778129	-66.9812549	-13.1567065	-66.9812549	-13.1567065
TIEMPO(min)	0.57060921	0.02957217	19.2954785	3.0463E-09	0.5047183	0.63650011	0.5047183	0.63650011
INDICE DE RADIACION	4.47144352	1.11008885	4.02800506	0.00240723	1.99801142	6.94487563	1.99801142	6.94487563

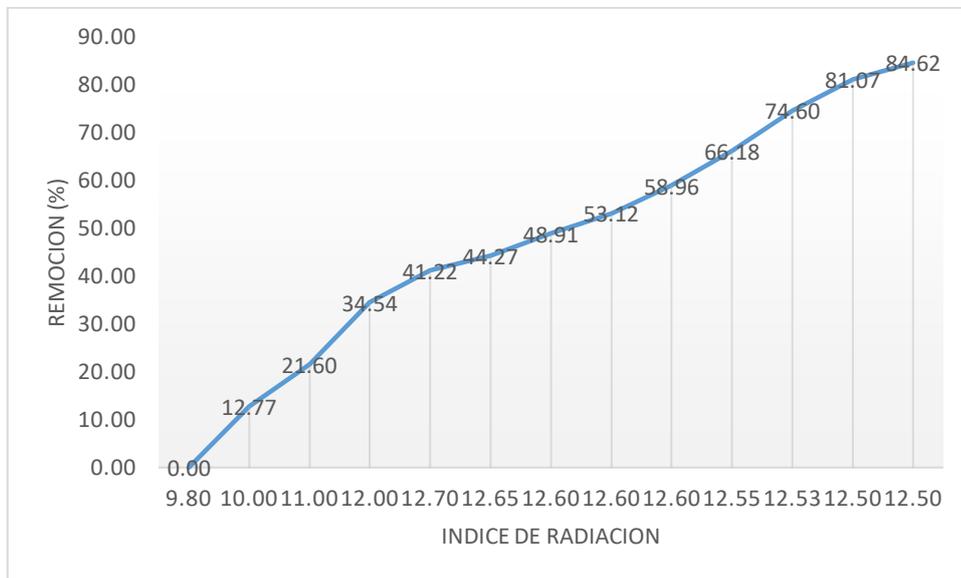
FUENTE: Elaboraci6n propia



FUENTE: Elaboraci6n propia.

**Figura 6 : Porcentaje de remoci6n de cianuro ( $CN^-$ ) en funci6n de tiempo**

En la Figura 6. Se muestra la remoción del cianuro libre en función del tiempo de 120 minutos, obteniendo como resultado de remoción en un 85.28%.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 7: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al índice de radiación UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – FeSO<sub>4</sub>)**

En la Figura 7 se muestra el comportamiento de la remoción en función a la radiación UV, el comportamiento del índice de la radiación en la ciudad de Puno desde las 9 horas es alta y a las 13 horas es extremadamente alta, la cual ayuda la remoción del cianuro en el equipo POA.

Para la maximización de la variable respuesta los valores óptimos se hallan dentro del intervalo determinado para el diseño experimental. El modelo empírico codificado para la remoción de cianuro libre es:

MODELO DE REGRESIÓN:  $Y_1=B_0+B_1X_1+B_2X_2+e\dots\dots\dots(4.1)$

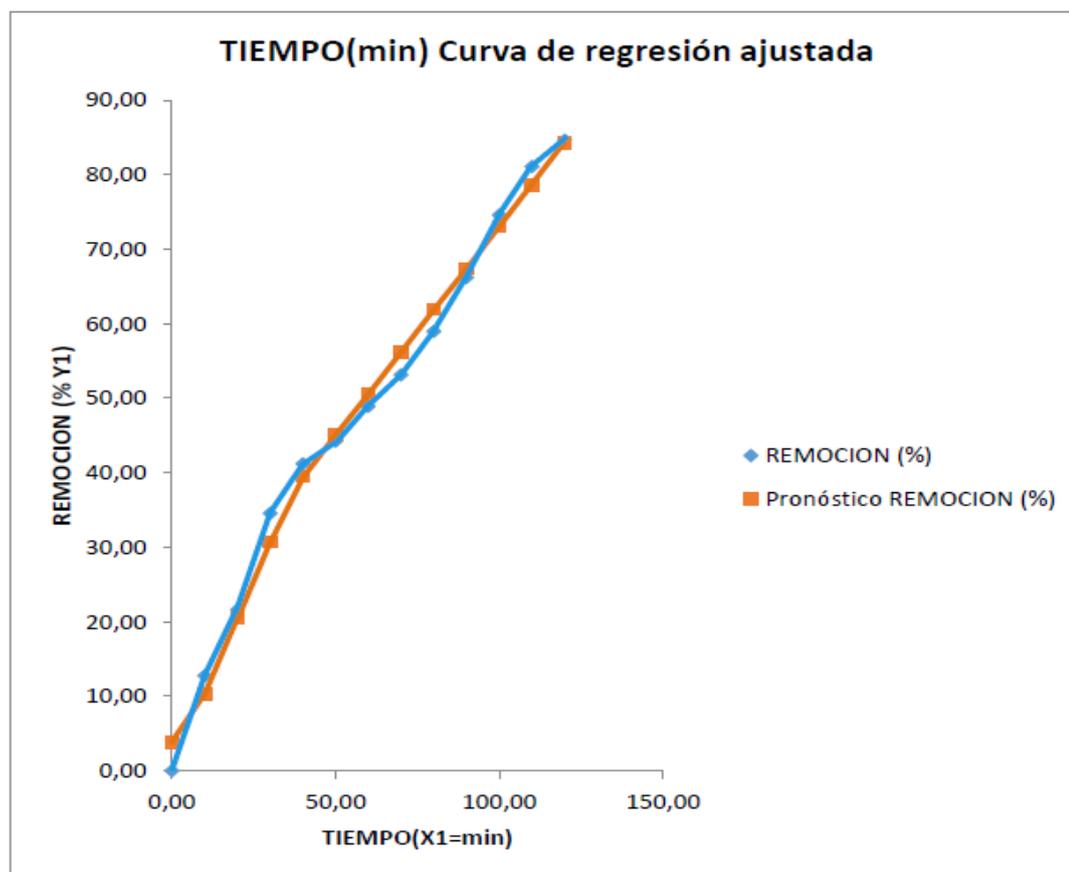
ENTONCES:  $Y_1=-40.07+0.57(X_1)+4.47(X_2)+2.65\dots\dots\dots(4.2)$

$Y_1$ : REMOCIÓN (%)

$X_1$ : TIEMPO (min)

$X_2$ : INDICE DE RADIACIÓN

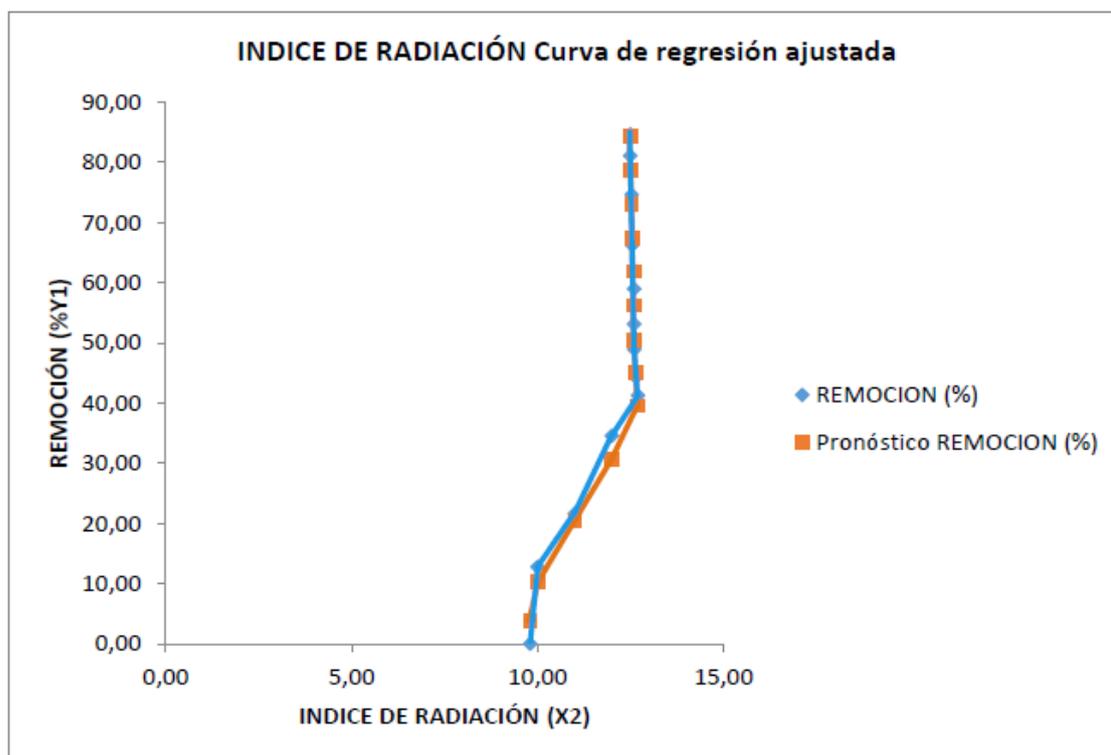
$B_0, B_1, B_2$  Coeficientes de correlación lineal



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 8: Porcentaje de remoción de cianuro ( $CN^-$ ) en función al tiempo**

En la Figura 8 y Figura 9, se observa la comparación del método de regresión lineal del modelo matemático (4.1), el cual nos permitirá predecir la variable de mayor influencia con datos reales y se tiene como resultado el modelo matemático (4.2), en donde el porcentaje de remoción en función al tiempo y la radiación UV.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 9: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al índice de radiación**

#### 4.1.2. Prueba experimental con agente oxidante – Sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>)

En la Tabla 9, se muestra el porcentaje de remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante Sulfato Ferroso (FeSO<sub>4</sub>) de 50ppm, en presencia de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

**Tabla 9: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) con sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) con el tiempo-UV**

N°	HORA	ÍNDICE DE RADIACIÓN	TIEMPO(min)	[CN <sup>-</sup> ] $\times$ 1000(mol/L)	Remoción	% Remoción
1	11:05	10.5	0	68.9	0	0
2	11:15	10.8	10	64.67	4.23	6.14
3	11:25	10.8	20	60.8	8.1	11.76
4	11:35	10.8	30	56.8	12.1	17.56
5	11:45	12.7	40	52	16.9	24.53
6	11:55	12.8	50	51.5	17.4	25.25
7	12:05	12.6	60	48.26	20.64	25.98
8	12:15	12.6	70	48.26	20.64	29.95
9	12:25	12.5	80	48.26	20.64	29.95
10	12:35	12.5	90	48.26	20.64	29.95
11	12:45	12.5	100	48.26	20.64	29.95
12	12:55	12.5	110	48.26	20.64	29.95
13	13:05	12	120	48.26	20.64	29.95

FUENTE: Elaboración propia

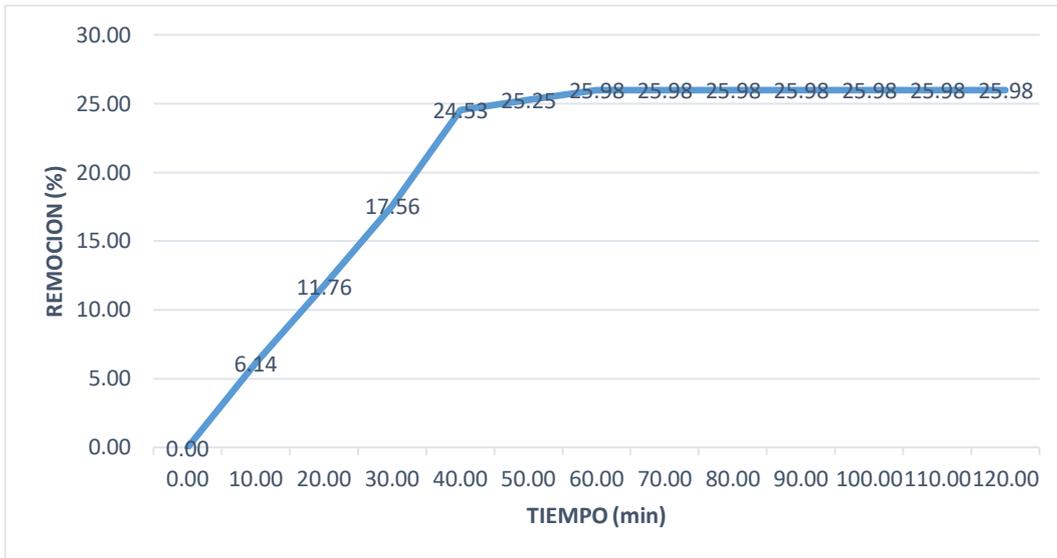
#### 4.1.2.1. Diseño experimental de remoción de cianuro

**Tabla 10: Análisis de varianza**

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	2	852.667093	426.333546	39.5161281	1.7876E-05	***
Residuos	10	107.888492	10.7888492			
Total	12	960.555585				

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	-63.9393188	16.5251205	-3.86921951	0.00311312	-100.759582	-27.1190557	-100.759582	-27.1190557
TIEMPO(min)	0.08210074	0.03390844	2.42124793	0.03598474	0.00654803	0.15765345	0.00654803	0.15765345
INDICE DE RADIACION	6.64697823	1.49142676	4.45679157	0.0012222	3.32387231	9.97008415	3.32387231	9.97008415

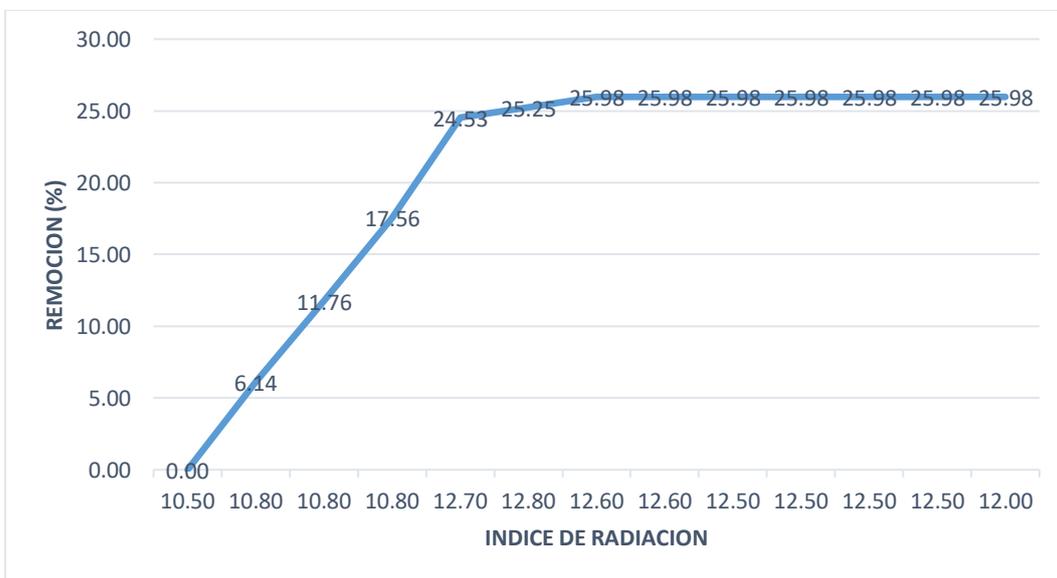
FUENTE: Elaboración propia



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 10: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al tiempo**

En la Figura 10, Se muestra la Remoción del Cianuro Libre en función del tiempo de 120 minutos, obteniendo como resultado de remoción en un 29.95%.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 11: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al índice de radiación**

En la Figura 11 se muestra el comportamiento de la remoción en función a la radiación UV, el comportamiento del índice de la radiación en la ciudad de Puno desde las 9 horas es alta y a las 14 horas es extremadamente alta, la cual ayuda la remoción del cianuro en el equipo POA.

Para la maximización de la variable respuesta los valores óptimos se hallan dentro del intervalo determinado para el diseño experimental. El modelo empírico codificado para la remoción de cianuro libre es:

MODELO DE REGRESIÓN LINEAL

$$: Y_2=B_0+B_1X_1+B_2X_2+e \dots\dots\dots (4.3)$$

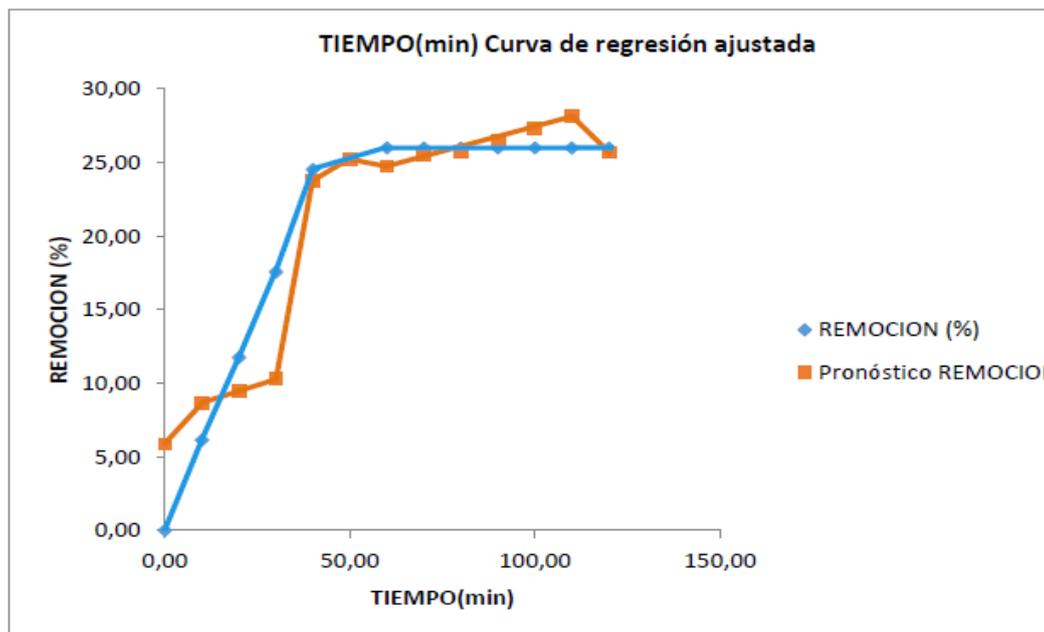
ENTONCES:  $Y_2=-63.94+0.08(X_1)+6.65(X_2)+3.29\dots\dots\dots(4.4)$

$Y_2$ : REMOCIÓN (%)

$X_1$ : TIEMPO (min)

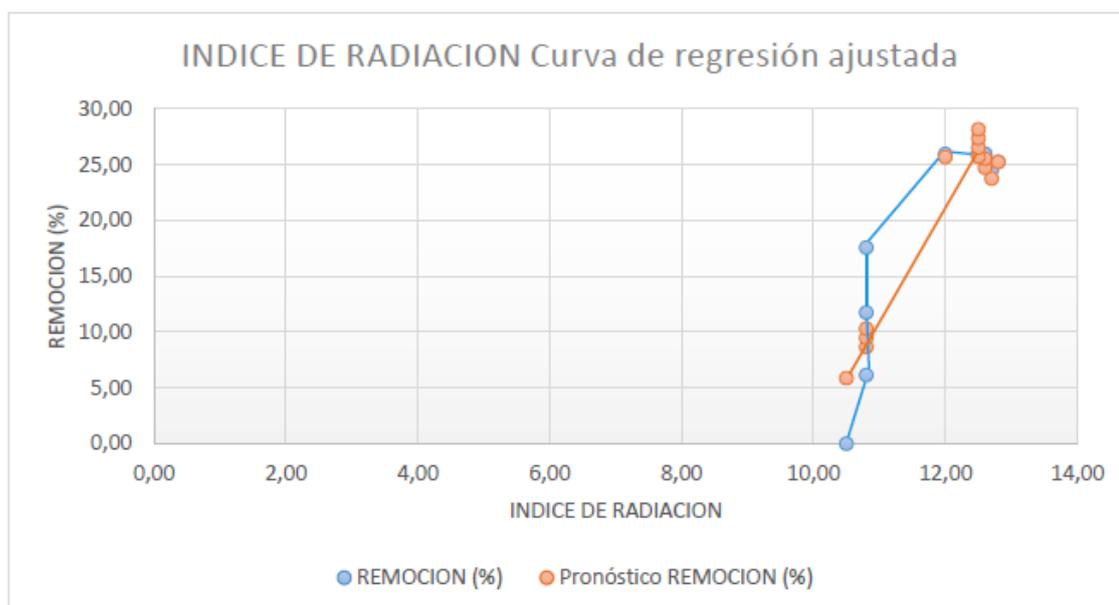
$X_2$ : INDICE DE RADIACIÓN

$B_0, B_1, B_2$  Coeficientes de correlación lineal



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 12: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al tiempo**



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 13: Porcentaje de remoción de cianuro (CN) en función al índice de radiación**

En la Figura 12 y Figura 13, se observa la comparación del método de regresión lineal del modelo matemático (4.3), el cual nos permitirá predecir la variable de mayor influencia con datos reales y se tiene como resultado el modelo matemático (4.4), en donde el porcentaje de remoción en función al tiempo y la radiación UV.

#### **4.1.3. Prueba experimental con agentes oxidante: peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )**

A continuación, se muestra el porcentaje de remoción de cianuro de aguas residuales mineros metalúrgicos utilizando agente oxidante heterogénea peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) de 20mM, en presencia de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ).

**Tabla 11: Variación de la concentración de cianuro (CN<sup>-</sup>) - (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con el tiempo e Índice de radiación UV**

N°	HORA	INDICE DE RADIACIÓN	TIEMPO(min)	[CN-]x1000(mol/L)	Remoción	% Remoción
1	10:45	8	0	69.48	0	0
2	10:55	8.5	10	67.6	1.88	2.71
3	11:05	10.5	20	66.4	3.08	4.43
4	11:15	10.8	30	66.1	3.38	4.86
5	11:25	10.8	40	65.7	4.27	5.44
6	11:35	11	50	65.21	4.27	6.15
7	11:45	12.8	60	65.21	4.27	6.15
8	11:55	12.8	70	65.21	4.27	6.15
9	12:05	12.5	80	65.21	4.27	6.15
10	12:15	12.7	90	65.21	4.27	6.15
11	12:25	12.7	100	65.21	4.27	6.15
12	12:35	12.5	110	65.21	4.27	6.15
13	12:45	12.5	120	65.21	4.27	6.15

FUENTE: Elaboración propia

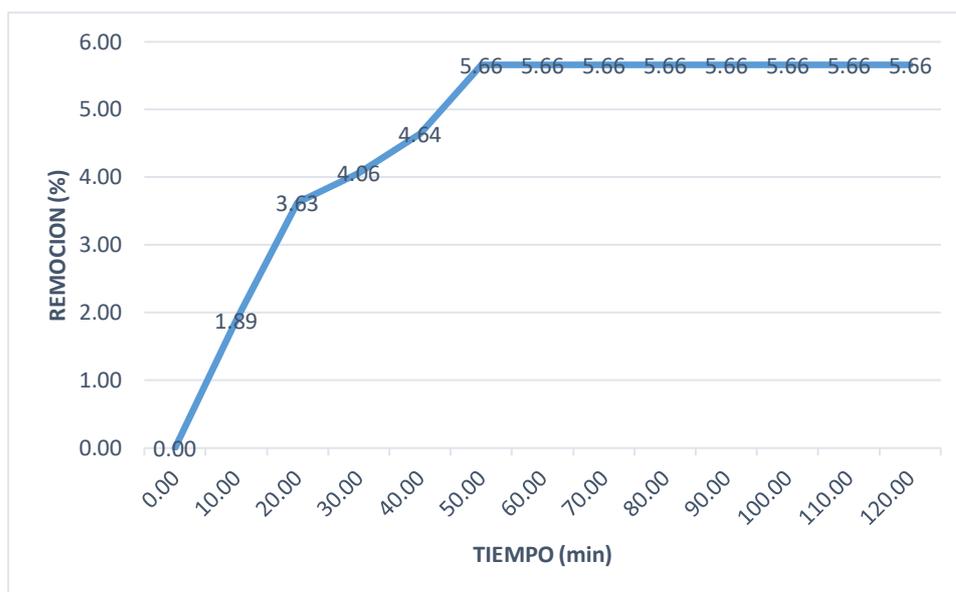
**4.1.3.1. Diseño experimental de remoción de cianuro con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).**

**Tabla 12: Análisis de varianza**

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	***
Regresión	2	34.4000878	17.2000439	39.6011746	1.7706E-05	
Residuos	10	4.3433166	0.43433166			
Total	12	38.7434044				

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	-7.40558594	2.15090671	-3.44300657	0.00629958	-12.1981047	-2.61306713	-12.1981047	-2.61306713
TIEMPO(min)	-0.00161984	0.00977175	-0.16576779	0.87164316	-0.02339266	0.02015298	-0.02339266	0.02015298
INDICE DE RADIACION	1.06038234	0.23092506	4.59188949	0.00099237	0.54584925	1.57491543	0.54584925	1.57491543

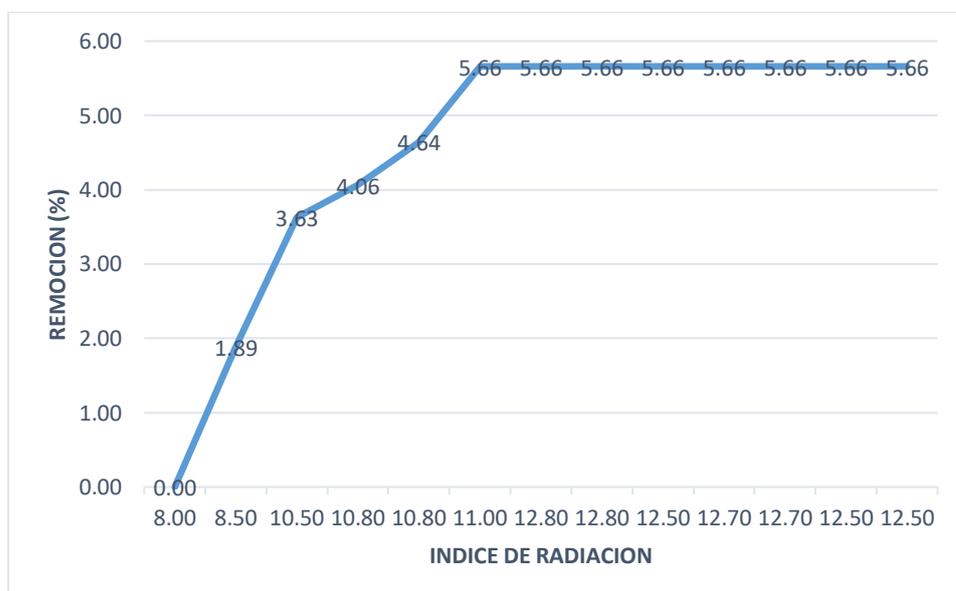
FUENTE: Elaboración propia.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 14: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al tiempo con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

En la Figura 14, se muestra la Remoción del Cianuro Libre en función del tiempo de 120 minutos, obteniendo como resultado de remoción en un 6.15%.



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 15: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al índice de radiación**

En la Figura 15 se muestra el comportamiento de la remoción en función a la radiación UV, el comportamiento del índice de la radiación en la ciudad de Puno desde las 9 horas es alta y a las 13 horas es extremadamente alta, la cual ayuda la remoción del cianuro en el equipo POA.

Para la maximización de la variable respuesta los valores óptimos se hallan dentro del intervalo determinado para el diseño experimental. El modelo empírico codificado para la remoción de cianuro libre es:

MODELO DE REGRESIÓN LINEAL:  $Y_3=B_0+B_1X_1+B_2X_2+e$ .....( 4.5 )

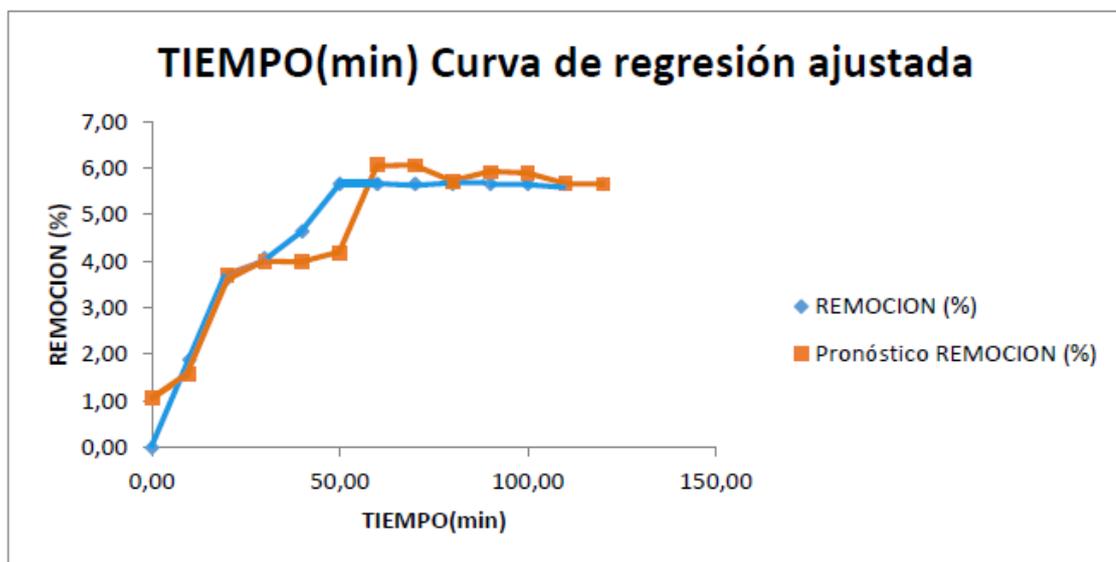
ENTONCES:  $Y_3=-7.41-0.002(X_1)+1.06(X_2)+0.66$ .....( 4.6 )

$Y_3$ : REMOCIÓN (%)

$X_1$ : TIEMPO (min)

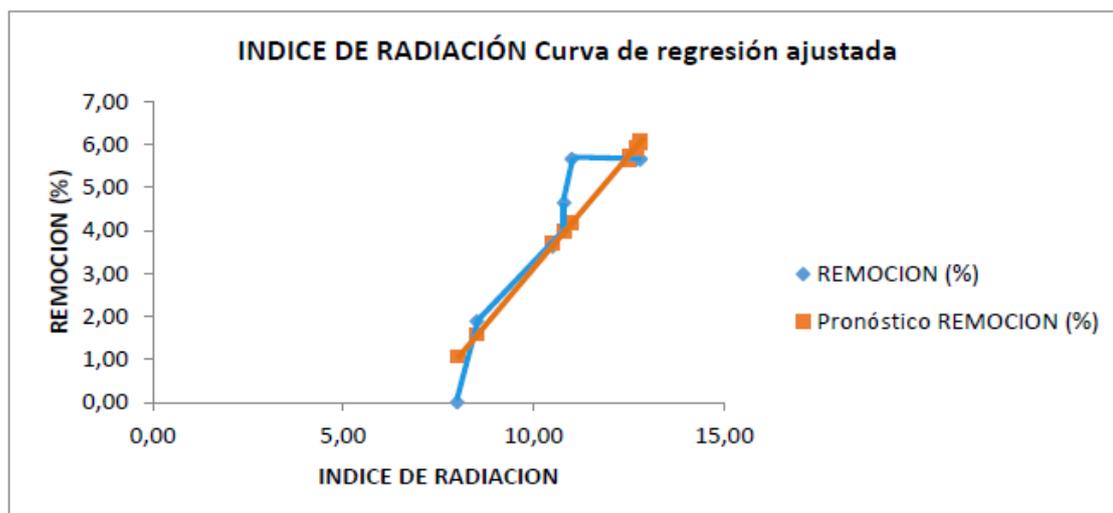
$X_2$ : INDICE DE RADIACIÓN

$B_0, B_1, B_2$  Coeficientes de correlación lineal



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 16: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al tiempo con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**



FUENTE: Elaboración propia

**Figura 17: Porcentaje de remoción de cianuro (CN<sup>-</sup>) en función al índice de radiación con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

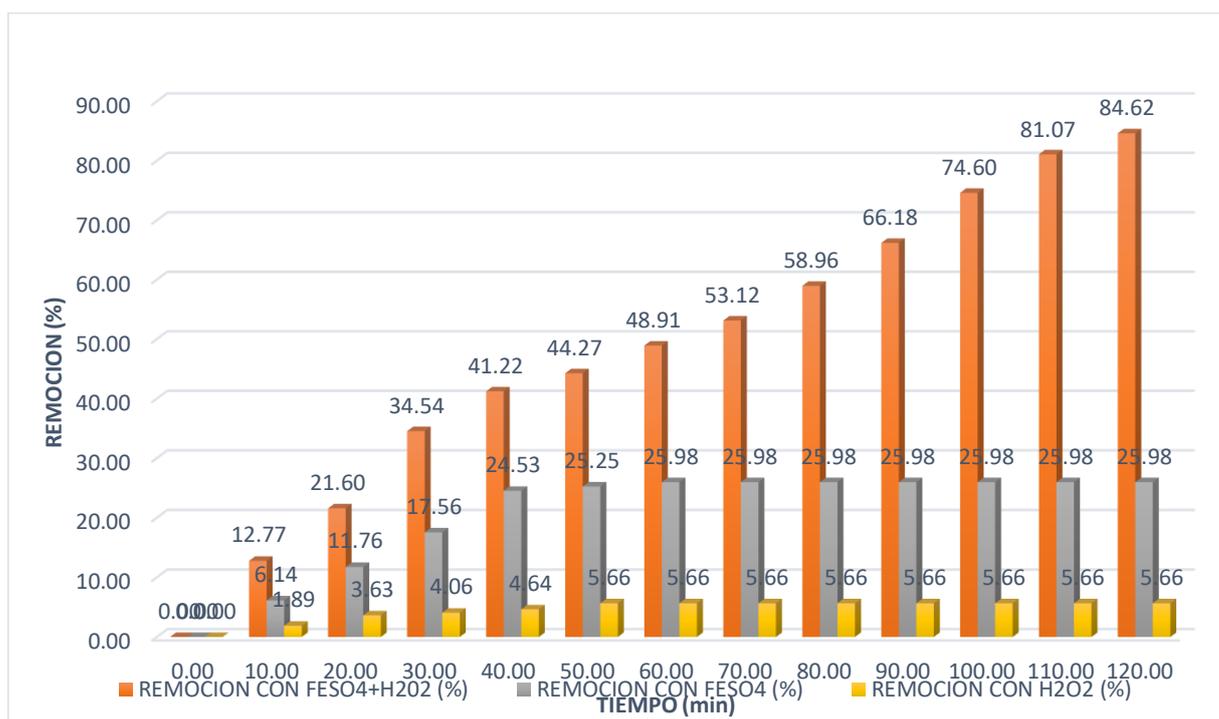
En la Figura 16 y Figura 17, se observa la comparación del método de regresión lineal del modelo matemático (4.5), el cual nos permitirá predecir la variable de mayor influencia con datos reales y se tiene como resultado el modelo matemático (4.6), en donde el porcentaje de remoción en función al tiempo y la radiación UV.

#### 4.2. Resultados de las pruebas experimentales

**Tabla 13: Comparación de los resultados de las 03 pruebas experimentales**

REMOCIÓN CON FeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	REMOCIÓN CON FeSO <sub>4</sub> (%)	REMOCIÓN CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
85.28%	29.95%	6.15%

FUENTE: Elaboración propia



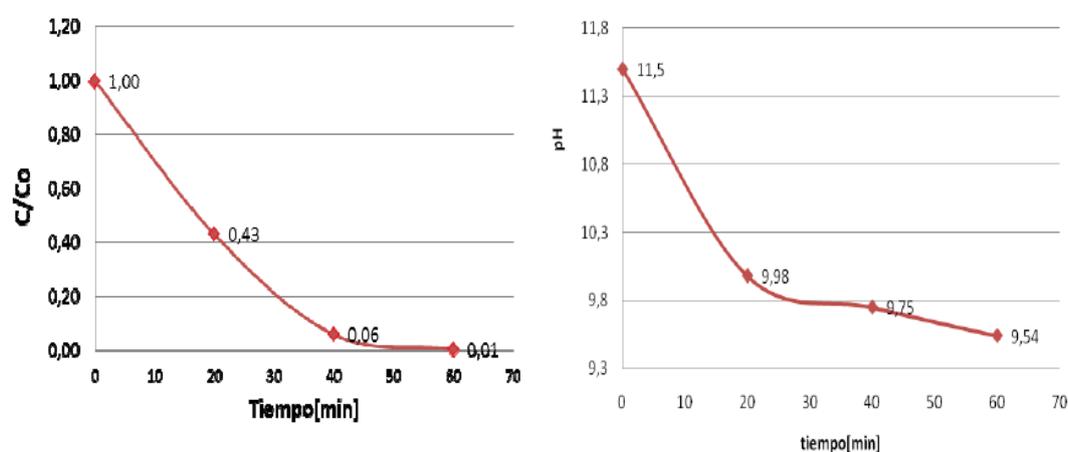
FUENTE: Elaboración propia

**Figura 18: Comparación de los resultados de las 03 pruebas experimentales**

Según los resultados obtenidos de las 03 pruebas experimentales se observa en la Figura 18

- Se determinó un 85.28% de remoción de cianuro utilizando agente oxidante heterogénea peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 20mM – sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) de 50ppm, en presencia de Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) de 0.5 g/L, en un tiempo total de 120min.
- De igual manera se determinó el 29.95% de remoción de cianuro utilizando agente oxidante sulfato Ferroso (FeSO<sub>4</sub>) de 50ppm en presencia de Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) de 0.5 g/L en un tiempo total 120min.

- Finalmente se determinó solamente el 6.15% de remoción de cianuro utilizando como agente oxidante el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) de 20mM, en presencia de Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) de 0.5 g/L en un tiempo total de 120min.
- Según los antecedentes de la bibliografía citada. Quispe,Luz. Arteagua.et,al (2011). Indica que 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  $H_2O_2$ . Tal como se muestra en la figura 18.



FUENTE: QUISPE,Luz. ARTEAGA, María del Carmen. CARDENAS, Edgar (2011).

**Figura 19: Degradación fotocatalítica con  $H_2O_2/TiO_2$**

- Según *Misari Ch. (2010)*. La concentración de cianuro fue determinada por titración de alícuotas de solución con nitrato de plata, usando rodamina como indicador del punto final, la inyección de peróxido de hidrogeno ha sido en el sumidero de colas y tanques de recirculación. El

peróxido de hidrogeno fue adicionado de 47 a 90 veces del exceso estequiométrico. Como se muestra en la Tabla 14

**Tabla 14: Simulación de condiciones de sumidero de pulpa 47/1 mol de  $H_2O_2/CN^-$**

Tiempo (min)	$H_2O_2$ (mg/L)	$CN^-$ (mg/L)	pH	Temperatura En °C
0	29000	478	10.4	23.5
2	-	317	-	-
5	-	159	-	-
13	-	106	-	-
23	-	79	-	24.5
28	2639	-	8.8	-

FUENTE: Misari Ch. (2010)

- De tal manera viendo los resultados obtenidos en esta investigación y comparando con los antecedentes si es posible remover la concentración del cianuro libre presente en los relaves minero metalúrgico de las minas la Rinconada (CMASA).

## V. CONCLUSIONES

PRIMERA: Se determinó el 85.28% de remoción de cianuro utilizando como agente oxidante el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) de 20 mM sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) de 50 ppm, en presencia de Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) de 0.5 g/L en un tiempo total de 120 min.

SEGUNDA: Se determinó el 29.95% utilizando agente oxidante sulfato Ferroso ( $FeSO_4$ ) de 50 ppm en presencia de Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) de 0.5 g/L en un tiempo total 120 min.

TERCERA: Se determinó el 6.15% de remoción de cianuro utilizando como agentes oxidantes peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) de 20 mM, en presencia de Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) de 0.5 g/L, en un tiempo total de 120 min.

## VI. RECOMENDACIONES

PRIMERA: El equipo de proceso de oxidación avanzada (POA) usado en esta investigación deberá ser mejorado en un sistema de circulación continua y con agitación constante para optimizar los resultados.

SEGUNDA: Para una mayor precisión de resultados de concentraciones menores a 10 ppm de cianuro se recomienda realizar los análisis en un equipo de espectrofotómetro.

TERCERA: Se recomienda esta tecnología de fotocatalisis heterogénea como tratamiento principalmente para aguas minero – metalúrgicos y aguas residuales de origen doméstico e industrial como un tratamiento terciario, ya que este sistema permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie de la tierra para provocar una serie de reacciones químicas (redox) que dan lugar a la eliminación de compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas así cambiar el estado de oxidación de los metales pesados de tal forma que pasan de estar disueltos a una forma insoluble.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMAT A, M. MARQUES, A. (2008). Eliminación de efluentes Industriales cianurados-Simposio I Iberoamericano de Ingeniería de Residuos.CASTELLON Julio-2008.
- BENITEZ, F.J. ACERO, L. (2002). Degradation Ofcarbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Avanced Oxidation processes. Journal Of Hazardous Materials. Vol. 89. pp. 51 - 65.
- BLANCO, G. MALATO, R. (2001). Purificación de Aguas por Fotocatálisis heterogénea. Argentina. Edit. Blesa, M.
- CANDAL, R. RODRIGUEZ, J. COLON, G. BLESA, M. (2001). Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis. Argentina. Edit. Blesa, M.
- CASTILLO LÓPEZ, Diana I. (2006). Degradación Fotocatalítica deCarbofurán en Diferentes SistemasÓpticos de Colección Solar. Tesis. Universidad Autónoma de México.
- CLEMENTE, J.P. (2013). Ampliación de procesos de Oxidación Avanzada - Fotocatálisis Solar, para tratamiento de Efluentes Industriales - Textiles. España. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- De MATTOS, K. ANTONELLI, A. (2003). Peróxido de Hidrogeno, Importancia y Determinación. Química Nova Vol. 26. pp 373 - 380.
- DOMENECH, W. JARDIM, M. (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. España. Red CYTED VIII - G. Cap. 1, 22 - 25.
- HOFFMAN, M. (2003). Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis. ChemicalReview. Vol. 95. pp. 451 - 459.
- LEGRINE, O. OLIVEROS, A.M. (1998) Handbook of Advanced Photochimecal Oxidation processes. EPA /625/R-98/004- 1998.

- MAC LAURIN, J.S. (2005). El Cianuro en el Tratamiento del Oro. *Water Research* 39 (2005) 1625-30.
- MEJIA, T.A. (2007). Producción Limpia en la Minería del Oro en Colombia: Mercurio, Cianuro y otras Sustancias. Ministerio de Minas y Energía. Sub Dirección de planeación Minera. Bogotá
- MIRANDA, Luis, Felipe. MEDINA, Esperanza. (2015). Investigando en Ingeniería. Perú, Arequipa, Editorial UNSA.
- MISARI CH. Fidel S. Et al (2010). Metalurgia del Oro. Edit. San Marcos E.I.R.L.pp.433-436.
- PIGNATELO, Joseph, J. OLIVEROS, Esther (2006). Avanced Oxidation Processesfor organic Contaminant Destruction on the Fenton. *Environmental sciencie and Tecnology* 36 (2006) 1-84
- QUISPE,Luz. ARTEAGA, María del Carmen. CARDENAS, Edgar (2011). Eliminación del Cianuro mediante sistema combinado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Universidad Nacional San Andrés-UNMSA. Revista Boliviana de Química. Volumen 28 N°2 p. 115-116.
- RODRIGUEZ, F. LETON, G. ROSAL, G. SANZ, G. (2006). Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales. España. Universidad de Alcalá. Círculo de Innovación en Tecnologías medioambientales y Energía (CITME) 18- 65.
- SERVICIO NACIONAL DE METEOROLOGÍA E HIDROLOGÍA – PERU. Estación Puno
- VARGAS, G. (1995). Metalurgia del Oro y la Plata. Perú Lima - Edit. San Marcos.
- YAÑEZ, Q. G. (2007). Gestión de Residuos - manejo y Gestión de Residuos peligrosos. Ecuador Edit. EPSOL

## ANEXOS

ANEXO A: Fotografías del desarrollo de la investigación:

- Ensamblado del equipo proceso de oxidación (POA)
- Pesado de sulfato ferroso, la calibración del potenciómetro y calibrado de pH.
- Muestras de Solución Barren de la CMASA con sus respectivas agentes oxidantes listas para ser analizadas por el método de volumetría con (AgNO<sub>3</sub>)
- Los tesisistas en el laboratorio de control de calidad de la FIQ.

ANEXO B: Índice de radiación ultravioleta – ciudad puno

ANEXO C: UVI escala de colores y categoría internacional de exposición

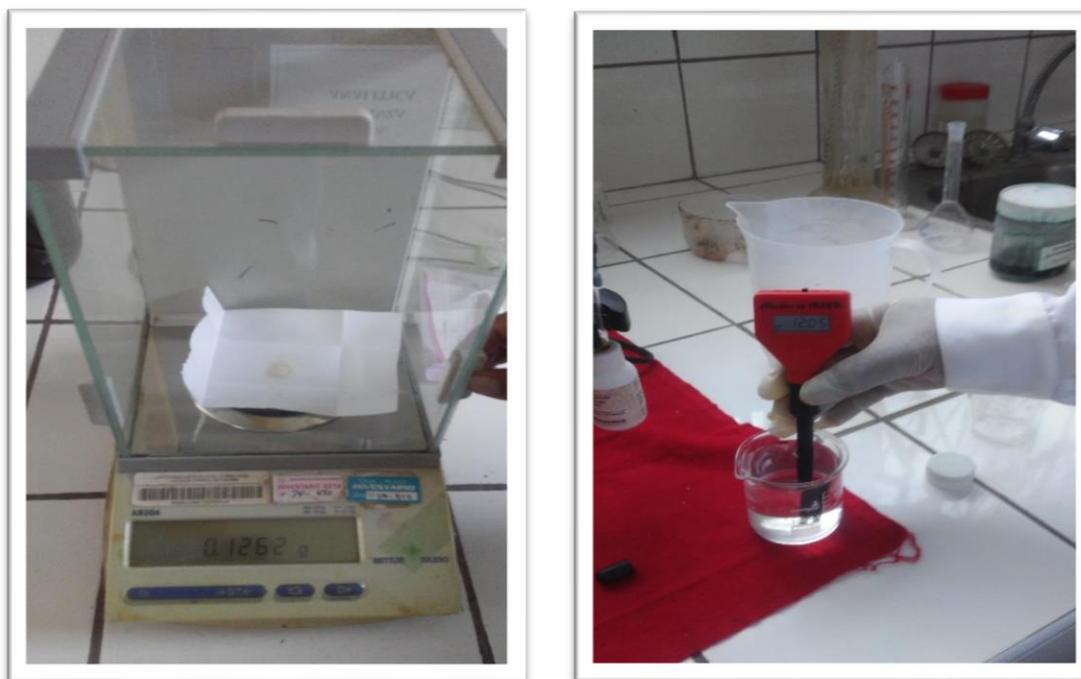
ANEXO D: Ajuste por nubosidad

ANEXO E: Certificado de Análisis

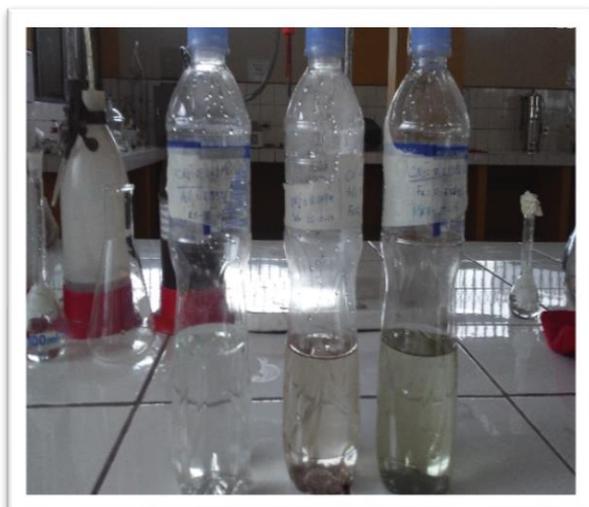
**ANEXO A: Fotografías del desarrollo de la investigación:**



Ensamblado del equipo proceso de oxidación (POA)



En las imágenes se muestran el pesado de sulfato ferroso, la calibración del potenciómetro y calibrado de pH.

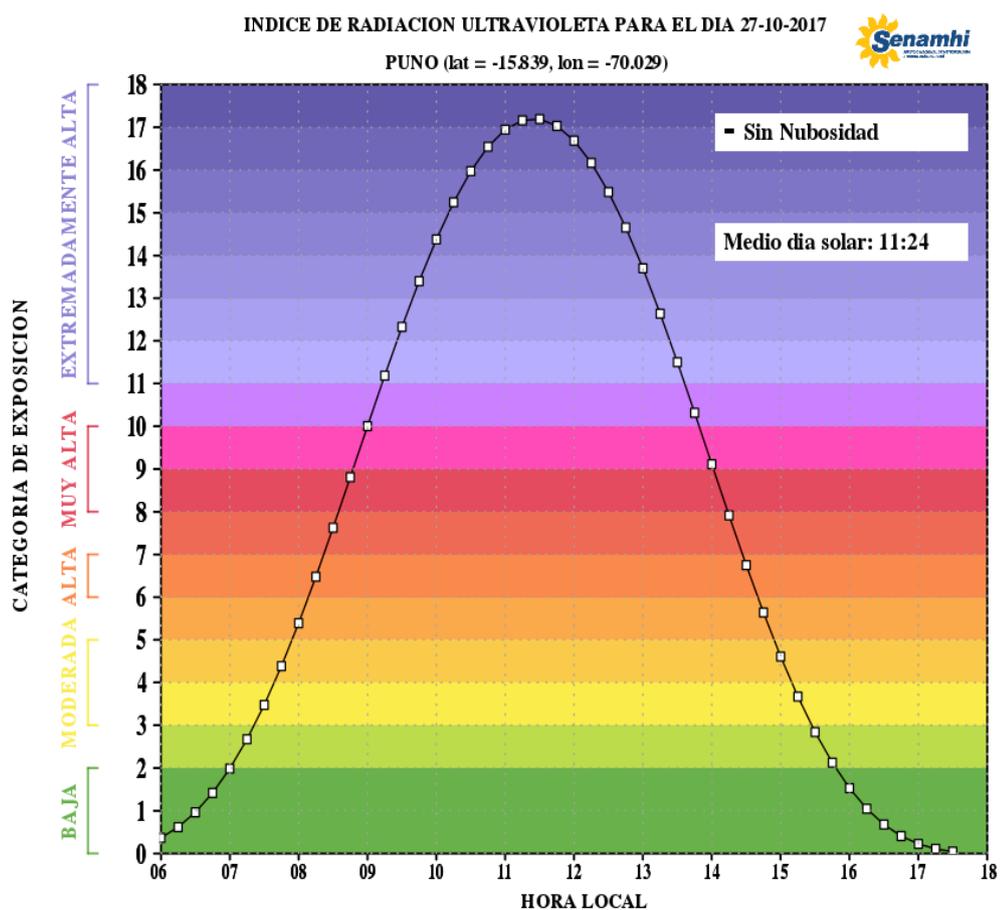


En las imágenes se observan las muestras de Solución Barren de la CMA SA con sus respectivos agentes oxidantes listas para ser analizadas por el método de volumetría con  $(\text{AgNO}_3)$



Los tesisas en el laboratorio de control de calidad de la FIQ.

**ANEXO B: Índice de radiación ultravioleta – ciudad Puno**



FUENTE: Reporte diario (Servicio nacional de meteorología e hidrología – SENAMHI)

**ANEXO C: UVI escala de colores y categoría internacional de exposición**

CATEGORÍA DE EXPOSICIÓN	INTERVALO DE VALORES DEL IUUV
BAJA	<2
MODERADA	3 A 5
ALTA	6 A 7
MUY ALTA	8 A 10
EXTREMADAMENTE ALTA	11 +

Tomado de OMS (2003)

FUENTE: Revista (pronóstico con cobertura nacional del índice de radiación solar ultravioleta-nota técnica N° 002-2016 SENAMHI)

**ANEXO D: Ajuste por nubosidad**

Cantidad de Nubes				
Nubes	Despejado o con nubes muy dispersas	Brillo Solar con nubosidad	Resplandor	Cielo cubierto
Altas	1	1	1	0.9
Medias	1	1	08	0.5
Bajas	1	0.8	05	0.2

**Otros fenómenos**

Nieblas				0.4
Lluvias				0.2

FUENTE: Revista (pronóstico con cobertura nacional del índice de radiación solar ultravioleta-nota técnica N° 002-2016 SENAMHI)

**ANEXO E: Certificado de Análisis**



Laboratorios Analíticos del Sur

**LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INDECOPI-SNA CON REGISTRO N° LE - 050**



Registro N° LE-050

**INFORME DE ENSAYO LAS-17-01580**

**Señores:** David Eloy Machaca Machacca, Pedro Yana Hancoo.  
**Dirección legal:** Av. Floral 540-Puno

**Atención:** Agua minero-metalúrgico Corporación Minera Ananea SA  
**Proyecto:** Remoción de Cianuro de Aguas Residuales Minero Metalúrgicos Por Proceso de Oxidación Avanzada y Fotocatálisis Solar  
**Nro de muestras:** 4

**Toma de Muestra realizado por:** Cliente  
**Registro de muestreo:** 056-17  
**Fecha de recepción:** 2017/10/28  
**Fecha de Ensayo:** 2017/11/04  
**Fecha de Emisión:** 2017/11/22

**Datos proporcionados por el solicitante:**  
**Procedencia de la muestra:** Ensayos realizados por el interesado (Agua minero-metalúrgico Corporación Minera Ananea SA)  
**Toma de muestra realizada por:** interesado

**RESULTADOS**

Ensayo(s)	Unidad	Resultados[CN <sup>-</sup> ]
M <sub>1</sub> (Solución concentrada)	mg/L	1798,5
M <sub>2</sub> (Fe <sup>+2</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CN <sup>-</sup> )	mg/L	281,7
M <sub>3</sub> (Fe <sup>+2</sup> +CN <sup>-</sup> )	mg/L	1330,2
M <sub>4</sub> ( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CN <sup>-</sup> )	mg/L	1695,5

**Métodos de Referencia:**

800 EPA 200.7 Determinación de metales y elementos traza en agua y aguas residuales mineras por ICP – OES, Revisión: Cianuro (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)

*(Firma manuscrita)*  
 LABORATORIOS ANALITICOS DEL SUR  
 Silvio Vicente Juárez Neira  
 GERENTE GENERAL  
 CIP. 19474

(\*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INDECOPI-SNA.  
 \*<Valor numérico> = Límite de detección del método, \*\*<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.  
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.  
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Río Seco C -1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú  
 Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laborariosanaliticosdelsur.com