

# Detoxificación por fotocátalisis solar de efluentes cianurados provenientes de una industria metalúrgica



María Silvestre-Mira\*  
Rosa F. Vercher-Perez\*  
Santiago Palacios-Guillem\*  
Antonio Arques-Sanz\*  
Ana M<sup>a</sup> Amat-Payá\*  
Enrique Año -Montalvá\*\*

Ingeniera Química  
Dra. Ingeniero de materiales  
Ingeniero Químico  
Dr. Ciencias Químicas  
Dra. Farmacia  
Ingeniero Químico

\* UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA. Grupo de Investigación Procesos de Oxidación Avanzada (AOP). P.Ferrández y Carbonell, s/n - 03801 Alcoy (Alicante). Tfno:+34 966 528471.

aamat@txp.upv.es

\*\* AIJU (Asociación de Investigación de la Industria del Juguete, Conexas y Afines). Avda de la Industria, 23 - 03440 Ibi (Alicante). Tfno: +34 96 555 44 75. m.ambiente@aiju.info

Recibido: 17/02/2012 • Aceptado: 04/06/2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4676>

## SOLAR PHOTOCATALYTIC DETOXIFICATION OF CYANIDE EFFLUENTS FROM METAL FINISHING INDUSTRY

### ABSTRACT

• Wastewaters from metal finishing industry contain, among other pollutants, high amounts of cyanide and heavy metals, which results in a high toxicity of the effluent. Therefore, it is necessary to detoxify the effluent before discharging to a sewage treatment plant which commonly consists in a biological treatment.

In this study, we analyzed different photocatalytic methods for cyanide removal: photo-Fenton, Fenton-like with metals such as manganese, zinc, silver, cobalt, chromium and copper and photocatalysis with addition of other oxidants such as persulfate. Initially, we performed a study on synthetic water prepared with contaminants found in real wastewater. In order to better simulate real conditions, the possible interferences from ions usually present in water, such as carbonates, sulfates, fluorides or nitrates has been studied. The best treatment (Fenton-Like) was applied to real wastewaters from a metallurgical industry of the east of Spain, containing high amounts of copper. The global analysis of the treatments determined that the best results were obtained by applying solar photo-Fenton process and photo-Fenton-like processes with copper. The total degradation of cyanide and copper precipitation was achieved, improving the characteristics of the treated effluent.

• **Keywords:** Cyanide, photocatalysis, Fenton-like, photo-Fenton, copper, metal plating wastewater.

### RESUMEN

Las aguas procedentes de la industria metalúrgica contienen, entre otros contaminantes, grandes cantidades de cianuro y metales pesados que les confieren elevadas toxicidades; por ello se hace necesario detoxificar estos efluentes antes de verterlos a una Estación de Depuración de Aguas Residuales Urbanas (EDARU) con tratamientos biológicos.

En este estudio se analizan distintos métodos fotocatalíticos para la eliminación de cianuro: proceso *foto-Fenton*, *Fenton-like* con diferentes metales frecuentes en aguas reales, como manganeso, cinc, plata, cobalto, cromo y cobre y fotocátalisis solar con adición de oxidantes adicionales como persulfato.

Inicialmente, se realiza un estudio sobre aguas preparadas con contaminantes encontrados en las analíticas de aguas de empresa. Con objeto de acercarnos más a condiciones reales, se determinan posibles interferencias causadas por iones presentes en aguas de forma habitual: carbonatos, sulfatos, fluoruros y nitratos. El tratamiento que proporciona mejores resultados (proceso similares al *fotoFenton*: "*foto-Like-Fenton*") se aplica en las aguas procedentes de una industria metalúrgica de la Comunidad Valenciana, cuyas aguas contienen cobre en cantidad suficiente como para influir de manera beneficiosa en el proceso.

El análisis global de los tratamientos aplicados determina que los mejores resultados se obtienen con la aplicación del proceso *foto-Fenton* solar y procesos fotocatalíticos similares con cobre; se consigue la total degradación del cianuro y la precipitación final del cobre que favorece su eliminación del efluente mediante aplicación de un filtro prensa.

**Palabras clave:** Cianuro, fotocatalisis, like-Fenton, foto-Fenton, cobre, aguas residuales de recubrimientos metálicos.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas naturales por compuestos químicos es un problema mundial que no conoce fronteras. La presencia de materias orgánicas y/o inorgánicas en suspensión y en disolución capaces de provocar acciones nocivas para el medio ambiente, es uno de los factores negativos más importantes y precisa de estudios serios que aporten soluciones efectivas.

Los metales pesados y los cianuros son ejemplos de este tipo de compuestos no deseables, que pueden encontrarse en las aguas residuales de cualquier industria metalúrgica y su presencia indica siempre una contaminación de origen industrial [1-2].

Hay 3 razones fundamentales que hacen necesario aplicarles un tratamiento adecuado: i) Mejora de la eficacia económica y rentabilidad. ii) Recuperación de metales como subproductos o extracción de los mismos en caso de que tengan un efecto adverso para la recuperación del metal que interese. iii) Detoxificación de efluentes.

A pesar de que la eliminación del cianuro presenta elevados costes, su aplicación se ha multiplicado debido a la elevada eficiencia de los procesos en los que se emplea para la recuperación de metales como el oro y por su poder complejante con otros metales. Por este motivo, cada vez se aplica más en procesos de recuperación y reciclado de metales en la industria metalúrgica [3]. Al margen de las indudables ventajas del empleo del cianuro en metalurgia, este compuesto constituye una de las especies más tóxicas y letales provenientes de los desechos industriales: la cianuración puede causar y está causando un grave impacto ambiental [4].

Debido a su elevada toxicidad, basándose en test de toxicidad acuáticos, las agencias reguladoras han establecido límites de emisión del orden de 1 ppm. El cianuro es extremadamente tóxico tanto para especies acuáticas como para la especie humana, puesto que inhibe la oxidación de las enzimas, deprimiendo el contenido de oxígeno en los tejidos.

El presente artículo recoge el estudio realizado sobre tratamientos fotocatalíticos, alternativos a los métodos convencionales existentes para la detoxificación de las aguas procedentes de la industria de recubrimientos metálicos que contienen cianuro y cobre mayoritariamente.

Tradicionalmente, el método más empleado en la eliminación del cianuro se basaba en la oxidación con hipoclorito sódico, precipitación, decantación y filtrado de los metales. Este método genera compuestos organoclorados (AOX), muy tóxicos sobre cualquier sistema biológico, que hace que se descarte como óptimo y estimula la investigación de métodos alternativos más eficientes para el tratamiento de estos vertidos. Con hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y su combinación se han estudiado alternativas

a los tratamientos habituales; el peróxido de hidrógeno, mostró mejores resultados, ya que eliminaba el cianuro y sus derivados más tóxicos y sin dejar productos contaminantes secundarios, puesto que el exceso de peróxido se descompone de manera natural [5].

Actualmente, el cianuro es eliminado mediante los siguientes métodos:

- Oxidación con *hipoclorito o peróxido de hidrógeno* [5,6]. Grupos de investigación, como el de Sarla, combinan la oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno, en oscuridad y bajo luz ultravioleta, con el efecto catalítico del cobre, que mejora considerablemente la velocidad de degradación.
- Tratamientos de oxidación del cianuro con el *ión ferrato*, como el ensayo por Yngard R. y col. [7], sobre aguas residuales provenientes de minas de oro que contienen complejos de cianuro y cinc.
- Oxidación acelerada con SO<sub>2</sub>/aire, método cuyos inconvenientes son la dependencia del pH, de la concentración del sulfato de cobre y de las características del efluente a tratar [8].
- Oxidación basada en el uso de *ozono* como reactivo oxidante; durante el proceso se mantiene un flujo de ozono a través de la muestra a tratar que consigue oxidar con rapidez el cianuro a cianato.
- Adsorción del cianuro en *resinas de intercambio iónico*, cuyo mayor inconveniente es la desorción de algunos complejos fuertes del cianuro, principalmente los de hierro y cobre que se forman durante el proceso y que el eluyente no es capaz de eliminar sin perjudicar las características de la resina [9].
- Tratamientos *biológicos* como los de degradación microbiana y biorremediación, estudiados como alternativa a los métodos tradicionales por ser económicos, no perjudicar el medioambiente con la creación de residuos tóxicos y/o compuestos intermedios y posibles gracias a la existencia de diversas especies de bacterias capaces de llevar a cabo la descomposición del cianuro. Ejemplos de estos tratamientos son el empleo de pseudomonas presentes en muestras provenientes de suelos mineros, y que a pH 7 consiguen la eliminación de cianuros eficazmente [10].
- Otro grupo de métodos, los electroquímicos, han sido ampliamente estudiados en el campo de depuración de aguas. La electrodeposición, electrocoagulación, electroflotación y electrooxidación se emplean en la detoxificación de efluentes industriales [11]. En la eliminación del cianuro se emplea principalmente la electrooxidación mediante una amplia variedad de ánodos y recubrimientos de los mismos [4,11].
- Fotocatalisis heterogénea y homogénea, como técnicas de oxidación avanzada; menos estudiada en este momento y base del presente trabajo.

Se han realizado estudios comparativos de estos métodos [9,12,14] y de algunas combinaciones de ellos [4,2,11].

- Fotocátalisis solar con dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Este semiconductor es un fotocatalizador ampliamente estudiado que puede ser excitado por irradiación, provocando el paso de electrones de la banda de valencia a su banda de conducción, creando pares electrón-hueco. Éstos a su vez son capaces de generar especies transitorias con alto poder oxidante (radical hidroxilo) que son las encargadas de la oxidación de los compuestos contaminantes. [3, 14, 15, 16]
- Proceso *foto-Fenton*: se trata de una técnica que emplea sales de hierro y peróxido de hidrógeno junto a la irradiación para tratar aguas contaminadas.
- Procesos *foto-like-Fenton*: procesos tipo *foto-Fenton* en los que se sustituyen las sales de hierro por algún otro metal que pueda ejercer su función fotocatalítica favoreciendo la generación de radicales hidroxilo [17, 18].

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 2.1. AGUAS TRATADAS

El estudio se ha realizado experimentado sobre dos tipos de aguas diferentes:

- Agua sintética, preparada en el laboratorio, conteniendo los principales contaminantes encontrados en aguas reales. Sobre estas aguas se han ensayado todos los posibles procesos fotocatalíticos estudiados en este trabajo.
- Agua real de empresa, proveniente de una industria metalúrgica. Sobre ellas se han ensayado aquellos tratamientos que proporcionaron mejores resultados en las aguas sintéticas.

Las aguas residuales tratadas provenían de una industria de recubrimientos metálicos de la Comunidad Valenciana; se determinó que en su composición contenían cantidades considerables de cianuro, tanto libre como complejado con cobre.

Las características analíticas más significativas se resumen en la Tabla 1.

pH	10,5-11
Conductividad	2,2-2,5 mS/cm
Cianuro libre	120-150 mg/L
Cianuro complejado	500-700 mg/L
Carbono total	500-800 mg/L
Carbono orgánico	Menor de 30 mg/L
Cobre	160-350 mg/L
Cd, Zn	Menor de 20 mg/L

Tabla 1: Principales características analíticas de las aguas de empresa antes de ningún tratamiento

## 2.2. EQUIPOS Y ENSAYOS

### 2.2.1. Ensayos de fotocátalisis

Todos los experimentos de fotocátalisis se realizaron inicialmente a escala de laboratorio, sobre disoluciones de concentración de cianuro de 100 ppm, en reactores cilíndricos de 250 ml, abiertos e irradiados en simulador solar *Oriel* equipados con lámparas de Xe de 300W.

En los ensayos realizados en el laboratorio se actuó del siguiente modo: a temperatura ambiente, se preparó una disolución de cianuro de 100ppm a partir de NaCN, ajustando el pH a 12 para evitar la formación de HCN gas. Para comprobar la influencia de la cantidad de oxidante en la reacción de degradación del cianuro, se ensayaron diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10, 20 y 40mM). Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica a 600 r.p.m., controlando la evaporación de la muestra en cada toma y ajustando el volumen con agua a pH 12.

Los experimentos que proporcionaron mejores resultados se trasladaron a plantas piloto (de 4, 24 y 50 litros). Estas plantas de detoxificación solar *Ecosystem*, están formadas por tubos de vidrio paralelos por donde circula el agua que se desea tratar, colocados sobre concentradores cilindro-parabólicos compuestos de aluminio (CPC), capaces de concentrar toda la radiación dispersa hacia el centro del tubo. Las plantas disponen además de un radiómetro ACADUS 85 que mide la radiación UV instantánea y la acumulada.

### 2.2.2. Métodos experimentales y equipos de ensayo

La degradación del cianuro se ha determinado mediante diversas técnicas como el COT (*análisis del carbono orgánico total*), medidas con el *electrodo selectivo de cianuros* y mediante espectrofotometría, medidas de toxicidad (por inhibición de fangos activos, de la DBO<sub>5</sub> y de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*). Estas técnicas permiten cuantificar la cantidad de cianuro u otros subproductos de su degradación, presentes en la muestra.

Para realizar las medidas respirométricas se empleó un respirómetro de fangos activos NEURTEK BM3-LAB que permite calcular la biodegradabilidad y la toxicidad de una muestra, analizando la variación en la tasa de respiración de los fangos. Su realización se basa en la norma estandarizada ISO 8192. Los fangos activos utilizados procedían directamente del decantador secundario de la *Estación de Depuración de Aguas Residuales de Alcoy*. La luminiscencia se determinó empleando un luminómetro *Lumifix-Bio-10* usando bacterias liofilizadas (*Vibrio fischeri*, NRRL B-11177). Los ensayos de luminiscencia se basan en la norma ISO 11348-3.

El seguimiento de la concentración de cianuro libre se realiza mediante un electrodo de cianuro. La medida se basa en la norma *Standard Methods 4500-F*. En caso de haber cianuros complejados en la disolución, éstos no son detectables por el electrodo selectivo, por lo que se realizó una destilación de la muestra y posteriormente se determinó la concentración de cianuro espectrofotométricamente. Se

sigue el método estandarizado *Standard Methods 4500-CN-C*; *ASTM D-2036-91*.

La determinación del *carbono orgánico total disuelto* (COD) o *carbono orgánico total* (COT), se llevó a cabo empleando el Analizador de Carbono Orgánico Total *Shimadzu TOC-VCSH* que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida.

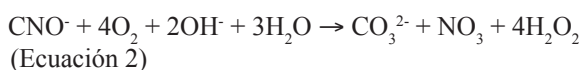
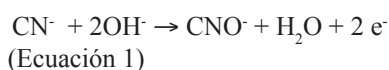
### 3. RESULTADOS

#### 3.1. TOXICIDAD INICIAL

Teniendo en cuenta que los compuestos más tóxicos presentes en las aguas de industrias de recubrimientos metálicos son los iones cianuro y los  $\text{Cu}^{2+}$ , se analizaron en primer lugar sus toxicidades hacia los fangos activos y se calcularon las DL50 (dosis letales 50) de cada uno. Estos ensayos se consideran de gran importancia práctica ya que las aguas industriales, después de su tratamiento en la propia empresa irán a la Depuradora Urbana (EDARU), donde se les aplicará un tratamiento biológico con fangos activos. Es por tanto imprescindible que las aguas hayan eliminado totalmente su toxicidad frente a los microorganismos que lo conforman.

Estas pruebas mostraron que el ión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) presenta una toxicidad muy elevada (DL50 = 0,5 mg/l) y el ion cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) algo menor (DL50 = 3,0 mg/l), aunque considerable e inadmisibles para un vertido a depuración biológica. En cambio, el ion cianato ( $\text{CON}^-$ ), producto de la oxidación del cianuro, presenta unos valores despreciables de toxicidad, como era esperado según la bibliografía [19-20].

Las ecuaciones 1 y 2 describen el proceso de oxidación del cianuro a cianato (Ecuación 1) y la posterior oxidación del cianato a carbonato (Ecuación 2).



#### 3.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

##### 3.2.1. Ensayos con agua sintética

Para evaluar la viabilidad de este proceso en la eliminación del  $\text{CN}^-$  del efluente, se realizaron ensayos mediante fotocatalisis heterogénea empleando dióxido de titanio como fotocatalizador; esta técnica ya ha sido empleada con éxito en la eliminación de tóxicos de diferentes tipos de aguas industriales [17, 21].

La eficacia del proceso se estudió en simulador solar. Las concentraciones de cianuro en las aguas preparadas fueron siempre de 100 ppm y las cantidades de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25), de 0,2 g/l, 0,5 g/l y 1 g/l. Tras tres horas de tratamiento fotocatalítico, se analizaron las aguas y se

determinaron potenciométricamente las concentraciones finales de cianuro. Las muestras fueron filtradas previamente a su análisis de COT mediante filtros de polipropileno de 0.45 micras. Las toxicidades se determinaron por inhibición de respiración de fangos activos.

Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 2; en ella se aprecian los valores de toxicidad por inhibición de la Tasa de Respiración de fangos activos (OUR), concentración de cianuro residual y carbono orgánico total.

Parámetro controlado	Valores iniciales	Concentraciones $\text{TiO}_2$ (g/l)		
		0,2 (g/l)	0,5 (g/l)	1 (g/l)
Toxicidad Inhibición (%)	90	55	25	21
[ $\text{CN}^-$ ] g/l	100	29	18	14
CT o carbono total (g/l)	46	32	28	20

Tabla 2: Parámetros analíticos tras 3 horas de tratamiento de una disolución de 100 ppm de  $\text{CN}^-$  mediante fotocatalisis solar con dióxido de titanio.

A la vista de estos datos se aprecia que el proceso de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio, produce una importante detoxificación, relacionada directamente con la concentración de cianuro. Con 1 ppm de  $\text{TiO}_2$  conseguimos eliminar el 85% de cianuro libre y casi el 80% de la toxicidad, cantidades superiores de fotocatalizador realizadas en ensayos no mostrados, no mejoraron los resultados, por lo que esta cantidad de fotocatalizador es considerada la más adecuada. En la disolución, tras la precipitación de carbonatos, sigue quedando una cantidad considerable del carbono total, lo que indica que tras el tratamiento, el C sigue presente en forma de cianato (no tóxico).

##### 3.2.2. Ensayos con agua de empresa

Una vez comprobado el efecto positivo del dióxido de titanio en la detoxificación de las aguas con cianuro libre, se

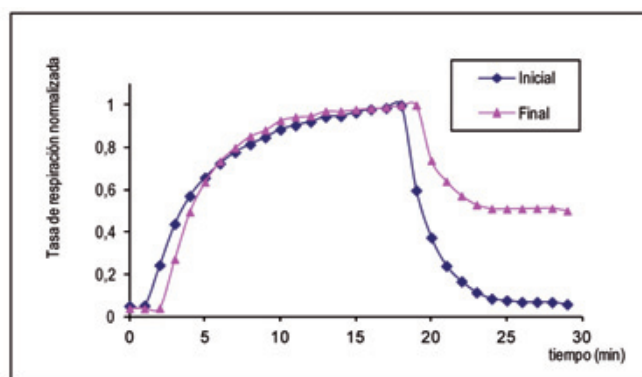


Fig. 1: Evolución de la Tasa de Respiración del fango activo tras añadirle aguas de empresa sin tratar (azul) y tratadas durante 3 horas por fotocatalisis solar heterogénea con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  (rosa).

repitieron éstos ensayos con efluentes reales procedentes de la industria metalúrgica. Estas aguas contienen, además de cianuros, metales en disolución (cobre fundamentalmente) que pueden interferir en el proceso.

Muestras de 250 ml de estas aguas se irradiaron en simulador solar con distintas concentraciones de dióxido de titanio durante tres horas siguiéndose la concentración de cianuro libre potenciométricamente, y las toxicidades mediante medidas respirométricas.

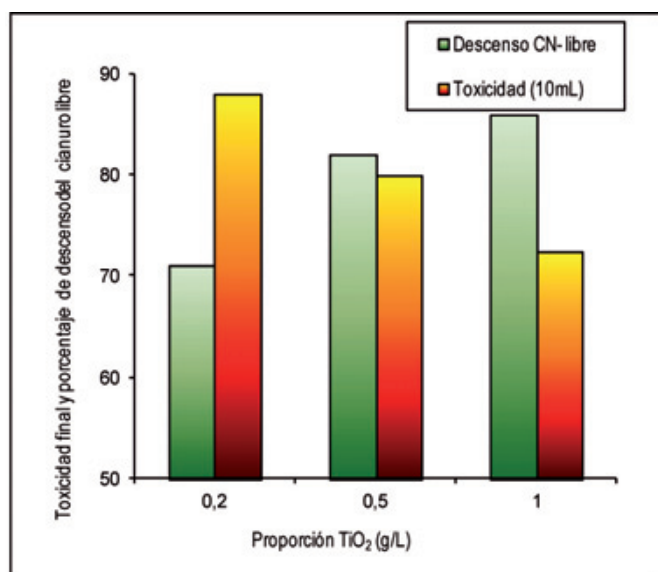


Fig. 2: Toxicidades finales de las aguas reales y porcentaje de descenso de la concentración de cianuro libre al añadir 10mL de muestra tratada durante 3 horas mediante fotocátalisis solar con diferentes cantidades de dióxido de titanio

Los resultados obtenidos indicaron que a pesar de alcanzar detoxificaciones importantes, las muestras, mantenían una toxicidad residual considerable. Se concluye que la presencia del cobre en estas aguas contribuye a aumentar su toxicidad y promueve la participación de reacciones competitivas en el proceso.

A la vista de un ensayo realizado en la oscuridad, añadiendo 0,5 g/l de dióxido de titanio, se comprobó la posible adsorción de los contaminantes sobre el fotocatalizador. En este ensayo, el TC disminuyó un 34% y la toxicidad disminuyó hasta el 66%.

Estos resultados llevan a la conclusión de que el tratamiento con TiO<sub>2</sub> no es el más adecuado para estas aguas, por lo que se decidió investigar tratamientos alternativos. Es sabido que el uso del peróxido de hidrógeno como oxidante, sin adición de fotocatalizador, en presencia de metales como el cobre es capaz de generar procesos tipo *Fenton*, potenciados por la radiación ultravioleta (UV). Teniendo en cuenta los resultados analíticos de estas aguas, se consideró interesante aprovechar la presencia de metales en los efluentes para evaluar la efectividad de un tratamiento “foto-like-Fenton”.

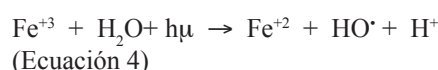
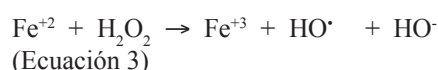
### 3.3. FOTOCATÁLISIS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Se ensayó inicialmente el efecto del peróxido de hidrógeno (50 mM) sobre una disolución de 100ppm de cianuro irradiada en simulador solar. Fue necesario añadir una concentración 50mM para que tras tres horas de tratamiento, el cianuro libre se eliminará por completo, lo que no ocurre en la oscuridad. Las medidas de carbono orgánico total, tras precipitar los carbonatos, no muestran gran disminución, lo que indica la presencia del cianato como producto de la oxidación del cianuro. El cianato apenas aporta toxicidad a la muestra, lo que justifica que los ensayos de inhibición de respirometría indiquen una completa detoxificación.

La cantidad de peróxido añadida en estos casos es muy elevada, por lo que se diseñaron experimentos con metales que se sabe tienen efectos catalíticos en los procesos foto *Fenton* y foto *Fenton-like*. Se realizaron ensayos con el hierro (proceso *Fenton*), con el cobre, cromo, manganeso, plata, cobalto y cinc (*Fenton-like*). Ensayos similares en condiciones diferentes han sido previamente realizados por diferentes grupos de investigación [21, 22]. La adición de cualquier catalizador metálico resulta beneficioso, aunque los efectos que ejercen sobre la degradación del cianuro varían mucho en función del metal empleado, siendo más interesantes los obtenidos con el cobre, ya que además, es el metal más abundante en los efluentes de la industria de recubrimientos metálicos en la que se aplicó el tratamiento.

#### 3.3.1. Tratamiento Fenton

Es muy conocida, la elevada capacidad oxidante de la combinación del hierro con el peróxido de hidrógeno (Reactivo Fenton).



En este caso, no obstante, se tiene el inconveniente del pH de trabajo necesario (entre 10 y 11) para evitar la formación de HCN a partir del CN<sup>-</sup> presente en las aguas, mientras que el pH óptimo para llevar a cabo el proceso *Fenton* es de 2,8 (a pH mayor que 3 precipita el hierro).

Se ensayó este tratamiento a pH = 12 con la misma concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20mM) y tras 1 hora de irradiación el descenso del TC producido por el cobre fue el doble que el conseguido con hierro. Se determinó por tanto, que el proceso Fenton no es eficaz en este caso concreto.

#### 3.3.2. Tratamientos “like-Fenton”

Se realizaron los tratamientos foto *Fenton-like* en aguas sintéticas preparadas con cromo, manganeso y cinc (50 ppm y 100 ppm de cada metal); tras tres horas de tratamiento, no se consiguió disminuir la concentración de cianuro libre en disolución, por lo que se concluye que la presencia de estos

metales no afectan significativamente al tratamiento. En los tratamientos en los que participan los tres metales, se observa la formación de sólidos en suspensión, probablemente los hidróxidos u óxidos insolubles de estos metales, que pueden ser eliminados fácilmente por filtración.

Como ensayos complementarios, y para evaluar la posible actividad fotocatalítica de otros metales, se realizó un tratamiento foto Fenton-like con plata, 25, 50, 100 y 150 ppm de plata:

Con 100 y 150 ppm de plata se consigue el 100% de degradación del cianuro libre a los 180 minutos de tratamiento. En cambio, si se reduce la cantidad de plata a 50 ppm, a los 180 minutos únicamente se ha degradado el 40% del cianuro libre y la reacción se detiene y con 25 ppm de plata, solo se alcanza el 25% de degradación de todo el cianuro libre.

En la Figura 3 se muestra el efecto de la plata en este tratamiento:

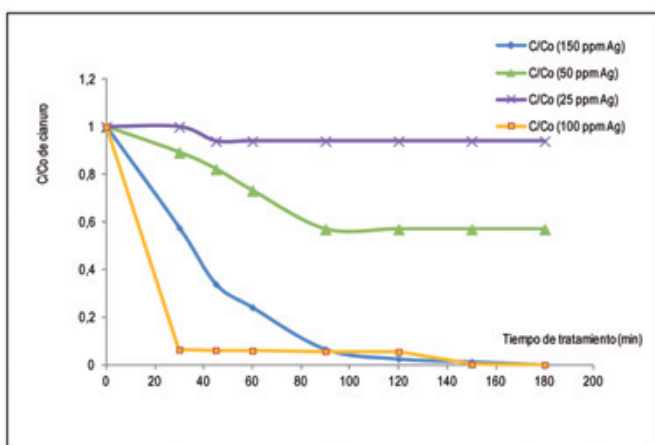


Fig. 3: Disminución de la concentración del cianuro en el tratamiento por fotocatalisis solar de una disolución de 100 ppm de  $\text{CN}^-$  empleando distintas concentraciones de plata como catalizador y una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  20mM

En el tratamiento foto *Fenton-like* con cobalto se ensayaron dos concentraciones de metal, 50 y 100 ppm. En ambos casos se consigue degradar el 100% del cianuro, acelerándose el proceso al aumentar la cantidad de cobalto

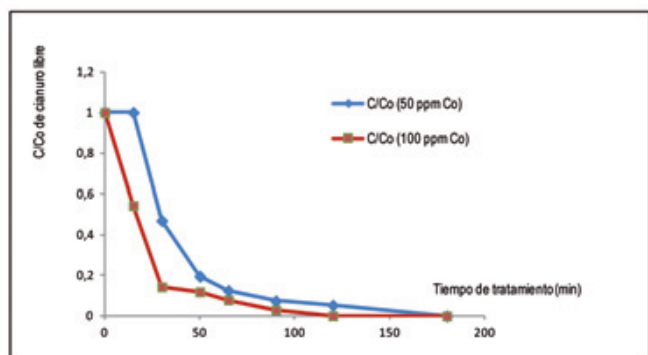


Figura 4: Evolución de la concentración de cianuro (disolución inicial de 100ppm) con nitrato de cobalto (50 y 100 ppm), UV y peróxido de hidrógeno 20mM en simulador solar.

en disolución (con 100 ppm de Co, en 30 minutos se degrada el 90% de la concentración de cianuro), consiguiendo el 100% de degradación tras 180 minutos en ambos casos. En la Figura 4 se aprecia la distinta velocidad de degradación para las dos concentraciones de nitrato de cobalto utilizadas.

El cobre es el metal mayoritario en las aguas residuales de este sector industrial, por lo que se consideró muy interesante investigar el efecto de este metal en el tratamiento fotocatalítico. Los tratamientos con cobre se realizan siempre utilizando una concentración de 63 ppm ya que, según la bibliografía [20], el complejo cobre-cianuro que mayoritariamente se forma es  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y para 100 ppm de  $\text{CN}^-$ , con esta cantidad de cobre se tiene la estequiometría idónea para disminuir la toxicidad [20]. Con este tratamiento se consigue la total eliminación del cianuro libre, como se aprecia en la Figura 5.

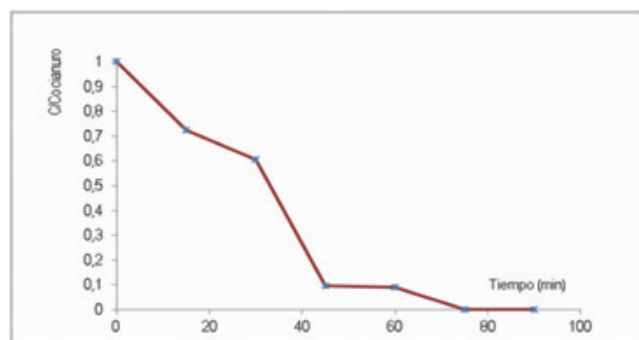


Figura 5: Disminución de la concentración de cianuro (de una disolución de 100ppm) tratado con cobre y peróxido de hidrógeno (20mM) bajo irradiación.

Los tratamientos con el Cr, Mn y Zn, demostraron que el poder complejante de estos metales con el cianuro es menor que con el cobre, la plata o el cobalto. Con la plata y el cobalto, en concentraciones suficientes, se consigue igualmente la total desaparición del cianuro libre en la disolución. Tras los 180 minutos del tratamiento con cromo, manganeso y cinc no disminuyó la concentración de cianuro libre, lo que determina que no se han formado complejos con estos metales bajo las condiciones en las que se realizó el ensayo.

A la vista de los resultados en aguas preparadas, se utilizaron aguas reales de empresa cuyas características principales se han definido en la Tabla 1. Tras una hora de irradiación y continua adición de peróxido de hidrógeno hasta una concentración de peróxido 20mM (sin adición de ningún metal), el ensayo de toxicidad con fangos activos mostró una detoxificación total del efluente. Tras someter la disolución a una destilación ácida capaz de romper los complejos de cianuro, se midió tanto el cianuro libre como el complejado utilizando técnicas potenciométricas. Las medidas de COT indicaron que el 30% del cianuro inicial había sido oxidado a carbonato y apareció un precipitado de hidróxido de cobre  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  que se eliminó mediante filtrado tras la completa oxidación del cianuro. Se observó que la presencia de cobre en los efluentes a tratar, favorecía

el proceso acelerando la eliminación del cianuro y se lograba por tanto, la detoxificación con una menor cantidad de peróxido de hidrógeno que la necesaria en caso de no existir cobre en las aguas.

En las siguientes figuras se muestra el proceso de detoxificación de las aguas mediante el seguimiento de las concentraciones de cianuro, carbono y cobre.

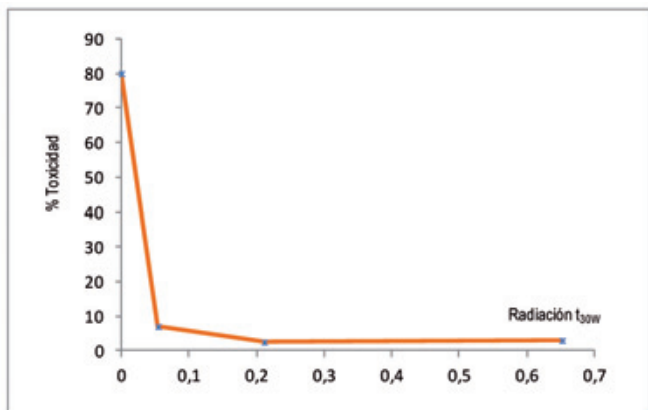


Fig. 6: Descenso de la toxicidad de la muestra de agua real tratada con adición de 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20mM) frente a la radiación acumulada en la planta piloto.

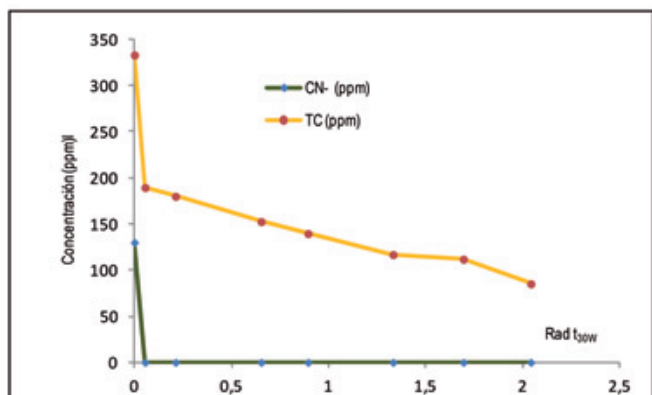


Fig. 7: Evolución de la concentración de cianuro libre y carbono total en el tratamiento "foto-like-Fenton" de la muestra de empresa, por adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 20 mM

Los datos de detoxificación muestran que a los 15 minutos de tratamiento, el efluente podría ser compatible con un proceso biológico, o lo que es lo mismo, podría verterse directamente a una EDARU. El consumo de oxígeno por los fangos activos disminuyó el 100% en las disoluciones no tratadas, lo que indica muerte de los microorganismos componentes del fango; mientras que, cuando se vierten las disoluciones tratadas, no se aprecia ningún efecto que indique variación en su actividad metabólica. Este resultado se corrobora en los análisis de inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*, donde también se observa una notable disminución de la toxicidad en el agua tratada. En la Figura 8 se muestra un ensayo de toxicidad con el agua tratada, la tasa

de respiración no disminuye, lo que indica que la muestra carece de toxicidad.

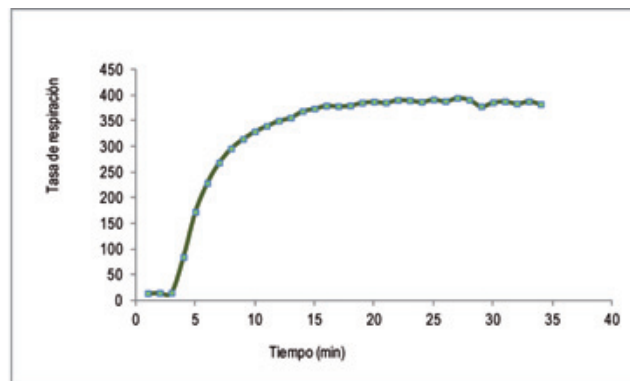


Fig. 8: Evolución de la tasa de respiración en las aguas de empresa tratadas mediante el proceso "foto-like-Fenton", por adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20mM

Tras los quince minutos de tratamiento se consumieron 150 gramos de peróxido, es decir 2,6 moles de peróxido por cada mol de cianuro libre eliminado. La cantidad supera a la estequiométrica necesaria para oxidar el cianuro a cianato (1:1). Esto puede ser explicado por la parcial oxidación de parte del cianato a carbonato (verificado por la disminución del COT) y la descomposición parcial que experimenta el peróxido de hidrógeno.

### 3.3.3. Tratamientos alternativos

Se consideró interesante estudiar el efecto de otros tratamientos alternativos como puede ser la adición de un oxidante energético como el persulfato sódico, que en algunos tipos de aguas residuales ha proporcionado resultados efectivos. Los parámetros analíticos controlados fueron los mismos que en los ensayos anteriores. La oxidación se realizó únicamente a escala de laboratorio, ya que los resultados obtenidos no muestran una mejora del proceso que justifique el consumo de un oxidante tan energético.

Los datos del tratamiento con persulfato con y sin adición de cobre, se resumen en la Tabla 3, donde se aprecia la baja eficacia de oxidación del persulfato sobre el cianuro libre tras 180 minutos, ya que en este periodo de tiempo, sin adición de cobre complementaria, solo se alcanza el 16% de degradación del cianuro. Cuando se añade cobre al tratamiento con persulfato, los resultados no mejoran los obtenidos con el metal sin adición de oxidante.

Cu (mg/L)	Concentración persulfato	% degradación del cianuro
0	100 ppm	16%
63	100 ppm	79%
63	200 ppm	81%

Tabla 3: Resultados de los ensayos de fotocátalisis con persulfato

### 3.3.4. Estudio de interferencias

Según se describe en la bibliografía, diversos aniones podrían influir sobre el tratamiento: cloruros, nitratos, sulfatos y carbonatos [23]. Teniendo en cuenta que este estudio intenta determinar el mejor tratamiento para aplicación en aguas reales, y que en ellas pueden aparecer cualquiera de estos iones en forma de sus correspondientes sales, se consideró interesante comprobar el efecto que causaba su adición en diversas concentraciones (50 y 100 ppm de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , y de 0 a 150 ppm de carbonatos,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) a las disoluciones de 100 ppm de cianuro tratadas.

Partiendo de los resultados obtenidos en experimentos previos con simulador solar y la estequiometría de la reacción, el tratamiento se realizó en todos los casos con una concentración de peróxido de hidrógeno 20mM. Mediante un simple cálculo estequiométrico se puede comprobar que para una concentración de cianuro de 100ppm, una concentración 20mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debería ser suficiente para la total oxidación del cianuro. Esta cantidad está en consonancia con la bibliografía que determina que es necesario cuadruplicar la cantidad estequiométrica de agua oxigenada para la total oxidación del cianuro a cianato [6].

Los ensayos con carbonatos muestran que la concentración creciente de carbonatos, ralentizan la degradación de los cianuros, aunque en todos los casos consiguen eliminarse totalmente, lo que se aprecia en la Fig. 9. En cambio, los nitratos y sulfatos no producen efectos significativos sobre el tratamiento.

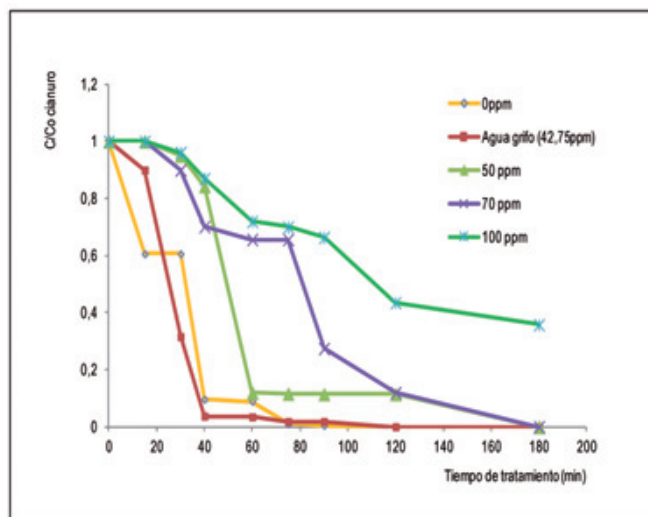


Fig.9: Disminución de la concentración de cianuro (100ppm iniciales) tratada con cobre (63 ppm) adicionando diferentes cantidades de carbonatos (50, 70 y 100 ppm)

Se realizó el mismo experimento con agua del grifo (que es la que generalmente utiliza la empresa) y se observa que las cantidades de iones en disolución en esta agua no afectan la velocidad de degradación del cianuro.

## 5. CONCLUSIONES

Con el presente estudio se ha determinado el mejor tratamiento de fotocatalisis solar para la depuración de las aguas residuales de la industria metalúrgica de la Comunidad Valenciana, cuyos efluentes contienen una elevada concentración de cianuro y cobre que influye notablemente en el tratamiento de detoxificación. En la actualidad estas empresas suelen tratar sus efluentes con hipoclorito sódico o cantidades elevadas de peróxido de hidrógeno. Este tratamiento mejora la eficiencia del proceso de detoxificación y facilita la eliminación de metales por precipitación a menor coste.

Se han comparado distintos tratamientos de fotocatalisis solar para la eliminación del cianuro presente: fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio, tratamiento *foto-Fenton* y tratamientos "*foto-like-Fenton*" con diversos metales con los que el cianuro puede formar complejos fácilmente. La eficacia de los tratamientos estudiados depende en gran medida del pH de trabajo. Al ser muy básico, favorece la precipitación de algunos compuestos, como las sales de hierro, motivo por el que el tratamiento *foto-Fenton*, muy eficaz en la detoxificación de efluentes de pH ácido, no es satisfactorio en este caso.

La fotocatalisis solar con dióxido de titanio oxida el cianuro libre, pero la oxidación del cianuro complejoado con cobre presenta rendimientos muy bajos y las aguas resultantes siguen mostrando elevados valores de toxicidad.

Mediante los tratamientos con peróxido de hidrógeno se consigue oxidar los cianuros libres y también los complejados. En los tratamientos "*foto-like-Fenton*" ensayados, tres metales daban buenos resultados en el laboratorio (plata, cobalto y cobre), sin embargo, puesto que el cobre es el metal mayoritariamente presente en las aguas de la empresa de recubrimientos, se consideró que éste es el método más adecuado para el tratamiento de las aguas. Al pH de trabajo (entorno a 10), el cobre precipita como hidróxido, lo que permite que tras el tratamiento y filtración se obtengan aguas ausentes de toxicidad. Estas aguas podrían incluso reutilizarse en la industria, puesto que durante el proceso no se forman intermedios peligrosos, la conductividad permanece prácticamente constante y el exceso de peróxido de hidrógeno que pudiera quedar se descompone de forma natural con el tiempo y no afecta al proceso de la planta.

La presencia de iones habituales en aguas naturales como cloruros, sulfatos y carbonatos, en las concentraciones normales, no afecta de forma significativa al tratamiento.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bozzi A, Guasaquillo I, Kiwi J. "Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported  $\text{TiO}_2$  photo-catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. Vol.51 p.203-211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.014>



- [2] Muir D.M. "A review of the selective leaching of gold from oxidised copper-gold ores with ammonia-cyanide and new insights for plant control and operation". *Minerals engineering*. 2011. Vol.24 Issue 6 p.576-582 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.022>
- [3] Mosher J.B, Figueroa L. "Biological oxidation of cyanide: a viable treatment option for the minerals processing industry?". *Minerals Engineering*. 1996. Vol. 9 p.573-581 [http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00044-1](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(96)00044-1)
- [4] Stavart A, Van Lierde A. "Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes". *Journal of Applied electrochemistry*. 2001. Vol.31 p.469-474 <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017503330029>
- [5] Gaviria C, Ana C, Meza S, et al. "Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros". *Dyna*. 2006. Vol.73 p.31-34
- [6] Sarla M, Pandit M, Tyagi D.K, et al. "Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process". *Journal of Hazardous Materials B*. 2004. Vol.116 p.49-56 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.035> PMID:15561362
- [7] Yngard R, Damrongsiri S, Osathaphan K, et al. "Ferrate (VI) oxidation of zinc-cyanide complex". *Chemosphere*. 2007. Vol.69. p.729 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.017> PMID:17597180
- [8] Pedraza-Avella, J.A, Acevedo-Peña P, Pedraza-Rosas J.E. "Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: an electrochemical approach". *Catalysis Today*. 2008. Vol.133-135 p.611-618 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.063>
- [9] Fernando K, Lucien F, Tran T, et al. "Ion Exchange resins for the treatment of cyanidation tailings: Part 3 – Resin deterioration under oxidative acid conditions". *Minerals Engineering*. 2008. Vol.21 p.683-690 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.003>
- [10] Akcil A, Karahan A.G., Ciftci H, et al. "Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria". *Minerals Engineering*. 2003. Vol.16 p. 643-649 [http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00101-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00101-8)
- [11] Chen G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Separation and Purification Technology*. 2004. Vol.38 p.11-41 <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- [12] Gogate P.R, Pandit A.B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions". *Advances in Environmental Research*. 2004. Vol.8 p.501-551 [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- [13] Gogate P.R, Pandit A.B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hibrid methods". *Advances in Environmental Research*. 2004. Vol.8 p.553-597 [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)
- [14] Oppenländer T. *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH, 2003. ISBN: 3-527-30563-7
- [15] Marugán J, Van Grieken R, Cassano A.E, et al. "Scaling up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO<sub>2</sub> and silica-supported TiO<sub>2</sub>". *Catalysis Today*. 2009. Vol.144 Issue 1-2 p.87-93
- [16] Shan A. Y, Idaty Mohd T, Abdul Rashid S. "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review". *Applied Catalysis A*. 2010. Vol.389 Issue 1-2 p.1-8 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>
- [17] Amat A.M, Arques A, López F, et al. "Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants". *Solar Energy*. 2005. Vol.79 p. 393-401 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.021>
- [18] Durán A, Monteagudo J.M, San Martín, I, et al. "Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant". *Solar energy*. 2010. Vol.84 p.1193-1200 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2010.03.025>
- [19] Augugliaro V, Loddo V, Marci G, et al. "Photocatalytic Oxidation of Cyanides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions". *Journal of Catalysis*. 1997. Vol.166. p.272-283 <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1496>
- [20] Nava-Alonso F, Elorza-Rodríguez E, Uribe-Salas A, et al. "Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos". *Revista de metalurgia*. 2007. Vol.43 p.20-28
- [21] Van Grieken R, Aguado J, López-Muñoz M.J, et al. "Photocatalytic degradation of iron-cyanocomplexes by TiO<sub>2</sub> based catalysts". *Applied catalysis B: environmental*. 2005. Vol.55 p.201-211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.08.008>
- [22] Osathaphan K, Chucherdwatanasak B, Rachdawong P, et al. "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate". *Solar Energy*. 2008. Vol.82 Issue 11 p.1031-1036 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2008.04.007>
- [23] Soler J, García-Ripoll A, Hayek N, et al. "Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides". *Water Research*. 2009. Vol.43 p.4441-4450 <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.011>