

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALCOY
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

**DETOXIFICACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES
DE PLANTAS METALÚRGICAS**

TESIS DOCTORAL

Autor: MARIA SILVESTRE MIRA

Directores de Tesis: Dra. D^a Ana María Amat Payá (U.P.V.)

Dr. D. Antonio Arques Sanz (U.P.V.)

DICIEMBRE 2015

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	17
1.1	EL AGUA Y SU DISPONIBILIDAD	17
1.2	LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA	23
1.2.1	CONTAMINACIÓN DE LOS ACUÍFEROS.....	23
1.3	USOS DEL CIANURO Y SUS CONSECUENCIAS MEDIOAMBIENTALES..	38
1.3.1	CIANURO Y SUS FORMAS QUÍMICAS.....	38
1.3.2	ANTECEDENTES Y USOS ACTUALES DEL CIANURO.....	42
1.3.3	ORIGEN DE LOS RESIDUOS DE CIANURO	43
1.3.4	PROCESO INDUSTRIAL DEL SECTOR GALVANOTÉCNICO	46
1.3.5	GENERACIÓN DE RESIDUOS Y EMISIONES	55
1.3.6	PRODUCCIÓN Y CONSUMO DEL CIANURO EN ESPAÑA	56
1.3.7	CONTAMINACIÓN POR CIANURO DE LAS AGUAS	60
1.3.8	NORMATIVA	61
1.4	TRATAMIENTOS DEL AGUA CONTAMINADA.....	63
1.4.1	TRATAMIENTOS HABITUALES DEL AGUA CONTAMINADA.....	63
1.4.2	PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	68
1.5	TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA DETOXIFICACIÓN DE AGUAS CIANURADAS.....	83
1.5.1	DEGRADACIÓN BIOLÓGICA	84
1.5.2	MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.....	85
1.5.3	OXIDACIÓN	86
1.5.4	OZONO	88
1.5.5	FOTÓLISIS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	89
1.5.6	FOTOCATÁLISIS	89
2.	OBJETIVOS	97

INDICE

3.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	101
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	105
4.1	REACTIVOS.....	105
4.1.1	REACTIVOS QUÍMICOS.....	105
4.2	EQUIPOS DE ANÁLISIS	110
4.3	REACTORES SOLARES.....	117
4.3.1	ESCALA DE LABORATORIO.....	117
4.3.2	ESCALA PLANTA PILOTO.....	118
4.4	REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS CON TiO ₂ Y TIPO FOTO-FENTON .	121
4.5	PROCESO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	125
4.5.1	ENSAYOS DE TOXICIDAD	125
4.5.2	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN CIANUROS.....	129
4.5.3	DETERMINACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	136
4.5.4	ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)	136
4.5.5	MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN UV	138
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	143
5.1	DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DEL COBRE, CIANURO Y CIANATO 143	
5.2	ENSAYOS DE DEGRADACIÓN CON AGUAS SINTÉTICAS	150
5.2.1	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO ₂	150
5.2.2	TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	153
5.2.3	TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON.....	157
5.2.4	FOTODEGRADACIÓN CON PERSULFATO Y COBRE	173
5.2.5	TRATAMIENTO CON ÁCIDOS HÚMICOS.....	173
5.2.6	ESTUDIO DE INTERFERENCIAS DE ANIONES POSIBLEMENTE PRESENTES EN AGUAS.....	175
5.2.7	ESTUDIO DE ESPECIES REACTIVAS PRESENTES EN EL PROCESO 180	
5.3	ENSAYOS DE DEGRADACIÓN CON AGUA REAL	185

5.3.1	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	186
5.3.2	TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	190
5.3.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H ₂ O ₂	201
6.	CONCLUSIONES	217
7.	APORTACIONES DE LA TESIS	221
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	225
9.	APÉNDICES	249
9.1	ÍNDICE DE TABLAS.....	249
9.2	ÍNDICE DE FIGURAS.....	251

RESUMEN

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral pretende buscar nuevas alternativas basadas en la fotocatalisis solar a los tratamientos existentes para la detoxificación de las aguas procedentes de la industria metalúrgica. Estas aguas contienen cianuro y metales como el cobre que les confiere elevadas toxicidades y hace imprescindible su tratamiento previo a vertido.

Se han ensayado diferentes técnicas de oxidación avanzada a escala de laboratorio con aguas modelo que contenían 100 mg/L de cianuro libre: fotocatalisis solar con TiO_2 , tratamientos con peróxido de hidrógeno y persulfato como oxidantes y procesos tipo foto-Fenton con hierro, manganeso, cinc, plata, cobalto, cromo y cobre (en todos estos casos se ha respetado el pH mayor a 12 para evitar problemas con el cianuro presente en disolución). Los tratamientos con plata, cobalto y cobre se mostraron muy eficaces en las condiciones de trabajo. Puesto que las aguas reales contenían cantidades considerables de cobre como residuo del proceso de fabricación, se dio mayor relevancia a los tratamientos empleando este metal.

Se han determinado posibles interferencias en el tratamiento con cobre y peróxido de hidrógeno de aniones presentes comunmente en las aguas: carbonatos, sulfatos, fluoruros y nitratos. Su presencia ralentiza el proceso de eliminación del cianuro libre, aunque finalmente se consigue la detoxificación de las muestras.

Se realizaron estudios en planta piloto de 4 litros de aguas reales de empresa de recubrimientos metálicos con los siguientes procesos: fotocatalisis con dióxido de titanio, procesos tipo foto-Fenton con cobre o hierro y adición de peróxido de hidrógeno sin más catalizadores. Se determinó la eficacia de la adición de peróxido de hidrógeno al actuar con los metales presentes en las aguas y se escaló el proceso a la planta de 50 litros ubicada en una empresa del sector. Durante el tratamiento se midió la degradación del cianuro libre y total, variación en la concentración del cobre, la evolución del TC, pH, conductividad y toxicidad (inhibición de fangos activos y de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*).

El análisis global de los tratamientos aplicados determina que los mejores resultados se obtienen mediante el proceso tipo foto-Fenton con cobre (metal ya presente en las aguas). Se consigue la total degradación del cianuro, con la consiguiente detoxificación de las aguas. La precipitación final del cobre favorece además su eliminación del efluente mediante aplicación de un filtro prensa.

SUMMARY

The aim of this PhD is to study the search alternatives treatments, based on solar photocatalysis, for detoxification of effluents from metal finishing industry. This type of wastewater contains cyanides and metals, namely copper, what results in a high toxicity and hence, they cannot be discharged without a previous treatment.

Different advanced oxidation processes have been studied at laboratory scale using synthetic effluents containing 100 mg/L of free cyanide: solar photocatalysis with TiO₂, oxidation with hydrogen peroxide or persulfate and photo-Fenton-like processes with iron, manganese, zinc, silver, cobalt, chromium or copper (in all cases at a pH above 12, which is compatible with the presence of cyanide in solution). Those treatments involving silver, cobalt and copper were very efficient under the studied experimental conditions. As real effluents contains important amounts of copper, further experiments were performed using this metal.

The possible interferences of different anions with the treatment involving copper and peroxide were investigated: carbonate, sulphate, fluoride and nitrate. Its presence has been demonstrated to inhibit the removal of free cyanide, although detoxification is finally achieved.

Experiments were scaled up to a pilot plant able to treat 4 liters of real wastewater from a metal finishing factory. They were submitted to the following processes: photocatalysis with titanium dioxide, photo-Fenton-like processes with iron or copper. The efficiency of hydrogen peroxide in the presence of metals already present in the effluent was tested and then, the process was scaled up to 50 L. During the process, removal of total and free cyanide, copper concentration, variation of TC, pH, conductivity and toxicity (inhibition of respiration of activated sludge and luminescence of *Vibrio fischeri*) were monitored.

Assessment of the analyzed parameters showed that best results were reached in a photo-Fenton-like process with copper. A complete removal of cyanide is achieved, involving detoxification of the effluent. Final precipitation of copper allows its removal from the effluent by filtration.

RESUM

La present Tesi Doctoral pretén buscar noves alternatives basades en la fotocatàlisis solar als tractaments existents per a la detoxificació de les aigües procedents de la indústria metal·lúrgica. Estes aigües contenen cianur i metalls com el coure que els conferix elevades toxicitats i fa imprescindible el seu tractament previ a l'abocament.

S'han assajat diferents tècniques d'oxidació avançada a escala de laboratori amb aigües model que contenen 100 mg/L de cianur lliure: fotocatàlisis solar amb TiO_2 , tractaments amb peròxid d' hidrogen i persulfat com a oxidants i processos tipus foto-Fenton amb ferro, manganés, zinc, plata, cobalt, crom i coure (en tots estos casos s'ha respectat el pH major a 12 per a evitar problemes amb el cianur present en dissolució). Els tractaments amb plata, cobalt i coure es van mostrar molt eficaços en les condicions de treball. Ja que les aigües reals contenen quantitats considerables de coure com a residu del procés es va donar major rellevància als tractaments emprant este metall.

S'han determinat possibles interferències en el tractament amb coure i peròxid d' hidrogen d' anions presents comunmente en les aigües: carbonats, sulfats, fluorurs i nitrats. La seua presència ralentitza el procés d'eliminació del cianur lliure, encara que finalment s'aconsegueix la detoxificació de les mostres.

Es van realitzar estudis en planta pilot de 4 litres d' aigües reals d'empresa de recubrients metàl·lics amb els processos següents: fotocatàlisis amb diòxid de titani, processos tipus foto-Fenton amb coure o ferro i addició de peròxid d' hidrogen sense més catalitzadors. Es va determinar l' eficàcia de l' addició de peròxid d' hidrogen al actuar amb els metalls presents en les aigües i es va escalar el procés a la planta de 50 litres ubicada en una empresa del sector. Durant el tractament es va mesurar la degradació del cianur lliure i total, variació en la concentració del coure, l' evolució del TC, pH, conductivitat i toxicitat (inhibició de fangs actius i de la lluminiscència de *Vibrio fischeri*).

L' anàlisi global dels tractaments aplicats determina que els millors resultats s'obtenen per mitjà del procés tipus foto-Fenton amb coure (metall ja present en les aigües). S' aconsegueix la total degradació del cianur, amb la consegüent detoxificació de les aigües. La precipitació final del coure afavorix a més la seua eliminació de l' efluent per mitjà d'aplicació d'un filtre premsa.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL AGUA Y SU DISPONIBILIDAD

A pesar de que el agua es la sustancia más abundante en la Tierra, únicamente el 2,53% del total es agua dulce (y aproximadamente las dos terceras partes de ésta se encuentran inmovilizadas en glaciares y al abrigo de nieves perpetuas) y el resto es agua salada, como se puede ver en las figuras 1.1. En la superficie de la Tierra hay unos 1.386.000.000 km³ de agua que se distribuyen de la siguiente forma (Figuras 1.1.1 a, b y c y tabla 1.1.1):

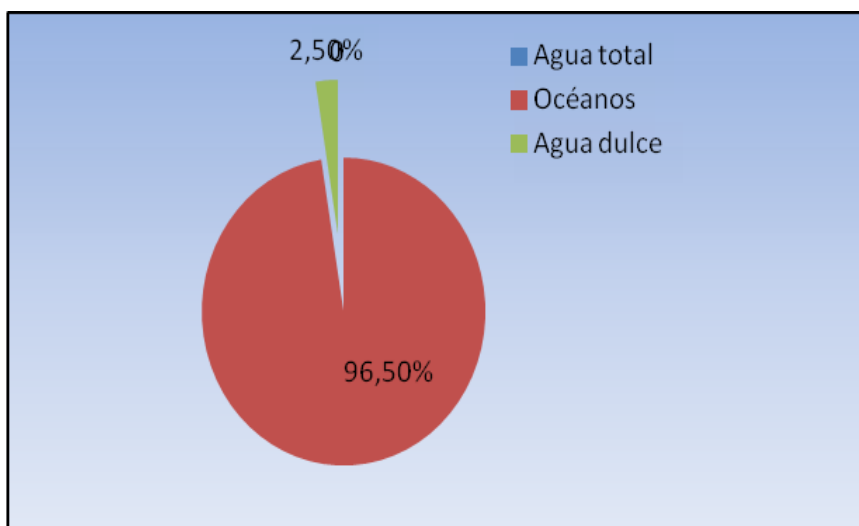


Figura 1.1.1a Distribución del agua en el mundo: agua dulce y océanos.

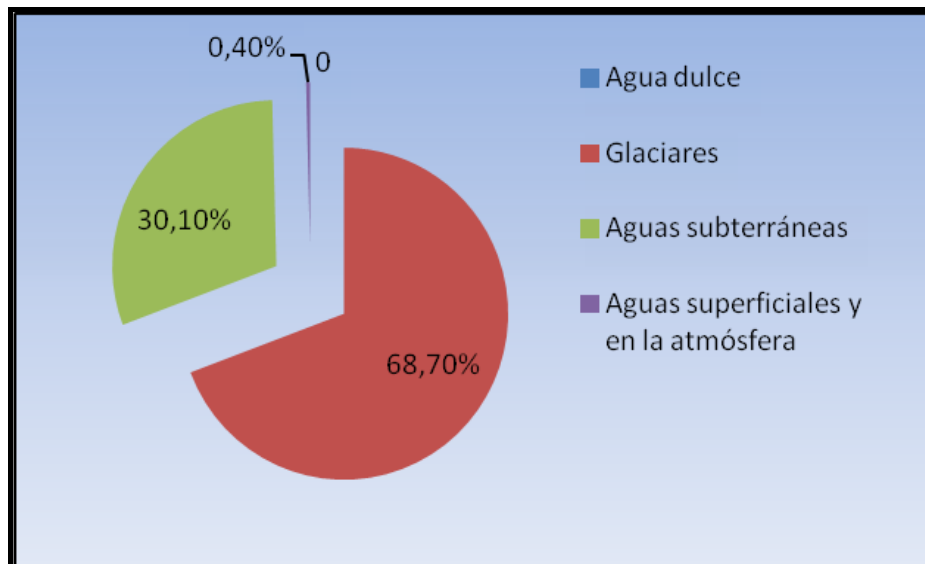


Figura 1.1.1b Distribución del agua dulce en el mundo: aguas subterráneas, aguas superficiales y atmósfera, glaciares.

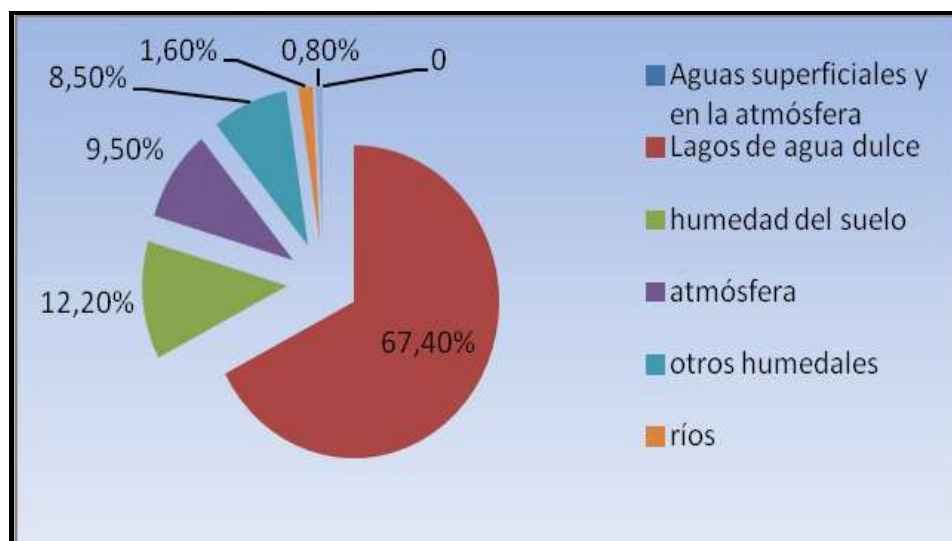


Figura 1.1.1c Distribución del agua dulce en el mundo: aguas superficiales y atmósfera, lagos de agua dulce, humedad del suelo, atmósfera, ríos y otros humedales.

Fuente: WWAP 2006; Cuarto informe sobre las perspectivas del medio ambiente mundial (GEO-4). Global Environment outlook (UNEP).

DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LA TIERRA				
Situación del agua	Volumen en km ³		Porcentaje	
	Agua dulce	Agua salada	Agua dulce	Agua total
Océanos y mares	-	1.338.000.000	-	96,5
Casquetes y glaciares polares	24.064.000	-	68,7	1,74
Agua subterránea salada	-	12.870.000	-	0,94
Agua subterránea dulce	10.530.000	-	30,1	0,76
Glaciares continentales y Permafrost	300.000	-	0,86	0,022
Lagos de agua dulce	91.000	-	0,26	0,007
Lagos de agua salada	-	85.400	-	0,006
Humedad del suelo	16.500	-	0,05	0,001
Atmósfera	12.900	-	0,04	0,001
Embalses	11.470	-	0,03	0,0008
Ríos	2.120	-	0,006	0,0002
Agua biológica	1.120	-	0,003	0,0001
Total agua dulce	35.029.110		100	-
Total agua en la tierra	1.386.000.000d		-	100

Tabla 1.1.1 Distribución mundial del agua diferenciando cantidades de agua dulce y agua salada. Gleick, P. H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, pp.817-823.

A la cantidad natural de agua dulce existente en lagos, ríos y acuíferos se suman los más de 8.000 kilómetros cúbicos (km³) almacenados en embalses. Estas cifras varían a medida que transcurren los años, a causa del cambiante consumo humano, a los cambios en el clima y a los usos y vertidos procedentes de las industrias y ciudades.

Los recursos hídricos son renovables (excepto ciertas aguas subterráneas), con enormes diferencias de disponibilidad y amplias variaciones de precipitación estacional y anual en diferentes partes del mundo. La precipitación constituye la principal fuente de agua para todos los usos humanos y ecosistemas. Esta precipitación es recogida por las plantas y el suelo, se evapora en la atmósfera mediante la evapotranspiración y corre hasta el mar a través de los ríos o a los lagos y humedales. El agua de la evapotranspiración mantiene los bosques, las tierras de pastoreo y de cultivo no irrigadas, así como los ecosistemas. El ser humano extrae un 8% del total anual de agua dulce renovable y se apropia del 26% de la evapotranspiración anual y del 54% de las aguas de escorrentía accesibles. Además, actualmente el hombre desempeña un papel muy importante en el ciclo hidrológico, ya que la humanidad ejerce un control sobre las aguas de escorrentía global.

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación. Esta facilidad de regeneración del agua, y su aparente abundancia, tiene como consecuencia que sea el vertedero habitual en el que arrojamos los residuos producidos por nuestras actividades. Pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc., se encuentran, en cantidades mayores o menores, al analizar las aguas de los más remotos lugares del mundo. Muchas aguas están contaminadas hasta el punto de hacerlas peligrosas para la salud humana, y dañinas para la vida.

La contaminación de las aguas viene de antiguo y en algunos lugares, como la desembocadura del Nilo, hay niveles altos de contaminación desde hace siglos; pero ha sido en el siglo XX cuando se ha extendido este problema a ríos y mares de todo el mundo.

Primero fueron los ríos, las zonas portuarias de las grandes ciudades y las zonas industriales las que se convirtieron en sucias cloacas, cargadas de productos químicos, espumas y toda clase de contaminantes. Con la industrialización y el desarrollo económico este problema se fue trasladando a los países en vías de desarrollo, a la vez que en los países desarrollados se producían importantes mejoras (Echarri Prim, L. 2001).

A medida que el nivel de vida mejora, el consumo de agua per cápita aumenta, la población crece y en consecuencia el porcentaje de agua objeto de apropiación se eleva (ver tabla 1.1.2). Si se suman las variaciones espaciales y temporales del agua disponible, se puede decir que la *cantidad de agua existente para todos los usos está comenzando a escasear* y ello nos lleva a una crisis del agua. En algunos países, la falta de información y recursos sobre la gestión de residuos, ocasiona que éstos lleguen al medio ambiente y afecten la salud pública y los ecosistemas (UNESCO-WWAP 2009). En las Figuras 1.1.2 a y 1.1.2 b se muestra el porcentaje de personas con acceso a agua potable en 2007 y 2011.

	Litros por persona y día
América del Norte y Central	230
Europa	158
África	30
Asia	64

Tabla 1.1.2 Datos mundiales del consumo diario de agua por persona agrupados por continentes <http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm>.

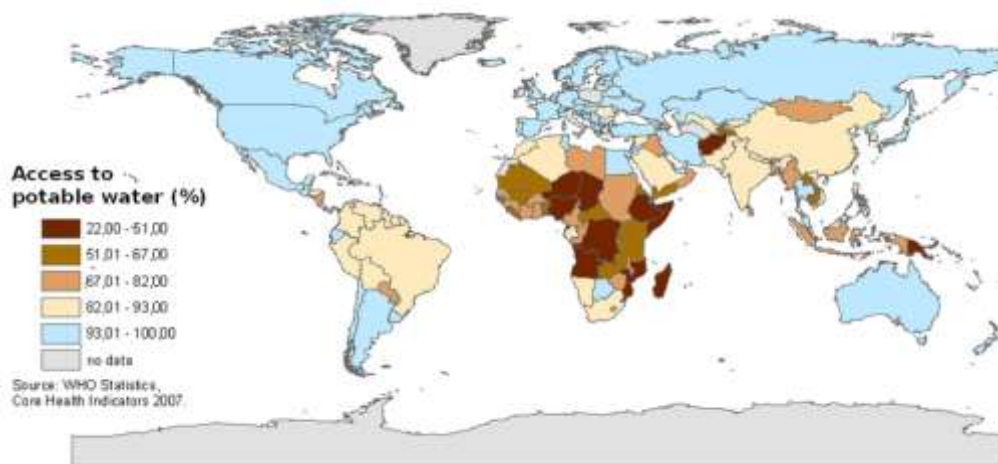


Figura 1.1.2a Acceso al agua potable en 2005. WHO Statistics, Core Health Indicators 2007.

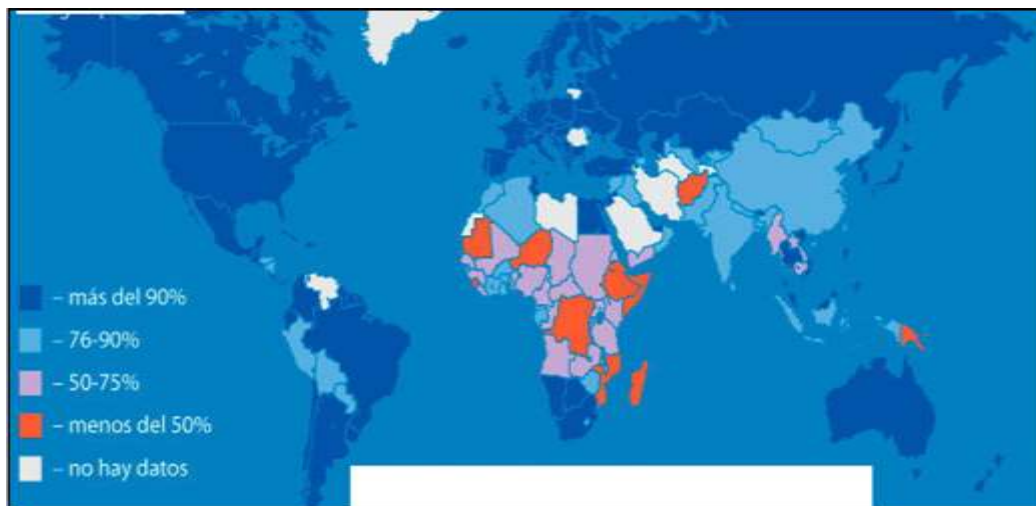


Figura 1.1.2b Porcentaje de la población con acceso a agua de calidad. RiaNovosti 2011.

Los recursos de agua dulce se ven reducidos por la contaminación. Unos 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en aguas receptoras, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes, pesticidas y residuos de pesticidas). Aunque los datos fiables sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km^3 . Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km^3 . Las poblaciones más pobres resultan las más afectadas, con un 50% de la población de los países en desarrollo expuesta a fuentes de agua contaminadas.

Se ha avanzado notablemente en la comprensión de la naturaleza del agua y de su interacción con el entorno biótico y abiótico. El mejor conocimiento de los procesos hidrológicos ha permitido que en el transcurso de los años se haya podido gestionar mejor para contar con recursos hídricos suficientes para nuestras necesidades y reducir los riesgos de situaciones extremas. Las presiones sobre el sistema hidrológico continental aumentan al ritmo del crecimiento demográfico y del desarrollo económico y se plantean graves retos frente a la falta progresiva de agua y a su contaminación. A mediados del presente siglo, 7.000 millones de personas en 60 países sufrirán escasez de agua, en el peor de los casos, y en el mejor se tratará de 2.000 millones de personas en 48 países. Para paliar este problema se está trabajando fuertemente en programas de minimización del consumo y en la depuración del agua para su posterior reutilización. (Directiva 2000, Parlamento Europeo).

1.2 LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

En la actualidad, se conoce que más del 25 por 100 de la población mundial sufre problemas de salud e higiénicos a causa del agua. A pesar de los planes llevados a cabo por la ONU en los últimos años, 1100 millones de personas no tienen aún acceso a una mejora en el abastecimiento de agua. En el aspecto sanitario, los problemas se concentran especialmente en países subdesarrollados de África, Asia y América Latina (Baird, C., 1999; OMS/Unicef, 2012).

Del informe 2012 OMS/UNICEF destacan las siguientes conclusiones relativas al agua y al saneamiento de la población en general:

- En 2010, el 89% de la población mundial (6.100 millones de personas) utilizaban fuentes de agua potable mejoradas, este hecho supera la meta fijada en los ODM (88%); es previsible que en 2015 tendrá acceso el 92%.
- Entre 1990 y 2010, aproximadamente 2.000 millones de personas consiguieron acceso a fuentes de agua potable mejoradas.
- El 11% de la población mundial (783 millones de personas), aún carecen de acceso.
- El Programa Conjunto OMS/UNICEF prevé para el año 2015 que todavía habrá 605 millones de personas sin acceso.

1.2.1 CONTAMINACIÓN DE LOS ACUÍFEROS

La contaminación de las aguas naturales por agentes químicos es un problema mundial, que se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas de los vertidos que pueden realizarse desde cualquier punto de generación, ya sean desde los domicilios particulares o desde las industrias. Desde el punto de vista químico, uno de los factores negativos más importantes que pueden afectar a la contaminación de las aguas es la presencia de materias orgánicas y/o inorgánicas, en suspensión y en disolución, capaces de provocar acciones nocivas para el medio ambiente e imposibilitando su reutilización. En las tablas 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3 se pueden encontrar algunos de los principales parámetros a considerar y sus efectos sobre el uso del agua (Echarri Prim, L., 2001).

Alteraciones físicas	Características y contaminación que indica
Color	El agua que no está contaminada suele tener ligeros colores rojizos, pardos, amarillentos o verdosos debido, principalmente, a los compuestos húmicos, férricos o los pigmentos verdes de las algas que contienen. Por el contrario, las aguas contaminadas pueden tener muy diversos colores ,generalmente no se pueden establecer relaciones claras entre el color y el tipo de contaminación.
Olor y sabor	Diversos compuestos químicos presentes en el agua como los fenoles, hidrocarburos, cloro, materias orgánicas en descomposición o esencias liberadas por diferentes hongos o algas pueden dar olores y sabores fuertes al agua, aún en pequeñas concentraciones. Las sales o los minerales dan sabores salados o metálicos, a veces sin olor.
Temperatura	Cuando se produce un aumento de temperatura disminuye la solubilidad de gases (oxígeno) y generalmente aumenta, la de las sales. Aumenta la velocidad de las reacciones del metabolismo, lo que acelera la putrefacción. La temperatura óptima del agua para beber está entre 10 y 14°C. Las centrales nucleares, térmicas y otras industrias contribuyen a la contaminación térmica de las aguas.
Materiales en suspensión	Las partículas como arcillas, limo y muchas otras , aunque no estén disueltas, son arrastradas por el agua de dos maneras: en suspensión estable (disoluciones coloidales); o en suspensión que temporal, sólo dura mientras el movimiento del agua las arrastra. Las suspendidas coloidalmente sólo precipitarán después de haber sufrido coagulación o floculación (reunión de varias partículas)
Radiactividad	Las aguas naturales tienen algunos valores de radiactividad, debidos sobre todo a isótopos del K, algunas actividades humanas pueden contaminar el agua con isótopos radiactivos.
Espumas	Los detergentes producen espumas y añaden fosfato al agua (eutrofización). Lo que disminuye mucho el poder autodepurador de los ríos, puesto que dificulta la actividad bacteriana. También interfieren en los procesos de floculación y sedimentación en las estaciones depuradoras.
Conductividad	El agua pura posee muy baja conductividad eléctrica. El agua natural tiene iones en disolución, por lo que su conductividad es mayor y proporcional a la cantidad y características de esos electrolitos. Por este motivo se usan los valores de conductividad como índice aproximado de concentración de solutos. Como la temperatura modifica la conductividad las medidas se deben hacer a 20°C

Tabla 1.2.1 Alteraciones físicas del agua: color, olor y sabor, temperatura, materiales en suspensión, radiactividad, espumas, conductividad.

Alteraciones químicas	Contaminación que indica
pH	<p>Las aguas naturales pueden tener pH ácidos: por el CO₂ que se encuentra disuelto desde la atmósfera o que proveniente de los seres vivos; por el ácido sulfúrico procedente de algunos minerales, por los ácidos húmicos disueltos del mantillo del suelo. El carbonato cálcico es la principal sustancia básica en el agua natural, éste puede interaccionar con el CO₂ formando un sistema tampón carbonato/bicarbonato.</p> <p>Las aguas contaminadas con vertidos mineros o industriales pueden tener pH muy ácido. El pH influye notablemente en los procesos químicos que tienen lugar en el agua, actuación de los floculantes, tratamientos de depuración, etc.</p>
Oxígeno disuelto OD	<p>Las aguas superficiales limpias suelen estar saturadas de oxígeno, hecho fundamental para la vida. Si el nivel de oxígeno disuelto es bajo indica contaminación con materia orgánica, mala calidad del agua, septicización e incapacidad para mantener determinadas formas de vida.</p>
Materia orgánica biodegradable: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	<p>La DBO₅ es la cantidad de oxígeno disuelto requerido por los microorganismos para la oxidación aerobia de la materia orgánica biodegradable presente en el agua. Se cuantifica a los cinco días. Su valor da idea de la calidad del agua desde el punto de vista de la materia orgánica presente, permite prever cuanto oxígeno será necesario para la depuración de esas aguas.</p>
Materiales oxidables: Demanda Química de Oxígeno (DQO)	<p>La DQO es la cantidad de oxígeno que se necesita para oxidar los materiales contenidos en el agua, se emplea un oxidante químico, normalmente dicromato potásico en medio ácido. Se determina en tres horas. La DQO no diferencia entre materia biodegradable y el resto, por lo que no suministra información sobre la velocidad de degradación en condiciones naturales.</p>
Nitrógeno total	<p>Varios compuestos de nitrógeno son nutrientes esenciales. Su presencia en exceso en las aguas causa de eutrofización.</p> <p>El nitrógeno se presenta de muy diferentes formas químicas en las aguas naturales y contaminadas. En los análisis habituales se suele determinar el NTK (nitrógeno total Kendahl) que incluye el nitrógeno orgánico y el amoniacal. Separadamente se da el contenido en nitratos y nitritos.</p>
Fósforo total	<p>El fósforo, como el nitrógeno, es nutriente esencial para la vida. Su exceso en el agua también provoca eutrofización. El fósforo total incluye distintos compuestos como diversos ortofosfatos, polifosfatos y fósforo orgánico. La determinación se hace convirtiendo todos ellos en ortofosfatos que son los que se determinan por análisis químico.</p>
Aniones: cloruros nitratos	<p>indican salinidad</p> <p>indican contaminación agrícola</p>

nitritos	indican actividad bacteriológica
fosfatos	indican detergentes y fertilizantes
sulfuros	indican acción bacteriológica anaerobia (aguas negras, etc.)
cianuros	indican contaminación de origen industrial
fluoruros	en algunos casos se añaden al agua para la prevención de las caries, aunque es una práctica muy discutida.
Cationes:	
sodio	indica salinidad
calcio y magnesio	están relacionados con la dureza del agua
amonio	contaminación con fertilizantes y heces
metales pesados	de efectos muy nocivos; se bioacumulan en la cadena trófica
Compuestos orgánicos	<p>Las grasas y los aceites procedentes de restos de alimentos o de procesos industriales (automóviles, lubricantes, etc.) son difíciles de metabolizar por las bacterias y flotan formando películas en el agua que perjudican a los seres vivos.</p> <p>Los fenoles pueden estar en el agua como resultado de contaminación industrial, al reaccionar con el cloro, que se suele añadir como desinfectante, forman clorofenoles, que causan mal olor y sabor a las aguas.</p>

Tabla 1.2.2 Alteraciones químicas del agua: pH, oxígeno disuelto, DBO₅, DQO, nitrógeno total, fósforo total, aniones, cationes y compuestos orgánicos.

Alteraciones biológicas del agua	Contaminación que indican
Bacterias coliformes	Desechos fecales
Virus	Desechos fecales y restos orgánicos
Animales, plantas, microorganismos diversos	Eutrofización

Tabla 1.2.3 Alteraciones biológicas del agua: bacterias coliformes, virus, animales, plantas y microorganismos diversos.

CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES

Hay un gran número de contaminantes del agua que se pueden clasificar de muy diferentes maneras. Se va a presentar una clasificación en función de la naturaleza de los contaminantes y otra partiendo del origen de los mismos.

La **clasificación en función de la naturaleza de los contaminantes** nos permite agruparlos en los siguientes ocho grupos:

1. Microorganismos patógenos. Son los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis diversas, hepatitis, etc. En los países en vías de desarrollo las enfermedades producidas por estos patógenos son uno de los motivos más importantes de muerte prematura, sobre todo de niños.

Normalmente estos microbios llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos que producen las personas infectadas. Por esto, un buen índice para medir la salubridad de las aguas, en lo que se refiere a estos microorganismos, es el número de bacterias coliformes presentes en el agua. La OMS (Organización Mundial de la Salud) recomienda que en el agua para beber haya 0 colonias de coliformes por 100 ml de agua.

2. Desechos orgánicos. Son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno. Cuando este tipo de desechos se encuentran en exceso, la proliferación de bacterias agota el oxígeno, y ya no pueden vivir en estas aguas peces y otros seres vivos que necesitan oxígeno. Buenos índices para medir la contaminación por desechos orgánicos son la cantidad de oxígeno disuelto, OD, en agua, o la DBO (Demanda Biológica de Oxígeno).

3. Sustancias químicas inorgánicas. En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Si están en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se usan para trabajar con el agua.

4. Nutrientes vegetales inorgánicos. Nitratos y fosfatos son sustancias solubles en agua que las plantas necesitan para su desarrollo, pero si se encuentran en cantidad excesiva inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas algas y otros vegetales mueren, al ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se

hace imposible la vida de otros seres vivos. El resultado es un agua maloliente e inutilizable.

5. Compuestos orgánicos. Muchas moléculas orgánicas como petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, etc., acaban en el agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo, porque, al ser productos fabricados por el hombre, tienen estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos.

6. Sedimentos y materiales suspendidos. Muchas partículas arrancadas del suelo y arrastradas a las aguas, junto con otros materiales que hay en suspensión en las aguas son, en términos de masa total, la mayor fuente de contaminación del agua. La turbidez que provocan en el agua dificulta la vida de algunos organismos, y los sedimentos que se van acumulando destruyen sitios de alimentación o desove de los peces, rellenan lagos o pantanos y obstruyen canales, rías y puertos.

7. Sustancias radiactivas. Isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua.

8. Contaminación térmica. El agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales eleva, en ocasiones, la temperatura de ríos o embalses con lo que disminuye su capacidad de contener oxígeno y afecta a la vida de los organismos.

La clasificación en función del origen de los contaminantes causados por la actividad humana nos permite dividirlos en cuatro focos principales de contaminación antropogénica.

Industria. Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante. En la Unión Europea, la Directiva vigente de Sustancias Peligrosas es la 76/464/EEC y sus Directivas filiales, también existe la Directiva de Control y Prevención Integrada de la Contaminación 96/61/EEC (IPPC, en inglés), que controla la contaminación con sustancias peligrosas provenientes de industrias y que obliga a que esas aguas sean reutilizadas. En la tabla 1.2.4 se distinguen las principales sustancias contaminantes producidas en cada sector industrial.

Sector industrial	Sustancias contaminantes principales
Automoción	Aceites lubricantes, pinturas, aguas residuales.
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes, pigmentos.
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas, ácidos.
Química inorgánica	Hg, P, fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc., y sus compuestos.
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, pH.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, pH, cianuros.
Energía	Calor, hidrocarburos y otros productos químicos.
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fertilizantes	Nitratos, fosfatos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, tintes, barnices	Compuestos organoestámicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Tabla 1.2.4 Contaminación antropogénica diferenciada por sectores industriales y sus contaminantes.

Vertidos urbanos. La actividad doméstica produce principalmente residuos orgánicos, pero el alcantarillado arrastra además todo tipo de sustancias: emisiones de los automóviles (hidrocarburos, plomo y otros metales, etc.), sales, ácidos, etc. Estos vertidos aumentan a medida que lo hace el desarrollo económico. Por este motivo, existe, a nivel europeo, una normativa que exige a los países miembros una serie de objetivos con el fin de mejorar la calidad de las aguas a nivel general.

La Directiva Marco del Agua (DMA o WFD en inglés, 2000/60/EC), adoptada en octubre del año 2000, consiste en una normativa europea que exige a los Estados Miembros, como objetivo principal, que todas sus aguas tengan un *buen estado químico y ecológico* en el año 2015. En el Marco de las Directivas del Agua aparecen una serie de Directivas principales en cuyos objetivos se basa la política del agua comunitaria, en el caso de los residuos urbanos, se trata de la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/EEC.

En el Artículo 16 de la Directiva Marco del Agua, se incluye una lista que contiene las 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias” (PS). Entre otras se incluyen plaguicidas, hidrocarburos y metales pesados. Como consecuencia de esta Normativa, los Estados Miembros de la UE están implantando medidas que afectan a las fuentes de emisión directas y que son fácilmente identificables, y a las fuentes difusas de contaminantes como son los fertilizantes y plaguicidas agrícolas y los contaminantes domésticos.

En el Artículo 4, se proponen los objetivos ambientales y los plazos en los que deben de alcanzarse. Estos objetivos y disposiciones son totalmente consistentes con las Estrategias de Gothenburg (2001) y Lisboa (2000) [http://europa.eu/scadplus/glossary/lisbon_strategy_en.htm].

Para cada cuenca hidrográfica, los Estados Miembros tienen que elaborar un inventario de vertidos, emisiones y pérdidas de determinadas sustancias identificadas por la propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, del 17 de julio del 2006 (relativa a las normas de calidad ambiental, en política de aguas). Con este inventario, la Comisión comprueba si se cumplen los objetivos de reducción gradual de la contaminación, cuya fecha límite es el año 2025. Otra de las actividades realizada por la Unión Europea referente a la mejora de la calidad de las aguas, es la Decisión 2006/507/CE del Consejo, del 14 de octubre del 2006, relativa a la aceptación del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, en nombre de la Comunidad Europea. El objetivo de este Convenio, que afecta a doce contaminantes

orgánicos persistentes o COPs, persigue su eliminación segura y la disminución de su producción.

La DMA identifica primero las sustancias químicas prioritarias, que mayor preocupación despiertan, y posteriormente, introduce el mecanismo para identificar las medidas más rentables. Esto se realiza tanto a nivel de la Unión Europea como a nivel de los Estados Miembros.

La obligada construcción de depuradoras en los municipios está reduciendo de forma importante este tipo de contaminación, motivo por el que desde 1995 se han hecho grandes inversiones para cubrir las necesidades de saneamiento y depuración conforme el reglamento europeo.

Navegación. Produce diferentes tipos de contaminación, especialmente con hidrocarburos. Los vertidos de petróleo, accidentales o no, provocan importantes daños ecológicos.

Según el estudio realizado por el Consejo Nacional de Investigación de los EEUU, en 1985 se vertieron al mar unas 3.200.000 Toneladas de hidrocarburos. A lo largo de la década de los ochenta se tomaron diversas medidas para disminuir la contaminación de los mares y la Academia de las Ciencias de EEUU estimaba que se habían reducido en un 60% los vertidos durante estos años. Se puede calcular que en 1989 se vertieron al océano algo más de 2.000.000 de toneladas. De esta cifra, el mayor porcentaje corresponde a las aguas residuales urbanas y a las descargas industriales (en total más del 35%). Otro tercio correspondería a vertidos procedentes de buques (más por operaciones de limpieza y similares, aunque su valor va disminuyendo en los últimos años, que por accidentes) y el resto a filtraciones naturales e hidrocarburos que llegan a través de la atmósfera. Hoy en día siguen produciéndose a diario vertidos de hidrocarburos al mar procedentes tanto de las plataformas extractoras como de buques y navíos. A nivel europeo se calcula que el tráfico marítimo genera cada año más de 20 millones de metros cúbicos de residuos de petróleo y otros hidrocarburos. Cada año se detectan una media de 3000 vertidos ilegales de petróleo en mares comunitarios, de éstos, casi el 50% se producen en el Mar Mediterráneo.

Convenios como el Marpol 73/78 (Convenio Internacional para prevenir la contaminación por los buques), para la disminución de la polución marina procedente de tierra, de 1974 ,actualizado en diversas ocasiones y seguido por 119 países, entre

otros, han impulsado una serie de medidas para frenar este tipo de contaminación. Este Convenio ha servido como referencia para los distintos Estados a la hora de desarrollar su propia legislación para la protección del medio marino. A nivel estatal y europeo existen también normativas para frenar este tipo de vertidos como el Real Decreto 1381/2002 y la Directiva 2008/56/CE, del 17 de junio del 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino.

Existen otros convenios relativos a la lucha contra la contaminación marina como el OPRC/90 y el Protocolo HNS (Convenio internacional sobre cooperación, preparación y lucha contra la contaminación marina por hidrocarburos y el Protocolo sobre sustancias nocivas y potencialmente peligrosas), el Convenio de Barcelona (para la protección del medioambiente marino y de la región costera del Mediterráneo), el Convenio OSPAR, el Convenio de Basilea (control de movimientos transfronterizos de desechos peligrosos y su eliminación, el Convenio de Londres (prevención del mar por vertido de desechos y otras materias), el Convenio de París de 1992. (Fuente: Salvamento Marítimo. Ministerio de Fomento. Prevención y lucha contra la contaminación).

Agricultura y ganadería. Los trabajos agrícolas producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa pero muy notable las aguas.

La mayoría de los vertidos directos en España (el 65% de los 60 000 vertidos directos que hay), son responsabilidad de la ganadería. Se llama directos a los vertidos que no se hacen a través de redes urbanas de saneamiento, y por tanto son más difíciles de controlar y depurar.

La legislación española que transcribe la Directiva Comunitaria 91/676/EEC incide en los vertidos de nitratos de origen agrario, sobre todo en las denominadas zonas vulnerables, las aguas subterráneas cuya concentración en nitratos sea superior a 50 mg/L y los embalses, lagos y otros ecosistemas acuáticos que se encuentren en estado eutrófico o en peligro de estarlo.

RESIDUOS PELIGROSOS

Por definición, son las sustancias que son inflamables, corrosivas, tóxicas o pueden producir reacciones químicas, cuando están en concentraciones consideradas peligrosas para la salud o para el ambiente.

El impacto negativo de estas sustancias se ve agravado cuando son difíciles de degradar en la naturaleza. Los ecosistemas naturales están muy bien preparados, por millones de años de evolución, para asimilar y degradar las sustancias naturales. Siempre hay algún tipo de microorganismo o de proceso bioquímico que introduce en los ciclos de los elementos las moléculas. Pero en la actualidad se sintetizan miles de productos que nunca habían existido antes y algunos de ellos, como es el caso de los CFC, DDT, muchos plásticos, etc., permanecen muchos años antes de ser eliminados. Además al desarrollar tantas moléculas nuevas cada año, y aunque se hacen ensayos cuidadosos para asegurarse de conocer bien sus características, no siempre se sabe bien qué puede suceder con ellos a medio o largo plazo.

Otro hecho que aumenta el daño es la bioacumulación que se produce en sustancias, como algunos pesticidas del grupo del DDT. En otras ocasiones los residuos se transforman en sustancias más tóxicas.

Residuos tóxicos y peligrosos (según las directivas de la Unión Europea) son los que contienen en determinadas concentraciones:

- As, Cd, Be, Pb, Se, Te, Hg, Sb y sus compuestos
- Compuestos de cobre solubles
- Fenol, éteres, solventes orgánicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos cancerígenos
- *Isocianatos, cianuros orgánicos e inorgánicos*
- Biocidas y compuestos fito farmacéuticos
- Compuestos farmacéuticos
- Polvo y fibras de asbesto
- Peróxidos, cloratos y percloratos
- Carbonilos de metales
- Ácidos y bases usados en el tratamiento de metales
- Compuestos de cromo hexavalente
- Organohalogenados no inertes
- Alquitrans

- Materiales químicos de laboratorio no identificados o nuevos compuestos de efectos ambientales no conocidos

En la legislación española se añaden a esta lista:

- Talio y sus compuestos
- Los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio
- Los aceites usados minerales o sintéticos, incluyendo las mezclas agua-aceite y las emulsiones

Producción de residuos peligrosos

La industria que contribuye más a la producción de este tipo de residuos, en España, es la química, responsable de alrededor de un tercio de todos los que se generan;. después se sitúan la del automóvil (11%), **la metalurgia (10%)**, seguidas por la industria papelera, alimentaria y de la piel.

Las zonas que más residuos de este tipo producen son, lógicamente, las más industrializadas, Cataluña (24%), País Vasco (16%), Asturias (15%) y Galicia (15%). Alrededor de un tercio de los residuos peligrosos que se producen son eliminados en el mismo lugar de su formación por las empresas productoras.

Gestión

La primera medida que se debe considerar siempre es si es posible generar **menos residuos** o aprovecharlos en otros procesos de fabricación. Continuamente están apareciendo nuevas tecnologías que permiten fabricar con menor producción de residuos, lo que tiene la ventaja de que los costes se reducen porque se desperdicia menos materia prima y no hay que tratar tanto residuo final. En la actualidad, en la mayor parte de los sectores industriales, existen tecnologías limpias y el problema es más de capacidad de invertir de las empresas y de formación en los distintos grupos de trabajadores que de otro tipo. Muchas empresas están reduciendo llamativamente la emisión de contaminantes y la generación de residuos, ahorrándose así mucho dinero.

Pero al final de los procesos industriales siempre se generan residuos en mayor o menor cantidad. Con la tecnología actual sería posible reducir el impacto negativo de cualquier contaminante a prácticamente cero, pero hacerlo así en todos los casos sería tan caro que paralizaría otras posibles actividades. Por eso, en la gestión de los residuos tóxicos se busca tratarlos y almacenarlos de forma que no resulten peligrosos, dentro de un costo económico proporcionado. Esto se consigue con diversos **procedimientos**, dependiendo de cual sea el tipo de residuo. Así tenemos:

Tratamientos físicos: filtrado, centrifugado, decantado, etc.

Tratamientos biológicos: fermentaciones, digestiones por microorganismos, etc.

Tratamientos químicos: neutralizaciones, reacciones de distinto tipo.

De esta forma se consigue transformar el producto tóxico en otros que lo son menos y se pueden llevar a vertederos o usar como materia prima para otros procesos. Las plantas de tratamiento tienen que estar correctamente diseñadas para no contaminar con sus emisiones.

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES

Redes de vigilancia de calidad de las aguas superficiales

Las redes de control de la calidad de los ríos y lagos, son sistemas encargados de vigilar la calidad de las aguas y el estado ambiental de los ríos. Con ellas se pueden detectar las agresiones que sufren los ecosistemas fluviales y se recoge información de tipo ambiental, científico y económico sobre los recursos hídricos.

La evaluación de la calidad de las aguas es una materia compleja, en la que se discute cuales son los mejores indicadores para evaluar el estado del agua. El problema reside fundamentalmente en la definición que se haga del concepto "calidad del agua". La calidad puede entenderse como la capacidad intrínseca que tiene el agua para responder a los usos que se podrían obtener de ella. La Directiva Marco de las Aguas, la define como "aquellas condiciones que deben mantenerse en el agua para que ésta constituye un ecosistema equilibrado y que cumpla unos determinados objetivos de Calidad que están fijados en los Planes Hidrológicos de cuenca".

En España se controla la calidad de las aguas superficiales de manera sistemática desde el año 1962, en el que se creó la Red COCA (Control Oficial de la Calidad del Agua). Actualmente, en el proceso de rediseño de las redes de control, la mayoría de los puntos de la red existente de Control Oficial de la Calidad del Agua pasan a formar parte del control de vigilancia. En la actualidad estas estaciones controlan un total de 40 parámetros, entre los que se encuentran la temperatura, oxígeno disuelto, la DBO₅, sólidos en suspensión, coliformes, diversos aniones y metales pesados.

Existe también la Red ICA (Red Integrada de Calidad de las Aguas) que desde el año 1992 recoge los datos obtenidos en las distintas redes existentes en ese momento como son la Red COCA (Control de Calidad General de las Aguas), la Red COAS (Control Oficial de Abastecimientos) y la Red ICTIOFAUNA que controla la aptitud del agua para la vida piscícola.

Para conocer en qué condiciones se encuentra un río se analizan una serie de parámetros de tipo físico, otros de tipo químico y otros biológicos y después se comparan datos con unos baremos aceptados internacionalmente, lo que indicará la calidad de ese agua para los distintos usos: para consumo, para la vida de los peces, para baño y actividades recreativas, etc. (Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente).

Clasificación de la calidad de las aguas

Hay muchos sistemas de clasificar la calidad de las aguas. En primer lugar se suele distinguir según el uso que se le vaya a dar (abastecimiento humano, recreativo, vida acuática).

Hay directivas comunitarias que definen los límites que deben cumplir un amplio número de variables físicas, químicas y microbiológicas para que pueda ser utilizada para consumo y abastecimiento. Como se ha citado anteriormente, la legislación vigente es la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 23 de octubre del 2000.

Las aguas se clasifican en cuatro grupos (tabla 1.2.5) según su calidad para el consumo humano. Para hacer esta clasificación se usan unos 20 parámetros de los que los más importantes son: DQO, DBO₅, NH₄⁺, NTK, conductividad, Cl⁻, CN⁻, recuentos microbiológicos y algunos metales (Fe, Cu, Cr).

Tipo	Clasificación de las aguas para consumo humano
A1	Aguas potabilizables con un tratamiento físico simple como filtración rápida y desinfección.
A2	Aguas potabilizables con un tratamiento físico-químico normal, como precloración, floculación, decantación, filtración y desinfección.
A3	Potabilizable con un tratamiento adicional a la A2, tales como ozonización o carbón activo.
A4	Aguas no utilizables para el suministro de agua potable, salvo casos excepcionales, y con un tratamiento intensivo.

Tabla 1.2.5 Clasificación de las aguas según calidad para consumo humano: tipos A1, A2, A3 y A4.

1.3 USOS DEL CIANURO Y SUS CONSECUENCIAS MEDIOAMBIENTALES

1.3.1 CIANURO Y SUS FORMAS QUÍMICAS

CIANURO

Los cianuros son un ejemplo de compuestos no deseables en las aguas, y su presencia indica siempre una contaminación de origen industrial. Pueden encontrarse en las aguas residuales de la galvanoplastia, altos hornos, coquería etc. (Bozzi, A. y col., 2004; Adams, M. y col., 2008; Ahmed B. y col., 2011). En la Comunidad Valenciana hay cerca de 500 empresas dedicadas a proceso de recubrimientos metálicos.

El parámetro “cianuros” se refiere a todos los grupos CN^- que pueden ser determinados como ión cianuro; es decir, sirve para designar a una familia de compuestos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple (Álvarez García, R. 2005). El cianuro se encuentra formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad, y por lo tanto, toxicidad, método de análisis y de eliminación (Nava-Alonso, F. y col., 2007; Durán, A. y col., 2010; Alonso-González, O. y col., 2010; Nadjemi B. y col., 2011).

Los cianuros son compuestos potencialmente tóxicos ya que un cambio de pH en el medio puede liberar ácido cianhídrico, compuesto generalmente asociado con la máxima toxicidad de estos compuestos. Por ello es de suma importancia determinar como ión cianuro la presencia de todos los compuestos cianurados en aguas potables, naturales, residuales y residuales tratadas.

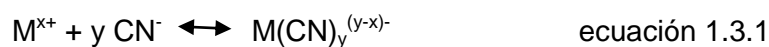
Debido a sus propiedades químicas, el cianuro es importante tanto para la industria como para el medioambiente. Su interés industrial deriva de que es un fuerte agente ligante en forma iónica, capaz de formar compuestos metálicos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones.

ESPECIES DEL CIANURO

Las distintas especies que incorporan en su composición al ión cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes clases (Álvarez García, R. 2005; Rajesh R.D. y col., 2009; Dai X. y col. 2012):

- ✓ Cianuro libre (CN_l): comprende el ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno (HCN, molécula neutra) y el ión cianuro y sus sales (CN^- : NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$). Es decir, es el término que se emplea para describir tanto al ión cianuro que se disuelve en el agua del proceso, como al ácido cianhídrico que se forma en la solución:
 - HCN molecular: es un gas muy tóxico, aproximadamente 20 veces más tóxico que el monóxido de carbono. Afecta al ser humano de forma letal a niveles, en el aire, de 300 mg/L durante 1 minuto. Su punto de ebullición es 299 K, su densidad relativa respecto al aire es de 0.94 y su presión de vapor a 295 K es de 87.6 kPa (Dagaut, P. y col., 2008).
 - Compuestos simples de cianuro: compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un anión cianuro. Son las sales que provienen de reacciones ácido-base, como por ejemplo, el cianuro de sodio.
 - Compuestos complejos de cianuro: Son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un anión que contiene al ión cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose, produciendo en última instancia un catión y varios aniones cianuro, por ejemplo, el $Cu(CN)_3^{2-}$.
- ✓ Cianuro débilmente complejado o fácilmente disociable (CN_{wad}) en ácido débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable): es un término analítico empleado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4,5. Ejemplos: $Ag(CN)_2^{-1}$, $Cu(CN)_3^{-1}$, $Ni(CN)_4^{-2}$, $Zn(CN)_4^{-2}$.
- ✓ Cianuro fuertemente complejado (estables) o disociable en ácido fuerte o cianuro SAD (CN_{sad} : Strong Acid Dissociable): Término que se emplea para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (alrededor de 2). Ejemplos son los complejos con hierro, cobalto, plata y oro. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro para la extracción del oro del mineral.

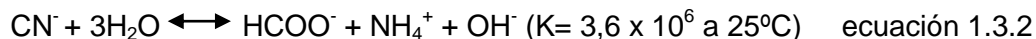
Como regla general, si $\text{Log } K = 30$ se consideran CN_{wad} , en cambio, si $\text{Log } K > 30$, se consideran CN_{sad} , siendo K el valor de la constante de formación del complejo:



- ✓ **Tiocianato (SCN^-):** Como tal, no es muy tóxico para la vida acuática. Es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos el ión amonio, el carbonato, el cianuro y el sulfato. Los tiocianatos son más estables que los cianatos y que el ión cianuro en solución acuosa.
- ✓ **Cianato (CNO^-):** es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro y el oxígeno (catalizado por la presencia del ión cúprico), o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, el ión hipoclorito, el ferrato (VI) u otros (Dzombak y col., 2006; Rajesh R.D. y col., 2009; Dai X. y col. 2012). El cianato puede hidrolizarse para producir ión amonio, también puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato. Además, el cianato es estable en condiciones básicas pero se descompone en medio ácido para generar iones amonio. Se trata de una neurotoxina para animales y humanos ampliamente conocida (Winkelmann, K. y col., 2008).
- ✓ **Organocianurados:** son compuestos orgánicos que contienen el grupo ciano, que se denominan nitrilos o cianuros de alquilo. En determinadas condiciones pueden liberar iones cianuro, de ahí que presenten un comportamiento análogo a los cianuros simples. En la mayoría de casos, se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, por lo que muestran un comportamiento diferente de las formas inorgánicas del cianuro.

Otros compuestos como el amoníaco (NH_3) pueden deber su presencia a la hidrólisis del cianato. El amoníaco libre forma complejos solubles con muchos metales pesados (cobre, níquel, plata, zinc), lo que puede inhibir la precipitación de estos metales a pH superior a 9.

El ión cianuro se hidroliza lentamente en el agua para formar el ión formiato y amonio según la siguiente reacción (Álvarez García, R. 2005):



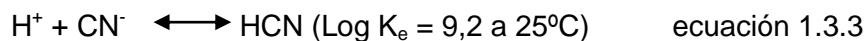
Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro, y por tanto la formación de amonio, durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente empleados, es decir, entorno a 10. Sin embargo, la presencia de amoníaco (en forma de ión amonio) es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, aunque este mecanismo no se vea favorecido a un pH alto.

En las aguas obtenidas en los procesos que emplean cianuros pueden estar presentes varios tipos de compuestos de cianuro o especies relacionadas: cianuro libre, complejos metálicos del cianuro (WAD y SAD), el tiocianato, el cianato, y el amoníaco. (Nava-Alonso, F. y col., 2007; Colmenares Mayanga, W., 2007; Rajesh R.D. y col., 2009). En particular, el cianuro libre, cianuro WAD o débilmente complejado, cianuro SAD o cianuro fuertemente complejado y formas cianuradas insolubles, constituyen el denominado "cianuro total". El conocimiento de sus propiedades físico-químicas y de su comportamiento en solución será clave para comprender su importancia respecto de la seguridad y el medioambiente (Álvarez García, R. 2005).

1.3.2 ANTECEDENTES Y USOS ACTUALES DEL CIANURO

Los hermanos Forrest, en el Reino Unido, y J. S. MacArthur patentaron en 1887 el empleo del cianuro para la recuperación de metales preciosos, desplazando los procesos utilizados hasta ese momento y haciendo posible la explotación del oro en Sudáfrica. Desde entonces, se utiliza el cianuro en diferentes procesos metalúrgicos, con la peligrosidad latente de contaminación del agua (Garcés Molina, A.M. y col., 2006).

En los procesos de cianuración mineros, el cianuro de sodio sólido se disuelve en agua para formar el catión sodio (Na^+) y el ión cianuro (CN^-). El ión cianuro se puede combinar luego con el ión H^+ para formar HCN molecular, según la reacción:



En solución acuosa, sería más acertado considerar el siguiente equilibrio:



La medida en que esta reacción se desplace a uno u otro lado depende casi exclusivamente del pH de la solución. Si el pH no es muy elevado, la concentración de protones en el agua será importante y la primera reacción estará desplazada a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. A valores de pH bajo, predominará el ácido cianhídrico sobre el ión cianuro. En cambio, a pHs elevados, la concentración de protones será pequeña y predominará la forma iónica. En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9,4.

Sólo el CN^- forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas, razón por la que los procesos de cianuración deben operar a valores de pH elevados; de otro modo, el reactivo ligante (CN^-) se perdería por volatilización.

Hoy en día, el cianuro sigue siendo el reactivo universal por excelencia para la recuperación y tratamiento de metales (se utiliza en baños de cinc, cobre, plata y oro como complejante de los metales y puntualmente en desengrases), puesto que se ha demostrado que el gran agente lixivante es el ión cianuro, independientemente del metal.

1.3.3 ORIGEN DE LOS RESIDUOS DE CIANURO

CIANURO EN LA NATURALEZA

En la naturaleza, el cianuro es formado, excretado y degradado por miles de animales, plantas, insectos, hongos y bacterias. Los niveles de cianuro potencialmente liberado por la digestión o inadecuada preparación de plantas cianogénicas pueden llegar a concentraciones de cientos de partes por millón. La ingesta de estos vegetales puede originar la muerte en animales y el envenenamiento del ser humano.

En la naturaleza se encuentran presentes bajas concentraciones de cianuro, por ejemplo, en muchos insectos y plantas, entre las que se incluyen una amplia variedad de especies vegetales. El cianuro se encuentra en almendras, albaricoques, bambúes, judías germinadas, cerezas, aceitunas, papayas o

nueces, a las que brinda protección contra los roedores.

Especies de Plantas vs Concentración (mg/Kg)		
Yuca		
	Hojas	377-500
	Raíces	138
	Raíces desecadas	46-< 100
	Puré	81
	Punte de Bambú	Máx. 8000
	Habichuela Blanca (Birmania)	2100
	Almendra (amarga)	280 2500
	Sorgo (planta joven)	Máx. 2500

Tabla 1.3.1 Concentraciones de cianuro en plantas seleccionadas (Extraído de Eisler, 1991).

Además, este compuesto está presente en gran parte del ambiente diario al que está expuesto el ser humano: escapes de automóviles, sal usada para derretir el hielo, humo de cigarrillos, productos de combustión de materiales sintéticos como plásticos y otros (Guerrero, J.J., 2005a; Rajesh R.D. y col., 2009).

INDUSTRIA QUÍMICA

En la industria química, el cianuro se utiliza ampliamente debido a la facilidad de reacción con otras sustancias. Alrededor del 80% del cianuro producido en el mundo se emplea en la elaboración de sustancias orgánicas, de goma sintética y en fotografía, entre otros. El cianuro de hidrógeno se utiliza, en algunas zonas, para exterminar roedores y en la práctica hortícola para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas (según la legislación de cada país). El cianuro se utiliza también en algunos productos farmacéuticos empleados para combatir el cáncer, reducir la presión arterial y en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen cicatrices (Garcés Molina, A.M. y col., 2006).

El 20% de la producción mundial de cianuro se emplea en la industria metalúrgica y de acabados metálicos (Garcés Molina, A.M. y col., 2006). El cianuro es un ligando fuerte capaz unirse a muchos metales pesados. En consecuencia, los cianuros son muy empleados en la extracción de minerales, acabado de metales, electrodeposición y en algunas síntesis químicas. Las propiedades del cianuro como ligando hacen única y diversa la fotoquímica de sus complejos y especialmente la de los cianometales (Stasicka, Z. y col. 1997; Dai X. y col. 2012).

La *cianuración*, como se ha visto anteriormente, es una tecnología que se utiliza desde hace más de 100 años en la recuperación de oro primario, sobre todo en la minería grande y mediana. En la pequeña minería su uso es bastante reciente. Debido a que algunos materiales auríferos (oro refractario y fino) no pueden ser concentrados satisfactoriamente por ningún método gravimétrico, en los últimos años el empleo de la cianuración se ha difundido bastante en la pequeña minería aurífera de los países andinos como Perú, Chile, Ecuador, Colombia y Venezuela (Savart, A. y col., 2001; Colmenares Mayanga, W., 2007; Lovera, D. y col., 2002).

El sector metal-mecánico

El sector metal-mecánico engloba diversas actividades productivas, como la fundición, las actividades de transformación y soldadura y el tratamiento químico de superficies. (Instituto Mediterráneo por el Desarrollo Sostenible, IMEDES).

Según el IMEDES) su peso en la economía de la Comunidad Valenciana tanto en términos de creación de valor añadido como de empleo, es muy significativo, situándose en porcentajes en torno al 5% del valor añadido bruto (VAB) y algo más respecto a su contribución a la generación de empleo.

Durante los años 80 y principios de los 90, el sector ha asistido a un profundo proceso de reconversión como consecuencia del cambio en los parámetros competitivos y la mayor apertura exterior de la economía española (IMEDES).

Los aspectos medioambientales significativos varían con los subsectores de actividad, si bien la problemática de las aguas residuales industriales y de los residuos, algunos de elevada peligrosidad, es un aspecto común a todos ellos.

Las empresas del sector de recubrimientos metálicos presentan una incidencia medioambiental por emisiones atmosféricas, vertidos de aguas residuales y generación de residuos peligrosos. Los principales problemas medioambientales de la industria de tratamiento de superficies son los altos consumos de agua y electricidad y la generación de altos volúmenes de efluentes y fangos de la depuración de las aguas residuales de proceso.

La incidencia medioambiental de los talleres de recubrimientos metálicos, a pesar del reducido tamaño de la mayoría de ellos, se centra fundamentalmente, en el vertido de aguas residuales y la generación de residuos peligrosos.

Según se indica desde el IMEDES las principales materias primas utilizadas en las actividades de recubrimientos metálicos son las propias piezas a recubrir y los productos químicos empleados en la formulación de los baños de pretratamiento y recubrimiento de las piezas.

La cantidad de productos químicos empleados en estas industrias es muy variable y dependen del material a recubrir, la tecnología utilizada y el producto final que se desea obtener.

Los reactivos más frecuentes son:

- Ácidos: clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, bórico, nítrico, etc.
- Alcalis: hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etc.
- Sales metálicas ácidas y alcalinas: sulfatos, carbonatos, fosfatos, cloruros, **cianuros**, etc.
- Óxidos metálicos.
- Disolventes.
- Tensioactivos.
- Productos auxiliares: humectantes, enmascarantes, inhibidores, abrillantadores, etc.

Gran parte de estos productos son sustancias peligrosas, tóxicas, persistentes y bioacumulables, lo que supone unas estrictas medidas de seguridad e higiene en el trabajo, dada la cantidad de productos manipulados.

La contaminación de las aguas es el aspecto medioambiental más importante de las actividades de tratamiento y revestimiento de metales. Se debe fundamentalmente al vaciado de los baños de procesos agotados o contaminados y a las funciones de enjuague de las piezas entre baños de proceso consecutivos, dado que se produce un arrastre de los reactivos del baño al quedar depositados sobre la pieza.

1.3.4 PROCESO INDUSTRIAL DEL SECTOR GALVANOTÉCNICO

La galvanotecnia consiste en el recubrimiento metálico mediante la aplicación de capas delgadas de metales sobre sustratos metálicos o plásticos por vía electrolítica. Los metales más comunes para recubrimiento son: oro, plata, cromo, níquel, cobre, estaño y zinc. Este recubrimiento proporcionará resistencia contra la corrosión, el uso, conductividad eléctrica o térmica, dureza y mejor apariencia visual o estética.

El recubrimiento se realiza en tanques o baños de recubrimiento, donde se encuentra el electrolito. Este electrolito es el cianuro de sodio, por ser el cianuro, como ya se ha nombrado, una sustancia que se compleja fácilmente con los metales.

En una línea de recubrimientos se abarcan numerosas operaciones que se pueden agrupar, en función de las exigencias de calidad y el campo de aplicación, del siguiente modo:

- **Tratamientos previos:** pretratamiento mecánico de las superficies, desengrase, decapado, activado, neutralizado.
- **Tratamiento principal:** deposición previa de un recubrimiento metálico de protección que facilita revestimientos posteriores sobre materiales críticos (aluminio, zamak, plástico,...), deposición de un recubrimiento metálico.
- **Tratamientos posteriores:** recubrimientos químicos para mejorar las propiedades anticorrosivas y funcionales del revestimiento (cromatizado, lacado, sellado,...), tratamiento mecánico posterior (pulido, mateado, conformado,...), secado, control de calidad.
- **Desmetalizado.**

Los pasos del proceso se describen detalladamente a continuación.

Fabricación de piezas

La selección del material base más correcto es una primera actuación de importancia. Se prefiere el empleo del acero sobre el zamak (una aleación de zinc, prácticamente en su totalidad). Para ser tratado galvánicamente, el material o la pieza, debe de ser recubierto de una capa de cobre o latón para de esa manera hacerlo receptivo al acabado en níquel y sus derivados posteriores. Las operaciones que más afectan a la calidad del producto acabado son la fundición y el conformado.

Tratamientos previos

Las piezas que se desean recubrir deben presentar una superficie metálica completamente lisa y limpia. La limpieza puede efectuarse por dos vías (física o química). Los tratamientos previos son específicos en función de la sustancia a eliminar de la superficie, como puede observarse en la siguiente tabla.

Impurezas, defectos en la superficie	Tratamiento previo	Sustancias empleadas
Asperezas, defectos en la superficie	Rectificado, pulido, chorreado	Muela abrasiva y de pulir, abrasivos
Grasas, aceites	Desengrase	Álcalis, silicatos, emulsionantes, disolventes orgánicos
Óxidos, sales	Decapado, mordentado, activado	Ácidos

Tabla 1.3.2 Tratamientos previos de las piezas metalúrgicas en función de sus impurezas.

Pretratamiento mecánico: arranca de la superficie de la pieza una fina capa. Incluye procesos como el cepillado, pulido y rectificado, que permiten eliminar asperezas y defectos de la superficie.

En menor medida se aplica las técnicas de chorreado que permiten eliminar junto con las asperezas y defectos de la superficie, los aceites, óxidos y restos de finos de mecanizado.

Tras estas operaciones es necesario someter a las piezas a un proceso de lavado, puesto que durante el mismo se deposita sobre la superficie de las piezas una parte de la grasa y del abrasivo utilizado, así como polvo metálico.

Desengrase: En la fabricación de piezas se emplean grasas, taladrinas, aceites y sustancias similares como refrigerantes y lubricantes. A menudo también se engrasan las piezas como protección anticorrosiva temporal.

El desengrase puede efectuarse básicamente de dos formas: con disolventes orgánicos (actualmente apenas empleados por el riesgo que suponen para la salud y medioambiente) o en soluciones acuosas alcalinas con poder emulsificador

(fundamentalmente contienen detergentes inorgánicos y sustancias orgánicas normalmente biodegradables).

En casos en los que por razones técnicas sea inevitable el empleo de disolventes halogenados, es recomendable realizarlo en instalaciones cerradas herméticamente y acompañadas incluso de un sistema de extracción de vapores y ventilación del local durante su apertura.

Decapado: El contacto entre atmósfera y piezas metálicas provoca la formación de capas de óxido. El decapado tiene como objeto su eliminación, por este motivo, el baño del decapado contiene diferentes tipos de metal en solución en función del tipo del material base, del grado de mantenimiento y desmetalizado de los contactos de bombos y bastidores.

Activado: El activado o neutralizado, se utiliza para eliminar la pequeña capa de óxido que se forma sobre la superficie del metal tras haber sido tratada o lavada en sucesivas etapas. Esa pequeña capa de óxido hace a la superficie pasiva y por lo tanto, mal conductora. Las soluciones empleadas son por lo general ácidos muy diluidos. Los activados también permiten eliminar velos y manchas generados por compuestos orgánicos y/o inorgánicos.

Recubrimiento electrolítico: La galvanotecnia abarca los procesos de recubrimientos electrolíticos o químicos. Estos procesos consisten en depositar por vía electroquímica finas capas de metal sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución de iones metálicos o electrolito. Se emplean productos químicos relativamente puros, sales y metales, de forma que durante la operación se depositan completamente los metales empleados sobre las piezas sin apenas impacto ambiental (si se emplean las mejores tecnologías disponibles).

Los procesos de recubrimientos metálicos merecen una valoración favorable también en lo que respecta a la conservación de recursos, puesto que a diferencia de la fabricación de piezas en base a un metal de alto valor (latón, cobre, acero inoxidable), sólo requiere pequeñas cantidades de metal para incrementar el valor añadido de las piezas y una utilidad para múltiples fines (decoración, dureza, anticorrosión).

Las propiedades específicas de los recubrimientos dependen de los componentes del electrolito utilizado. La deposición de un determinado metal puede obtenerse a partir de baños o electrolitos de diferente composición.

La estabilidad a largo plazo de los electrolitos, de gran importancia para minimizar la generación de baños electrolíticos contaminados, requiere un seguimiento continuo de concentraciones de los compuestos presentes, las condiciones físicas y las contaminaciones orgánicas e inorgánicas. Asimismo hacen necesario un mantenimiento y una limpieza del baño para eliminar partículas y sustancias contaminantes.

Según los recubrimientos metálicos, las exigencias a las propiedades son múltiples y variadas. Éste es el motivo por el que se han desarrollado una gran variedad de tipos y composiciones de electrolitos, para poder satisfacer todas estas exigencias.

Los electrolitos se clasifican en función de sus componentes:

- *Sales*, que contienen en disolución el metal.
- *Aditivos* para influir sobre las propiedades de los *electrolitos*.
- *Aditivos* para influir sobre las propiedades del *recubrimiento*.

El **proceso**, brevemente, es el siguiente:

El recubrimiento electrolítico de las piezas se produce exclusivamente por inmersión en un baño. Se introducen las piezas en las cubas donde se encuentra el electrolito, se les aplica la corriente como cátodo, se recubren y se secan.

Al extraer las piezas del baño, éstas arrastran una cantidad de electrolito sobre su superficie. Esa película superficial arrastrada se elimina en un proceso de lavado posterior para que no interfiera en las siguientes operaciones y presente las condiciones de acabado exigidas.

A continuación se describen los **tipos de electrolitos** más importantes, y sus respectivos campos de aplicación.

Cobreado: Los electrolitos de cobre más empleados son aquellos en base *cianuro* y en base sulfato. El *electrolito cianuro* (bien con cianuro potásico o sódico) apenas contiene aditivos orgánicos, al contrario del cobreado ácido que necesita una variedad de aditivos importante y un control exhaustivo para conseguir las propiedades de dureza, nivelación y brillo.

El cobreado cianuro es el primer recubrimiento de los sistemas multicapas de gran protección anticorrosiva, se realiza habitualmente sobre zamak y/o acero. El cobreado ácido, constituye el primer revestimiento en el metalizado de plástico por su gran ductilidad.

Niquelado: El electrolito de níquel más empleado es el denominado Watts, que contiene cloruro, sulfato, ácido bórico y aditivos orgánicos en su composición. Existen diferentes variedades en función de sus aditivos y abrillantantes. Los principales son el níquel semibrillante y el níquel brillante.

Los recubrimientos de níquel son base muy apropiada para la mayoría de recubrimientos decorativos como el cromo, el latón, la plata, el oro y otros más específicos. A partir de ciertos espesores presenta buenas propiedades anticorrosivas.

Cromado: Los electrolitos de cromo contienen ácido crómico, pequeñas cantidades de ácido sulfúrico y, según su composición, catalizadores que pueden ser fluorados. Su brillo, dureza y poder anticorrosivo son las cualidades más apreciadas. Cuando se

aplica a bajos espesores en acabados decorativos y funcionales sobre depósito de níquel se denomina *chromo decorativo*. Cuando se aplica sobre acero en grandes espesores como es el caso de los amortiguadores y similares se habla de *chromo duro*.

El rendimiento de los baños es muy reducido, se generan numerosas burbujas de hidrógeno y éstas producen aerosoles en cantidades relevantes.

En los cromados duros se acumula una importante cantidad de calor debido también al bajo rendimiento.

Cincado: Existen numerosos electrolitos de cinc. Tradicionalmente los más utilizados son los *cincados cianurados* de alta y media concentración de cianuro, ya que éstos poseen una buena tolerancia a la contaminación de materia orgánica, permiten trabajar con pretratamientos no optimizados y tienen una buena penetración.

Por otra parte, se están imponiendo los cincados ácidos, de depósitos de elevado brillo y alto rendimiento que reducen considerablemente el coste de tratamiento de las aguas, principalmente si se trata de cincados en base potasio.

También existen cincados alcalinos, exentos de *cianuros*, que combinan gran parte de las cualidades de los electrolitos cianurados con un tratamiento de bajo coste para las aguas residuales. Los electrolitos de cinc-hierro y cinc-níquel son alcalinos exentos, y permiten recubrimientos con alto poder anticorrosivo.

Otros acabados decorativos: Todos los acabados decorativos son recubrimientos de escaso espesor sobre piezas ya niqueladas. Entre los más frecuentes, aparte de los ya mencionados, está *el latonado*, formulado en base a una solución que contiene cianuro, amonio, cobre y cinc. La relación de la concentración entre ambos metales da una u otra tonalidad de este recubrimiento.

Los electrolitos de *plata y oro* están formulados también en base cianurada y contienen aditivos que permiten incrementar el brillo y la dureza.

Otros menos extendidos son el níquel negro (contiene cloruro amónico y cloruro de cinc), el cromo negro (contiene acetato) o bien las bronzaduras (contienen estaño, cobre y cianuro).

Posterior a cada tratamiento, es muy importante que las piezas sean lavadas abundantemente para evitar los arrastres de contaminantes que dadas las diferentes características de los baños pueden acarrear, más aun si el tratamiento de las piezas

es a tambor, puesto que se arrastra mucha más cantidad de líquidos que deben ser minimizados mediante los enjuagues.

La minimización de la contaminación existente en los diferentes lavados ayudará en su posterior tratamiento en la planta depuradora, ya que para ello se emplearán menor cantidad de reactivos que redundará en un beneficio mayor para la empresa y en definitiva para el medio ambiente.

A pesar de la existencia de gran variedad de baños galvánicos, los procedimientos de aplicación son básicamente los mismos, varían en los tiempos de aplicación y distintas densidades de corriente.

En la tabla 1.3.3 se ve de forma resumida cada uno de los pasos del proceso así como los productos que son utilizados.

Operación/Proceso	Objetivo	Operación	Productos
Pulido Mecánico (pretratamiento mecánico)	Eliminación de óxidos superficiales	Máquinas pulidoras o abrasivos	
Desengrase	Eliminación de grasas y aceites	Inmersión en disolventes orgánicos o en soluciones alcalinas	Hidróxido de sodio Carbonato de sodio Cianuro de sodio
Decapado	Eliminación de óxidos superficiales	Inmersión de las piezas en solución acuosa de ácidos	Acido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico
Electrodeposición de metales (recubrimiento electrolítico)	Deposición del metal en la superficie de la pieza	Inmersión de las piezas en soluciones de electrolitos y aplicación de tensión	Sales metálicas en forma de cloruros, nitratos, sulfatos, cianuros
Neutralizado	Protección del acabado superficial	Inmersión de piezas en soluciones neutralizables	Ácido crómico, nítrico, cianuros
Enjuague	Eliminación de químicos de la superficie piezas	Inmersión de las piezas en agua o soluciones acuosas	Restos de los productos eliminados y agua

Tabla 1.3.3 Procesos y tratamientos de metales, operaciones y reactivos implicados.

1.3.5 GENERACIÓN DE RESIDUOS Y EMISIONES

Los procesos de recubrimientos electrolíticos generan toda clase de residuos y emisiones. Las emisiones más importantes son las aguas residuales procedentes básicamente de los enjuagues de la industria (Rajesh R.D. y col., 2009). Las dos corrientes más típicas de residuos están constituidas por los baños agotados y los fangos galvánicos que se obtienen en los procesos de depuración de los diferentes flujos contaminados que se generan en los procesos galvánicos.

En los procesos galvánicos actuales, los baños de proceso están sometidos a una serie de medidas de mantenimiento que les dan una mayor duración. A pesar de ello, llega un momento en que alguna impureza que no puede ser eliminada alcanza una concentración tal que el baño debe ser retirado y hay que formularlo de nuevo. Esto puede ocurrir tras años de haberlo utilizado sin problemas. También se puede originar un baño o proceso inutilizable a causa de alguna contaminación accidental. En cualquier caso, se genera un concentrado de electrolito a eliminar, considerado como un residuo. Si fuera posible se debe destinar a una gestión que revalorice el metal contenido y, en caso contrario, a un tratamiento físico-químico de depuración controlada.

Además de éstos, se generan otros baños agotados distintos de los del proceso, consecuencia de las etapas en las que la incorporación de materias extrañas (aceites y grasas en los desengrases, metales en los decapados y activados, etc.) provocan que llegue un momento en que no se puede seguir utilizándolos y que hay que formularlos de nuevo. Estos baños agotados también pueden ser tratados en las instalaciones de depuración bien de la empresa o bien de un gestor autorizado para su tratamiento.

A continuación se presentan los tipos de baños agotados que más frecuentemente se generan.

- ✓ Baños agotados ácidos (decapados, activados, ...)
- ✓ Baños agotados básicos (desengrases, ...)
- ✓ Baños agotados que contienen cromo hexavalente (pasivados, ...)
- ✓ Baños agotados que contienen cianuro (algunos desengrases, ...)

1.3.6 PRODUCCIÓN Y CONSUMO DEL CIANURO EN ESPAÑA

Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, las empresas cuyas actividades están relacionadas directamente con la producción de cianuro, son las que aparecen en el gráfico 1.3.1, clasificadas por Comunidades Autónomas.

En cuanto a las emisiones a la atmósfera en todo el territorio, de cianuro de hidrógeno (HCN), según datos del 2010, el 76% de las emisiones se producen en la fabricación de carbono o grafito y el 24% en otras industrias como la fabricación de cemento o clínker (caliza cocida), las fundiciones de metales ferrosos y la producción de fundición o aceros brutos. Se emiten a la atmósfera 12,96 toneladas al año de cianuro de hidrógeno, 9,91 toneladas al año en la fabricación de carbono o grafito y el resto en las industrias mencionadas en el párrafo anterior.

En la Comunidad Valenciana se emplea el cianuro con fines galvanotécnicos, recubrimientos metálicos y para elaborar distintos subproductos, aunque su incidencia en términos globales queda por debajo de las seis comunidades a continuación detalladas.

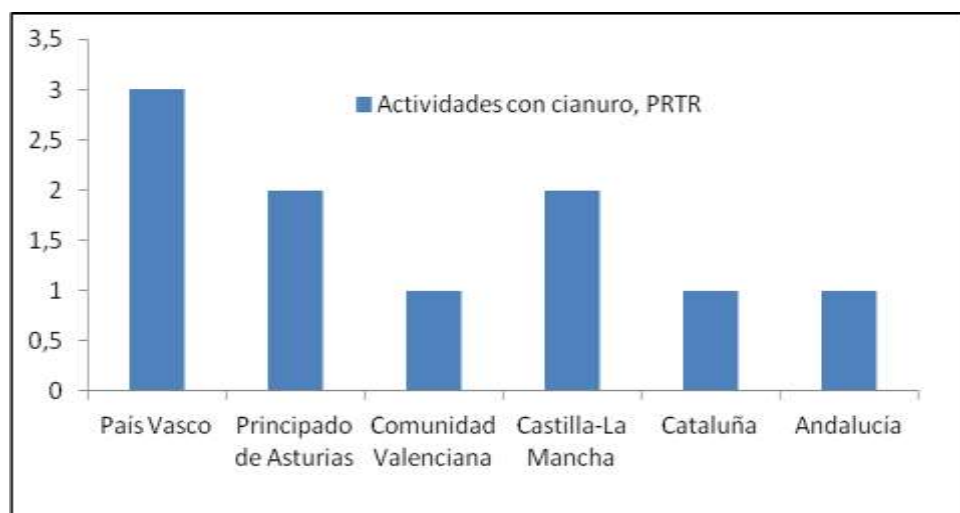


Figura 1.3.1 Número de actividades/categorías PRTR con cianuro por Comunidades autónomas, 2009.

El empleo de cianuro, en la Comunidad Valenciana, catalogado como sustancia contaminante según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, es de 0,007 toneladas al año, existiendo 29 complejos industriales, de los 6343 registrados, que han notificado a esta entidad el empleo de cianuro. En la tabla 1.3.4 se muestra el total nacional de emisiones de cianuro total clasificadas por Comunidades Autónomas, donde se aprecia que el 96% de las emisiones de cianuro al agua corresponden al Principado de Asturias.

Comunidad Autónoma	Agua (T/año)	% Agua
Total	29,67	100
Asturias (Principado de)	28,76	96,78
Castilla-La Mancha	0,1106	0,37
Cataluña	0,295	0,99
Comunidad Valenciana	0,0667	0,22
País Vasco	0,4853	1,63

Tabla 1.3.4. Consumo anual de cianuro total por comunidades autónomas, 2010.

Según este mismo registro, las emisiones al medioambiente de cianuros, son las que aparecen en los siguientes gráficos, figuras 1.3.2, 1.3.3 y 1.3.4 (año 2010).

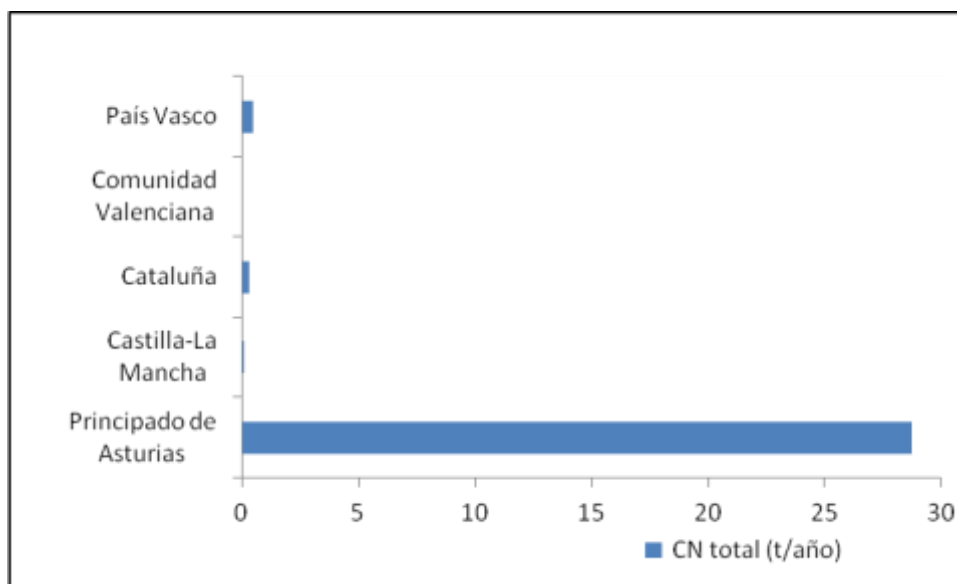


Figura 1.3.2. Emisiones totales de cianuro por Comunidades autónomas, 2010.

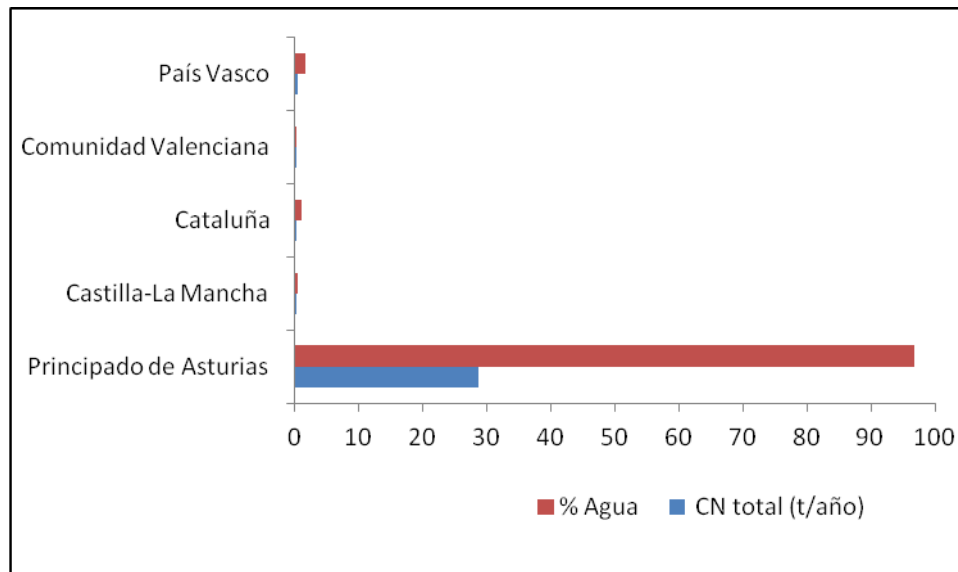


Figura 1.3.3. Emisiones al agua de cianuro por Comunidades autónomas, 2010.

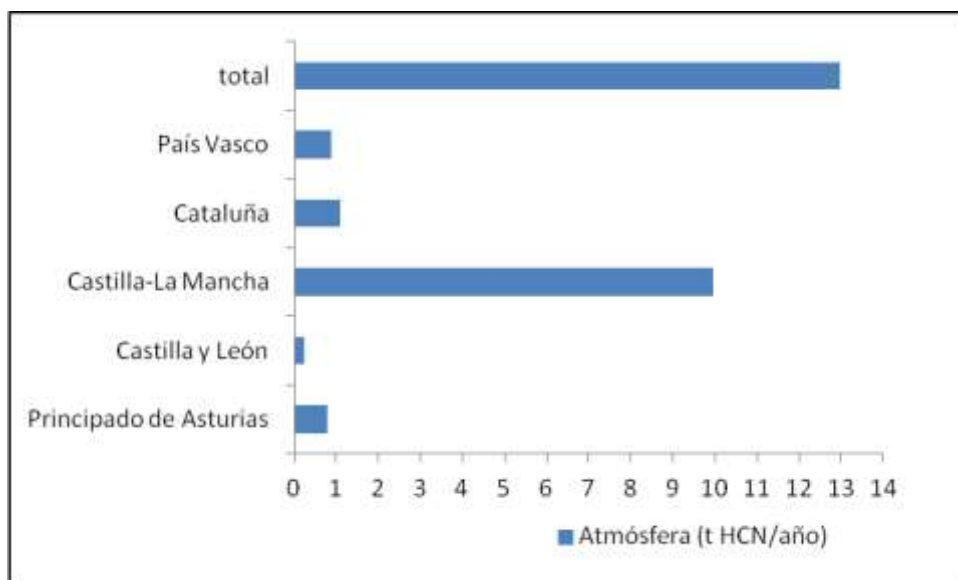


Figura 1.3.4 Emisiones al aire de cianuro de hidrógeno por Comunidades autónomas, 2010.

Como puede observarse en las figuras anteriores, extraídas del Registro Nacional de Emisiones y Fuentes Contaminantes, no aparece la Comunidad Valenciana, aunque sí dispone de industrias que emplean este reactivo.

Según la información de la Conselleria de Industria disponible a fecha agosto del 2008 (www.qva.es), en el informe "Industria. Indicadors de Conjuntura", referente al estudio sectorial de la Comunidad Valenciana, se tienen las siguientes cifras:

- ✓ Industria química: 32,1%
- ✓ Calzado: 13%
- ✓ Fabricación de productos metálicos: 9,2%
- ✓ Energía y agua, alimentación, textil, caucho-plástico, mueble: entre 4,5 y 6,5%

Como puede apreciarse, la industria química y el sector metálico ocupan un puesto destacable en la industria valenciana. Además, en dicho informe se destaca el dinamismo del sector de fabricación de productos metálicos, en forma de nuevos proyectos inversores.

Los *cianuros* pueden encontrarse en las aguas industriales como los efluentes de galvanoplastia, aguas de lavado de gases de altos hornos y coquería. En la Comunidad Valenciana hay cerca de 100 empresas dedicadas a procesos de recubrimientos electrolíticos y químicos, y galvanotecnia. Las zonas donde el sector galvanotécnico es más acusado, se enmarcan en la "Foia de Castalla" y Alicante; también hay empresas que se dedican a este sector en diferentes puntos de la Comunidad Valenciana en menor escala.

1.3.7 CONTAMINACIÓN POR CIANURO DE LAS AGUAS

Las operaciones de extracción de metales, como se ha visto, generan gran variedad de productos residuales, algunos altamente tóxicos y que deben ser gestionados de acuerdo con las regulaciones medioambientales oportunas.

En consecuencia, estos residuos requieren un adecuado tratamiento, debido principalmente a tres razones:

- a) Recuperación y reciclado de reactivos, para su mayor eficacia económica y rentabilidad.
- b) Recuperación de metales como subproducto, o extracción de los mismos de la solución en caso de que tengan un efecto adverso para la recuperación del oro u otro metal.
- c) Detoxificación de efluentes.

Problemas de las aguas con cianuros

Al margen de sus indudables ventajas de alta recuperación, considerando que el cianuro 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 (Stavart, A. y col., 2001; Colmenares Mayanga, W., 2007; Rajesh R.D. y col., 2009). Sin embargo, al contrario que el mercurio, el cianuro, en algunas de sus formas menos tóxicas como el cianato, puede ser biocompatible.

Por su elevada toxicidad, basándose en tests de toxicidad acuáticos, las agencias reguladoras han establecido límites de emisión del orden de 1 mg/L. El cianuro es extremadamente tóxico tanto para peces como para la salud humana, pues inhiben la oxidación de las enzimas, deprimiendo el contenido de oxígeno en los tejidos.

La toxicidad del cianuro y sus compuestos, es decir cianuro libre, los complejos cianuro-metal y los derivados del cianuro encontrados en efluentes de explotaciones acuíferas varían desde muy bajos a exageradamente altos, donde el compromiso e interacción con el medioambiente se ve afectado como resultado de la disociación de estos complejos con generación del ácido cianhídrico y no por el complejo de cianuro estable en sí mismo.

El cianuro puede afectar al cuerpo si es inhalado, si se pone en contacto con los ojos, o la piel, o si es ingerido. Se puede absorber suficiente cantidad de cianuro a través de la piel, especialmente si existen heridas, como para causar daño letal. Es decir que los

cianuros alcalinos pueden causar la muerte rápidamente, debido a una asfixia metabólica, por falta de respiración al nivel de célula.

1.3.8 NORMATIVA

Actualmente, el Instituto Internacional de Gestión del Cianuro (2011) www.cyanidecode.org, propone una guía para la puesta en práctica del código internacional de manejo del cianuro (Manrique, J.A., 2006). El "Código Internacional para el manejo del cianuro su fabricación, transporte y uso en la producción de oro" es un programa voluntario de la industria para compañías mineras de oro. Ha sido diseñado por una Comisión Directiva de múltiples partes interesadas bajo el amparo del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) y el Consejo Internacional de Metales y el Medio Ambiente (ICME). El Código es administrado por el Instituto Internacional para el Manejo del Cianuro (ICMI), organización sin ánimo de lucro con sede en Washington, D.C., Estados Unidos.

Los signatarios de este Código Internacional se comprometen a cumplir con los principios y normas del código al utilizar el cianuro. Las Normas de práctica enumeradas bajo cada principio del código, establecen las metas y los objetivos de rendimiento que toda operación deberá alcanzar de manera que pueda certificarse que cumple el Código.

En el método se debe contemplar los siguientes apartados:

- ✓ Producción.
- ✓ Transporte (se debe proteger a las comunidades y al medioambiente durante el transporte de cianuro).
- ✓ Manipulación y almacenamiento.
- ✓ Operaciones: administrar las soluciones del proceso de cianuros y los flujos de desechos a fin de proteger la salud humana y el medioambiente.
- ✓ Clausura de las instalaciones de cianuro.
- ✓ Seguridad del trabajador: proteger la salud e integridad de los trabajadores del riesgo de exposición al cianuro.
- ✓ Respuesta ante emergencias.
- ✓ Entrenamiento del personal a respuestas ante emergencias, manejando el cianuro de forma segura y protegiendo el medioambiente.

Para ampliar información sobre este tema, se puede consultar la siguiente bibliografía.

- ✓ Protocolo de auditoría del transporte de cianuro.
www.cyanidecode.org/auditing&verification.
- ✓ Organización de la Aviación Civil Internacional. Instrucciones Técnicas para el transporte de mercancías peligrosas. Consejo Económico y Social de las Naciones Unidas. ECOSOC. Libro Naranja.
- ✓ Principios para tratar con incidentes de distribución asociados con cianuros alcali. Consejo europeo de federaciones de la industria química, sector grupo cianuros. Octubre 2000. (CEFIC).
- ✓ Principios para el almacenamiento, manipulación y distribución de los cianuros alcali. Grupo sector cianuros. Consejo Europeo de Federaciones de la industria Química (CEFIC). Diciembre 1977.
- ✓ Principios sobre el manejo del cianuro para la extracción de oro. Cámara de Minas de África del sur, junio 2001.
- ✓ Manejo ambiental de las mejores prácticas en la minería, manejo del cianuro. Australia Ambiental, junio 1998.
- ✓ Introducción a la evacuación, diseño y operación de proyectos de lixiviación en pila de metales preciosos. Capítulo sobre el control de aguas superficiales. Eds. Sociedad de ingenieros de mina, 1988.
www.cyanidecode.org/library/cyanidefacts/samplingandanalyticalmethods.
- ✓ Manual de gestión de aguas en minas. Consejo de minerales de Australia, primera edición. 1997.

1.4 TRATAMIENTOS DEL AGUA CONTAMINADA

1.4.1 TRATAMIENTOS HABITUALES DEL AGUA CONTAMINADA

Actualmente resulta evidente que el agua es un recursopreciado y escaso cuyo cuidado y uso adecuado constituye una de las principales preocupaciones sociales. Como consecuencia, cada vez son más estrictos las imposiciones legales para conseguir una mayor y mejor depuración de las aguas. Esto puede apreciarse en la Directiva Marco sobre el agua a nivel europeo [WFD, 2000/60/EC] y otras directivas realizadas con tal fin (Cáceres, J., 2002).

Hay distintos tipos de tratamiento de las aguas residuales para lograr retirar contaminantes. Se pueden usar desde sencillos procesos físicos como la sedimentación, en la que se deja que los contaminantes se depositen en el fondo por gravedad, hasta complicados procesos químicos, biológicos, electroquímicos o térmicos. Entre ellos, los más usuales son:

a) *Físicos*

- Sedimentación.
- Flotación: Natural o provocada con aire.
- Filtración: Con arena, carbón, cerámicas, etc.
- Evaporación.
- Adsorción: Con carbón activo, zeolitas, etc.
- Desorción (Stripping): Se transfiere el contaminante al aire.
- Extracción: Con líquido disolvente que no se mezcla con el agua.

b) *Químicos*

- Coagulación-floculación: Agregación de pequeñas partículas usando coagulantes y floculantes (sales de hierro, aluminio, polielectrolitos, etc.).
- Precipitación química: Eliminación de metales pesados haciéndolos insolubles con la adición de lechada de cal, hidróxido sódico u otros, que suben el pH.
- Oxidación-reducción: Con oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ozono, cloro, permanganato potásico o reductores como el sulfito sódico.
- Oxidación electroquímica: Uno de los campos que ha avanzado considerablemente en la depuración de aguas es la *electroquímica*. Su principal ventaja es el control del proceso, ya que el principal reactivo es el electrón. Podemos por lo tanto fijar o modificar la intensidad de corriente, la diferencia de potencial y dosificar reactivos generándolos electroquímicamente. Podemos así hablar de electrocoagulación, electrofloculación, electrodeposición, oxidación-reducción, etc. (Chen, G., 2004; Radjenovic J. y col., 2011; Pérez G. y col., 2010).
- Reducción electrolítica: Provocando la deposición en el electrodo del contaminante. Se usa para recuperar elementos valiosos.
- Intercambio iónico: Con resinas que intercambian iones. Se usa para quitar dureza al agua.
- Ósmosis inversa: Haciendo pasar al agua a través de membranas semipermeables que retienen los contaminantes disueltos.
- Métodos térmicos: La posibilidad de aplicación de grandes presiones y temperaturas ha permitido la mejora de métodos térmicos como la oxidación húmeda o la oxidación supercrítica que puede utilizarse sobre todo para grandes cargas orgánicas y mucho caudal.

- c) *Biológicos*. Usan microorganismos que se nutren con diversos compuestos de los que contaminan las aguas. Los flóculos que se forman por agregación de microorganismos son separados en forma de fangos.
- Fangos activos: Se añade agua con microorganismos a las aguas residuales en condiciones aerobias (burbujeo de aire o agitación de las aguas).
 - Filtros bacterianos: Los microorganismos están fijos en un soporte sobre el que fluyen las aguas a depurar. Se introduce oxígeno suficiente para asegurar que el proceso es aerobio.
 - Biodiscos: Intermedio entre los dos anteriores. Grandes discos dentro de una mezcla de agua residual con microorganismos facilitan la fijación y el trabajo de los microorganismos.
 - Lagunas aireadas: Se realiza el proceso biológico en lagunas de grandes extensiones.
 - Degradación anaerobia: Procesos con microorganismos que no necesitan oxígeno para su metabolismo.
 - Biorremediación: Proceso consistente en la introducción de microorganismos exógenos para que realicen la degradación del contaminante (Garcés Molina, A.M. y col., 2006).

NIVELES DE TRATAMIENTO

Las aguas residuales pueden someterse a diferentes niveles de tratamiento, en función del grado de purificación que se quiera. Tradicionalmente se habla de tratamiento primario, secundario, terciario o biológico; aunque muchas veces la separación entre ellos no es totalmente clara. Así se pueden distinguir:

a) *Pretratamiento*.- Proceso en el que usando rejillas y cribas se separan restos voluminosos.

b) *Tratamiento primario*.- Su objetivo es sedimentar los materiales suspendidos usando tratamientos físicos o físico-químicos. En algunos casos se dejan simplemente las aguas residuales un tiempo en grandes tanques. En el caso de los tratamientos primarios mejorados, se añade al agua contenida en estos grandes tanques, sustancias químicas quelantes, lo que hace más rápida y eficaz la sedimentación. También se incluyen en estos tratamientos la neutralización del pH y la eliminación de

contaminantes volátiles como el amoniaco (desorción). Las operaciones que incluye son el desengrase y desaceitado, la sedimentación primaria, la filtración, neutralización y la desorción (stripping).

c) *Tratamiento secundario*.- Elimina las partículas coloidales y similares. Puede incluir procesos biológicos y químicos. El más habitual es un proceso biológico en el que se facilita que bacterias aerobias digieran la materia orgánica que contienen las aguas. Este proceso se realiza llevando el efluente que sale del tratamiento primario a tanques en los que se mezcla con agua cargada de fangos activos (microorganismos). Los tanques tienen sistemas de burbujeo o agitación con el fin de garantizar condiciones aerobias para el crecimiento de los microorganismos. Posteriormente se conduce este líquido a tanques cilíndricos, de sección troncocónica, en los que se realiza la decantación de los fangos. Una vez separados los fangos, el agua que sale contiene muchas menos impurezas.

d) *Tratamientos más avanzados*.- Procesos físicos y químicos especiales con los que se consigue limpiar las aguas de contaminantes concretos: fósforo, nitrógeno, minerales, metales pesados, compuestos orgánicos, etc.

La figura 1.4.1 representa esquemáticamente el funcionamiento de una EDAR.

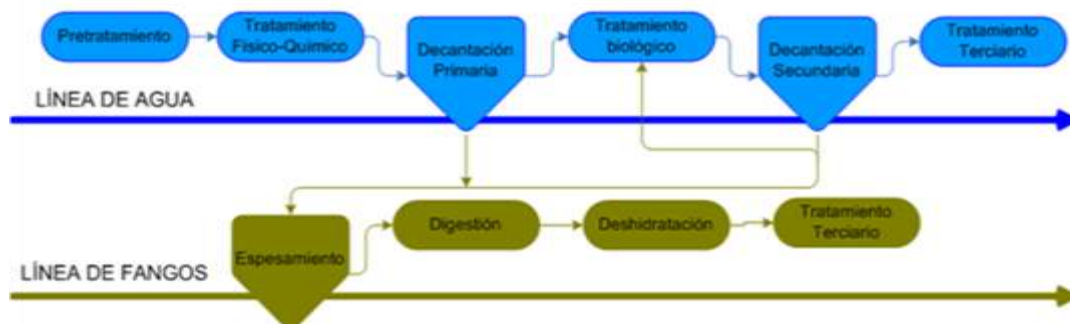


Figura 1.4.1 Niveles de tratamiento del agua.

Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores, dependiendo, en gran medida, del uso posterior del agua a tratar. En la actualidad, y concretamente en el caso de aguas con contaminantes industriales, hay veces en que es el único tratamiento que se realiza, puesto que normalmente se trata de eliminar contaminantes muy específicos. Suelen incluirse procesos como: ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, adsorción,

intercambio iónico, stripping (desorción), desinfección, procesos de oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada.

A la hora de determinar los posibles tratamientos que se debe dar a un determinado efluente, se debe realizar la caracterización del mismo, tanto de las sustancias contaminantes que pueda contener, como de los componentes mayoritarios (aunque no se consideren tóxicos), ya que éstos últimos pueden tener influencia a la hora de determinar el tratamiento adecuado. Es necesario, además, conocer el caudal del efluente, su variabilidad (en caudal y composición) y las condiciones en que éste se produce.

Actualmente, se están desarrollando nuevas técnicas que intentan resolver los problemas que los métodos tradicionales son incapaces de solucionar. En el campo de la *biología*, se están estudiando bacterias capaces de degradar algunos contaminantes muy problemáticos, como por ejemplo el uso de *Pseudomonas* para la oxidación de cianuros (Akcil, A. y col., 2003). Podemos así tratar contaminantes 'no biodegradables' en reactores biológicos especiales con bajo coste aunque con un mantenimiento algo más difícil que los tradicionales. Finalmente cabe destacar un grupo de técnicas conocidas globalmente con el nombre de Procesos de Oxidación Avanzada (en inglés, Advanced Oxidation Processes; AOP) y que constituyen el objeto de estudio de la presente tesis. Por ello, estas técnicas se explican con detenimiento en el apartado 1.4.2.

1.4.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Legrini, O. y col., 1993; Oppenländer, 2003; Munter, R., 2001; Malato S. y col., 2009; Oller I. y col. 2011; Sharma V.K. y col. 2012; Ayoub K. y col. 2010). En estos procesos se generan especies altamente oxidantes, entre ellas el radical hidroxilo, en cantidad suficiente como para oxidar mayoritariamente los complejos químicos presentes en el efluente a tratar. En la tabla 1.4.1, se aprecia la diferencia entre los potenciales de oxidación de distintas especies (Baird C. 1999). Destaca que, después del flúor, el HO[•] es el oxidante más energético. Sin embargo, hay que indicar que actualmente se sabe que no en todos los PAO se generan radicales hidroxilo y que, en otros casos, éstos no son la única especie oxidante implicada en el proceso (Pignatello J. J. y col. 1999).

<i>Especie</i>	<i>E⁰ (V,25°C)vs SHE</i>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 1.4.1 Potenciales de oxidación de distintas especies.

Las AOP o PAO pueden clasificarse en función de la necesidad de la participación de la luz como: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. En algunas ocasiones se emplean métodos híbridos, que combinan varios procesos de oxidación avanzada. (T.E. Agustina y col., 2005; Gogate, P.R. y col., 2004a; Oller I. y col. 2011; Sharma V.K. y col. 2012). Las principales técnicas se muestran en la tabla 1.4.2.

Procesos no fotoquímicos:	Procesos fotoquímicos:
-Ozonización a pH elevado(>8.5)	-Ultravioleta de vacío.
-Ozonización con H ₂ O ₂ /O ₃	-UV/H ₂ O ₂ .
-Ozonización con catalizador.	-UV/O ₃ .
-Procesos Fenton (Fe ₂ +/H ₂ O ₂) y relacionados	-Foto-Fenton y relacionadas.
-Oxidación electroquímica.	-Fotocatálisis heterogénea con semiconductores.
-Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.	-Empleo de sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición.
-Plasma no térmico.	-Sonofotofenton y sistemas con ultrasonidos/ozono/peróxido/UV.
-Descarga electrohidráulica y ultrasonidos: sonólisis (ultrasonidos), sonofenton.	
-Oxidación en agua sub/y supercrítica.	

Tabla 1.4.2 Clasificación de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

La mayoría de estas tecnologías pueden aplicarse a la detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Otro uso en auge es la desinfección de aguas (Blanco-Galvez, J. y col., 2007; Blanco, J. y col., 2009; Sillanpää M. y col., 2011; Oller I. y col., 2006; Oller I. y col., 2011).

Los AOPs se han empleado con éxito en la biodegradación de efluentes de muy diversa procedencia como aguas textiles (Amat A.M. y col., 2004), aguas de la industria papelera (Amat A.M. y col., 2005), de la industria agroalimentaria (Miranda, M.A. y col., 2001), aguas conteniendo plaguicidas (Gomis J. y col., 2012; Soler J. y col., 2009; Arques A. y col., 2007b), fenoles, clorofenoles (Amat A.M. y col., 2003) , fármacos de diferente naturaleza (Pérez-Estrada L. y col., 2005) , así como aguas

provenientes de procesos relacionados con la industria del metal (E.-E Chang y col., 2008).

El rendimiento de las AOPs se ve afectado, generalmente, por la composición de los efluentes: materia orgánica, sólidos disueltos o en suspensión, coloración, presencia de sales inorgánicas, alcalinidad, pH, temperatura, etc. (Ikehata, K. y col., 2006; E.-E Chang y col., 2008; Vilar V.J.P. y col., 2011; Rivas J. y col. 2011). Por ello, ninguna de las técnicas antes mencionadas es universal ni servirá para la depuración de todo tipo de aguas. Cada una de ellas va a tener su campo de aplicación en función del tipo y carga de contaminante y del volumen a tratar. La figura 1.4.2 muestra la gráfica indicando la técnica idónea en función de la carga orgánica del agua y del caudal a tratar.

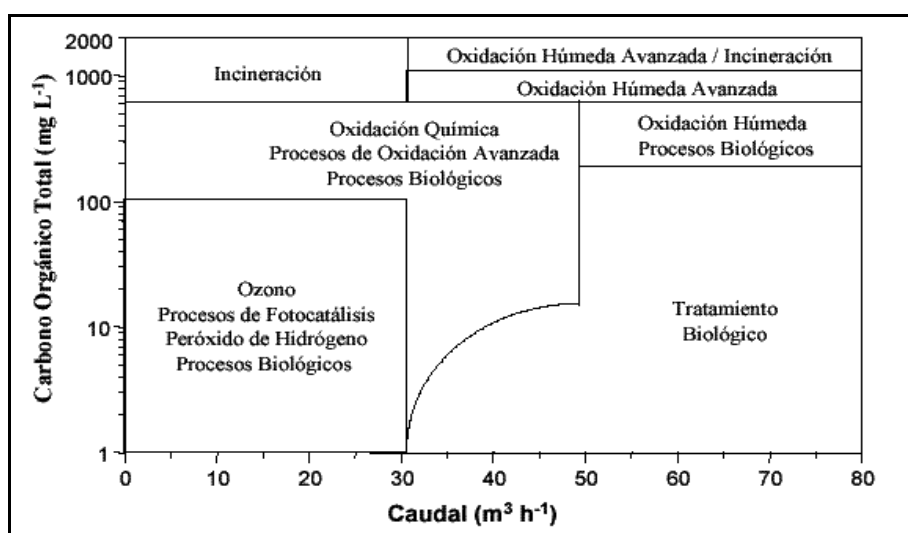


Figura .1.4.2: Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar. Fuente: Malato S. y col., 1996.

Se ha indicado que mediante estos procesos (oxidación química o fotoquímica) se consigue aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes (Ikehata, K. y col., 2006; Oller I. y col. 2011; Sharma V.K. y col. 2012; Ayoub K. y col. 2010). Por ello, el uso de estos procesos constituye una alternativa eficaz de tratamiento de las aguas que contienen compuestos orgánicos no fácilmente eliminables, como por ejemplo los clorofenoles o los plaguicidas, debido a su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad (Pera-Titus, M. y col., 2004; Oller I. y col. 2011; Sharma V.K. y col. 2012; Ayoub K. y col. 2010; Dixit A. y col. 2011).

Debido a lo anterior, se han utilizado los AOPs como pretratamiento de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como postratamiento para mejorar las características de las aguas antes de su vertido a los cuerpos receptores. Algunas de estas combinaciones ya han sido estudiadas y probadas eficazmente (Gogate, P.R. y col., 2004a; Beltrán, F.J. y col., 2012; Beltrán, F.J. y col., 2009). La fotocatalisis solar junto con un biotratamiento constituye un método muy eficaz para compuestos tóxicos persistentes (Blanco-Galvez, J. y col., 2007).

Un inconveniente de los AOPs es su coste elevado, debido al uso de reactivos caros y/o elevado consumo energético (si se emplean lámparas para generar radiación UV), por lo que resulta evidente que nunca deberían emplearse como alternativa a tratamientos más económicos. Por el coste económico de las lámparas, son de especial interés aquellos procesos de Oxidación Avanzada capaces de aprovechar la radiación solar. Entre estos métodos se puede encontrar la fotocatalisis heterogénea con un semiconductor (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3) y el proceso foto-Fenton.

PRINCIPALES PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

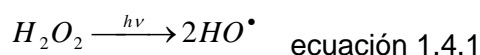
FOTÓLISIS DEL AGUA EN EL ULTRAVIOLETA DE VACÍO

En este proceso se aprovecha la irradiación a longitudes de onda inferiores a 190 nm; habitualmente se emplean lámparas de Xe ($\lambda = 172\text{nm}$). La excitación electrónica producida conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de los enlaces y puede producir la degradación de materia orgánica tanto en fase condensada como en gaseosa (González, M.G. y col., 2004).

Esta técnica se emplea en tratamientos oxidativos de efluentes gaseosos y acuosos, debido a que se generan especies reactivas como HO^\bullet , $\text{HO}^\bullet_2/\text{O}^{\bullet-}_2$ que pueden aprovecharse en los procedimientos de degradación de contaminantes de los sistemas acuosos (AOPs).

ULTRAVIOLETA-PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (UV/ H_2O_2)

En este proceso de oxidación avanzada, se produce la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y sus consiguientes reacciones de propagación (Ku Y. y col., 1998). El mecanismo más aceptado es la ruptura homolítica del enlace O-O, debida a la acción ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo. Normalmente se emplean lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión, con un máximo de emisión de 253,7 nm.



Las ventajas del método se resumen de la siguiente manera:

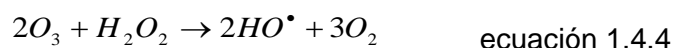
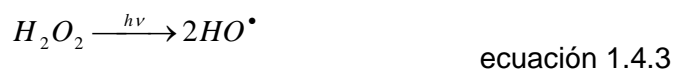
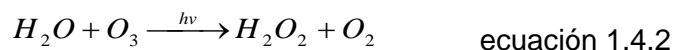
- ✓ el oxidante posee solubilidad infinita en el agua, por lo que no hay problemas de transferencia de masa asociados a los gases.
- ✓ el oxidante es comercialmente muy accesible, térmicamente estable y puede almacenarse sin mayores problemas.
- ✓ La combinación de UV y peróxido es uno de los métodos más antiguos y por tanto más estudiados y probados, se ha empleado con éxito en la reducción de contaminantes industriales, incluido organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas (Abramovic B.F. y col., 2010; Chelme-Ayala P., 2010).

Como desventajas:

- ✓ Baja eficiencia al tratar aguas de alta absorbancia en una longitud de onda inferior a 300 nm.

ULTRAVIOLETA-OZONO (UV/O₃)

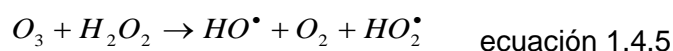
El ozono, debido a su elevado potencial de oxidación y desinfección, ha despertado el interés en el estudio del tratamiento de aguas. En muchos casos, el carácter fuertemente oxidante del ozono ($E^\circ = 2.08 \text{ V}$) se ve potenciado por la aplicación de radiación UV, normalmente a 254 nm. La causa es que la molécula se descompone a través de una serie de reacciones que conducen a la formación del radical hidroxilo (Augugliaro, V. y col., 2006; Beltran F.J. 2012).



También se puede mejorar la eficiencia del proceso de ozonización por combinación con otros métodos como el empleo de hidróxido de hidrógeno. Este método se aplica a la potabilización de aguas, tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, aguas provenientes de industrias como la textil, papelera o aceitunera, y otros (Jiraroj D. y col., 2006; Rivas F.J. y col., 2012; Beltrán, F.J. y col., 2009; Beltrán, F.J. y col., 2012).

ULTRAVIOLETA - PERÓXIDO DE HIDRÓGENO - OZONO (UV/H₂O₂/O₃)

En este caso, al combinarse tres oxidantes, se produce una aceleración de la reacción incluso en ausencia de luz se produce la reacción entre el ozono y el peróxido (Kasprzyk-Hordem, B. y col., 2003):



Mudliar, R. y col., 2009, han estudiado el uso combinado del ozono, el peróxido de hidrógeno y la luz ultravioleta en el estudio de aguas procedentes de la industria automovilística, para eliminar el cianuro que dichas aguas contienen. Determinaron que el tratamiento óptimo consistía en la combinación de los tres oxidantes.

FOTOCATÁLISIS - OZONO

El empleo combinado de la fotocatalisis y la ozonización es interesante debido al incremento en el rendimiento de los dos agentes, referente a la generación de radicales hidroxilo, al aumentar ésta, aumentan las velocidades de oxidación. La razón de la elevada velocidad de oxidación es la descomposición del ozono iniciada por el dióxido de titanio y la radiación UV-A (Kasprzyk-Hordem, B. y col., 2003; T.E. Agustina y col., 2005).

OXIDACIÓN SONOQUÍMICA

La tecnología sonoquímica se basa fundamentalmente en los efectos químicos producidos por la propagación de ultrasonidos en el medio de reacción, proporcionando una activación o desarrollo de las reacciones químicas a través de la energía acústica. La mayoría de estos efectos están directamente relacionados con el fenómeno de la cavitación, donde tiene lugar la nucleación, crecimiento e implosión de burbujas.

Únicamente con ultrasonidos es muy difícil obtener la total mineralización de muchos de los contaminantes. En cambio, combinando ultrasonidos con peróxido de hidrógeno, ozono o el ión hierro, aparece una nueva fuente de radicales libres con lo que la oxidación de los contaminantes es mucho más completa y efectiva (Adewuyi, Y.G., 2005; Adewuyi, Y.G., 2005; Gogate, P.R., 2004a-2004b; Sharma V.K. y col. 2012).

FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es un proceso fotoquímico que se engloba dentro de las Técnicas de Oxidación Avanzada. La IUPAC define la fotocatalisis como: *Reacción catalítica que implica la absorción de luz por un catalizador o por un sustrato. De manera menos formal, se podría definir la fotocatalisis como una técnica de depuración de aguas (gases o suelos) que utiliza la radiación; natural o artificial, para conseguir la oxidación de los contaminantes (Ljubas, D., 2005)*. En general, estas técnicas son útiles para el tratamiento de contaminantes refractarios y pueden servir como pretratamiento a los métodos biológicos convencionales (Agustina, T.E. y col., 2005; Munter, R., 2001; Zhang, J. y col., 2011; Ortega-Liébane, J.M. y col., 2012). También puede ser usada para la desinfección de las aguas.

En cualquier caso se necesita de la presencia de un fotocatalizador o sensibilizador que se va a encargar de absorber la energía radiante y de utilizarla para oxidar los contaminantes. Generalmente este proceso involucra saltos electrónicos de semiconductores y posterior generación de especies transitorias fuertemente oxidantes en la relajación de los estados excitados (Serpone, N. y col., 2002).

La fotocatalisis se considera heterogénea cuando interviene un sólido, en muchos casos semiconductor, que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/ líquido o sólido /gas. Se trata de una tecnología emergente para llevar a cabo el tratamiento de aguas que contienen contaminantes, incluso en pequeñas concentraciones. Su principio está en las reacciones que ocurren en la superficie de un semiconductor fotoexcitado (Blanco, J. y col., 2004; Fresno, F. y col., 2005; Byrne J.A. y col., 2011; Foster H.A. y col., 2011; Moreno A. y col., 2011). En cambio la fotocatalisis homogénea, implica la utilización de fotocatalizadores en disolución, generalmente compuestos orgánicos o complejos de metales de transición (Marín M.L.y col., 2012).

De la bibliografía se obtienen los parámetros de operación más importantes que afectan la eficiencia de degradación en un proceso de oxidación fotocatalítica (Gogate, P.R. y col., 2004a; 2004b):

1. *Cantidad y tipo de catalizador*: se debe emplear una concentración de catalizador cercano a la cantidad óptima, debido a la opacidad que producen las partículas de catalizador. El valor óptimo variará en función del tipo y concentración del contaminante.
2. *Diseño del reactor*: Se trata de un factor muy importante debido a la irradiación uniforme de la muestra. Este problema se maximiza cuando se realiza el diseño para mayores escalas de operación.
3. *Longitud de onda de la irradiación*: El umbral corresponde a la energía de banda hueco del catalizador semiconductor.
4. *Concentración inicial de reactante*: Si el compuesto tóxico o reactante se encuentra en una concentración elevada, será necesaria su dilución.
5. *Temperatura*: Los sistemas fotocatalíticos trabajan, normalmente, a temperatura ambiente. Sin embargo, la temperatura puede aumentar. Por este motivo, en ocasiones es recomendable una refrigeración intermedia.
6. *Flujo de radiación*: La velocidad de reacción depende de la intensidad de la radiación. La variación en la velocidad sólo será lineal para bajas intensidades.
7. *pH del medio*: Posee un efecto importante en las velocidades de oxidación fotocatalítica, ya que influye en la interacción electrostática entre el catalizador y el contaminante.
8. *Aireación*: Es necesaria la presencia de sustancias que actúen como aceptores últimos de electrones, pudiendo desempeñar este papel el oxígeno u otras especies como el peróxido de hidrógeno. Con este propósito se emplea la aireación, además de para proveer una mezcla uniforme.
9. *Efecto de las especies iónicas*: La presencia de iones puede afectar al proceso de degradación debido a la adsorción de los contaminantes, reacción con los radicales hidroxilo y/o absorción de radiación. A nivel industrial, es un punto muy importante a considerar, debido a la presencia de distintas sales y en diferentes concentraciones.

Fotocatálisis heterogénea

Como se ha dicho anteriormente, la fotocatalisis heterogénea se basa generalmente en el empleo de semiconductores. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ igual o superior a la energía de salto de banda del semiconductor (la energía E_g) incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generándose un hueco h^+ en la BV.

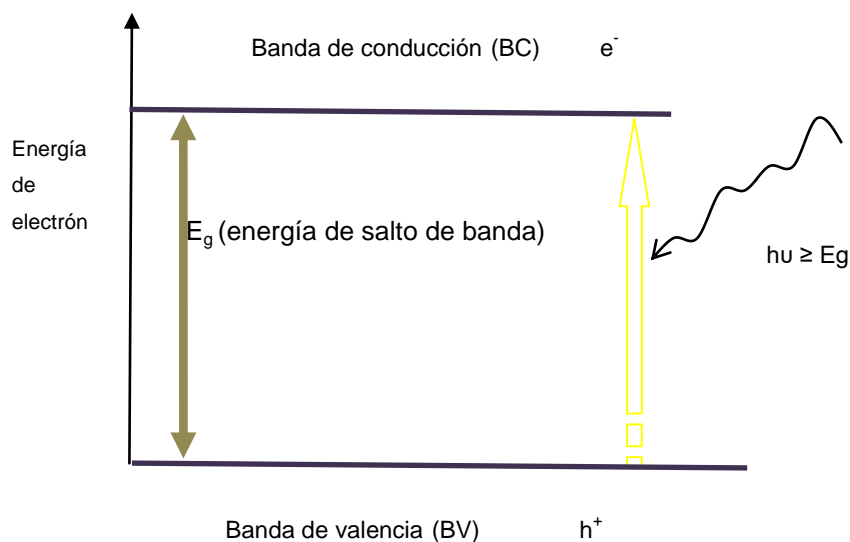


Figura 1.4.3 Diagrama energético de un semiconductor durante la fotooxidación.

La longitud de onda que se puede utilizar depende directamente de la energía del salto de banda. En la tabla 1.4.3 aparecen compuestos semiconductores que pueden emplearse en procesos fotocatalíticos, sus energías de salto de banda y la longitud de onda máxima de la radiación requerida para activar el catalizador y producir los pares electrón-hueco.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887

<i>Compuesto</i>	<i>Energía de salto de banda (eV)</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Tabla 1.4.3 Compuestos semiconductores: energías de salto de banda y longitudes de onda máximas.

De entre todos los semiconductores, el dióxido de titanio es indudablemente el más utilizado (Nakata, K. y col., 2012; Zhang, W. y col., 2009; Zhang, L. y col. 2012; Guillard, Ch. y col., 2003). Únicamente el óxido de zinc es tan activo como el dióxido de titanio, pero la gran estabilidad del TiO₂ frente a la acción química (posibilidad de trabajar en amplio rango de pH), la fotocorrosión y su bajo coste e inocuidad, influyen notablemente en su elección como catalizador.

Una de las principales ventajas del TiO₂ es que posibilita el uso de la radiación UV solar, debido a que la separación energética entre sus bandas de valencia y de conducción permite que los fotones con longitud de onda menor de 387 nm tengan energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador. Además, se puede aumentar el rango de longitudes de onda a utilizar mediante modificaciones del material con distintas sustancias dopantes (Adán C. y col. 2007, Zhang S. y col. 2006).

La forma más empleada del dióxido de titanio es el denominado "Degussa P-25". Está constituido por un 80% de TiO₂ en forma de anatasa y un 20% de TiO₂ en forma de rutilo y posee un área superficial de 50 m²/g. Su empleo es debido a que se ha demostrado que es el más activo después de los ensayos realizados por diversos autores, y es reconocido como un estándar por la comunidad científica.

La figura 1.4.4 representa esquemáticamente una partícula de TiO_2 durante el proceso fotocatalítico de destrucción de contaminante (Franch, M.I. y col., 2005).

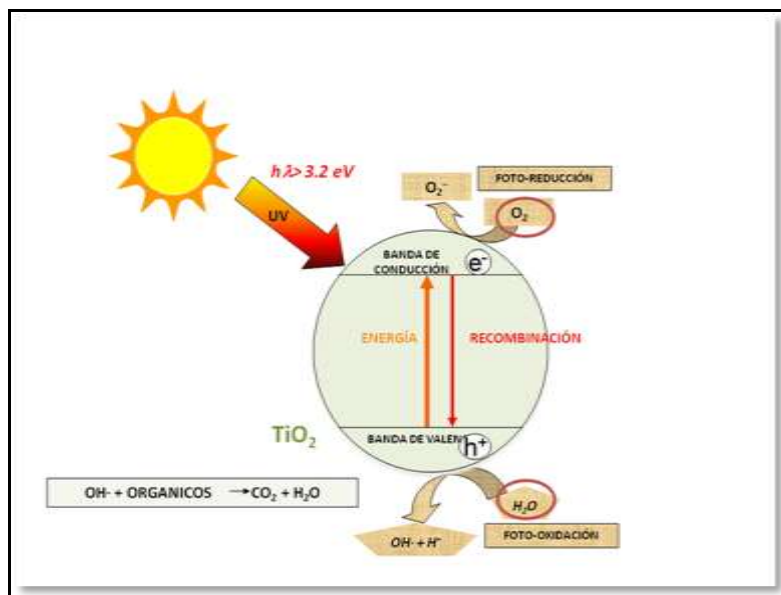


Figura 1.4.4 Partícula de TiO_2 durante un proceso fotocatalítico.

Se debe evitar la recombinación del hueco y el electrón si se desea aumentar la eficiencia del proceso, ya que disminuye la cantidad efectiva de especies reactivas que se han formado. Para ello se pueden introducir reactivos cuya función sea la de “captadores de electrones”. Con este propósito, se ha ensayado con numerosos reactivos como los peróxidos (Yin, S. y col. 2007, Wang, J. y col. 2007, Adán, C. y col. 2007, Sayilkan, H. 2007; Ahmed, B. y col., 2011; Oller, I. y col. 2011; Sharma, V.K. y col. 2012; Ayoub, K. y col. 2010).

La descontaminación de aguas mediante luz solar es en la actualidad una de las principales aplicaciones del dióxido de titanio (Guillard, Ch. y col., 2003; Agrios, A.G. y col., 2005; Saber Ahmed, M.G. y col., 2011; Erzsébet Szabó-Bárdos y col., 2011; Meichtry, J.M. y col., 2011). Debido a la importancia de este fotocatalizador, numerosos estudios están siendo llevados a cabo sobre la mejora de su eficacia en los procesos fotocatalíticos (Guillard, Ch. y col., 2003; Agrios, A.G. y col., 2005; Shan, A.Y. y col., 2010; Sordo, C. y col., 2010). La mejora de su rendimiento mediante la modificación de la superficie activa del fotocatalizador, en cero, una, dos y tres dimensiones, también está siendo investigada (Nakata, K. y col., 2012). Otra vertiente de las actuales investigaciones llevadas a cabo con el dióxido de titanio, es la relativa a su empleo en bajas concentraciones (20 mg/L) para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales (Prieto-Rodríguez, L. y col., 2012).

Foto-Fenton

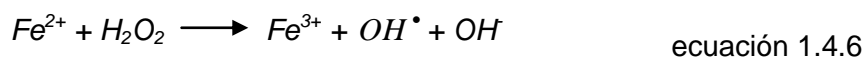
El **foto-Fenton** es una técnica que emplea como reactivos sales de hierro en cantidades catalíticas y peróxido de hidrógeno, aceleradas por irradiación en el UV-vis. Los procesos tipo **foto-Fenton**, consisten en modificaciones de este proceso.

El estudio del proceso Fenton comenzó en 1894, cuando Henry J. Fenton describió que el H_2O_2 podía ser activado por las sales de Fe^{2+} (Fenton, H.J.H., 1894). Desde entonces, Fenton y sus reacciones relacionadas han sido de gran interés en la química biológica, síntesis y en el tratamiento aguas y efluentes difíciles de degradar (Pignatello, J.J. y col., 2006; Rodriguez, M. y col., 2002; Sabour, M.R. y col. 2011; Martins, R.C. y col., 2011; Wang, Z., 2011).

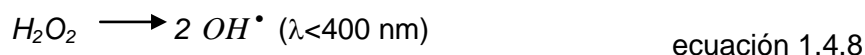
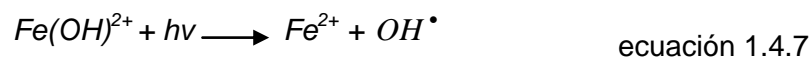
El agente generado en la reacción Fenton, según estudios de 1934, era el radical hidroxilo (Haber, F. y col., 1934), aunque posteriormente, algunos autores han indicado un mecanismo en el que éstos no están implicados. Sugieren que en el proceso intervienen especies con hierro con altos en estados de oxidación: IV o V. Recientemente se ha demostrado que el proceso indicado ocurre mayoritariamente a pH próximos a la neutralidad (Hug, S.J. y col., 2003).

Estudios posteriores demostraron que el empleo del reactivo de Fenton es considerablemente más eficiente al combinarlo con radiación UV o visible ($\lambda < 550$). Esta variación del proceso Fenton es conocida como foto-Fenton. Esta técnica proporciona cinéticas de degradación más rápidas y grados de mineralización mayores. Esta aceleración del proceso en presencia de la irradiación UV es debida principalmente tanto a la descomposición del peróxido de hidrógeno para formar OH^\bullet , como a la fotoreducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Rodríguez, M. y col., 2005).

El mecanismo del proceso (foto)-Fenton no es completamente conocido. A pH ácido se suele proponer que el Fe(II) se oxida a Fe(III) por la acción del peróxido de hidrógeno, generándose radicales hidroxilo.



Para que el hierro tenga un efecto catalítico, se debe reducir de nuevo el Fe(III) para cerrar el ciclo. En la oscuridad, este proceso es lento; sin embargo la irradiación UV-VIS de la favorece la foto-reducción del Fe(III) en Fe(II) que a su vez produce nuevos radicales hidroxilo según las ecuaciones siguientes (Pignatello, J.J. y col., 2006; Neyens, E. y col., 2003).

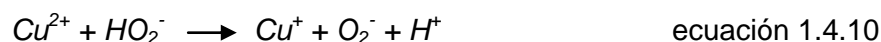
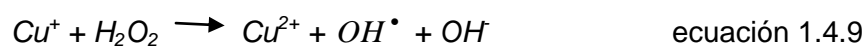


Este proceso posee un mecanismo complejo en que el pH tiene gran importancia debido a la química del hierro en disolución acuosa y a las especies que podrían generar. Por este motivo, el proceso Fenton ocurre de forma óptima a pH 2.8, puesto que en ese medio es donde se genera la máxima concentración de la especie fotoactiva, $Fe(OH)^{2+}$. En medios menos ácidos, se produce la precipitación del hierro, formándose óxidos e hidróxidos de baja actividad fotocatalítica. Los bajos pH requeridos son una de las principales desventajas de este proceso (Pignatello, J.J. y col., 2006).

Como ventajas, el H_2O_2 es barato comparado con otros oxidantes y no es una amenaza perdurable, ecológicamente hablando, para el medio ambiente, puesto que se descompone rápidamente a agua y oxígeno. Además, el hierro es abundante en la naturaleza y barato.

El proceso foto-Fenton puede ser modificado de varias maneras, denominándose entonces procesos tipo-Fenton (o Fenton-like en inglés). Algunas de estas variaciones parten del reactivo de Fenton pero han sido modificados de alguna manera. La modificación más simple y común consiste en cambiar el estado de oxidación del hierro añadiendo a la solución a tratar sales de hierro III (Miranda, y col., 2004; Wang, S., 2007). En otros casos pueden cambiarse las sales de hierro por otros metales de transición como cobre o cromo, capaces de producir reacciones similares (Santos-Juanes, L. y col., 2008).

Para el cobre, que es el metal que interesa en la presente tesis, se producen las siguientes reacciones (Battin, E. 2008; Chen, F. y col. 2014):



Estos procesos denominados tipo-Fenton funcionan de manera parecida al proceso Fenton, puesto que se generan especies altamente reactivas, como radicales $\cdot OH$, a la vez que el metal se va oxidando y reduciendo sucesivamente. El no emplear hierro

amplía el rango de trabajo de pH hacia valores más básicos, lo que es una gran ventaja.

El proceso foto-Fenton se ha aplicado en la degradación de muchísimos contaminantes de variada naturaleza como tensoactivos, colorantes, aguas textiles y pesticidas. Este proceso ha demostrado, hasta el momento, obtener el mejor rendimiento, en las condiciones de trabajo adecuadas, aunque se requiera el consumo de cantidades estequiométricas de peróxido de hidrógeno (Maldonado, M.I. y col., 2007).

1.5 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA DETOXIFICACIÓN DE AGUAS CIANURADAS

Los métodos comúnmente empleados en el tratamiento de estas aguas generalmente se limitan a oxidación con hipoclorito sódico de los cianuros, precipitación, decantación y filtrado de los metales. En este proceso se generan compuestos organoclorados (AOX), muy tóxicos sobre cualquier sistema biológico, que hace que este sistema no se considere óptimo y estimula la investigación de métodos alternativos más eficientes para el tratamiento de estos vertidos (Gaviria, C. y col., 2006). Además, la conversión utilizando oxidantes como el gas cloro o el hipoclorito, solo es factible y justificable en casos de bajas concentraciones de CN^- . Actualmente, además de los mencionados tratamientos, se emplean otros muy diversos que se presentan a continuación.

- Degradación natural: el principal mecanismo es la volatilización con posteriores transformaciones a sustancias químicas menos tóxicas. Puede durar décadas e incluso siglos. Por lo que no es viable para tratar efluentes.
- Adsorción: eliminación empleando carbón activado
- Intercambio iónico. Se ha estudiado el empleo de resinas de intercambio iónico para el tratamiento de las escorias de la cianuración y el efecto del medio ácido sobre la misma (Fernando, K. y col., 2008).
- Precipitación de cianuros estables agregando deliberadamente complejantes, como el hierro, en la concentración adecuada (Ismail, I. y col., 2009).
- Biodegradación, preferiblemente en condiciones aeróbicas, por ser más favorables para la degradación del cianuro. La degradación biológica resulta en la formación de amonio y la conversión del compuesto tóxico en sustancias inocuas.
- Tratamiento electroquímico: oxidación sobre la superficie de un electrodo.
- Oxidación química: hipoclorito de sodio, ión ferrato, SO_2 /aire y H_2O_2 entre otras.
- Ozonización.
- Fotocatálisis heterogénea y homogénea.

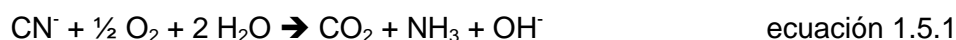
Los principales métodos biológicos y oxidativos se detallan a continuación:

1.5.1 DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

El uso de microorganismos en el tratamiento terciario de las aguas urbanas e industriales, referente a la eliminación de nutrientes, contaminantes orgánicos, metales pesados y sustancias patógenas, ha sido estudiado en numerosas ocasiones, aunque para su empleo en el caso de efluentes industriales aún es necesaria mucha investigación.

Los primeros estudios sobre la biodegradación del cianuro datan del 1913, y la viabilidad de utilizar tratamientos biológicos para la detoxificación de soluciones de cianuro, se estableció definitivamente en los años 80 (Goncalves, M.M.M. y col., 1998). Desde entonces, se han empleado muchos tipos diferentes de bacterias para degradar el cianuro (Mosher, J.B. y col., 1996; Kevser, Y. y col. 2012).

El mecanismo de reacción simplificado del proceso de oxidación biológica del cianuro es el siguiente:



Patil y sus colaboradores investigaron sobre la biodetoxificación de los complejos de cianuro-plata provenientes de una industria de recubrimientos. Empleando un consorcio de bacterias capaces de emplear los cianuros metálicos como fuente de nitrógeno, lograron eliminar el 99,5% de un complejo cianuro-plata en una concentración inicial de 0.1 mmol/l (Patil, Y.B. y col., 2000).

El estudio del proceso de aclimatación de un fango biológico y su actuación al tratar disoluciones de cianuro de distintas composiciones, se ha llevado a cabo por Goncalves y sus colaboradores (Gonçalves, M.M.M. y col., 1998). En dicho estudio, se evaluó la demanda química de oxígeno (COD), cianuro libre, tiocianato, cobre, hierro y zinc (sus concentraciones). El tiempo de aclimatación de los fangos fue de 6 meses. El principal mecanismo de degradación de cianuro libre y tiocianato fue la actividad microbiana, así como el de la eliminación del cobre y hierro. Para mejorar el proceso fue necesario adicionar una fuente de carbono.

También se ha empleado métodos biológicos a la “biorremediación” de suelos contaminados por cianuros. Este tratamiento varía de acuerdo con las propiedades

físico-químicas del contaminante y el tipo de suelo (Garcés Molina, A.M. y col., 2006; Benavente, M. y col., 2006; Guerrero, J.J., 2005b). El método empleado consiste en introducir microorganismos exógenos para que realicen la degradación, pudiéndose emplear microorganismos genéticamente modificados para hacerlos más eficientes. El cianuro puede ser metabolizado por organismos tales como hongos y bacterias, que lo emplean como fuente de carbono y nitrógeno. Algunos de los microorganismos empleados para este fin son (Garcés Molina, A.M. y col., 2006; Montoya, C.A. y col., 2006):

La *Pseudomonas fluorescens*. Con ella se logra eliminar grandes cantidades de cianuro de manera eficiente y económica (Montoya, C.A. y col., 2006).

La *Bacillus ipeaeterium* transforma cianuro de potasio en ácido aspártico, asparagina, y otros compuestos.

La *Fusarium solani* degrada el cianuro potásico a ácido fórmico y la *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, consumen el cianuro y lo transforman en amoníaco.

1.5.2 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Los métodos electroquímicos son algunos de los más ampliamente estudiados para el tratamiento de aguas contaminadas con cianuros. Los estudios realizados varían en función del tipo de ánodos empleados y las condiciones de trabajo. Entre estos destacan: Ánodos de óxido de cobalto (Stavart, A. y col., 2001), ánodos de Ti/Pt y ánodos de acero inoxidable (Szpyrkowicz, L. y col., 2000), ánodos de titanio recubierto de óxido de plomo (Hine, F. y col., 1986), ánodos de óxido de titanio y óxido de rutenio, recubierto de óxido de plomo (Lissens, G. y col., 2003), electrodos de carbono y dióxido de titanio (Pedraza-Avella, J.A. y col., 2008) y la oxidación electroquímica indirecta del cianuro con peróxido de hidrógeno generado en un cátodo de carbono (Pineda Arellano, C.A. y col., 2007).

En algunos estudios se concluye que son más importantes las condiciones de trabajo (principalmente el pH) que el material ánodico empleado, aunque éste sea importante (Szpyrkowicz, L. y col., 2000). En el estudio realizado por Cheng S.C. y col., 2002, sobre la oxidación electroquímica de los complejos de cobre y cianuro, igualmente determinaron que los factores clave del proceso son el pH y el potencial de electrodo.

1.5.3 OXIDACIÓN

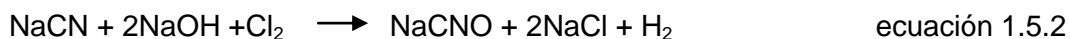
La oxidación es un método muy aplicado en la degradación de efluentes cianurados. Como oxidantes se emplean el ión ferrato, dióxido de azufre, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y combinaciones, entre otros (Gaviria, C. y col., 2006; Padiyar, V. y col., 1995)

HIPOCLORITO DE SODIO

En este tratamiento se persigue la completa destrucción de la molécula, extremadamente tóxica, por ejemplo en la forma de cianuro de sodio, hasta nitrógeno y dióxido de carbono. Se deben utilizar reactores controlados automáticamente, con un mínimo de interacción de operadores humanos.

Habitualmente se opera en dos reactores en serie, en los que se producen dos reacciones diferentes (Herrera, L., 2000).

Primer reactor: De cianuro a cianato (más estable):



Se consume hidróxido y cloro, debe operarse a pH 10 o superior.

La reacción es rápida pero no instantánea. Requiere de un reactor en mezcla completa, de un sistema regulador de pH y de un sistema de regulación de potencial de óxido-reducción (que agrega hipoclorito de sodio).

Segundo reactor: Conversión a nitrógeno y dióxido de carbono:



El pH se debe mantener entre 8.5 y 9; La instrumentación es del todo similar a la primera, puesto que tanto las variables a regular como las dosificaciones de líquido, son las mismas.

IÓN FERRATO Y COMBINACIONES

El ferrato (VI) es un desinfectante y oxidante muy efectivo que favorece la oxidación fotocatalítica de contaminantes. El ión ferrato (FeO_4^{2-}) se ha empleado en la oxidación de complejos de cianuro y zinc, en efluentes mineros y en las aguas de lavado de las industrias de acabados de metales. Mediante este método se consigue la conversión de cianuro a cianato (Yngard, R. y col., 2007). También se puede utilizar para potenciar la degradación fotocatalítica del cianato, empleando el sistema de Fe(VI)-UV-TiO₂-NCO⁻ (Winkelmann, K. y col., 2008; Yong Yong Eng y col., 2006; 2002).

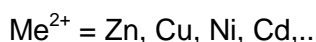
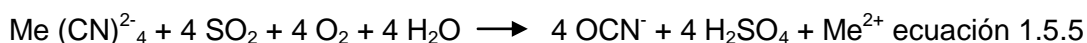
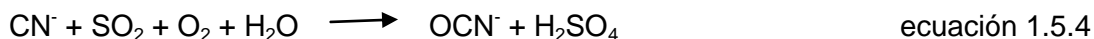
La actuación de los iones ferrato (VI) y ferrato(V) en la oxidación del cianuro, tiocianato y cianuro de cobre(I), ha sido también estudiada empleando las técnicas de *flujo estacionario* y *radiólisis por pulsos* (Sharma, V.K. y col., 2008). El cianuro reacciona de 10³ a 10⁵ veces más rápido con el Fe(V) que con el Fe(VI). La reacción del Fe(V) con el CN⁻ se produce mediante reacciones de pérdida de un electrón, de Fe(V) a Fe(IV) y Fe(III). En cambio, en la reacción del Fe(V) con el tiocianato y el cianuro de cobre se lleva a cabo un proceso de transferencia de dos electrones, de Fe(V) a Fe(III). Se consigue la conversión de las especies tóxicas del cianuro en cianato, aunque los resultados son mejores con el Fe(VI).

SO₂/AIRE

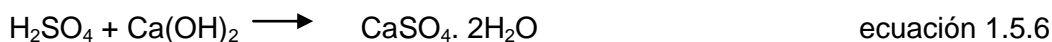
En el proceso con SO₂/aire, el cianuro libre y el cianuro débilmente complejado se oxidan y el cianuro de hierro se precipita como un sólido insoluble. El proceso puede aplicarse a soluciones o a fangos y la reacción es rápida (Colmenares Mayanga, W., 2007). Sin embargo, este proceso tiene algunas limitaciones como son el costo de construcción y optimización de una planta procesadora y fundamentalmente, la incapacidad del proceso para oxidar subproductos intermedios del cianuro.

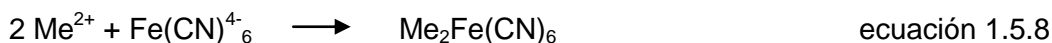
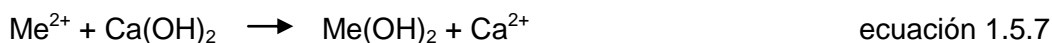
Las reacciones que participan en el proceso son las siguientes:

oxidación



Neutralización



PrecipitaciónPERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte (potencial estándar 1.80 y 0.87 V a pH 0 y 14, respectivamente), y por ello es muy empleado en el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, la oxidación únicamente con peróxido de hidrógeno no es efectiva para elevadas concentraciones de determinados contaminantes refractarios, entre ellos los compuestos inorgánicos de cianuro (Neyens, E. y col., 2003). Kitis y sus colaboradores sugieren que el uso de peróxido de hidrógeno está limitado en función del contenido en sólidos del efluente así como también de metales pesados, debido a una excesiva descomposición del peróxido (Kitis, M. y col., 2005). Algunos estudios afirman que una de sus desventajas es la complejidad para llevar a cabo la total destrucción del cianato y la formación de productos secundarios que pueden ser tóxicos y cancerígenos (Sarla, M. y col., 2004). Sin embargo, hay que indicar que al combinar el efecto del peróxido con el de la luz ultravioleta, se obtienen los procesos de oxidación fotocatalítica que se describirán en un apartado posterior.

1.5.4 OZONO

Se puede tratar aguas industriales que contienen cianuro mediante ozonización (Chang, E-E y col., 2008; Barriga-Ordonez, F. y col., 2006; Mudliar, R. y col., 2009). Gil Pavas y sus colaboradores, investigaron mediante un reactor de columna de burbujeo a escala de laboratorio, las características biológicas y químicas del agua de desecho provenientes de un horno de coque, tras un tratamiento de ozonización (Gil Pavas, E. y col., 1997). El tiocianato y el color se eliminaron casi totalmente, en cambio, no ocurre lo mismo con la materia orgánica y el cianuro. La eliminación del cianuro y el carbono orgánico total es dependiente del pH y es eficiente en condiciones de neutras a alcalinas (E.-E Chang y col., 2008; Gil Pavas, E. y col., 1997).

El efecto de la ozonización sobre el subsiguiente tratamiento biológico, se siguió observando la relación BOD₅/COD y la tasa específica de consumo de oxígeno

(SOUR). Los resultados muestran que la ozonización contribuye al proceso pero está limitado a la mejora de la biodegradación.

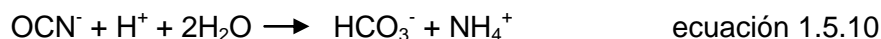
1.5.5 FOTÓLISIS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Como se ha indicado anteriormente, la fotólisis directa con peróxido de hidrógeno conduce a la formación de radicales hidroxilo (Munter, R., 2001; Mudliar, R. y col., 2009):



Si la irradiación se produce, además de con peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador, se trata de técnicas de fotocatalisis, que difieren entre ellas según el catalizador empleado.

Bajo irradiación, el peróxido de hidrógeno puede oxidar tanto el cianuro libre como el débilmente complejoado. Los metales complejados con el cianuro son precipitados como hidróxidos, en función del pH de la solución, con un óptimo de pH entre 9.0 y 9.5. El cianato formado en las reacciones se hidrolizará formando amonio y bicarbonato, siendo la velocidad de la hidrólisis mayor a menores valores de pH.

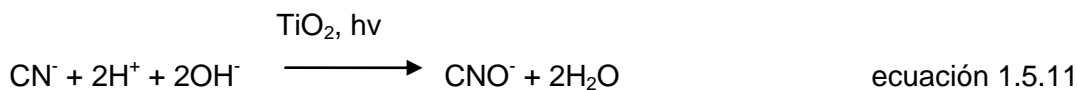


1.5.6 FOTOCATÁLISIS

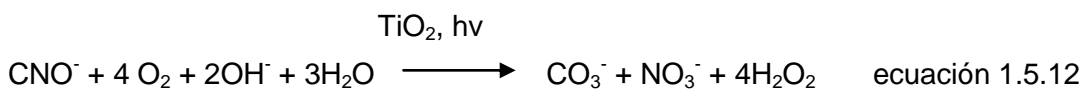
Se ha demostrado, que de todos los semiconductores que podrían emplearse como catalizadores en la fotocatalisis heterogénea (TiO_2 , ZnS, ZnO, CdS, V_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3) únicamente el dióxido de titanio y el óxido de cinc son eficaces para la eliminación del cianuro (Mohamed, R.M. y col., 2008; Mihaylov, B.B. y col., 1993), destacando el dióxido de titanio (Zhao, J. y col., 2005; Bahnemann, 2004; Yin, S. y col., 2007; Wang, J. y col., 2007; Sayilkan, H., 2007; Pedraza-Avella, P. y col. 2008; Osathaphan K. y col., 2008; Fujishima A. y col., 2008; Marugan, J. y col., 2007; 2008; 2009; Shan A.Y. y col., 2010; Lin Y. y col., 2011; Jia C. y col., 2011; Durán, A. y col., 2007; Chiang, K. y col., 2002; 2003; Osathaphan, K. y col., 2008; López-Muñoz, M.J. y col., 2008; Hernández-Alonso, M.D. y col., 2002). Además de semiconductores, se pueden emplear fotocatalizadores orgánicos, como las ftalocianinas, que tienen la propiedad de formar oxígeno singlete, (Mohamed, R.M. y col., 2008).

En particular, el dióxido de titanio ha sido estudiado para la eliminación de cianuros. Éste no presenta problemas en la eliminación de disoluciones de cianuro libre. Se trabaja en rangos de pH de entre 10 y 12 para evitar la formación HCN gas, altamente tóxico. No obstante se observa una disminución de la eficacia del proceso a pHs mayores ya que la adsorción del cianuro sobre la superficie del catalizador se ve desfavorecida (Chiang, K. y col., 2003). La presencia de metales en la disolución también empeora este proceso, especialmente la presencia del cobre que además de inhibir la acción de catalizador tiene gran facilidad para formar el complejo que es altamente estable (Bozzi, A. y col., 2004).

Se ha demostrado que, en presencia de dióxido de titanio, se produce una transformación cuantitativa del cianuro en cianato.



En ciertas condiciones, este ión puede ser además fotocatalíticamente oxidado sobre el dióxido de titanio y dar productos menos tóxicos como carbonato (CO_3^{2-}), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) (Pedraza-Avella, J.A. y col., 2008; Peral, J. y col., 1990; Augugliaro, V. y col., 1999; Aguado J. y col., 2002).



En la bibliografía descrita sobre este método de tratamiento, se ha indicado que la reacción de oxidación sigue una cinética de pseudo-primer orden (Dabrowski, B. y col., 2002). Estos autores estudiaron la oxidación del cianuro empleando el dióxido de titanio y la radiación ultravioleta y los parámetros que pueden influir en los resultados finales (pH, concentración inicial de cianuro, tipo del gas, temperatura y forma del catalizador) (Dabrowski, B. y col., 2002).

Augugliaro, V. y sus colaboradores, estudiaron la oxidación fotocatalítica de cianuros en suspensiones acuosas de dióxido de titanio y el efecto de la presencia de iones cloruro en la disolución. Demostraron que la cinética de la reacción es influida por la concentración de catalizador, la concentración del ión cloruro (al disminuir los valores de oxígeno disuelto, pasando el oxígeno a ser el reactivo limitante de la velocidad) y la potencia de la radiación, mientras que la cinética es independiente la concentración inicial de cianuro y del pH. Los principales productos de reacción son cianato, nitrato y carbonato (Augugliaro, V. y col., 1997).

La combinación EDTA y TiO_2 en la oxidación fotocatalítica, ha sido estudiada por Osathaphan y colaboradores, debido a que los ligandos orgánicos, como el EDTA, forman fuertes complejos con los iones metálicos y por ello se emplean en los procesos metalúrgicos en que se utiliza cianuro. (Osathaphan, K. y col. 2008). Referente al efecto de la concentración de EDTA y del catalizador en la oxidación fotocatalítica del cianuro con dióxido de titanio, a pH 13.0, se observa que la velocidad de oxidación del cianuro no varía con la carga de semiconductor (sin embargo, en su ausencia no ocurre apenas oxidación del cianuro), mientras que al aumentar el flujo de aire, se observa un ligero aumento de la velocidad de oxidación. La presencia del EDTA retrasa la oxidación del cianuro, pero no proporcionalmente a la relación del EDTA con el cianuro. En este estudio, la oxidación óptima del cianuro se consigue con una concentración de dióxido de titanio de 0,1 g/L. Como en otros estudios, se observa que la constante de velocidad de esta reacción, es de primer orden.

FOTO-FENTON

Como se ha dicho anteriormente, la adición de peróxido de hidrógeno a disoluciones de cianuro libre consigue la rápida destrucción de éste. En muchos de los casos se ha observado que la adición de sales de cobre bajo irradiación de la muestra mejora mucho la eficiencia del proceso (Kitis, M. y col., 2005). De esta forma, probablemente se produce un proceso tipo-Fenton en el que las sales de cobre hacen de catalizador.

Durán y col., 2009 y 2010, también han estudiado con éxito el empleo de un proceso de foto-Fenton para la degradación de cianuros. Para conseguir la degradación del 100% de cianuros tuvieron que llevar a cabo una acidificación tras la oxidación de los cianuros, puesto que el pH óptimo en todos sus estudios resulta ser menor o igual a 3.3 y en ningún caso puede comenzarse la detoxificación de efluentes cianurados a éste pH debido a la formación de cianhídrico.

Uno de los metales empleados en procesos tipo-Fenton es el cobre, que aparece en las aguas residuales estudiadas y, por lo tanto, no es necesaria su adición. El cobre forma compuestos en los estados de oxidación +1 y +2, también se conoce el estado de oxidación +3, pero el cobre trivalente tiende a ser inestable en soluciones acuosas. El cobre forma aniones complejos solubles. El $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ es el primer complejo formado por el cobre al entrar en contacto con el cianuro libre, al combinarse posteriormente con el cianuro libre en exceso se forma el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y el $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

De esta forma, la simple adición de H_2O_2 al agua y su posterior irradiación es suficiente para producir, un proceso tipo foto-Fenton (Munter, R., 2001; Gogate, P.R. y

col., 2004a, Sarla, M. y col., 2004; Cheng S.C. y col., 2002; Dai X. y col. 2012, Kitis, M. y col., 2005).

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

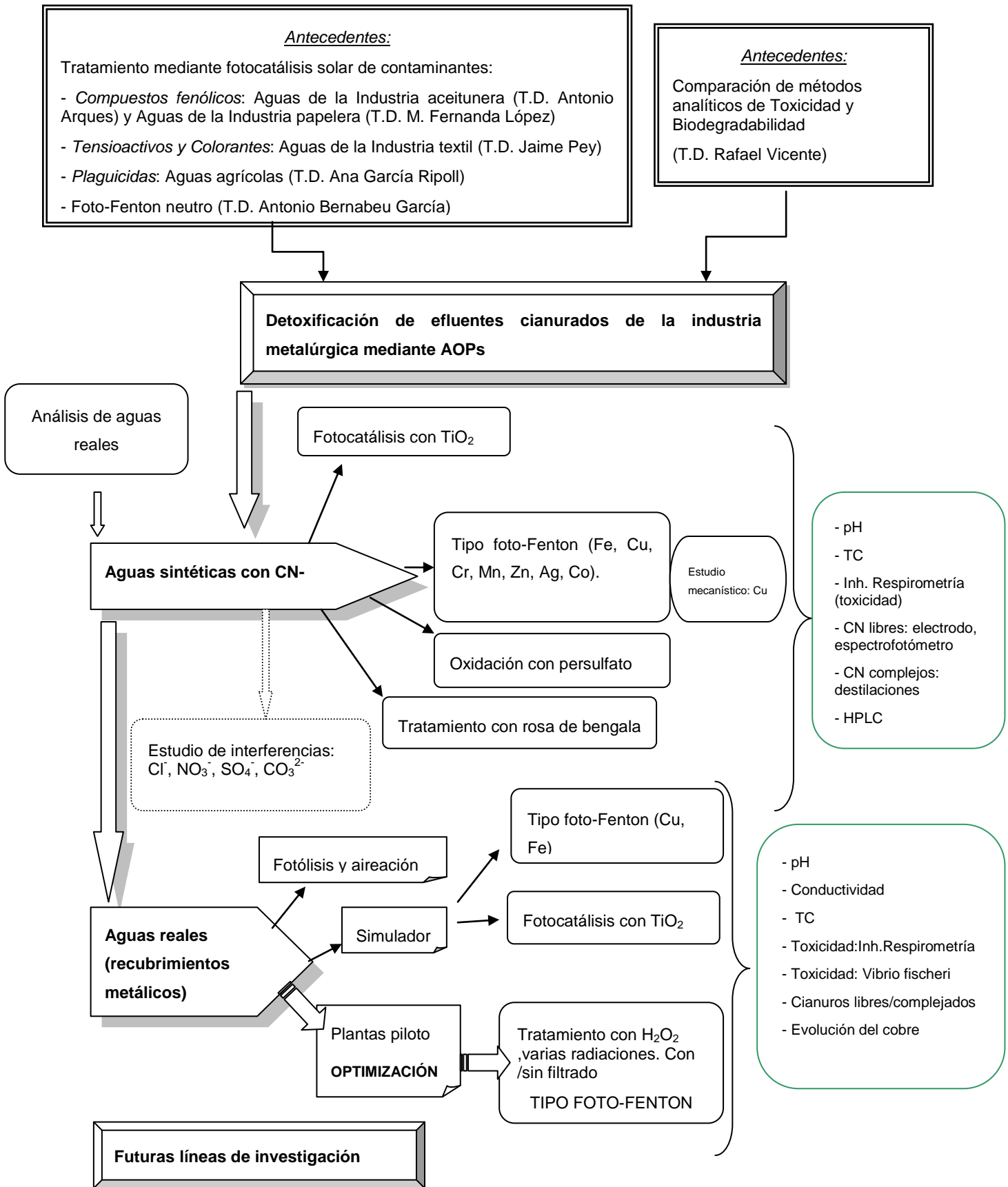
El objetivo general de la presente tesis doctoral es desarrollar un tratamiento para aguas residuales procedentes de la industria de recubrimientos metálicos mediante procesos de fotocatalisis solar, capaz de eliminar el cianuro libre y complejo y alcanzar su detoxificación total de modo que sea compatible con su vertido a una EDAR.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Establecer un método capaz de determinar el contenido en cianuros de las aguas procedentes de la industria de recubrimientos metálicos y analizar su evolución durante los procesos de fotocatalisis solar aplicados.
- ✓ Estudiar la eliminación de cianuros mediante el uso de procesos fotoquímicos en aguas modelo: oxidación con peróxido de hidrógeno, fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y proceso tipo (foto)-Fenton tanto con hierro como con otros metales.
 - ✓ Comprobar el efecto de la matriz acuosa sobre el tratamiento, en particular la presencia de carbonatos, cloruros, nitratos y sulfatos.
 - ✓ Comparar los distintos procesos fotoquímicos aplicados para determinar el más adecuado para el tratamiento de aguas reales.
 - ✓ Escalar los resultados en planta piloto utilizando luz solar.
 - ✓ Estudiar la detoxificación de las aguas durante los procesos investigados, aplicando ensayos de biotoxicidad.

PLANIFICACIÓN

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS

4.1.1 REACTIVOS QUÍMICOS

En la siguiente tabla 4.1.1, se presentan los reactivos generales empleados en este trabajo, su fórmula química, su procedencia comercial, su grado de pureza y los métodos analíticos en que se aplican:

PRODUCTO	FÓRMULA QUÍMICA	ORIGEN	TIPO	UTILIZACIÓN
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	30% (v/v)	Tipo-foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea
Hidróxido sódico	NaOH	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Metanol	CH ₃ OH	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Acetato sódico	NaC ₂ O ₂ H ₃	Panreac	99% pureza	Respirometría
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Ácido clorhídrico	HCl	Prolabo	37% pureza y d=1,19 kg/L	Control pH
Disolución estándar de pH	pH 7	Crison	Estándar	pH
Disolución estándar de pH	pH 4	Crison	Estándar	pH
Sulfato de Manganeso monohidrato	MnSO ₄ H ₂ O	Probys	Estándar	Ensayos con metales
Cloruro cálcico	CaCl ₂	Panreac	95%	TOC (precipitación carbonatos)

Cloruro potásico	KCl	Crison	0,01 M (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Conductividad
Cloruro de zinc	ZnCl ₂	PANREAC	98%	Complejos del cianuro
Nitrato de cobalto II	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	J.T.Baker Chemical	99-101%	Complejos del cianuro
Cloruro de cromo	CrCl ₃ 6H ₂ O	J.T.Baker Chemical	99%	Estudio interferencias
Cloruro de cobre	CuCl ₂	Prolabo	96%	Ensayos tipo foto-Fenton
Sulfato ferroso	FeSO ₄ 7H ₂ O	Prolabo	99%	Ensayos tipo foto-Fenton Ensayos con hierro
Rosa de bengala	C ₂₀ H ₉ O ₅ C I ₄ I ₄ Na ₂	Aldrich		Tratamiento como oxidante
Ácidos húmicos (Humic acid sodium salt)		Aldrich	100%	Estabilidad complejos de hierro
Ácido ferúlico	HOC ₆ H ₃ (OCH ₃)CH =CHCO ₂ H	Aldrich	99%	Estudio mecanístico
terbutanol	C ₄ H ₁₀ O	MERK	>99%	Estudio mecanístico
Persulfato de sodio	Na ₂ O ₈ S ₂	PANREAC	98%	Ensayos de oxidación
Cafeína anhidra	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	FLUKA	>99% HPLC mp 232-236°C	Estudio mecanístico
Nitrato de plata	AgNO ₃	PANREAC	99,5%	Ensayos de complejos
Kit espectrofotométrico de medición de cianuros: Cloramina-T; Ácido barbitúrico C ₄ H ₄ N ₂ O ₃ ; Piridina C ₅ H ₅ N		MERK		Cianuros

Tabla 4.1.1 Reactivos químicos empleados

DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio utilizado como fotocatalizador es el Aeroxide® TiO₂ P-25 (CAS n° 13463/67/7) de Degussa. Presenta las siguientes características:

- superficie específica (BET) 50±15 m²/g
- densidad aparente 130 g/L
- porcentaje de humedad < 1.5%
- pH (en el 4% de dispersión) 3.5-4.5

AGUA ULTRAPURA

En las determinaciones analíticas, el agua ultrapura (grado Milli-Q) empleada para realizar las disoluciones fue obtenida de un equipo Millipore Elix 3510.

Sus principales características son:

- Resistividad: 10-15 MΩ·cm
- COD < 30 µg/L

GASES

El oxígeno utilizado para la combustión, en el ensayo de determinación del carbono orgánico disuelto (COD), fue suministrado por Praxair, presenta una pureza del 99% y contiene menos de 1 mg/L de CO₂, CO e hidrocarburos.

TEST DE PERÓXIDOS

Para la detección de H₂O₂, se empleó como medida rápida (método colorimétrico) dos test de peróxidos en rangos diferentes: rango 1-100 mg/L H₂O₂ y rango 0.5-25 mg/L H₂O₂ suministrados por Merck.

EFLUENTES DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

Algunos experimentos se realizaron con aguas residuales obtenidas de una industria de recubrimientos metálicos. Estos efluentes presentaban, como características específicas, un elevado contenido en cianuros y presencia de metales como cobre, níquel y zinc, pudiendo aparecer trazas de otros metales.

En general presentaban fuerte coloración, elevado pH y bajo contenido en materia orgánica (menor de 30 mg COD/L).

Las aguas provenían de una empresa de la zona, cuyas características principales eran:

- ✓ Contenido de CN^- entre 500-800 mg/L.
- ✓ Cianuro libre, CN^- , entre 100-150 mg/L.
- ✓ Cobre, Cu^{2+} , entre 150-250 mg/L.
- ✓ Trazas de otros metales como Zn^{2+} , Ni^{2+} .
- ✓ pH entre 10,5 y 11.
- ✓ Elevada conductividad: 2,2-2,5 mS/cm.

FANGOS ACTIVOS

Los fangos activos empleados procedían del reactor biológico de la estación depuradora de aguas residuales de Els Algars (Cocentaina), de tipo mixto: doméstico e industrial. Se mantenían en el laboratorio con aireación continua y alimentados ocasionalmente con acetato sódico y se utilizaron 24 horas después de su recogida. Presentaban un valor de sólidos sedimentables totales entre 2 y 4 g/L.

BACTERIAS LUMINISCENTES

Se emplearon bacterias de la especie *Vibrio fischeri*, caracterizada por su bioluminiscencia (capacidad de generar luz cuando está viva). Estas bacterias marinas emiten luz de forma natural gracias al efecto de un enzima, la luciferasa bacteriana. La presencia de contaminantes en contacto con la bacteria afectará a su respiración celular y hará disminuir el grado de emisión de luminiscencia.

Las cepas de bacterias luminiscentes utilizadas en el ensayo de inhibición de luminiscencia pertenecían a la especie marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, suministradas por Macherey-Nagel GMBH & Co. KG. Se encuentran en forma de reactivos comerciales liofilizados y se conservan en un congelador entre -18°C y -20°C . *Vibrio fischeri* ha sido clasificada, según la hoja informativa B006 1/92 ZH 1/346 de la Asociación profesional de la industria química en el grupo de riesgo 1, es decir, que no supone ningún riesgo para las personas ni para los animales vertebrados.

FILTROS DE CELULOSA

Los filtros de celulosa se emplearon para determinar los sólidos en suspensión de los fangos activos. Los filtros fueron proporcionados por WTW. Son filtros de celulosa, con un tamaño de poro de 1 mm y un diámetro de 90 mm.

4.2 EQUIPOS DE ANÁLISIS

Los equipos de análisis que se utilizaron en la realización de este trabajo se encuentran en los laboratorios que el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera tiene en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, tanto en los laboratorios docentes de química instrumental y general, como en el laboratorio de investigación del grupo de procesos de oxidación avanzada.

BALANZA ANALÍTICA

La balanza electrónica, de tipo analítico, es de la marca comercial SARTORIUS. Se emplea para la medida de las sustancias sólidas. Tiene un rango de medida de hasta 200 g y una sensibilidad de 0.1 mg.



Figura 4.2.1 Balanza Analítica

pH-METRO

El pH-metro que se empleó es de la marca CRISON modelo micropH 2002 con electrodos de pH de vidrio, electrodo de referencia y compensador de temperatura. La norma estandarizada empleada ha sido Standard Methods 4500-H.



Figura 4.2.2 pH-metro

ELECTRODO SELECTIVO DE CIANUROS

El electrodo de cianuro es un electrodo modelo CN500 y de la marca MTW Multical (R), y está compuesto de un electrodo selectivo de cianuros y un electrodo de referencia R 503/D de la misma marca. La medida se realiza según Standard Methods 4500-F.

CONDUCTÍMETRO

El conductímetro que se empleó es de la marca CRISON, modelo microCM 2101, con célula de conductividad en electrodo de platino y con compensador automático de la temperatura. La norma estandarizada empleada es la Standard Methods 2510-B



Figura 4.2.3 Conductímetro

ESPECTROFOTÓMETRO

El equipo es Unicam II y se emplearon cubetas de cuarzo de 1cm de paso óptico.

ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) Y NITRÓGENO TOTAL (Nt)

La determinación del COD se utiliza generalmente para evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico. Para ello, se emplea un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-VCSH que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida, equipado con automuestreador. Este analizador mide el carbono total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT) disueltos en agua; la diferencia entre ambas medidas proporciona el carbono orgánico disuelto (COD).

Está compuesto por una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina (necesario para medir el carbono total, CT), una trampa (scrubber) para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico, CI), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno, un analizador automático y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) conectado a un registrador.



Figura 4.2.4 Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

El equipo contiene un generador de ozono (y un equipo térmico de destrucción del ozono) para medir la cantidad de nitrógeno total por la reacción del ozono con los compuestos nitrogenados y posterior quimioluminiscencia que se detecta en el IR, con un pico a 1200 nm.

ESTUFA

La estufa que se utilizó para la caracterización de los fangos es de la marca BINDER modelo ED23. Sirve para calcular los sólidos en suspensión totales (SST) según Standard Methods 2540-D. Es una estufa de circulación de aire natural con una temperatura máxima de $300 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.



Figura 4.2.5 Estufa para determinación de SST

BOMBA DE VACÍO

La bomba de vacío que se empleó en la medida de los sólidos en suspensión totales de fangos activos es de la marca DINKO, modelo D-95, con una rampa de vacío de WTW con placa de filtro de 90 mm de diámetro. La norma estandarizada empleada es la Standard Methods 2540-D.

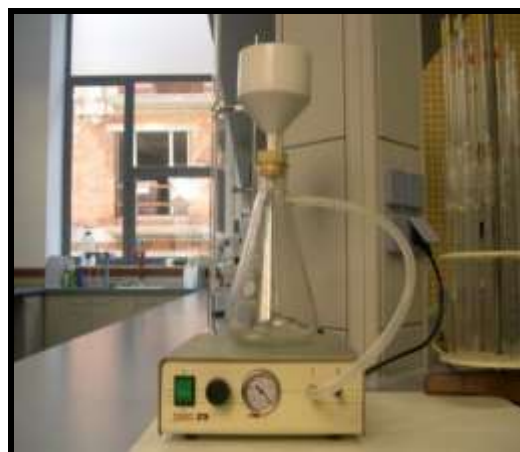


Figura 4.2.6 Bomba de vacío para determinación de SST

RESPIRÓMETRO

Para realizar las medidas de respiración de los fangos activos se utiliza un respirómetro de la marca NEURTEK Medio Ambiente S.A., modelo BM3-LAB. Se trabaja siempre en modo automático y en discontinuo en circuito hidráulico cerrado, lo que significa que el fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito. Este circuito consta de:

- depósito aireado (ida)
- celda de flujo con sensor de oxígeno disuelto
- cámara de reacción no aireada
- sistema de conmutación
- depósito aireado (vuelta)

Una vez que las muestras han pasado por cada uno de los ciclos y por un mismo sistema de análisis, se realizan las medidas de oxígeno disuelto que darán lugar a los correspondientes cálculos. El esquema de este ciclo está representado en la siguiente figura.

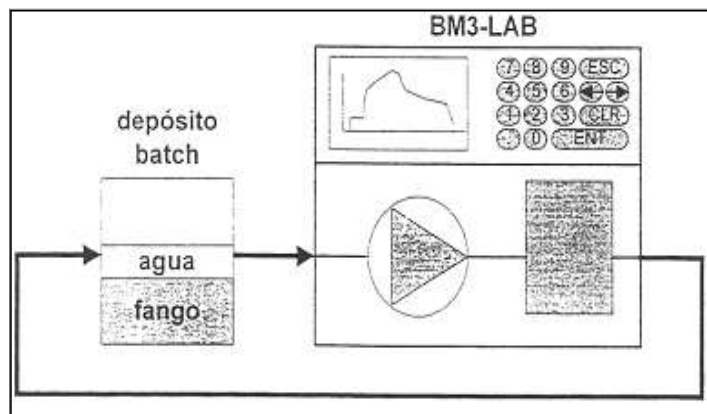


Figura 4.2.7 Esquema de funcionamiento del respirómetro (cortesía de NeurteK Medio Ambiente S.A.).

El funcionamiento del respirómetro está basado en la medida automática y continua de la tasa de respiración de los fangos activos ($\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$). Para ello, se llevan a cabo secuencialmente las medidas de oxígeno disuelto (ISO 5814, 1990) a la entrada de la cámara de reacción (OD1) y a la salida de la cámara de reacción (OD2). El oxímetro utilizado, de tipo polarográfico, posee un electrodo de membrana donde el elemento

sensor está protegido por una membrana plástica de polietileno y fluorocarbono. La corriente difusora que se produce es linealmente proporcional a la concentración de oxígeno y se transforma linealmente en unidades de concentración, por medio de varios procedimientos de calibración. En el oxímetro, un cátodo inerte de oro actúa como soporte facilitando la reducción del oxígeno disuelto de la muestra mientras que el ánodo de plomo se utiliza como fuente de electrones. Cátodo y ánodo están en todo momento en contacto con una disolución fuertemente alcalina de KOH. El oxímetro tiene un método de compensación automática de la T^a y de la salinidad.



Figura 4.2.8 Respirómetro de laboratorio BM3-LAB

LUMINÓMETRO

Para la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* se empleó un fotomultiplicador, BioFix[®] Lumi-10 Macherey-Nagel GmbH & Co. KG. Posee un detector de fotones de alta sensibilidad (ultra fase single photon counter) que trabaja a una longitud de onda entre 380-630 nm. El equipo, que presenta un display gráfico y puede ser conectado a un ordenador a través de un cable RS232, puede efectuar ensayos de toxicidad, mutagenicidad e incluso ensayos de biología molecular y bioquímicos, gracias al software integrado que presenta.



Figura 4.2.9 Luminómetro

Los resultados se pueden mostrar en forma de % de inhibición, % de estimulación o unidades relativas de luz (RLU, siglas debido a la forma en inglés, relative Light units). Las cubetas de medida pueden ser de dos tamaños: 50x12 mm ó 75x15 mm. Las utilizadas en los ensayos son las de 50x12 mm.

EQUIPO DE DESTILACIÓN

El equipo de destilación está formado por los siguientes elementos (en el apartado 4.5.2 se describe con más detalle):

- ✓ Matraz cónico de dos bocas de 1000 ml de capacidad.
- ✓ Columna de refrigeración.
- ✓ Absorbedor.
- ✓ Trompa de vacío.
- ✓ Trompa de refrigeración.
- ✓ Manta calefactora.

4.3 REACTORES SOLARES

En este trabajo de investigación, se empleó un simulador solar a escala de laboratorio y dos plantas piloto, una ubicada en la Escuela Politécnica y otra en la empresa cuyas aguas han sido tratadas. Sus principales características se resumen a continuación.

- La situada en la azotea de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, de 4 L de capacidad.
- La situada en Ibi (Alicante), de 50 L de capacidad, en la empresa de recubrimientos metálicos a estudiar.

4.3.1 ESCALA DE LABORATORIO

Simulador solar

El simulador solar empleado en los experimentos es de la marca Oriel Instruments modelo 81160. Está equipado con una lámpara de Xenon que puede trabajar entre 200 y 500 W y producir un espectro uniforme que simula la luz solar. El simulador consta de una carcasa que contiene la lámpara, el ignitor de la lámpara, lentes de colimación, el integrador óptico, compuerta y fuente de alimentación. Posee un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. Esta radiación es focalizada en el integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente recogido por las lentes, uniéndolo en un haz de área de 51 x 51 mm.



Figura 4.3.1 Simulador solar

4.3.2 ESCALA PLANTA PILOTO

Las plantas piloto utilizadas son de tipo CPC (captadores cilindro-parabólicos compuestos).

Captadores parabólicos compuestos

Con este tipo de captadores cilindro parabólicos compuestos (CPC), surgidos en los años 70; se consigue lograr concentración solar mediante dispositivos estáticos (Collares-Pereira M. 1995). Son unos captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico.

Sus principales ventajas consisten en que proporcionan las mejores ópticas para sistemas de concentración: simplicidad, economía, facilidad de manejo y baja inversión inicial (García-Ripoll, A., 2008; Giménez J. y col. 1999).

Este tipo de captadores CPC son capaces de captar tanto la radiación directa como la difusa, o sea, toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC y que es reconducida al reactor (Yi-zhong W. y col. 1998). La luz que es reflejada por el CPC se distribuye hacia la parte posterior del receptor tubular. Esto provoca que casi la totalidad de la circunferencia del tubo receptor quede iluminada (ver figura 4.3.2).

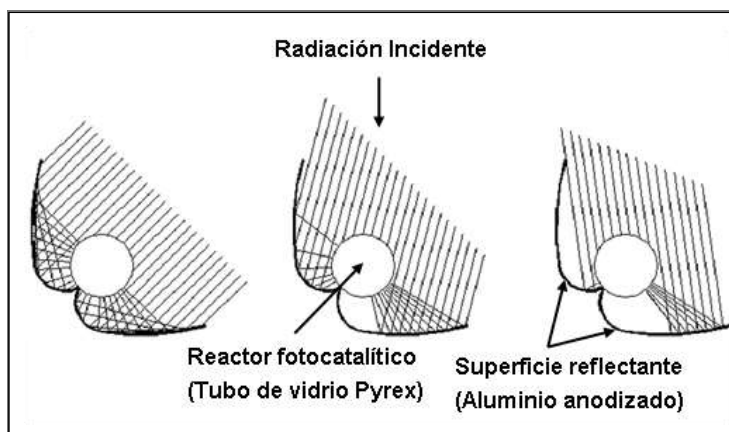


Figura 4.3.2 Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto (Blanco, J. 2002).

El fotorreactor dispone de una configuración tubular, al ser ésta la que proporciona mayor sencillez de manejo de fluido. Uno de los parámetros más importantes, en esta configuración, es el diámetro del tubo, de éste depende la relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Normalmente, los diámetros que se utilizan están entre 25 y 50 mm, ya que se considera que mayores diámetros incurren en un excesivo volumen sin

iluminar, hecho que disminuye la eficiencia general del proceso. Empleando menores diámetros se aumentan las pérdidas de carga.

En los estudios llevados a cabo en la presente tesis doctoral, se emplean fotorreactores CPC formados por reflectores fabricados con aluminio altamente anodizado y reactores fotocatalíticos de vidrio tipo Pyrex.

Planta piloto de fotocatalisis solar de 4 L

La planta solar de 4 L SOLARDETOX[®] ACADUS-2005/0.25 es una pequeña planta de fotocatalisis, realizada totalmente en aluminio anodizado, lo que asegura una gran resistencia a la corrosión.



Figura 4.3.3 Planta piloto de fotocatalisis solar de 4 L.

Dispone de un pequeño depósito de 4 litros donde se introduce la disolución de la muestra a tratar. Está equipada con una bomba centrífuga impulsora PanWorld 5PX-Z de propileno reforzado con fibra de vidrio con rotor cerrado y de escasa potencia (11 W), que requiere un volumen mínimo de trabajo de 3.5 L para evitar problemas por la formación de burbujas de aire. Tiene 4 tubos de borosilicato de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 0.6 L cada tubo (por donde circula la disolución), siendo el volumen irradiado de 1.8 L. Estos tubos están colocados sobre una superficie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 sol de concentración. La superficie útil irradiada es de 0.257 m² y presenta una inclinación de 30°. El rango de volumen de trabajo varía entre 3.5 y 4.3 L siendo la temperatura máxima de trabajo de 55 °C. Tiene acoplado un radiómetro ACADUS 85, que consta de un sensor ultravioleta de teflón, de tipo fotométrico (fotodiodos tipo Ga-As-P, de difusión, con filtro incorporado, rango de respuesta entre 300-400 nm con un pico de medición a 370 nm): mide la radiación solar en unidades de potencia/superficie (W/m²) y se integra automáticamente (por el LS-3300) para indicar la energía recibida (W·h/m²) en el rango ultravioleta cercano.

Planta piloto de fotocátalisis solar ubicada en la empresa (50 L)

La planta solar de 50 L es una SOLARDETOX[®] ACADUS-2006, fabricada por Ecosystem. Sus características son similares a la anterior. Está formada por dos unidades de 24 L acopladas. El radiómetro es KIPP&ZONEN modelo CUV3, para medir la intensidad solar. La bomba es centrífuga impulsora PanWorld 100PX-X de propileno reforzado con fibra de vidrio, arrastre magnético y de una potencia de 140 W. Requiere un volumen mínimo de funcionamiento de 22 L para evitar problemas por formación de burbujas de aire. La planta solar tiene 16 tubos de borosilicato, de 1500 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 1.2 L cada tubo, siendo el volumen total irradiado de 15.1 L. Cada tubo está colocado sobre un espejo de aluminio del tipo CPC de 1 sol de concentración. El conjunto de espejos sobre los que se encuentran los tubos se encuentra orientado al sur y presenta una inclinación de 30°. La superficie útil irradiada es de 2.15 m² y el rango de volumen de trabajo oscila entre 22 y 32 L.

Filtro intercalado en la planta piloto de 50 L

En la fase de optimización de la cantidad de peróxido de hidrógeno a emplear en el tratamiento de aguas reales (apartado 5.3.3) se empleó el filtro que se muestra en la siguiente figura.



Figura 4.3.4 Filtro empleado en la planta piloto de 50 L en la fase de optimización de la cantidad de peróxido de hidrógeno a utilizar en el tratamiento de aguas reales.

4.4 REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS CON TiO₂ Y TIPO FOTO-FENTON

ENSAYOS DE FOTOCATÁLISIS CON TiO₂

ENSAYOS EN LABORATORIO

Condiciones y metodología de ensayo

El procedimiento experimental realizado con todas las muestras preparadas en el laboratorio (agua sintética) fue el siguiente: concentración de cianuro de 100 mg/L preparada a partir de NaCN, ajustando el pH a 12 con el fin de evitar la formación de HCN gas. Se realizaron ensayos de fotocatalisis con diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5, 1 y 1.5 g/L) para comprobar la influencia de la cantidad de fotocatalizador en la reacción de degradación del cianuro. Como reactores solares abiertos, se emplearon vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL. Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica a 600 r.p.m., controlando la evaporación de la disolución cada vez que se tomaba muestra y ajustando el volumen con agua a pH 12.

Con las aguas reales el modo de trabajar fue similar. En este caso se midió la concentración inicial de las muestras y la evolución durante el transcurso del experimento. Los ensayos se realizaron tanto bajo la luz artificial de un simulador solar como en la oscuridad para verificar el efecto de la luz sobre la reacción de detoxificación o degradación del cianuro. La toxicidad de las muestras se valoró filtradas y sin filtrar.

En los experimentos con radiación solar directa (aguas reales), las disoluciones, en constante agitación mecánica, se expusieron al sol durante 3 horas en la azotea de la Universidad, donde se encuentra la planta solar piloto. Durante el ensayo, previo enrase con agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación, se tomaron muestras que posteriormente se analizaron para determinar el TC.

CONTROLES DE ADSORCIÓN SOBRE EL TiO₂

El fenómeno de la adsorción del cianuro sobre el fotocatalizador se comprobó mediante ensayos en la oscuridad.

TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

ENSAYOS EN LABORATORIO

Condiciones y metodología de ensayo

Cuando se realizaron los ensayos con agua sintética, se mantuvo la concentración de cianuro libre de 100 mg/L. En primer lugar se experimentó con una concentración de peróxido de hidrógeno 10 mM, comprobando la toxicidad de la muestra tras un tratamiento de 3 horas. Posteriormente se realizaron ensayos aumentando la concentración de peróxido de hidrógeno a 20 y 30 mM (a partir de peróxido de hidrógeno concentrado del 30% v/v). Finalizado el proceso se comprobó la toxicidad añadiendo 10, 20 y 30 mL de la muestra tratada. En el tratamiento de aguas reales, la concentración de peróxido de hidrógeno empleada fue 1 M (al haber presentes metales, se trataba de un tratamiento tipo foto-Fenton). En todos los casos se partió de peróxido de hidrógeno concentrado del 30% v/v para conseguir las concentraciones especificadas en cada experimento.

Las condiciones de ensayo fueron similares a las de fotocatalisis heterogénea, reactor de pyrex abierto de 250 mL, agitación constante, temperatura ambiente, evaporación y consumo de H₂O₂ controlados. Los ensayos se realizaron bajo la irradiación del simulador solar y en la oscuridad, para verificar el efecto de la radiación. En el transcurso de todos los ensayos se cuantificó el descenso en la concentración de cianuros libres mediante el electrodo selectivo de cianuros.

ENSAYOS DE TIPO FENTON Y TIPO FOTO-FENTON

ENSAYOS EN LABORATORIO

Condiciones y metodología de ensayo

Con todas las muestras preparadas en el laboratorio (agua sintética) se actuó de igual modo: se estableció una concentración de cianuro de 100 mg/L preparada a partir de NaCN, ajustando el pH siempre a 12 para evitar la formación de HCN gas, y se realizaron ensayos con diferentes concentraciones de H₂O₂ (10, 20 y 40 mM) para comprobar la influencia de la cantidad de oxidante en la reacción de degradación del cianuro. A la vista de los resultados se decidió trabajar siempre con una concentración de peróxido de hidrógeno 20 mM.

Como reactores solares abiertos, se emplearon vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL. Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica a 600 r.p.m., controlando la evaporación, cada vez que se toma muestra.

- ✓ En los ensayos con reactivo de Fenton, se añadió a la muestra, como catalizador, 50 mg/L de hierro (II) a partir de sulfato ferroso y se realizaron los ensayos de 3 horas, en la oscuridad. El mismo modo de proceder se llevó a cabo en los ensayos de tipo foto-Fenton empleando el simulador solar como fuente de luz. En algunos experimentos se añadieron ácidos húmicos (50 mg/L). En otros casos se empleó cobre, manganeso, zinc, cobalto, plata y cromo a partir del cloruro de cobre, sulfato de manganeso, nitrato de plata, cloruro de cinc y cloruro de cromo, respectivamente.
- ✓ Para comprobar la posible formación del complejo amónico con cobre, y su interferencia en la efectividad del tratamiento, se adicionó NH_3 . Antes de ser evaluadas, las muestras se filtraron para eliminar los posibles precipitados formados.

Las muestras de aguas reales procedentes de los ensayos con peróxido de hidrógeno, tipo foto-Fenton, se sometieron a destilación para comprobar las concentraciones finales de cianuro libre una vez disociados los posibles complejos formados. Estas concentraciones de cianuro libre se midieron mediante espectrofotometría y electrodo selectivo. Con los datos tomados antes y después de la destilación se pudo calcular la cantidad de cianuros complejados presentes en las muestras. La concentración de iones cobre (II) se determinó por espectrometría de ionización a la llama.

Posteriormente, para comprobar la influencia en el tratamiento de los aniones cloruro, nitrato, carbonato y sulfato se realizaron ensayos adicionales. Se trabajó siempre con una concentración de peróxido de hidrógeno 20 mM. El empleo de esta concentración se hizo en base a los resultados obtenidos en experimentos previos y a la estequiometría de la reacción (una concentración 20 mM de H_2O_2 es suficiente para la total oxidación de 100 mg/L de cianuro). Este resultado está en consonancia con la bibliografía que determina que se necesita añadir unas 4 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno para la total oxidación del cianuro a cianato (Sarla, M. y col., 2004).

ENSAYOS EN PLANTA PILOTO

Condiciones y metodología de ensayo

En la planta piloto de 4 litros, se evaluó la evolución del TC, toxicidad y contenido en cianuros tras la adición fraccionada de peróxido de hidrógeno concentrado del 30% v/v, hasta conseguir una concentración en disolución 1 M.

Este tratamiento tipo foto-Fenton se trasladó a la planta piloto situada en la empresa (50 L), operando del mismo modo y comprobando que la detoxificación ocurría antes de completar la adición de todo el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, con objeto de determinar la cantidad mínima necesaria de oxidante para el correcto tratamiento de los efluentes reales, se realizaron diferentes ensayos tipo foto-Fenton disminuyendo la cantidad de oxidante añadido. Se ensayaron distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno (20, 25, 35, 40, 50, 80, 120, 160 y 200 mM), tomando muestras y datos de la radiación acumulada cada hora y siendo el tiempo de ensayo 3 horas.

Se observa que conforme avanza el proceso, aparecen precipitados en el agua tratada, que son analizados e identificados, y que pueden ser fácilmente eliminados de la disolución por filtración.

Para determinar la influencia de los precipitados de cobre formados durante el proceso se analizó la muestra tratada con y sin filtrado intermedio. Las muestras obtenidas se destilaron para cuantificar la cantidad de cianuro libre y complejo presente.

4.5 PROCESO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.5.1 ENSAYOS DE TOXICIDAD

DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD

Existen diversos métodos para la medida de la toxicidad de una disolución. Ya que cada ensayo se basa en el empleo de diferentes organismos expuestos al contaminante; ninguno puede considerarse como óptimo para determinar el grado de toxicidad de una muestra y por tanto, no proporcionan valores absolutos de toxicidad. Se han empleado dos métodos ampliamente utilizados y que estudios anteriores de este grupo de investigación han demostrado que son útiles para medir la detoxificación de una disolución (Arques A. y col. 2007a): Determinación de la inhibición de la respiración de fangos activos y determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio Fischeri*.

Determinación de la inhibición de la respiración de fangos activos

Este método está basado en la norma internacional estandarizada ISO 8192, 1986 y el test de la OCDE 209. La medida de la respirometría cuantifica el consumo de oxígeno de los microorganismos presentes en los fangos activos. Este consumo de oxígeno se conoce como “respiración” y se denomina “tasa de respiración” (OUR, oxygen uptake rate); se mide con una sonda de membrana (situada en el respirómetro). Los valores de oxígeno disuelto se dan en mg O₂/L·h.

Los fangos presentan un consumo de oxígeno al realizarse la oxidación del sustrato intercelular en ausencia de sustrato extracelular conocido como “tasa de respiración endógena” (OUR_{end}). En tiempos inferiores a una hora, los fangos presentan también un consumo de oxígeno debido a la conversión de la materia orgánica de lenta biodegradación (adherida al flóculo) en materia orgánica fácilmente biodegradable. La “tasa de respiración básica” (OUR_b) es la suma de ambos consumos de oxígeno y se puede considerar constante, a efectos prácticos. La tasa de respiración endógena y la básica son directamente proporcionales a la concentración de sólidos en suspensión totales del fango activo. El equipo BM3-LAB mide la tasa de respiración causada por la metabolización de la materia orgánica proveniente de una muestra externa, “tasa de respiración del sustrato en exceso” (OUR_s). Este equipo crea un respirograma para OUR que representa el consumo de oxígeno frente al tiempo. Basándose en el respirograma calcula parámetros útiles para el estudio de la biodegradabilidad y toxicidad.

En un ensayo de inhibición de la respiración de fangos activos se introducen 500 mL de fangos no preadaptados (deben haber sido aireados un mínimo de 24 horas) en el reactor del equipo. Seguidamente se ceba el equipo. Una vez estabilizada la línea base (OUR_{end}), se añade un compuesto orgánico fácilmente asimilable por los fangos (1g de acetato sódico), lo que provoca en el fango activo una tasa de respiración máxima (OUR_{max}). Su finalidad es que al realizar la medida de la muestra, la fauna microbiana esté totalmente activa. En ese punto se añade la muestra a ensayar (entre 10 y 250 mL). Si presenta toxicidad, la tasa de respiración descenderá a lo largo del tiempo hasta alcanzar una respiración final de nuevo estable (OUR_f).

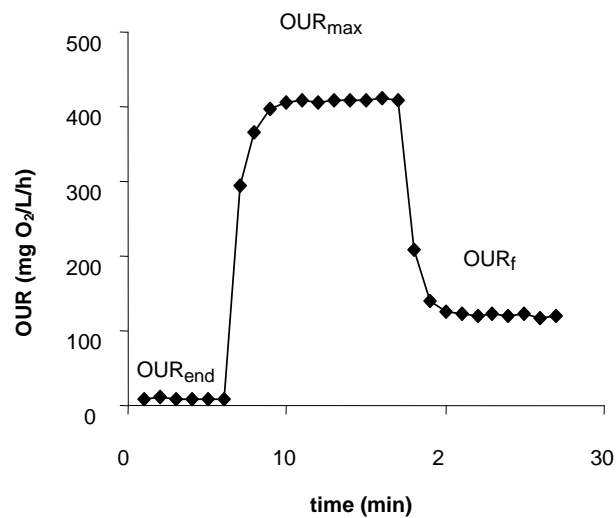


Figura 4.5.1 Diagrama OUR/t para la inhibición de la respiración de fangos activos.

El porcentaje de inhibición (% inh) se calcula considerando el descenso del consumo de oxígeno de los fangos activos con la ecuación 4.5.1.

$$\% inh = \left(\frac{OUR_{max} - OUR_f}{OUR_{max}} \right) \times 100 \quad \text{ecuación 4.5.1}$$

Al añadir los volúmenes de muestra se produce una dilución de los fangos, lo que provoca un descenso en el OUR que se determina inicialmente en un experimento control con un volumen igual de agua destilada (inh_B); La inhibición corregida (% inh_c) se calcula a través de la ecuación 4.5.2.

$$\% inh_c = \left(\frac{inh - inh_B}{100 - inh_B} \right) \times 100 \quad \text{ecuación 4.5.2}$$

Este tipo de ensayos permite calcular la dosis letal 50 (DL₅₀) o CE₅₀ (concentración específica que provoca una inhibición del 50% en la respiración de los fangos activos) a partir del porcentaje de inhibición ya calculado. Para calcular la DL50 se realizan distintos experimentos modificando la concentración de la muestra. Representando gráficamente el % inh obtenido en cada experimento, en función de la concentración de la muestra evaluada, se obtiene una relación lineal que permite calcular el valor de la DL50 directamente, bien por regresión lineal o bien interpolando gráficamente. El volumen de fangos activos ha de renovarse cada vez que se realizan distintos ensayos para el cálculo del % inh o de la DL50; incluyendo el vaciado, lavado y cebado del equipo respirométrico. De este modo se evita una disminución en el porcentaje de inhibición, causado probablemente por la adaptación de las bacterias del fango activo a la muestra tóxica.

Determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio Fischeri*

El método se basa en la inhibición de bacterias luminiscentes, *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177). La emisión de luz es directamente proporcional al estado metabólico de la célula y cualquier efecto inhibitor sobre la actividad celular equivale a un decrecimiento en la bioluminiscencia; por tanto, puede calcularse el porcentaje de inhibición (% inh) comparando la respuesta que da una disolución de control en medio salino con la correspondiente a la muestra problema tras añadirle la sustancia tóxica. Este valor se define mediante la siguiente ecuación:

$$\% inh = \left(1 - \frac{luz_muestra}{luz_control} \right) \times 100 \quad \text{ecuación 4.5.3}$$

En una cubeta se mezclan volúmenes de la muestra a analizar con una suspensión de bacterias luminiscentes. Con el Luminómetro BioFix[®] se realiza la medida de la intensidad de luz emitida. Para evaluar el ensayo se toma como criterio la disminución de la luminiscencia medida tras un tiempo de contacto de 15 minutos.

Antes de comenzar el ensayo se deben regenerar las bacterias: se saca el cultivo liofilizado del congelador inmediatamente antes de su empleo y se añade 1 mL de agua ultrapura (a 3 °C) al recipiente con las bacterias liofilizadas (en nuestro caso tubo

BioFix[®] Lumi), así se evita el deterioro de las células durante la rehidratación. El agua debe añadirse rápidamente para que las bacterias entren en contacto con el agua.

Seguidamente se prepara la suspensión de cultivo de la siguiente manera: se añaden 11 mL de la solución regeneradora (20 g de NaCl, 2.035 g de MgCl₂·6H₂O y 0.30 g de KCl todo disuelto en 1 cL de agua ultrapura). La suspensión de bacterias regeneradas debe conservarse en el refrigerador a 3 °C. Transcurridos 5 minutos se pueden preparar las disoluciones de ensayo que deberán tener un pH entre 6 y 8.5. De lo contrario, debe ajustarse con HCl o NaOH (0.1 ó 1 M).

Las muestras a ensayar se preparan para que presenten una concentración de NaCl del 2 %, para evitar problemas con las bacterias a causa de su naturaleza (de hipo o hiperosmoticidad). A continuación, se reparten 500 µL de la solución regenerada de bacterias en los tubos. Los tubos se mantienen en un frigotermostato a 15 °C; a intervalos de tiempo equivalentes a los que se utilizarán posteriormente para la medida de la luminiscencia, se añade a cada tubo 500 µL de las muestras a analizar o de diluciones de éstas.

Debe de haber dos viales con sustancia de referencia de la inhibición (2.2 mg/L de ZnSO₄·7H₂O produce un 31.29% de inhibición, según certificado de calidad del fabricante) y como mínimo dos sin muestra (500 µL de agua destilada). Tras un minuto, se mide la intensidad de la luminiscencia de todas las muestras y se determina la intensidad inicial de la suspensión de bacterias, medida que permanece grabada internamente en el luminómetro. Tras 15 minutos, se mide la intensidad de todos los viales.

4.5.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN CIANUROS

MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE CIANURO

La elección de una técnica de análisis químico para cianuros depende de varios factores: el tipo de cianuro que se quiere analizar, la concentración, la precisión requerida, la claridad de la solución y la presencia de sustancias que pueden interferir en las medidas.

En función del tipo de cianuro a analizar los métodos de análisis son los siguientes:

TIPO DE CIANURO	MÉTODO
CN _f	Electrodo ión selectivo/ Valoración/ Colorimétrico
CN _{WAD}	Destilación a pH 4.5, después valoración o colorimetría
CN _t	Destilación a pH 2.0, seguido por valoración o colorimetría

Tabla 4.5.1 Métodos de análisis de los distintos tipos de cianuro

Las referencias y denominaciones de los métodos normalizados de análisis de las diferentes familias de compuestos cianurados se recogen en el siguiente cuadro:

<i>Familia a cuantificar</i>	<i>Método normalizado (ASTM)</i>	<i>Denominación del método</i>
Cianuro libre	4500-CN-D	Valoración con AgNO ₃
Cianuro disuelto	4500-CN-E	Método de la piridina-ácido barbitúrico
Cianuro WAD	4500-CN-I	Método del ácido pícrico
Cianuro SAD	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación
Cianuro total	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación

Tabla 4.5.2 Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados.

Las técnicas de análisis químico de compuestos de cianuro más empleadas en los procesos de cianuración son volumetría, colorimetría y electrodo específico para analizar el cianuro libre. En cambio, para el cianuro total se emplean la destilación ácida, seguida por un método de los anteriores capaz de medir el cianuro libre

generado. En la presente Tesis Doctoral se han empleado los métodos potenciométrico y colorimétrico con y sin destilación ácida según el caso.

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

Se basa en el Standard Methods 4500-CN-F; ASTM D-2036-91 y se utiliza para concentraciones bajas de cianuro. Permite determinar de manera muy precisa cantidades mínimas de cianuro (de 0.05 a 10 mg/L), tanto en soluciones claras como con color.

Los cianuros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ión específico para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia y un potenciómetro. El electrodo tiene una membrana de sulfuro de plata y yoduro de plata que reacciona con el cianuro de la solución y libera una cantidad proporcional de ión yoduro (que es detectado por el electrodo):



El electrodo detecta todo el cianuro libre y todos los complejos de cianuro que poseen cadmio. La dureza del agua no afecta al resultado del análisis, ya que los iones calcio y magnesio no forman complejos con el cianuro. La presencia de oxidantes tampoco afecta su funcionamiento.

En cambio, ioduros, sulfuros y agentes reductores fuertes interfieren con la respuesta al ión cianuro. Los complejos de hierro no se detectan con el electrodo, a no ser que se sometan a destilación ácida. El cobre y níquel formarán complejos de cianuro aún en soluciones muy básicas, disminuyendo la cantidad de cianuro detectado por el electrodo. Las condiciones de uso y posibles interferencias en el empleo de este instrumento de medida han sido estudiadas por Gattrell, M. (Gattrell, M. y col., 2001), principalmente el efecto del cobre, metal que frecuentemente se encuentra en las aguas de desecho de las empresas de recubrimientos metálicos. Además, el electrodo puede contaminarse con precipitados que se formen en la membrana.

Previo a cada ensayo se realizó un calibrado del electrodo en el que se representó el $-\log[\text{pCN}]$ para las distintas concentraciones (desde 100 mg/L hasta 1 mg/L). En el caso de los ensayos con aguas reales, al ser mayor la concentración de cianuros presente, se ampliaron los valores de la recta de calibrado y, en muchos casos, las muestras se diluyeron. Se preparó en primer lugar una cantidad suficiente de la disolución más concentrada y a partir de ella se realizaron sucesivas diluciones.

Un ejemplo de recta de calibrado empleada en los cálculos se presenta en la figura 4.5.2.

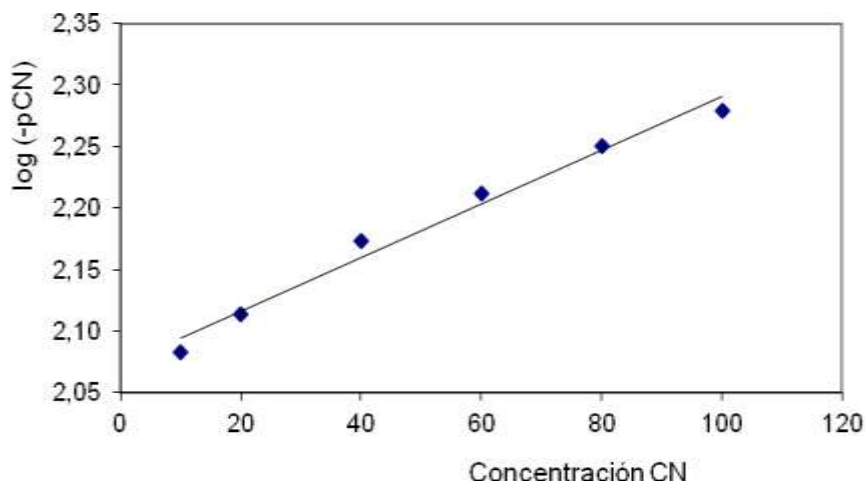


Figura 4.5.2 Recta de calibrado del espectrofotómetro, representa el log (-pCN) para diferentes concentraciones de cianuro libre (0 – 100) mg/L.

Para medir las muestras, se prepararon 250 mL de disolución de concentración conocida y se midió el potencial a tiempo cero. Una vez añadido el fotocatalizador o el peróxido de hidrógeno se cronometró el tiempo de tratamiento. Los ensayos en simulador solar duraron 3 horas y se tomaron muestras a los 5 minutos, cada 15 minutos al principio y cada 30 minutos a partir de la hora. Cada vez que se tomó la muestra se comprobó el volumen de líquido evaporado para poder mantenerlo constante mediante la adición de agua destilada y evitar de este modo que la dilución influyera en las medidas de concentración.

Con cada muestra tomada se midió la cantidad de cianuro libre mediante el electrodo selectivo y el de referencia. Entre medida y medida se enjuagaba el electrodo con agua destilada cuyo pH había sido ajustado a 12.

El cianuro total no se puede determinar por este método, motivo por el cual se midió el carbono total de la disolución, tras precipitar carbonatos. A partir de este valor, se estimó la concentración de cianuros. Mediante la destilación, también se evaluó la concentración total de cianuros.

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Se emplea para determinar la concentración de cianuros inorgánicos en aguas residuales, potables y naturales. Detecta cianuros inorgánicos presentes en forma de sales simples solubles pero no todos los complejados.

Se realiza la determinación del contenido en cianuros mediante el empleo de un kit que contiene 3 reactivos diferentes. El procedimiento consiste en hacer reaccionar 10 ml de muestra problema con los tres reactivos del kit comercial. La concentración de hidróxido de sodio debe ser la misma en los estándares y en la muestra para obtener colores comparables de intensidad. El primero de los reactivos es cloramina-T (0,06 mL añadidos con la cuchara dosificadora), con el que forma cloruro de cianógeno. Después añadimos el ácido 1,3-dimetilbarbitúrico (0,06 mL añadidos con la cuchara dosificadora), que al reaccionar con la piridina (el tercer reactivo) (6 gotas añadidas con cuentagotas) forma el dialdehído glutacónico produciendo un color violeta generado por el polimetino que se forma. Para poder observar el color final y realizar la medida, se debe dejar en reposo la muestra cinco minutos. La cantidad de cianuro en la disolución se puede obtener mediante determinación colorimétrica a una longitud de onda de 585 nm.

El rango de medida de cianuro mediante este método, es desde 0,002 a 0,500 mg/L, por tanto, en la mayoría de los casos hubo que realizar diluciones. Una vez diluida la muestra hasta la cantidad requerida, se preparó una serie de cinco patrones y un blanco, tomando volúmenes apropiados de la solución patrón, introduciéndolos en matraces aforados de 50 ml de capacidad y añadiendo la cantidad necesaria de solución de NaOH (a pH 12) para conseguir la concentración deseada. A blanco y patrones se les aplicó el kit de colorimetría y a continuación se procedió a la medida espectrofotométrica (calibrado).

En primer lugar se leyó la absorbancia del blanco y a continuación la de los patrones, empezando por el de menor concentración. Se comprobó que el límite de medida es de 0,500 mg/L. Un ejemplo de recta de calibrado se muestra en la figura 4.5.4.

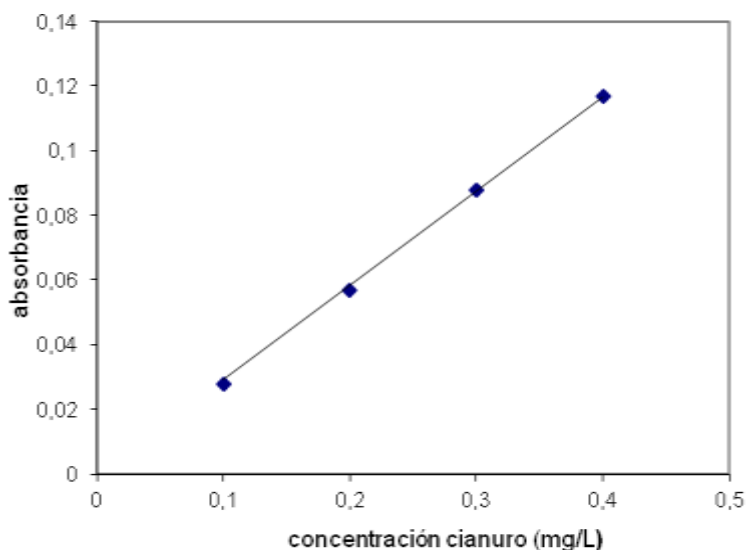


Figura 4.5.4 Recta de calibrado del espectrofotómetro para las medidas de absorbancias de muestras que contienen cianuros.

DETERMINACIÓN DE CIANURO TOTAL POR DESTILACIÓN

Este proceso de análisis (Standard Methods 4500-CN-C; ASTM D-2036-91) cuantifica el cianuro libre, los cianuros simples y la mayoría de los complejos metálicos del cianuro (excepto los de oro, platino y cobalto). En función de los complejos a disociar, existen varias versiones de esta técnica.

En el siguiente figura 4.5.3 puede apreciarse un montaje para llevar a cabo los procesos de destilación.

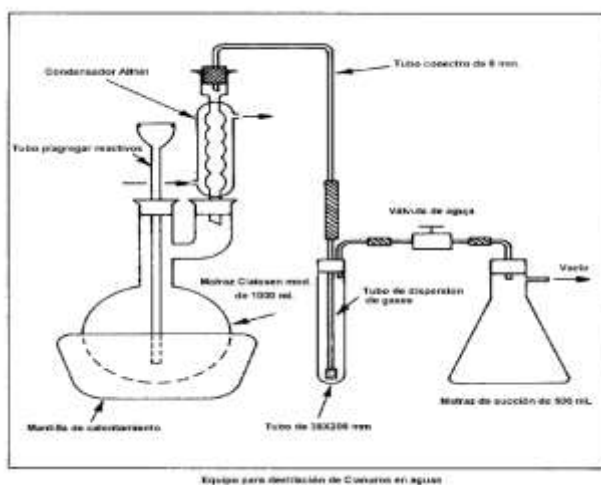


Figura 4.5.3 Equipo para la destilación de cianuros en aguas (fuente: <http://www.dof.gob.mx/>).

En el matraz de ebullición se colocó una alícuota de la muestra, de volumen conocido (100 mL) y, cuando era necesario, se diluyó para no sobrepasar los 10 mg/L de cianuro. En nuestro caso se realizaron diluciones desde 1:10 a 1:500 en función de la composición de las aguas a tratar. Se tomó un volumen conocido de hidróxido sódico 1 M (en este caso 100 mL) para ajustar el pH a 12 y se colocó dentro del matraz de succión.

Se ajustó la bomba de vacío, empezando por un flujo de aire lento introducido por el matraz y se dejó estabilizar en unas dos burbujas de aire por segundo desde el tubo de entrada. Es importante que la velocidad de burbujeo sea prácticamente la misma en todos los ensayos para poder determinar el tiempo óptimo de destilación.

Inicialmente se acidificó la muestra problema (añadiendo unas gotas HCl diluido, 35%) para provocar la producción de HCN y se comprobó el pH con papel indicador. Cada proceso de destilación duró una hora, tras la cual se comprobó que en el matraz que contenía la muestra inicial no quedaban restos de cianuro. La disolución del absorbedor se recogió y se ajustó al volumen inicial de muestra. Las muestras destiladas se analizaron con los 2 métodos: espectrofotométricamente y mediante el electrodo selectivo, diluyéndose en caso necesario y según el método de medida.

INTERFERENCIAS EN EL ANÁLISIS DE CIANURO

Según la técnica empleada para determinar la cantidad de cianuros presentes en una disolución, la presencia de diferentes elementos o compuestos puede interferir positiva o negativamente (Nava-Alonso, F. y col., 2007).

Las principales sustancias que causan interferencia en el análisis de cianuro son:

- a) **Turbidez de la solución:** puede afectar las técnicas de análisis colorimétricas. Normalmente, una destilación de la solución es suficiente para eliminar todo color.
- b) **Agentes oxidantes:** Cl^- , O_2 , O_3 , H_2O_2 . Pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entre la toma de muestra y el análisis. Su detección puede realizarse con papel indicador, y su interferencia puede eliminarse adicionando un agente reductor.
- c) **Nitritos:** pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación. Su interferencia se evita añadiendo, previo a la destilación, ácido sulfámico.
- d) **Carbonatos:** si la concentración es elevada, puede producirse la formación excesiva de gas durante la destilación. El CO_2 formado reduciría la concentración de NaOH en la solución de absorción, dificultando la absorción del cianuro destilado.
- e) **Tiosulfatos, sulfatos** y otros compuestos de azufre: pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato, con lo que disminuye la cantidad de cianuro medida. Durante la destilación, desprenden SO_2 , lo que afecta al color final y complica el análisis por colorimetría.
- f) **Metales:** al formarse complejos, disminuye la cantidad de cianuro libre. Se puede solucionar esta interferencia por destilación ácida del cianuro, tal y como se ha dicho anteriormente.

OBTENCIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE CIANURO

Aguas sintéticas

Se prepararon muestras de NaCN de las concentraciones de cianuro libre deseadas (100 mg/L-200 mg/L). En los casos en que se estudió la influencia de iones metálicos y otras sustancias, éstos se añadieron al volumen de muestra a tratar. Se trabajó siempre con un volumen de muestra de 250 mL, controlando la evaporación durante el transcurso del ensayo (3 horas máximo) tanto en el simulador solar, como en los ensayos en la oscuridad. El pH del agua para hacer las disoluciones se ajustó siempre a 12.

Aguas reales: efluentes de la industria de recubrimientos metálicos

En el caso de los ensayos en planta piloto, el volumen de agua tratado fue de 50 L, tomados directamente del baño de metalizado. Una vez tratadas las aguas, se recogieron las muestras en botellas detalladamente etiquetadas y se llevaron a analizar al laboratorio donde se realizaron los ensayos sobre 250 mL de muestra.

4.5.3 DETERMINACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno se empleó como reactivo oxidante en muchas reacciones de esta tesis, por esto, para evaluar la eficiencia de la oxidación química, resultó interesante estimar su concentración en algunos momentos del proceso. Para ello se eligió emplear el método de tiras de “Merckoquant”, recomendadas cuando la concentración esperada de peróxido de hidrógeno es inferior a 50 mg/L.

4.5.4 ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

El Carbono Orgánico Total (COT) y el Carbono Orgánico Disuelto (COD) en disolución se determinó mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).

Antes de la realización del análisis, se filtraron 20 mL de muestra a través de filtros de membrana de propileno de 25 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro para eliminar los sólidos en suspensión presentes. Seguidamente se inyectó automáticamente la muestra y se cuantificó el COD por diferencia entre el CT y el CIT.

El método de análisis de CT se realiza mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina a una temperatura de 680° C. Este CT se oxida dando lugar a CO₂ que es arrastrado por

oxígeno, y posteriormente enfriado y secado mediante un deshumidificador. Se analiza el CO₂ mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) y se genera un pico de área proporcional a la cantidad de carbono presente.

En las mismas condiciones que el COD pero a mayor temperatura (740°C) se produce NO₂, que se analiza mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) que permite determinar el nitrógeno total (Nt). El área del pico generado, es integrada por un procesador de datos y es proporcional a la cantidad de nitrógeno presente.

Burbujenado aire sobre la muestra y en presencia de ácido fosfórico (25% p/v), se realiza el análisis del CIT. En la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) se genera CO₂ que es arrastrado por el oxígeno y procesado en el NDIR. A partir de la relación lineal entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT se realiza una cuantificación basada en rectas de calibración internas.

4.5.5 MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN UV

Para la medida de la radiación UV, en los ensayos realizados en planta piloto, se empleó un radiómetro. Se consideró la radiación global que llega a los fotorreactores de la planta; la radiación directa (que no sufre alteraciones al atravesar la atmósfera) y la difusa (que sufre alteraciones por la absorción y dispersión de la luz).

Para la medida de la radiación UV global (planta piloto de 4 L) se utilizó un radiómetro modelo ACADAUS 85; en la planta de 50 L, el radiómetro empleado es un KIPP&ZONEN modelo CUV3. Los radiómetros están montados en plataformas inclinadas con el mismo ángulo que los captadores cilindro parabólicos y proporcionan datos de radiación incidente y radiación acumulada de longitudes de onda menores de 400 nm.

La cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el inicio del experimento hasta que se toma cada muestra, se calcula según la siguiente ecuación:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV_{G,n}} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

ecuación 4.5.11

Donde:

- V_t = volumen de la planta
- t = tiempo experimental
- A_r = superficie de los captadores iluminada
- $UV_G = W_{UV} \text{ m}^{-2}$ = densidad de la radiación medida por el radiómetro
- t_n = tiempo experimental de cada muestra
- $Q_{UV,n}$ = energía acumulada incidente en el reactor por unidad de volumen, kJ/L, en cada análisis realizado durante el experimento.

Los datos de radiación se adquieren continuamente y se calcula el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ($\overline{UV_{G,n}}$) para cada período de tiempo (t).

A partir de estas medidas, los resultados de degradación en planta piloto se representan frente a la radiación acumulada y se calcula el tiempo de iluminación, expresado en t_{30W} . Para esto, se considera que la radiación UV solar media, en un día soleado, durante 1 hora del mediodía es de unos $30 W_{UV}/\text{m}^2$ y se calculan según la siguiente ecuación.

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

ecuación 4.5.12

Donde:

- t_n = tiempo experimental para cada muestra
- UV = radiación solar ultravioleta media medida durante Δt_n
- t_{30W} = tiempo de iluminación normalizado
- V_i = volumen del reactor iluminado
- $V_{T=}$ volumen total del fotorreactor

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DEL COBRE, CIANURO Y CIANATO

El cobre y el cianuro son las especies más relevantes que encontramos en las aguas a tratar, por este motivo antes de hacer pruebas de degradación se determinó la toxicidad del cianato, cianuro libre y cobre. Se realizaron ensayos de toxicidad en fangos activos utilizando la técnica de respirometría de fangos explicadas en el apartado 4.5.1 y se calculó la DL_{50} de cada compuesto.

La figura 5.1.1 representa la disminución de la tasa de respiración de los fangos activos, previamente estabilizada, al añadir a $t = 20$ min, 10 mL de una disolución de 100 mg/L de cianuro sobre 500 mL de fangos activos. Se observa una caída total de la respiración de los fangos al entrar en contacto con el cianuro, lo que indica su elevada toxicidad. Ensayos con disoluciones de cianuro de 50 y 150 mg/L muestran tendencias semejantes, confirmando la elevada toxicidad frente a fangos de este compuesto en el rango de concentraciones presentes en las aguas reales (100-150 mg/L).

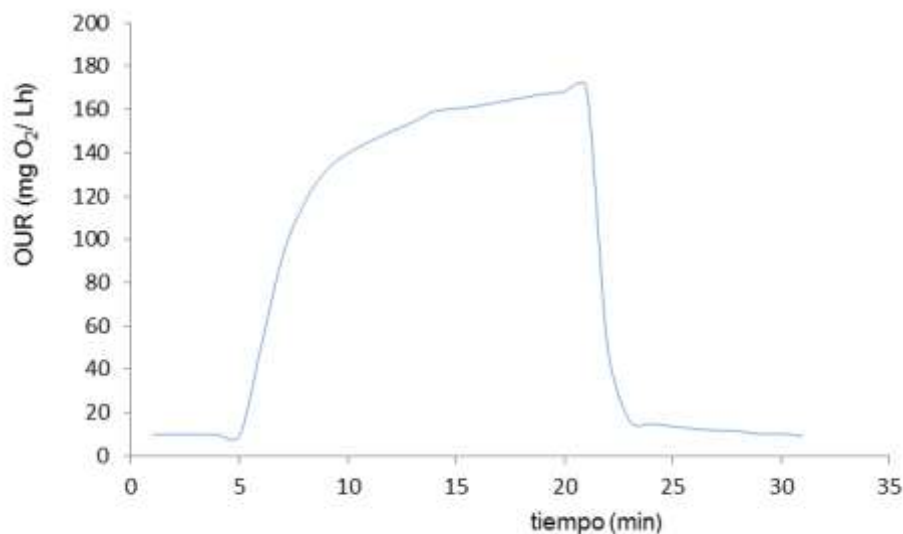


Figura 5.1.1 Efecto de la presencia del cianuro en la tasa de respiración ($\text{mg O}_2/\text{L h}$) de fangos activos. Respirometría por fangos activos para una disolución de 100 mg/L de cianuro en 500 mL de fangos activos.

En la figura 5.1.2 se representa el porcentaje de inhibición de la respiración producido por la adición de 10 mL de disolución de cianuro de distintas concentraciones a los fangos activos. En esta figura se observa una correlación entre la cantidad de cianuro de la disolución y el porcentaje de inhibición de los fangos, es decir, a mayor concentración de cianuro, mayor inhibición de la respiración de los fangos activos. Como ejemplo, cuando se añaden 10 mL de la disolución de 200 mg/L de cianuro libre el porcentaje de inhibición provocado en los fangos es 100%; lo mismo ocurre al añadir a los fangos las disoluciones de 150 mg/L y 100 mg/L. Cuando añadimos la disolución de 50 mg/L de cianuro libre, se observa una inhibición del 83%; cuando se realiza el mismo experimento añadiendo la disolución de 40 mg/L de cianuro libre, se alcanza un 67% de inhibición, para la disolución de 10 mg/L de cianuro libre, la inhibición se reduce a un 38,5% y para la de 5 mg/L de cianuro libre, únicamente se observa un 16% de inhibición.

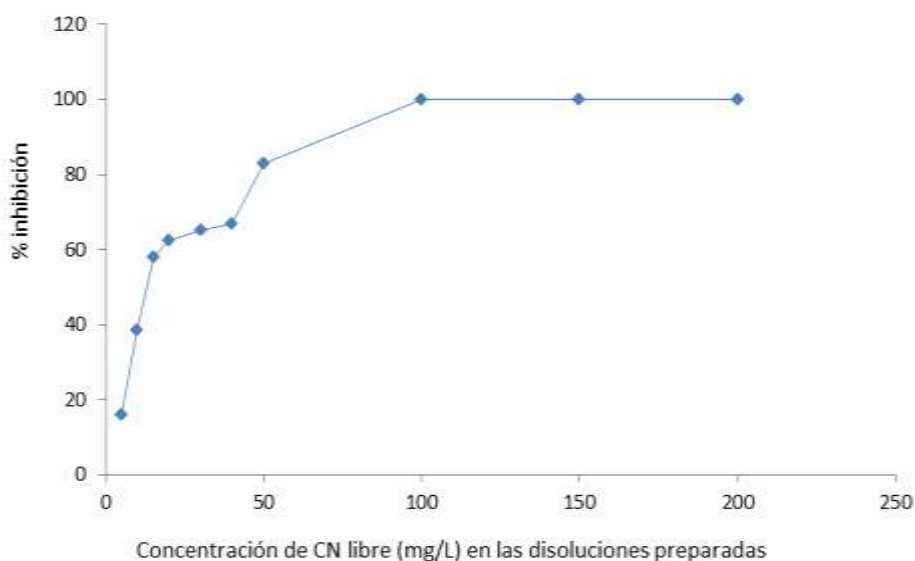


Figura 5.1.2 Porcentaje de inhibición de la respiración de los fangos activos por la adición de 10 mL de disolución de cianuro libre de diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 150 y 200 mg/L) a los fangos activos.

Del mismo modo, se realizaron ensayos respirométricos para disoluciones de cobre de concentración: 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L.; añadiendo cada vez 250 mL de disolución a 500 mL de fangos activos.

Se determinó también el descenso en las tasas de respiración generado por el cobre, los resultados se representan en la figura 5.1.3, en la que se aprecia la variación que

se produce en la toxicidad por respirometría de fangos activos al ir aumentando el valor de la concentración de cobre. Cuando se vierte a los fangos activos una disolución de concentración de cobre de 2 mg/L, la toxicidad observada es del 38%; al aumentar la concentración a 6 mg/L crece este valor hasta el 45%; hasta 20 mg/L de cobre en las disoluciones de partida, se observa un rápido aumento de la toxicidad hasta el 90%. A partir de este punto la toxicidad aumenta más lentamente quedando prácticamente estabilizada en un 96% para 20-50 mg/L de cobre.

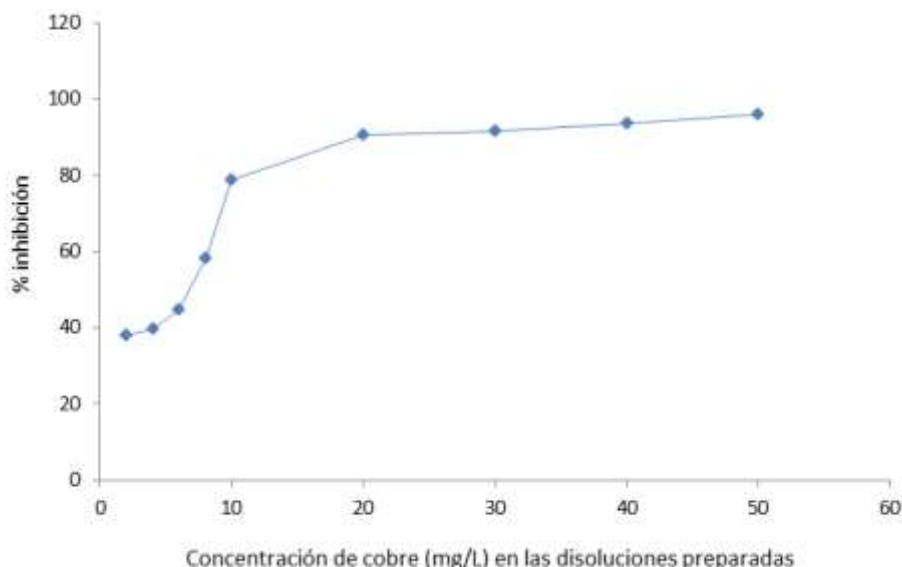
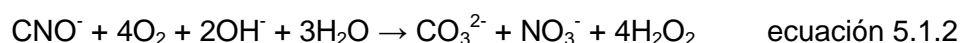


Figura 5.1.3 Porcentaje de inhibición de la respiración de fangos activos por la adición de 250 mL de disolución de cobre de distintas concentraciones de cobre (de 0 a 50 mg/L) a 500 mL de fangos activos.

A la vista de los resultados se constata que tanto el cianuro como el cobre en disolución muestran una alta toxicidad para fangos activos incluso con pequeñas cantidades presentes.

Se considera que las reacciones que tienen lugar en la oxidación del cianuro por el dióxido de titanio al irradiar la muestra son las siguientes:



La bibliografía consultada advierte del efecto negativo de este proceso con la presencia de metales, más aún cuando se forman complejos de cobre muy estables (Cheng, G. 2004; Cheng, G. 2002; Sarla, M. y col. 2004; Nava-Alonso, F. y col. 2007).

Teniendo en cuenta que el producto de oxidación del cianuro es el cianato (ver ecuación 5.1.1), se realizaron ensayos de toxicidad del cianato (OCN). Se preparó una disolución de 100 mg/L de cianato a partir de NaOCN. Se vertieron 250 mL de esta disolución a los fangos activos y no se observó ningún efecto de inhibición, únicamente se apreció una bajada de la OUR debida a la dilución de los fangos, como se aprecia en el respirograma obtenido del experimento (figura 5.1.4). Por ello se puede afirmar que el cianato no es una especie tóxica para fangos activos (se asume que la toxicidad del cianato es, al menos, 1000 veces menor a la del cianuro).

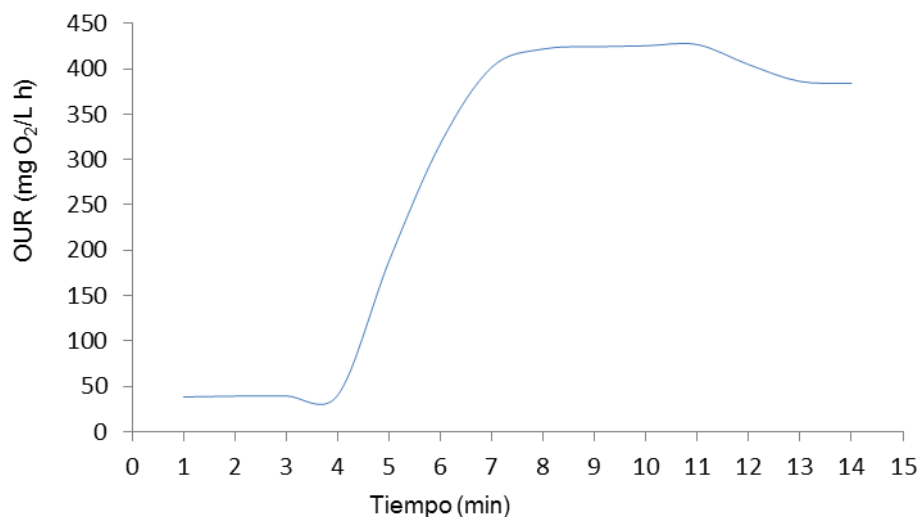


Figura 5.1.4 Efecto de la presencia del cianato en la tasa de respiración (mg O₂/L h) de fangos activos. Respirometría por fangos activos para una disolución de 100 mg/L de cianato en 500 mL de fangos activos (adición de disolución a los 11 minutos).

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados en los análisis de toxicidad iniciales, para calcular la DL50 se realizan ensayos de toxicidad en fangos añadiendo cantidades crecientes de los tóxicos a analizar, centrándonos en las franjas de valores en las que no se saturaba el 100% de inhibición. Se añaden 10 mL de muestra, de cada concentración de cianuro libre, a 500 mL de fangos activos de depuradora. Relacionando la tasa máxima de respiración con la respiración final de los fangos, del mismo modo que se ha mostrado en las figuras anteriores, se calcula la toxicidad o porcentaje de inhibición en la respiración de cada disolución (como se explica detalladamente en el apartado 4.5.1). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.1.5 donde se representan los porcentajes de inhibición de los fangos frente a las cantidades de cianuro presentes en el reactor de fangos, considerando ya la dilución del cianuro en el volumen total.

Se aprecia un elevado ascenso del porcentaje de inhibición desde el 15% obtenido para 0,2 mg/L de cianuro libre hasta el 58% provocado por una concentración de cianuro libre de 0,6 mg/L. Para el rango de concentraciones comprendido entre 0,6 mg/L y 1,6 mg/L, el porcentaje de inhibición aumenta muy lentamente, permaneciendo casi constante en torno al 60%. Por tanto se determina que la DL50 en fangos activos para el cianuro libre es de alrededor de 0,5 mg/L.

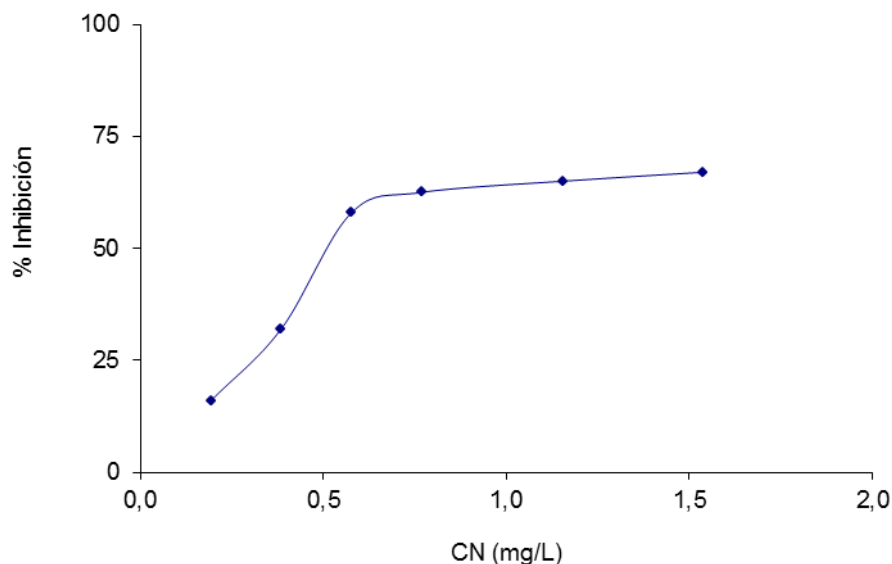


Figura 5.1.5 Porcentaje de inhibición en fangos activos frente a la concentración de cianuro libre.

Como se ha visto anteriormente (figura 5.1.3), el cobre también presenta una alta toxicidad. Para calcular su DL50 se opera del mismo modo que se ha detallado para el cianuro; añadiendo 250 mL de disolución de cobre en 500 mL de fangos. De esta forma se obtienen los porcentajes de inhibición de las disoluciones de cobre de distintas concentraciones. Los resultados se muestran en la Figura 5.1.6.

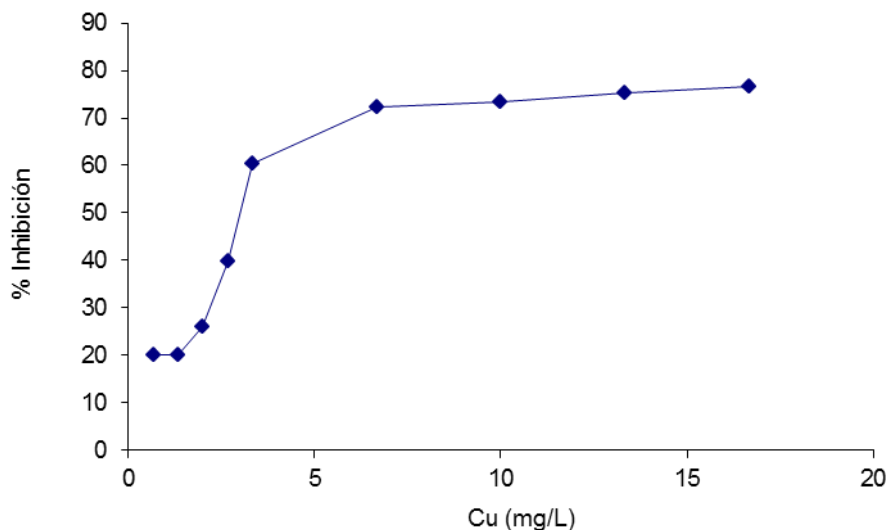


Figura 5.1.6 Porcentaje de inhibición en fangos activos frente a la concentración de cobre.

Se aprecia que al elevar la concentración de cobre de 2 mg/L a 7 mg/L se produce un brusco ascenso del porcentaje de inhibición, desde el 20 % de inhibición para 0,7 mg/L de cobre, a un 40% para la disolución de 2,7 mg/L y aumenta hasta el 70% para la disolución de 7 mg/L de cobre. A partir de esta última concentración, la inhibición experimenta ligeros aumentos con la concentración de ión cobre, estabilizándose a partir de 10 mg/L de cobre en un valor de inhibición del 80%. Por tanto, el 50% de inhibición se obtendría para una concentración de cobre de aproximadamente 3 mg/L.

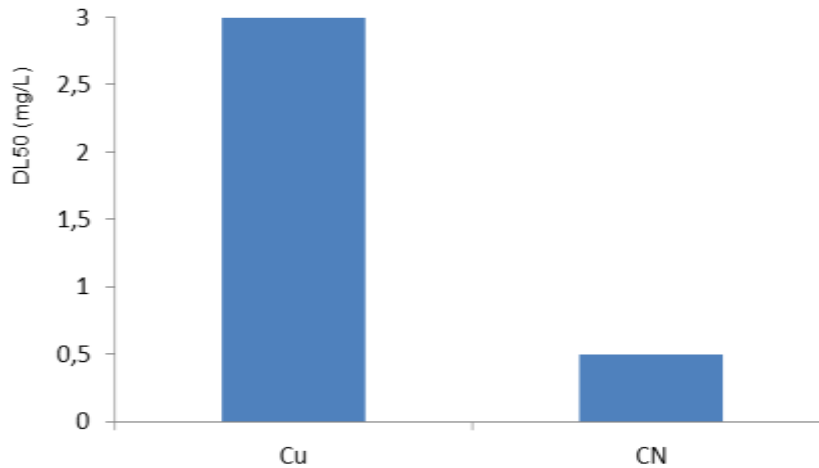


Figura 5.1.7 DL₅₀ del cobre y del cianuro calculada frente a fangos activos de una EDAR

En la figura 5.1.7 se han representado los valores de las DL₅₀ calculadas en las figuras anteriores (0,5 mg/L para el cianuro y 3 mg/L para el cobre). Es decir, el cianuro es unas 7 veces más tóxico que el cobre; en cambio, el cianato que se produce al oxidar el cianuro no presentó toxicidad alguna incluso con concentraciones finales en el reactor de 35 mg/L.

Esto indica que, como podría esperarse, la toxicidad de cianuro y cobre son muy elevadas, quedando fuera de los rangos admisibles para poder realizar directamente un tratamiento biológico de estas aguas; por lo que necesariamente deberán ser tratadas previamente para oxidar el cianuro a cianato, eliminar el cobre de la disolución y disminuir de este modo su toxicidad hasta valores que no afecten a los fangos activos de la depuradora.

5.2 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN CON AGUAS SINTÉTICAS

Como se explica en el apartado de la metodología experimental, en todos los casos en los que se trabajó con agua sintética, se prepararon disoluciones de 250 mL con 100 mg/L de cianuro libre a partir de NaCN y se ajustó el pH a 12.

5.2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO₂

El primer tratamiento realizado a las aguas sintéticas fue fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio. Las primeras reacciones de degradación se realizaron con disoluciones de 100 mg/L de cianuro libre añadiendo distintas dosis de dióxido de titanio Degussa P25 (0.2, 0.5, 1 y 1.5 g/L). Las muestras fueron irradiadas en simulador de luz solar durante 3 horas.

La evolución de la concentración de cianuro se siguió con el electrodo selectivo y la toxicidad inicial y final de la muestra, con el respirómetro de fangos activos (con 10 mL de muestra, si no se especifica lo contrario). Hay que tener en cuenta el efecto de la adsorción del CN⁻ sobre el catalizador, que se mide y cuantifica en la muestra no irradiada, última barra del eje x de la figura 5.2.1 y la figura 5.2.2. En estas figuras se representa la evolución de la concentración de cianuro (figura 5.2.1) y de la toxicidad (figura 5.2.2) en función de la dosis de catalizador (TiO₂) empleada (eje x). Se observa cómo la primera barra, correspondiente a la disolución inicial sin catalizador, tiene unos valores de toxicidad del 90% para una concentración de cianuro libre de 100 mg/L (valores muy superiores a las muestras tratadas con 0.2, 0.5, 1 g/L y 1.5 g/L de dióxido de titanio respectivamente).

Con 0.2 g/L de TiO₂ se consigue una eliminación de cianuro hasta 29 mg/L (figura 5.2.1) y una reducción en la toxicidad hasta un valor del 55% (figura 5.2.2); con 0.5 g/L de dióxido de titanio la concentración de cianuro libre disminuye hasta 18 mg/L y la toxicidad baja hasta el 25%; con 1 g/L de dióxido de titanio, la concentración de cianuro libre final es de 14 mg/L y la toxicidad del 21%. Finalmente, en el ensayo con la mayor concentración de dióxido de titanio (1.5 g/L), se consiguen unos resultados menos satisfactorios para el tratamiento, el cianuro libre disminuye sólo hasta una concentración residual de 59 mg/L, y una toxicidad final es del 60%. Este último tratamiento aumentando la cantidad de TiO₂ no es eficaz debido a la dispersión de la luz generada en la disolución por la mayor cantidad de partículas de dióxido de titanio en suspensión que generan una gran turbidez en la muestra.

En la figura 5.2.2 se aprecia igualmente cómo a medida que aumenta la concentración del catalizador, la toxicidad disminuye progresivamente, excepto para la concentración

de TiO_2 de 1.5 g/L, donde, como se ha explicado, la turbidez de la muestra dificulta la reacción fotocatalítica, disminuyendo la degradación del cianuro y por tanto la toxicidad no disminuye.

La última barra de ambas figuras corresponde al tratamiento en la oscuridad con 0.5 g/L de dióxido de titanio y en ellas puede verse cómo la disminución de la toxicidad (hasta el 66%) y la eliminación de cianuro libre es bastante menor que en la muestra tratada con la misma concentración de catalizador e irradiada, lo que demuestra el efecto fotocatalítico del proceso, aún descontando el cianuro retenido por adsorción.

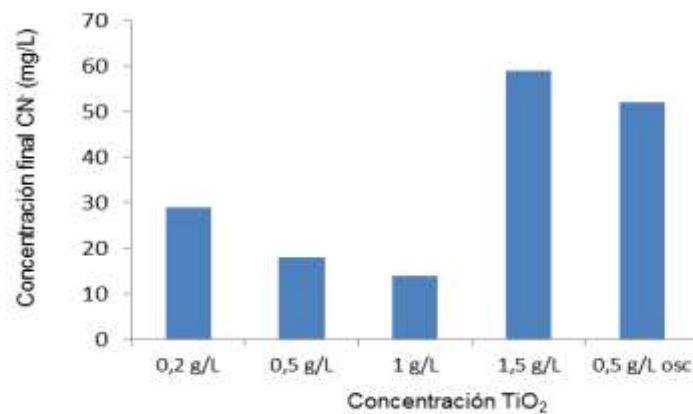


Figura 5.2.1 Evolución de la concentración de CN^- de disoluciones de 100 mg/L de CN^- libre tras ser irradiadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en simulador solar. La última barra de la derecha corresponde al experimento en la oscuridad.

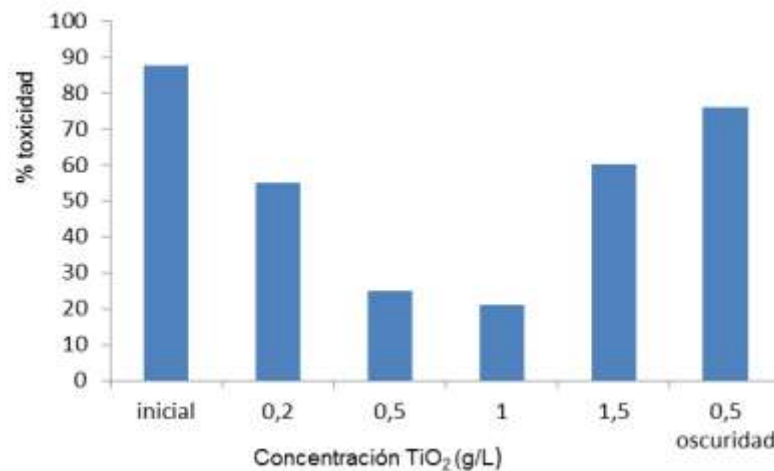


Figura 5.2.2 Evolución de la toxicidad de disoluciones de 100 mg/L de CN^- libre tras ser irradiadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en simulador solar. La última barra de la derecha corresponde al experimento en la oscuridad y la primera a la muestra no tratada.

Tras tres horas de irradiación con las diferentes cantidades de TiO_2 empleadas, a pesar de conseguir porcentajes de eliminación de cianuro bastante importantes, las

aguas siguen teniendo una toxicidad elevada (21% en el mejor de los casos cuando se tratan con 1g/L de TiO_2). Esto puede explicarse por la elevada toxicidad del cianuro calculada en los primeros experimentos realizados, ya que pequeñas cantidades de cianuro libre generan altos porcentajes de inhibición.

Si analizamos el descenso de carbono total en las irradiaciones de las muestras con distintas cantidades de dióxido de titanio (eje x), se observa que su disminución se debe principalmente a la adsorción de los compuestos cianurados sobre el catalizador (como demuestra la disolución no irradiada, 30% de descenso de TC por adsorción) y por tanto se elimina una baja proporción de carbono de la muestra.

Observando la figura 5.2.3, se ven las variaciones de TC en cada una de las muestras. Con 0,2 g/L de dióxido de titanio, el porcentaje de descenso de TC es del 30%; al emplear 0,5 g/L de fotocatalizador conseguimos el 40% de descenso y para una concentración de 1 g/L de TiO_2 , el carbono disuelto se reduce en casi un 60%. Es decir, a mayor concentración de dióxido de titanio, mayor disminución del TC, excepto para el ensayo con 1,5 g/L de dióxido de titanio, en el que únicamente se consigue un descenso de TC del 46,5%.

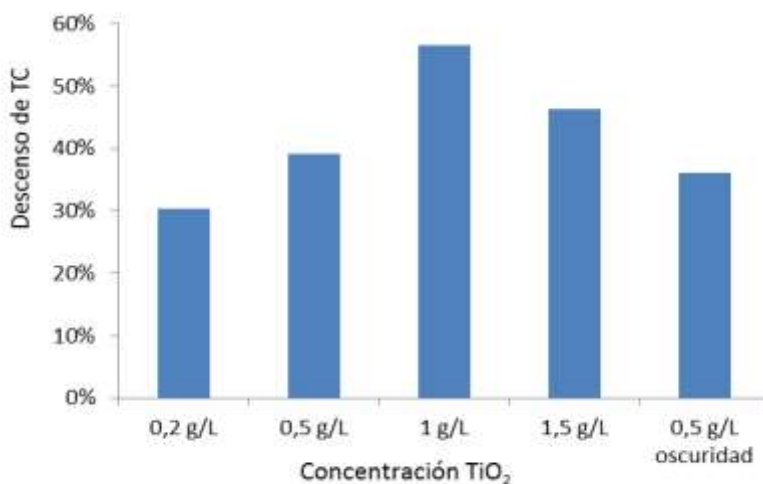


Figura 5.2.3 Descenso del TC (%) en muestras de CN^- de 100 mg/L tras ser tratadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en el simulador de luz solar.

5.2.2 TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El siguiente tratamiento estudiado fue la oxidación mediante peróxido de hidrógeno. Para analizar el efecto del tratamiento sobre la de toxicidad de la muestra, se realizó un análisis inicial añadiendo 10 mL de la disolución de cianuro sin tratar a 500 mL de fangos activos. De este modo se comprobó la elevada toxicidad del CN^- en estas condiciones, cercana al 100%, ya que la respiración disminuyó rápidamente hasta prácticamente cero, como se observa en la figura 5.2.4.

En el tratamiento con peróxido de hidrógeno, primero se experimentó con una concentración 10 mM de peróxido de hidrógeno en la disolución, a partir de H_2O_2 del 30%. Tras 3 horas de irradiación en simulador solar, las pruebas de toxicidad indicaron una inhibición de los fangos de un 50% al añadir 10 mL de la muestra tratada, es decir, disminuyó la toxicidad casi un 50%.

Se realizó una segunda prueba con concentración de peróxido de hidrógeno 20 mM e irradiación durante tres horas; esta vez no se apreció toxicidad residual al añadir 10 mL de la muestra tratada. Se produjo un ligero descenso en la respiración, debido a la dilución en el momento de añadir la muestra a los 12 minutos, que enseguida se recuperó hasta el valor máximo (curva roja de la figura 5.2.4).

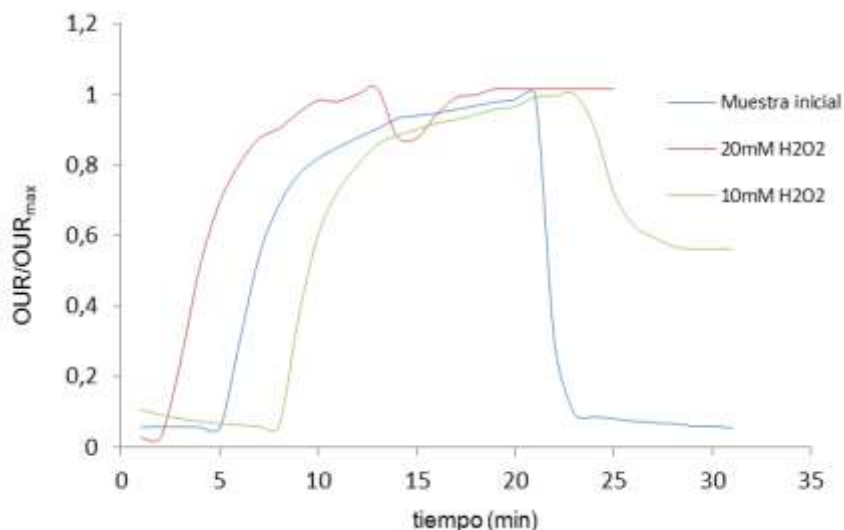


Figura 5.2.4 . Evolución de la tasa de respiración de fangos activos tras adiciones de 10 mL disoluciones de 100 mg/L de CN^- tratadas durante 3 horas por fotodegradación en simulador solar con distintas cantidades de H_2O_2 .

Para comprobar la detoxificación total de esta muestra se realizaron ensayos adicionales de respirometría en fangos activos añadiendo a los fangos mayores volúmenes de la muestra tratada (20 y 30 mL).

Al añadir la disolución, descendió la respiración, en mayor medida cuanto mayor es el volumen de muestra añadido (debido al efecto de la dilución puntual en ese momento); este valor se recuperó hasta el valor máximo de tasa de respiración en pocos minutos.

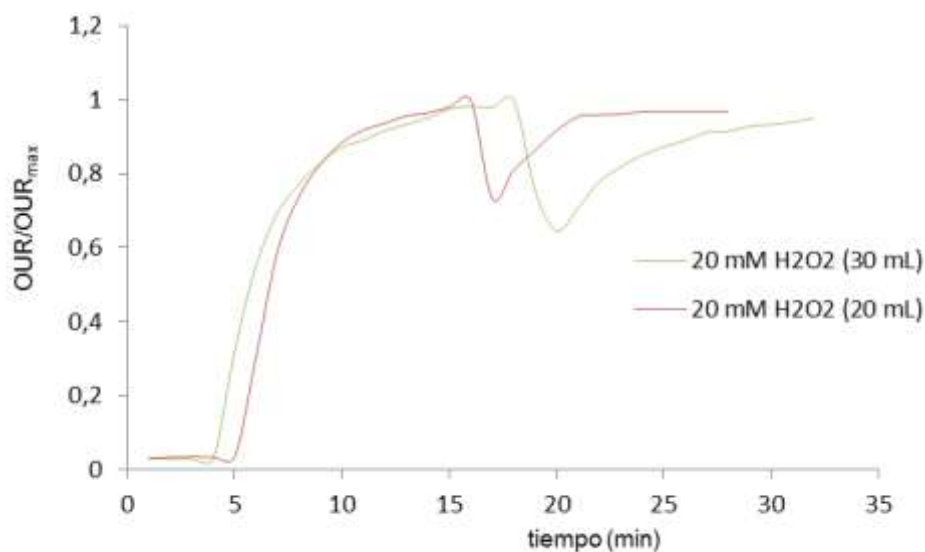
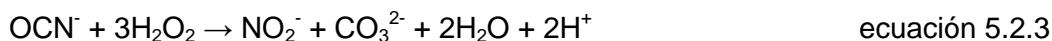


Figura 5.2.5 . Evolución de la tasa de respiración de fangos activos tras la adición de 20 y 30 mL de disolución de 100 mg/L de CN^- , tratadas durante 3 horas por fotodegradación en simulador solar con una concentración 20 mM de H_2O_2 .

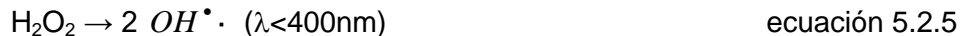
Se observa por tanto, que el tratamiento de estas disoluciones de cianuro con concentración de H_2O_2 (20 mM) alcanzan una detoxificación total, y por tanto, se puede considerar que la oxidación de cianuro a cianato ha sido completa.

Las reacciones asociadas a este proceso son:



A la vista de los resultados obtenidos, podemos determinar que a pesar de que esta concentración de peróxido (20 mM) es la más adecuada según los cálculos estequiométricos, la variación de carbono total observada es despreciable (0,3%). Por tanto, se deduce que con este tratamiento, únicamente puede realizarse la primera reacción, oxidación de cianuro a cianato, que detoxifica la muestra al eliminar el compuesto tóxico. El cianuro permanece en forma de cianato y no hay pérdida global de carbono.

Tanto en este caso como con el tratamiento con dióxido de titanio la participación de la radiación es decisiva. Hay que tener en cuenta que el peróxido de hidrógeno sólo es capaz de descomponerse en radicales hidroxilo (mucho más oxidantes) cuando recibe radiación por debajo de los 400nm.



En la figura 5.2.6 se representa la disminución de la concentración de cianuro libre durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno 20 mM. Se aprecia la diferencia entre el tratamiento (durante 120 minutos) de dos muestras de cianuro libre (100 mg/L); una irradiada en el simulador solar y la otra en la oscuridad.

Se midió la evolución de la concentración de cianuro libre con el electrodo selectivo, y se observó diferente comportamiento oxidante del peróxido de hidrógeno frente al cianuro libre bajo irradiación y en oscuridad; en la muestra irradiada, hasta los 90 minutos se produjo un rápido descenso en la concentración de cianuro libre, y finalmente disminuyó más lentamente hasta que a los 120 minutos era nula. En cambio, en la muestra en la oscuridad no se observó ninguna variación en la concentración de cianuro libre.

Este resultado es el esperado, considerando que la reacción transcurre a un pH aproximado de 12, lo que no favorece la oxidación en ausencia de luz.

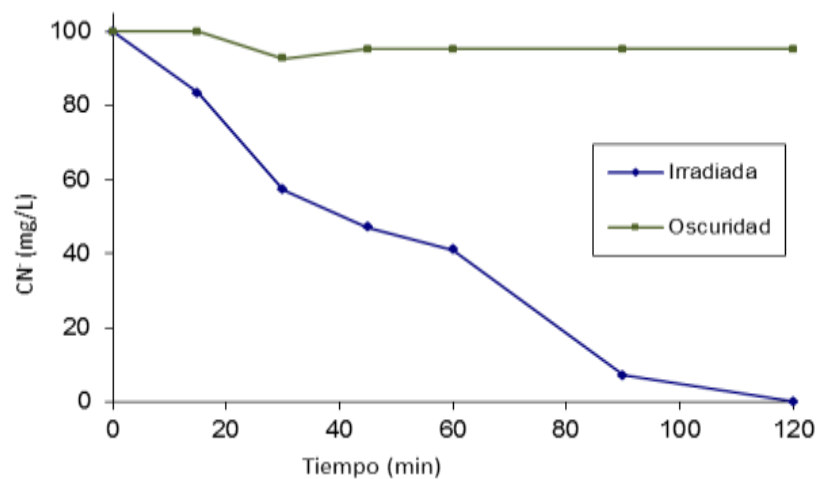


Figura 5.2.6. Variación de la [CN⁻] con el tiempo, en disoluciones de 100 mg/L de CN⁻ con una concentración 20 mM de H₂O₂. irradiadas (en azul) y sin irradiar (en verde).

5.2.3 TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON.

A la vista de los resultados obtenidos con el tratamiento con peróxido de hidrógeno, se consideró interesante estudiar si la presencia de metales en la disolución podría favorecer el proceso por su papel como fotocatalizadores. Por tanto, los siguientes tratamientos estudiados fueron de tipo foto-Fenton con diferentes metales, debido a su presencia en las aguas reales que se querían tratar.

Este factor puede resultar decisivo a la hora de seleccionar el mejor proceso para el tratamiento de aguas reales ya que es bien conocido que la presencia de metales para el tratamiento con TiO_2 desfavorece el proceso (Bozzi, A. y col., 2004), mientras que con peróxido de hidrógeno lo favorece (Kitis, M. y col., 2005a, 2005b).

Se estudió la actividad catalizadora de las sales de hierro, cobre, cromo, manganeso, cinc, plata y cobalto (reacciones tipo foto-Fenton). Su adición resultó beneficiosa en la mayoría de los casos, aunque los efectos ejercidos sobre la degradación del cianuro variaron mucho en función del metal empleado, siendo despreciable en algunos casos. Se consideró interesante analizar con más profundidad el proceso tipo foto-Fenton con cobre porque este metal era el más abundante en las aguas a tratar.

TRATAMIENTO TIPO FENTON Y TIPO FOTO-FENTON CON HIERRO

Se realizaron tratamientos de disoluciones de 100 mg/L de cianuro con 50 mg/L de hierro (II) y peróxido de hidrógeno (20 y 40 mM en experimentos paralelos), tanto en la oscuridad (proceso tipo Fenton) como irradiando en simulador solar (proceso tipo foto-Fenton).

En todos los casos se observó que la concentración de cianuro libre, no disminuía de forma apreciable debido a la precipitación del hierro en estas condiciones ($\text{pH} = 12$).

Se midió la variación del carbono total (TC) a diferentes tiempos. Al analizar los resultados (figura 5.2.7) se observó que los tratamientos con luz no mejoraron al de las muestras en oscuridad, lo que confirmó que el tratamiento tipo foto-Fenton con hierro no era adecuado en estas condiciones de reacción. Como es bien conocido, el pH utilizado por las restricciones de trabajar con cianuro, muy alejado del óptimo para el tratamiento Fenton, ocasionaba la precipitación del hierro, formando óxidos o hidróxidos fotoquímicamente inactivos. A las tres horas, con una concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución 40 mM se llegó a un descenso aproximado del TC del 6%. El mismo tratamiento pero con menor concentración de peróxido de

hidrógeno (20 mM) sólo conseguía una disminución del TC entorno al 2% a las dos horas de tratamiento.

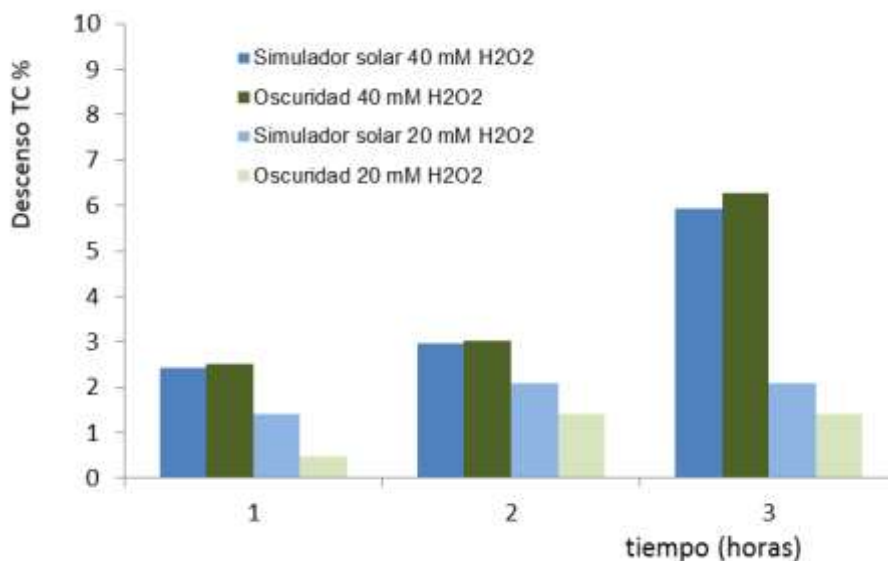


Figura 5.2.7 Comparación del porcentaje de descenso del carbono total para muestras con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de hierro(II) y con concentración 40 mM de peróxido de hidrógeno en la disolución, en la oscuridad (verde oscuro) y bajo irradiación (azul oscuro). Valores tomados tras una, dos y tres horas de tratamiento. El mismo ensayo con concentración 20 mM de peróxido de hidrógeno, en la oscuridad (verde claro) y en simulador solar (azul claro).

TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON CON COBRE

A la vista de los desfavorables resultados con sales de hierro, se realizaron tratamientos de disoluciones de 100 mg/L de cianuro con peróxido de hidrógeno 20 mM y 50 mg/L de cobre (se emplea la misma cantidad de metal para poder realizar una comparación de los experimentos con hierro y cobre en las mismas condiciones). Los procesos se realizaron tanto en oscuridad como irradiando en el simulador solar. En la muestra irradiada se apreció una rápida bajada de la concentración de cianuro en los primeros cuarenta minutos y posteriormente disminuyó más lentamente hasta que a los 90 minutos de tratamiento se eliminó todo el cianuro libre. En la muestra en la oscuridad no se aprecian descensos significativos.

En la figura 5.2.8 se representa la variación de la concentración de cianuro libre con el tiempo tanto en la muestra irradiada como en el control realizado en la oscuridad.

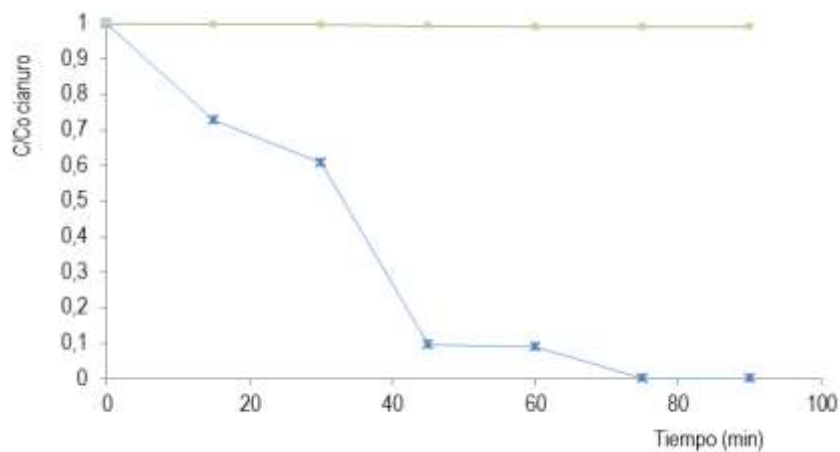


Figura 5.2.8 . Evolución de la concentración del cianuro libre respecto al tiempo en el tratamiento de una disolución de cianuro de 100 mg/L con 50 mg/L de cobre y una concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución 20 mM. Muestra irradiada (azul), muestra en oscuridad (verde)

En el caso de tratamientos con cobre, no es posible detectar los complejos formados con cianuro mediante el electrodo selectivo; por este motivo se recurrió a análisis complementarios como el análisis del carbono total, para cuantificar el cianuro en disolución a través de la medida de TC. En la figura 5.2.9 se representa la evolución del carbono total de la muestra, que disminuyó un 25% desde el valor inicial, en una hora. Este mismo experimento realizado con sales de hierro (50 mg/L) consiguió un descenso de carbono del 1,4% tras una hora de irradiación, lo que manifiesta la evidente mejora del proceso con cobre.

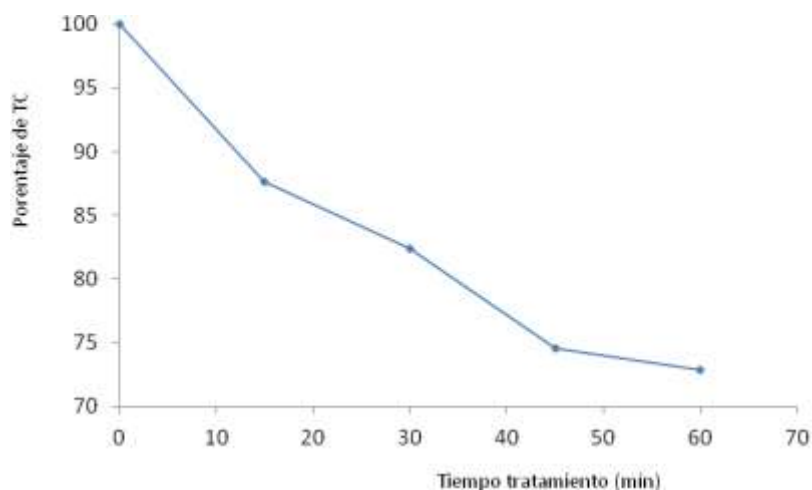


Figura 5.2.9 Porcentaje de carbono total en el tratamiento de agua cianurada con cobre (50 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20mM en la disolución).

En la figura 5.2.10 se muestra una comparación de los datos de descenso de TC empleando únicamente peróxido de hidrógeno y éste combinado con hierro o cobre.

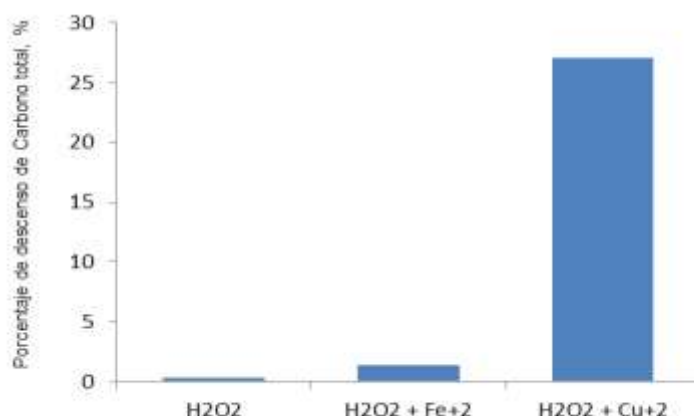


Figura 5.2.10. Descenso del TC (%) obtenido tras una hora de irradiación en simulador solar de disoluciones de 100mg/L de cianuro libre al añadirle H₂O₂ (20 mM en la disolución) y 50 mg/L de Fe⁺² o Cu⁺² respectivamente.

Los resultados de descenso de TC en los tratamientos tipo foto-Fenton, en los controles de oscuridad se representan en la figura 5.2.11; se observa que aunque existen bajadas de TC en la oscuridad, los ensayos realizados en simulador solar, proporcionaron mejores resultados en todos los casos, lo que indicaba una mejora de la degradación por el proceso fotocatalítico.

En el tratamiento con cobre y peróxido de hidrógeno en simulador solar, a la hora del tratamiento se alcanzó un valor del descenso de TC de 74%, y a las dos horas su valor era del 95%. En la oscuridad, también se aprecian descensos considerables del TC, aunque inferiores: a la hora, de 56% y a las dos horas de 83%.

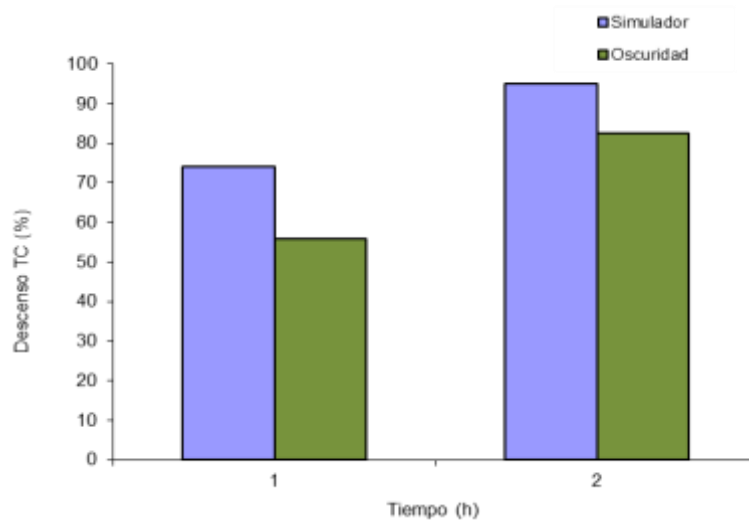
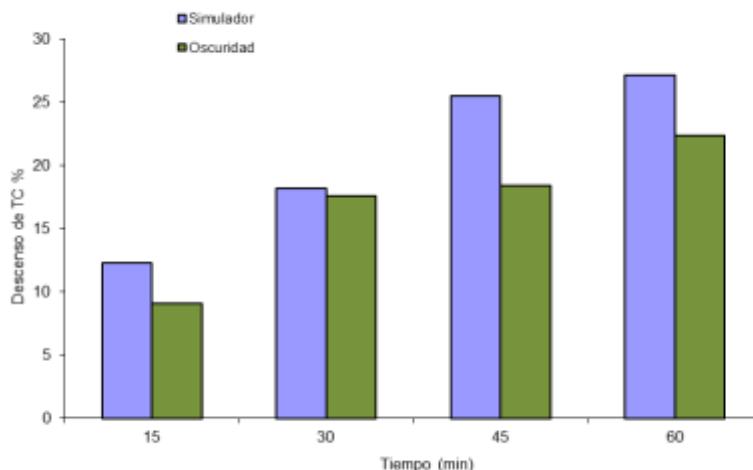


Figura 5.2.11 Descenso del carbono total, a la hora y a las dos horas, en aguas con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de cobre y concentración en disolución 40 mM de peróxido de hidrógeno.

Se repitió el proceso disminuyendo la cantidad de peróxido de hidrógeno (20mM). En la figura 5.2.12 se observa la evolución del descenso del TC en el tratamiento de 100 mg/L de cianuro libre con 50 mg/L de cobre y una concentración 20 mM de peróxido de hidrógeno. Se apreció que el descenso de TC aumentaba con el tiempo en todos los casos, siendo ligeramente superior en las muestras sometidas a irradiación. Tras una hora se alcanzó un valor de descenso de TC del 27% en el simulador solar y del 22% en la oscuridad.



5.2.12 Descenso del carbono total en aguas con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de cobre y concentración en disolución 20 mM de peróxido de hidrógeno, a distintos tiempos y en diferentes condiciones de reacción (oscuridad y simulador solar).

A la vista de los resultados de los tratamientos tipo foto-Fenton con hierro (II) y con cobre, se comprobó que el de hierro no era recomendable debido al pH de trabajo. En el caso del tipo foto-Fenton con cobre, a medida que transcurría el tratamiento, aumentaba el descenso de TC y disminuía la toxicidad (como se aprecia en la figura 5.2.13), lo que indicaba que éste era capaz de eliminar el cianuro libre presente en la muestra.

En la siguiente figura se aprecia cómo tras el tratamiento se consigue la detoxificación de la muestra. Al introducir la muestra en los fangos, a los 21 minutos, se observa un pequeño descenso en la respiración de los fangos, debido a la dilución, que después se recupera.

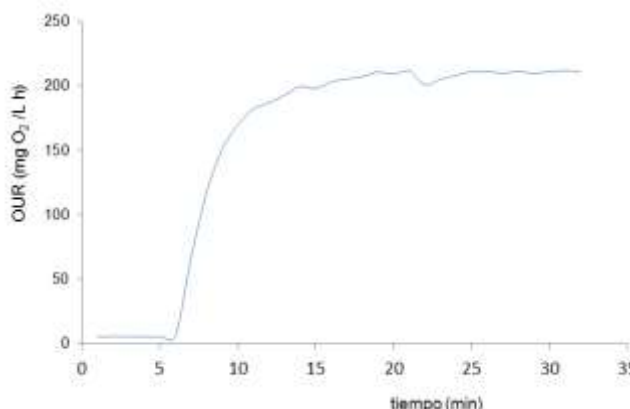
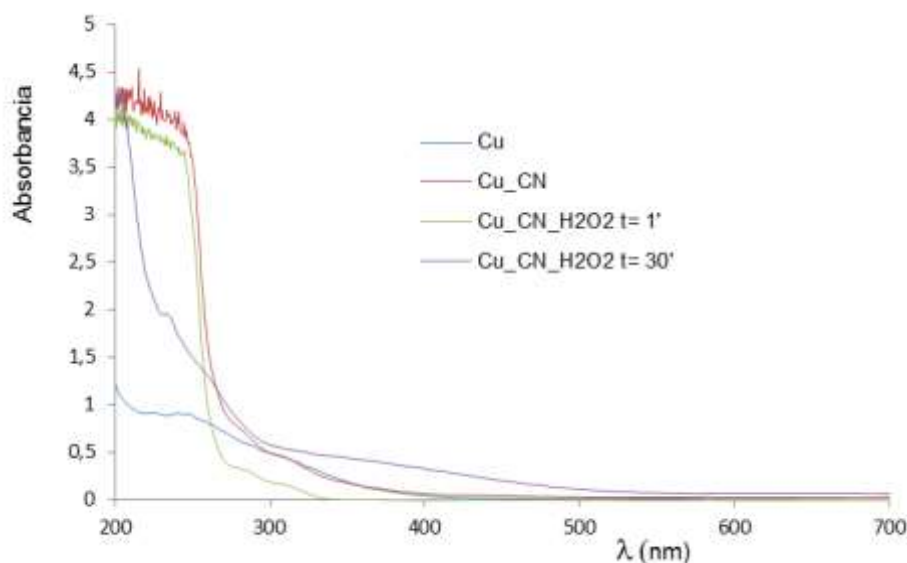


Figura 5.2.13 Variación de la tasa de respiración en aguas con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de cobre y concentración en disolución 20 mM de peróxido de hidrógeno

Espectros UV

Persiguiendo el mismo objetivo, evaluar el mecanismo de la reacción del tratamiento fotocatalítico de las aguas con cianuro empleando el cobre como fotocatalizador, se realizó el seguimiento de la reacción mediante la obtención de los espectros UV de las especies presentes en disolución en diferentes momentos del tratamiento: antes de la adición de cianuro, después de su adición, tras la adición del peróxido de hidrógeno y al finalizar la reacción. De esta manera se quiso detectar los compuestos intermedios formados al añadir los distintos reactivos.

En la figura 5.2.14 se muestran los espectros obtenidos durante el seguimiento del tratamiento del cianuro mediante un proceso tipo foto-Fenton con cobre. En ella se superponen: el espectro del cobre, el espectro del cobre al adicionarle cianuro antes de ningún tratamiento, el espectro de la disolución anterior (cobre más cianuro) al adicionarle el peróxido de hidrógeno y el espectro de la misma a los treinta minutos de reacción, tras los que se comprobó, mediante el electrodo selectivo de cianuros, que no quedaba cianuro libre en la muestra.



Figuras 5.2.14 Espectros de absorción de las distintas especies presentes durante el tratamiento con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (0,5 mg/L). Superposición del espectro de la disolución de cobre; espectro al adicionar cianuro (100 mg/L) a la disolución de cobre; espectro al adicionar peróxido de hidrógeno a la disolución de cianuro y cobre; espectro al finalizar el tratamiento de eliminación del cianuro con cobre y peróxido de hidrógeno.

Observamos que el espectro de la disolución de cobre variaba considerablemente al añadirle cianuro, lo que parecía indicar que el cobre y el cianuro formaban un complejo antes de añadir el peróxido de hidrógeno.

Comparando este espectro con el generado inmediatamente después de añadir el peróxido de hidrógeno, se apreciaron pequeñas diferencias cuantitativas, aunque la forma del espectro es similar (sigue existiendo cianuro libre en disolución).

Al final del tratamiento, se observó un elevado descenso de la absorbancia entre 200 y 300 nm, apareciendo un hombro a los 240nm.

TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON CON CROMO, MANGANESO, CINCO, COBALTO y PLATA

Teniendo en cuenta la presencia de diferentes metales en las aguas reales, se realizaron experimentos tipo foto-Fenton empleando distintos metales con posibilidad de formar complejos cianurados o complejos con cobre: Zn, Cr, Mn, Co, Ag. (Yin X. y col., 2011; Jianming L. y col., ; Rees K.L. y col., 1999; Lovera D. y col., 2002).

Al estudiar el tratamiento con cromo, manganeso, cinc, cobalto y plata se obtuvieron los resultados presentados en las tablas 5.2.1 y 5.2.2. Se realizaron ensayos con dos concentraciones de metales (50 y 100 mg/L).

En todos los experimentos en los que se empleó Zn, Cr y Mn de forma aislada, no se consiguió ninguna disminución de la concentración de cianuro libre tras tres horas de tratamiento en el simulador solar. En estos procesos se observó la formación de sólidos en suspensión, probablemente los hidróxidos u óxidos insolubles de estos metales, que podían ser eliminados fácilmente por filtración.

En cambio sí que se observó cierto efecto catalítico con Co y Ag como se aprecia en la tabla 5.2.1.

Concentración metales	Comienzo visual, por burbujeo y cambio de color, de la reacción	% Eliminación cianuro libre
100 mg/L Zn	NO	0
100 mg/L Cr	NO	0
100 mg/L Mn	NO	0
100 mg/L Co	5 minutos	100%
100 mg/L Ag	5 minutos	100%
50 mg/L Zn	NO	0
50 mg/L Cr	NO	0
50 mg/L Mn	NO	0
50 mg/L Co	15 minutos	100%
50 mg/L Ag	20 minutos	40%

Tabla 5.2.1 Estudio del efecto del cromo, manganeso, cinc, plata y cobalto en el proceso de detoxificación de efluentes cianurados tras 180 minutos de tratamiento.

A la vista de estos resultados, se analizó la degradación del cianuro con cobalto y plata.

TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON CON PLATA

Se realizó un tratamiento tipo foto-Fenton con plata, con cuatro concentraciones de plata diferentes: 150 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L y 25 mg/L. Los resultados se representan en la figura 5.2.15.

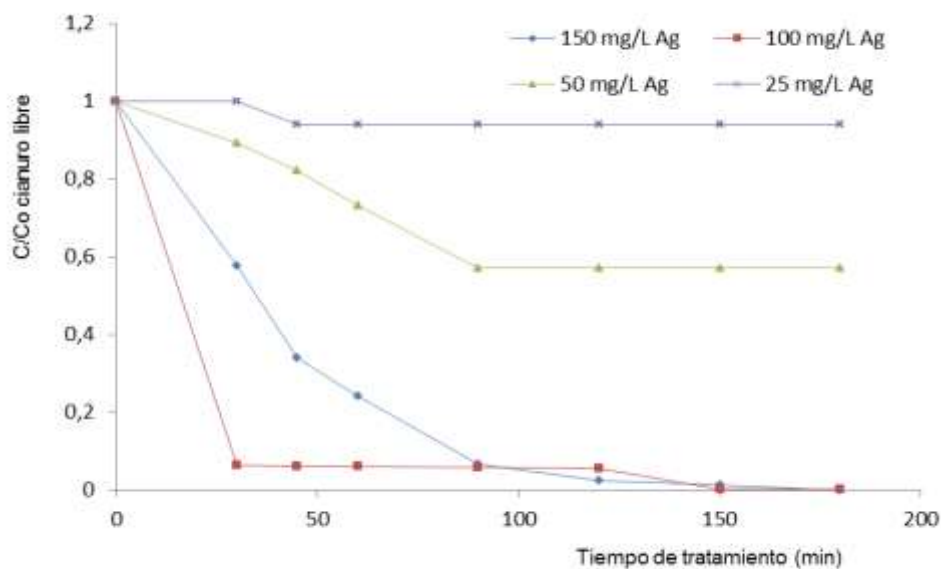


Figura 5.2.15 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de plata, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución). Eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para distintas concentraciones de nitrato de plata (25, 50, 100 y 150 mg/L).

Como podemos ver en la gráfica, con 150 mg/L y 100 mg/L de plata se consiguió el 100% de degradación del cianuro libre a los 180 minutos de tratamiento. Se aprecia cómo se produjo un rápido descenso inicial de la concentración de cianuro hasta los 90 minutos, en los que el valor de la relación entre la concentración de cianuro libre y la concentración inicial es del 0,06. Finalmente, la degradación continúa más lentamente hasta que a los 150 minutos se eliminó todo el cianuro libre presente en la muestra.

Se decidió ampliar el estudio a concentraciones menores de plata para determinar su posible actividad catalítica en estas condiciones.

Con 50 mg/L de plata a los 180 minutos se había degradado el 40% del cianuro libre y la reacción ya no continuaba y con 25 mg/L de plata únicamente se degradó el 25% de todo el cianuro libre.

Las concentraciones de 25 y 50 mg/L de plata no fueron suficientes para degradar los 100 mg/L de cianuro iniciales presentes en la disolución. Con 50 mg/L de plata se obtuvo una ligera disminución del cianuro libre los primeros 90 minutos; a partir de este valor y hasta el final del tiempo del ensayo, 180 minutos, la concentración de cianuro y por tanto la relación C/C_0 permaneció constante en un valor de 0,6. Con 25 mg/L de plata no se consiguió apenas disminuir la concentración inicial de cianuro.

En la figura 5.2.16 se representa una comparación de los porcentajes de eliminación finales conseguidos a los 180 minutos de tratamiento con las diferentes concentraciones de plata.

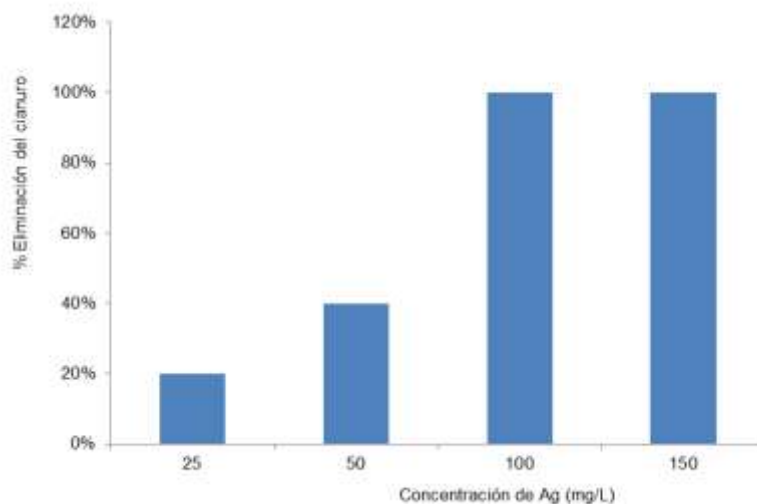


Figura 5.2.16 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de plata, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en la disolución). Porcentaje de eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para distintas concentraciones de nitrato de plata (25, 50, 100 y 150 mg/L).

TRATAMIENTO TIPO FOTO-FENTON CON COBALTO

En el tratamiento tipo foto-Fenton con cobalto se trabajó con dos concentraciones, 50 y 100 mg/L. En ambos casos se consiguió degradar el 100% del cianuro, aunque cuando se empleó 100 mg/L se produjo un descenso inicial más pronunciado (en 30 minutos se degrada el 90%) de la concentración de cianuro, consiguiendo el 100% de degradación tras los 120 minutos. Con 50 mg/L fueron necesarios 180 minutos para completar la degradación.

En la figura 5.2.17 se aprecia la distinta velocidad de degradación para las dos concentraciones empleadas (50 y 100 mg/L) de nitrato de cobalto.

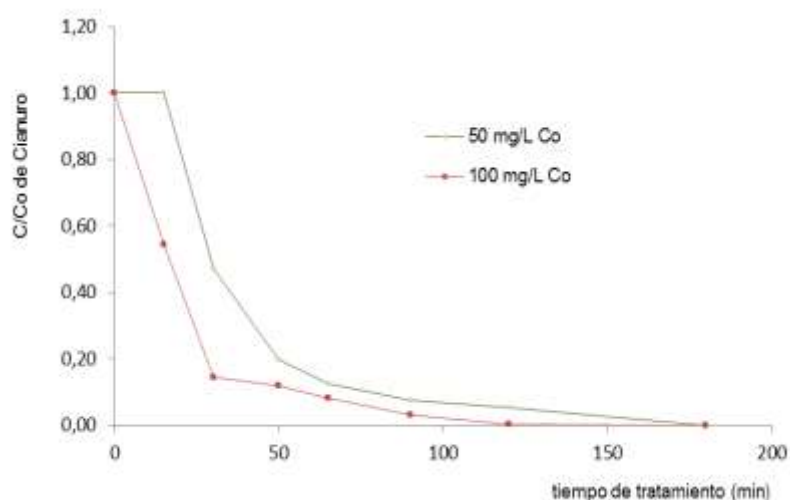


Figura 5.2.17 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de cobalto, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución). Velocidad de eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para dos concentraciones de nitrato de cobalto (50 y 100 mg/L).

ESTUDIOS DE INTERFERENCIAS DEL TRATAMIENTO CON COBRE POR LA PRESENCIA DE OTROS METALES

A la vista de los resultados en la degradación del cianuro obtenidos con todos los metales de forma aislada y tras confirmar la falta de actividad catalítica de Zn, Cr y Mn, se decidió estudiar la posible interferencia que podrían ejercer estos metales sobre el papel en la degradación del cianuro. Hay que tener en cuenta que todos ellos se encuentran presentes de forma conjunta en las aguas reales, donde el cobre es el metal predominante.

Se realizaron tratamientos con cinc, cromo, manganeso, cobalto y plata junto con 63 mg/L de cobre (la relación cianuro:cobre debe ser al menos 4:1 ya que es la que permite la formación del complejo de cobre-cianuro más estable (ión tetracianuro cúprico $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) (Nava-Alonso, F. y col., 2007; Jianming Lu y col., 2002; Tran T. y col., 2000; Luckey, G.C. y col., 1999).

En la siguiente tabla se resumen los valores encontrados en la bibliografía sobre constantes de formación de complejos cianurados con los metales a estudio. Como podemos ver, en la mayoría de estos complejos, en presencia de exceso de cianuro, la relación cianuro: metal es al menos 4:1. Además, el elevado pH de trabajo favorece la formación de complejos con alto índice de coordinación. Cabe destacar la elevada estabilidad de los complejos que se forman con cobalto.

Complejo	Constante estabilidad
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{-3}$	10^{33}
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{-4}$	10^{21}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	$10^{43,6}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	$10^{35,4}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$	10^{50}
$\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$	$10^{23,9}$
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$	$10^{29,2}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{-2}$	$10^{30,7}$
$\text{Ag}(\text{CN})$	$10^{11,6}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$	$10^{20,4}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$	$10^{21,9}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{-3}$	$10^{20,8}$
$\text{Zn}(\text{CN})_3^{-}$	10^{16}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$	10^{21}

Tabla 5.2.2 Constantes de estabilidad de complejos metálicos de cianuro.

En los tratamientos realizados combinando cada uno de los metales con el cobre, sí se apreció una notable disminución de la concentración de cianuro libre en todos los casos. Al final del tratamiento se consiguió eliminar totalmente el cianuro libre presente en la disolución. Es decir, en las pruebas realizadas con los metales que de forma aislada no habían manifestado ninguna actividad fotocatalítica y por tanto se mostraron incapaces de degradar el cianuro, al utilizarlos junto con el cobre, se obtuvieron los mismos resultados de degradación de cianuro que empleando únicamente el cobre como fotocatalizador, lo que descartó una posible interferencia negativa de estos metales en la actividad catalítica del cobre.

En la tabla 5.2.3 se muestran los tiempos de comienzo visual de reacción determinados por el inicio del burbujeo y el cambio de color. Tras ese momento, se produjo en todos los casos un descenso brusco de la concentración de cianuro libre. Se detallan también los tiempos a los que el cianuro libre había desaparecido totalmente de la disolución. Se trata de valores aproximados al haberse tomado muestras cada quince minutos, debido a la complejidad del proceso.

Concentración metales	Tiempo aproximado de comienzo visual, por burbujeo y cambio de color, de la reacción	% Eliminación cianuro libre	Tiempo aproximado de eliminación de todo el cianuro libre (min)
100 mg/L Cr 63 mg/L Cu	15	100	60
50 mg/L Cr 63 mg/L Cu	13	100	75
100 mg/L Zn 63 mg/L Cu	20	100	90
50 mg/L Zn 63 mg/L Cu	15	100	90
100 mg/L Mn 63 mg/L Cu	16	100	75
50 mg/L Mn 63 mg/L Cu	15	100	90
100 mg/L Co 63 mg/L Cu	5	100	65
50 mg/L Co 63 mg/L Cu	15	100	90
150 mg/L Ag 63 mg/L Cu	5	100	75
100 mg/L Ag 63 mg/L Cu	5	100	60
50 mg/L Ag 63 mg/L Cu	20	100	90
25 mg/L Ag 63 mg/L Cu	45	100	90

Tabla 5.2.3 Estudio del efecto del cromo, manganeso, cinc, cobalto y plata combinados con el cobre, en el proceso de detoxificación de efluentes cianurados a los 180 minutos de tratamiento.

A la vista de estos resultados, y considerando que únicamente el cobalto y la plata demostraron cierta actividad catalítica de forma individual, se analizaron los resultados

de los tratamientos de cada metal cuando se emplea de forma aislada o junto con el cobre. Estos resultados se representan en las figuras 5.2.18 y 5.2.19.

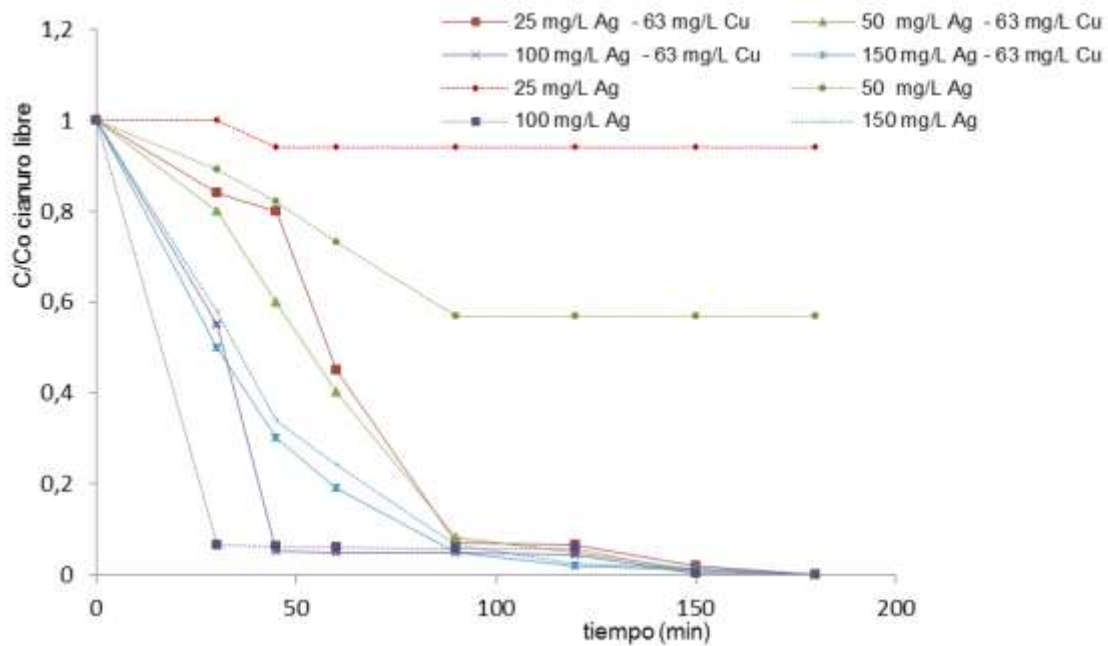


Figura 5.2.18 Estudio de la influencia del cobre (63 mg/L) en el tratamiento del cianuro con nitrato de plata (150, 100, 50 y 25 mg/L), simulador solar y peróxido de hidrógeno.

Como podemos ver, cuando se empleó la plata en concentraciones bajas: 25 mg/L y 50 mg/L, la degradación del cianuro se vio incrementada con la presencia de cobre en la disolución (más de un 90% en el caso de disoluciones con 25 mg/L de plata y más de un 50% en las disoluciones de 50 mg/L de plata). En cambio cuando se realizó el proceso fotocatalítico con altas concentraciones de plata (100 mg/L y 150 mg/L) no se apreció ese efecto potenciador del cobre. En ambos casos se consiguió el 100% de degradación del cianuro libre. Esto puede deberse a que la plata a altas concentraciones es capaz de provocar un proceso foto-Fenton suficientemente eficiente.

En los tratamientos con cobalto, a diferencia de lo observado con la plata, no se apreció ninguna diferencia en la degradación del cianuro cuando se empleó este metal de forma aislada como catalizador y cuando se utilizó junto con el cobre, como se aprecia en la figura 5.2.19. En todas las pruebas realizadas se consiguió el 100% de degradación del cianuro libre en los mismos tiempos de tratamiento (120 minutos para concentraciones de cobalto de 100 mg/L y 180 minutos cuando se utilizaron concentraciones de 50 mg/L de cobalto).

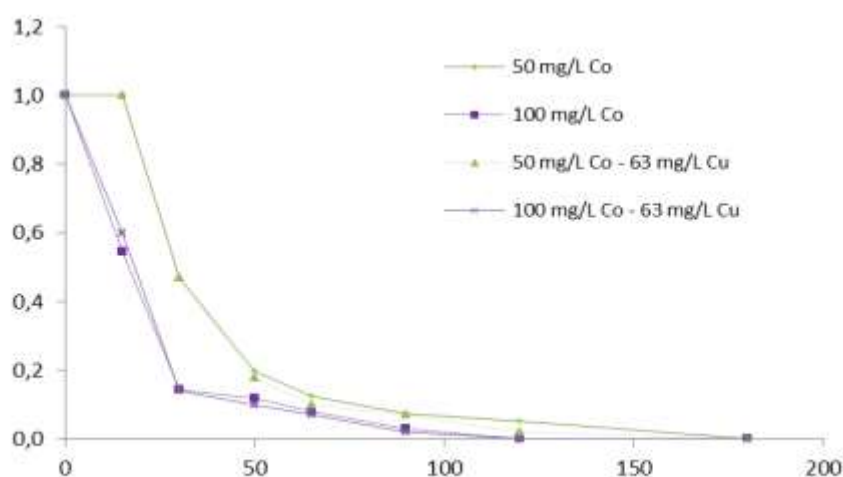


Figura 5.2.19 Estudio de la influencia del cobre (63 mg/L) en el tratamiento del cianuro con cobalto (100 y 50 mg/L), simulador solar y peróxido de hidrógeno 20 mM.

Al realizar los tratamientos con el Cr, Mn y Zn, se comprobó que en las condiciones de trabajo empleadas ($\text{pH} = 12$), el poder complejante de estos metales con el cianuro es mucho menor que con el cobre, la plata o el cobalto. Con la plata y el cobalto, en concentraciones suficientes, se consiguió igualmente la total eliminación del cianuro.

En base a estos resultados se llegó a la conclusión de que con el cobre se consigue la degradación total del cianuro, en un tiempo adecuado, independientemente de la presencia de otros metales en disolución. Teniendo en cuenta que éste era el metal mayoritariamente presente en las aguas reales de recubrimientos metálicos, se consideró que para su tratamiento, no sería necesario adicionar ningún otro catalizador. Por tanto, este proceso fue seleccionado como el más adecuado para tratar las aguas reales y se diseñó su estudio fotocatalítico analizando posibles oxidantes adicionales que pudieran favorecer la eliminación del cianuro.

5.2.4 FOTODEGRADACIÓN CON PERSULFATO Y COBRE

Con el propósito de comprobar la efectividad del persulfato en la eliminación de cianuro libre, se llevaron a cabo una serie de experimentos en las mismas condiciones aplicadas en los tratamientos con peróxido de hidrógeno: 250 mL de muestra a pH 12 y disoluciones de 100 mg/L de cianuro libre. Se realizaron ensayos de degradación del cianuro, con persulfato como único oxidante y combinándolo (100 y 200 mg/L de persulfato) con la misma cantidad de cobre (63 mg/L) utilizada en los tratamientos anteriores.

Los resultados obtenidos no mejoraron a los alcanzados en los tratamientos donde se aplicaba peróxido de hidrógeno como oxidante, por lo que se descartó el persulfato por su menor eficacia.

Tras 180 minutos de ensayo, se consiguieron los resultados que aparecen en la tabla 5.2.4.

Cu (mg/L)	Conc. persulfato	Conc. H ₂ O ₂	% degradación del cianuro
0	100 mg/L	0 mg/L	16%
63	100 mg/L	0 mg/L	69%
63	200 mg/L	0 mg/L	73%
63	0 mg/L	680 mg/L	100%

Tabla 5.2.4 Resultados de los ensayos de fotodegradación de disoluciones de 100mg/L de CN- libre con 63 mg/L de Cu y persulfato o peróxido de hidrógeno como oxidantes.

La presencia de cobre elevó la degradación del cianuro de apenas un 16% en los tratamientos únicamente con persulfato a un 69% cuando se añadía cobre como fotocatalizador. En cambio, duplicar la cantidad de persulfato no consiguió ningún efecto apreciable. La degradación obtenida con 200 mg/L de persulfato y 63 mg/L de cobre es del 73%.

5.2.5 TRATAMIENTO CON ÁCIDOS HÚMICOS

Teniendo en cuenta el elevado pH de trabajo en las disoluciones cianuradas, con el consiguiente problema de precipitación de hidróxidos férricos, se consideró el interés de ensayar tratamientos empleando algún compuesto presente en aguas naturales y con capacidad de estabilizar el hierro en disolución. Se eligieron los ácidos húmicos como estabilizantes.

Estos compuestos, tienen una bien conocida capacidad de formar complejos con los metales y por tanto, pueden ser empleados para estabilizar el reactivo Fenton y evitar su precipitación a causa del pH aplicado en estos ensayos.

En este caso concreto, se experimentó su efecto sobre el tratamiento de la disolución de 100 mg/L de cianuro, en un proceso tipo foto-Fenton, a pH 12. Se realizaron pruebas añadiendo disoluciones de ácidos húmicos de 50 mg/L y de 100 mg/L. En ningún caso se consiguió eliminar cantidades significativas de cianuro, ya que no se evitaba la precipitación de hierro. Este hecho era previsible debido al pH de trabajo y acorde a la bibliografía (Lipczynska-Kochany E. y col., 2008; Kochany J. y col., 2007).

5.2.6 ESTUDIO DE INTERFERENCIAS DE ANIONES POSIBLEMENTE PRESENTES EN AGUAS

Teniendo en cuenta que en las aguas residuales además del cianuro y los metales detectados también había otras especies en disolución como sales de distinta naturaleza, se consideró interesante estudiar las posibles interferencias en el tratamiento debidas a la presencia de carbonatos, sulfatos, nitratos y cloruros. Estas especies son conocidas consumidoras de radicales hidroxilo, por lo que podían afectar a los resultados de degradación del cianuro. Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

CARBONATOS

Se realizaron ensayos (siempre a pH 12) añadiendo distintas concentraciones de carbonatos (22, 35, 45, 50, 70 y 100 mg/L). Así mismo se realizaron los experimentos con agua del grifo (de 40 a 45 mg/L de carbonatos). En todos los casos, excepto con 100 mg/L de carbonatos, al final del proceso se consiguió la eliminación del cianuro libre, pero los tiempos necesarios para conseguir su total eliminación aumentaron con la concentración de carbonatos en la disolución. Se midió el tiempo de inicio de la reacción y se siguió la evolución de la concentración de cianuro durante el tratamiento. En la figura 5.2.20 se representa el tiempo al que la reacción con el cobre comienza visualmente (cambio repentino de color y aparición de fuerte burbujeo). Tras este instante, la concentración de cianuro disminuye rápidamente, y entre los cinco y diez minutos posteriores es prácticamente nula en todos los casos excepto para 100 mg/L de carbonatos, como ya se ha mencionado.

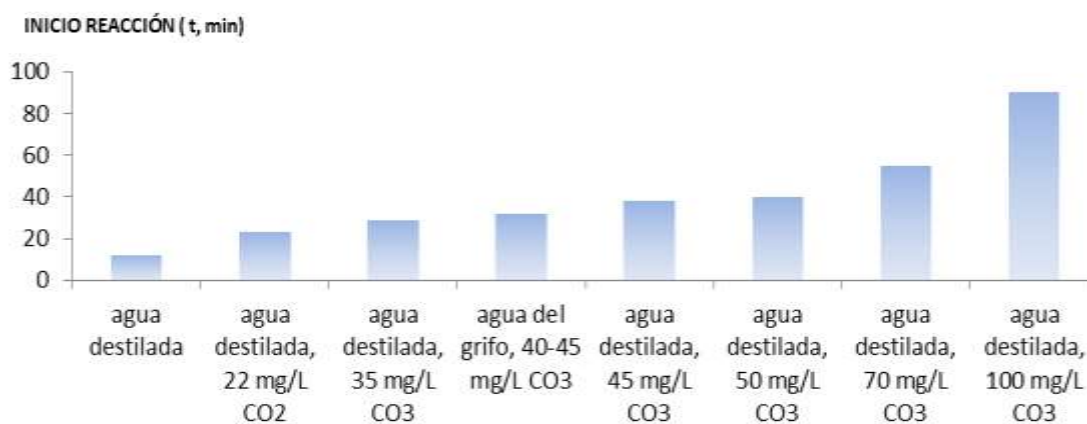


Figura 5.2.20 Estudio de la interferencia de los carbonatos en la eliminación de cianuros.

Tiempo de inicio visual de la reacción.

La figura 5.2.21 muestra la diferente evolución del tratamiento de disoluciones de 100 mg/L de cianuro libre con cobre y peróxido de hidrógeno (20 mM en la disolución) al prepararlas con agua destilada, o con aguas de distintas concentraciones de carbonatos: agua del grifo (43 mg/L carbonatos), aguas preparadas (50 mg/L, 70 mg/L y 100 mg/L de carbonatos). Se aprecia la dificultad creciente para eliminar el cianuro conforme aumenta la concentración de carbonatos.

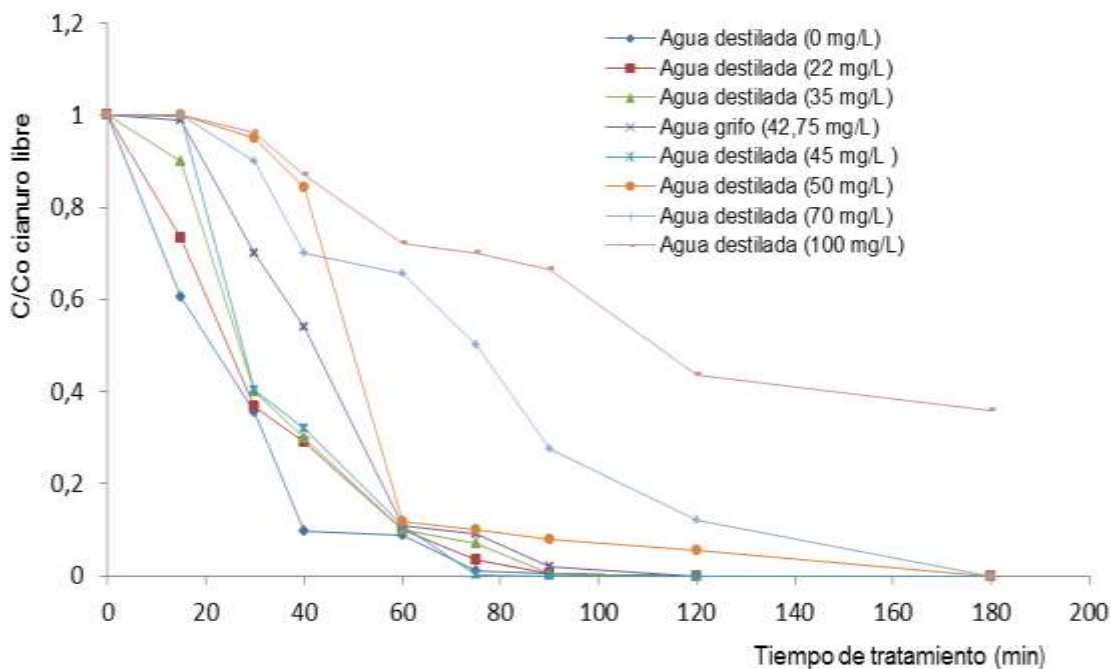


Figura 5.2.21 Estudio de la interferencia de los carbonatos en la eliminación de cianuros. Velocidad de eliminación del cianuro libre en el tratamiento con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución).

CLORUROS

Se realizaron ensayos de degradación del cianuro libre en una disolución con 100 mg/L de cianuro libre, a pH 12, con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución añadiendo disoluciones de 50 y 100 mg/L de cloruros (empleando cloruro sódico como reactivo). Tras 180 minutos de irradiación, se consiguió en todos los casos la total eliminación del cianuro libre presente. Como puede verse en la figura 5.2.22, no se observó, en ningún caso, un retraso considerable en el comienzo de la reacción, aunque sí un aumento en la duración del proceso para conseguir eliminar todo el cianuro libre cuando en la disolución había cloruros presentes.

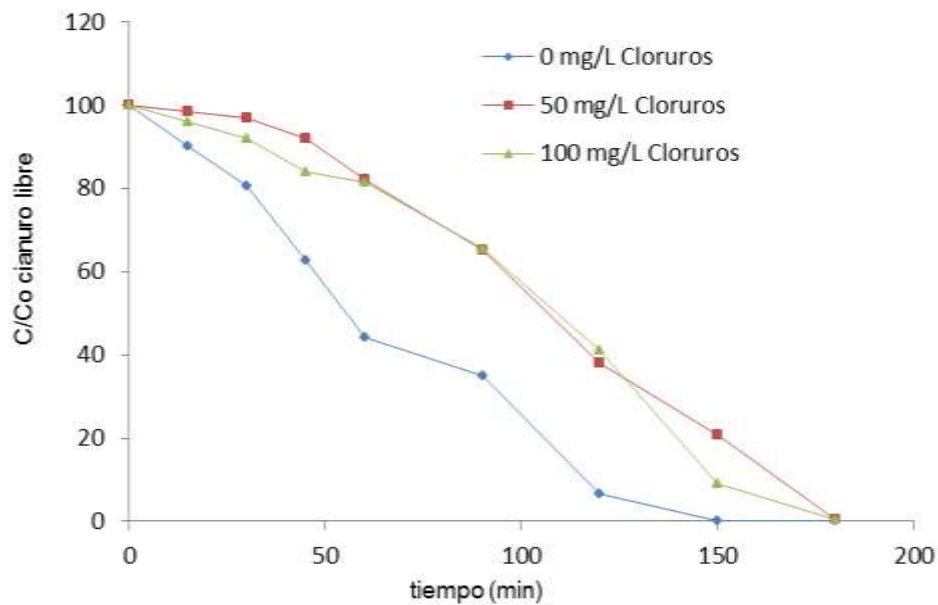


Figura 5.2.22 Estudio de la interferencia de los cloruros en el tratamiento de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20mM en disolución. Descenso de cianuro para la adición de distintas cantidades de cloruro (50 y 100 mg/L).

SULFATOS

Utilizando sulfato sódico (50 y 100 mg/L) se realizaron experimentos similares a los llevados a cabo con cloruros: 250 mL de disolución de 100 mg/L de cianuro libre, a pH 12; 63 mg/L de Cu; peróxido de hidrógeno 20 mM en la disolución y posterior irradiación. Tras tres horas de tratamiento, se consiguió la total degradación del cianuro sin observarse ningún retraso en el comienzo de la reacción, aunque como en el caso de los cloruros, el proceso completo de detoxificación duró algo más tiempo que cuando se realizaba en ausencia de sulfatos. Los resultados pueden apreciarse en la figura 5.2.23.

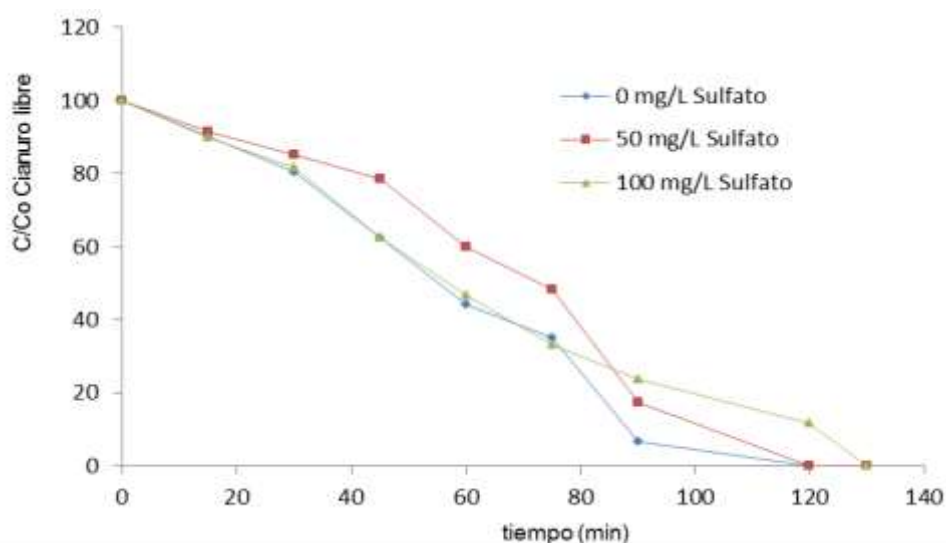


Figura 5.2.23 Estudio de la interferencia de los iones sulfato en el en el tratamiento de eliminación de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución.

NITRATOS

Al igual que en los dos casos anteriores, se realizaron ensayos de degradación de cianuro libre con concentraciones de 50 y 100 mg/L de nitratos (empleando nitrato potásico). En ningún caso se observó un retraso considerable la reacción, como muestra la figura 5.2.24. Por tanto, se concluyó que la presencia de iones nitratos en el agua a tratar no afectaba de forma considerable el proceso global de degradación.

En la siguiente figura 5.2.24 se muestra el efecto de la presencia de nitratos sobre la degradación del cianuro libre.

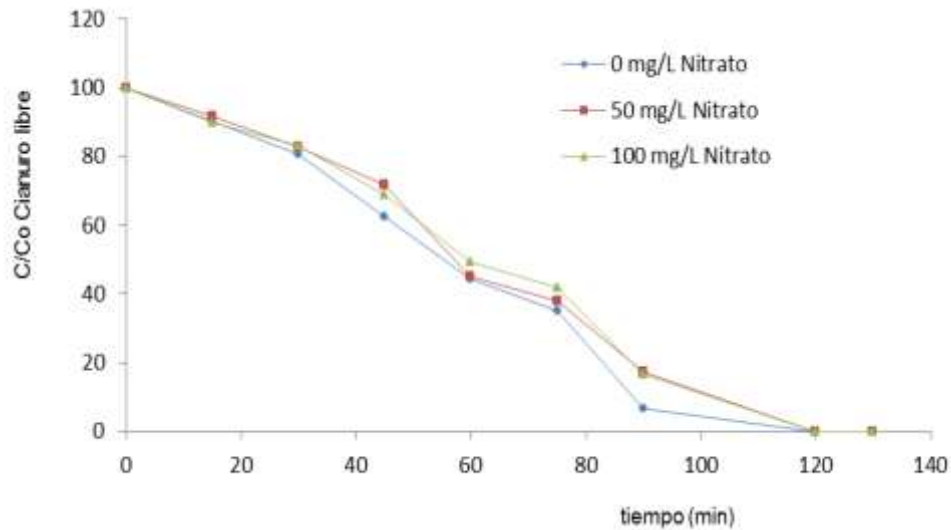


Figura 5.2.24 Estudio de la interferencia de los iones nitrato en el en el tratamiento de eliminación de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución.

Como se deduce de los resultados de todos los experimentos con adición de aniones posiblemente presentes en un agua real (carbonatos, cloruros, sulfatos y nitratos) podemos afirmar que la presencia de estos iones en disolución en las aguas industriales a tratar no afectarán negativamente al proceso de eliminación de cianuro en estas condiciones,

5.2.7 ESTUDIO DE ESPECIES REACTIVAS PRESENTES EN EL PROCESO

Hoy en día se conoce que un gran número de especies reactivas transitorias del oxígeno están involucradas en los procesos de oxidación y que muestran una alta eficiencia para la eliminación de la materia orgánica (Augugliaro y col. 2006) .

Teniendo en cuenta que las especies reactivas que intervienen generalmente en este tipo de procesos de fotodegradación son el radical hidroxilo y el oxígeno singlete, (Gerdes, R. y col., 1997; Redmon, R.W. y col., 1999; Wang, J.L. y col., 2012; DeRosa, M.C. y col., 2002), se consideró interesante realizar un estudio de la presencia de estas especies en la degradación del cianuro.

Para analizar la posible participación del oxígeno singlete, se decidió utilizar un muy conocido generador de esta especie reactiva como es el rosa de bengala (García, N.A. y col., 2005) y para poder determinar la presencia del radical hidroxilo en los medios de reacción y su papel en la eliminación del cianuro se realizaron estudios con un eficiente secuestrador de radicales hidroxilo como es el terbutanol (Bernabeu A. y col., 2012).

ESTUDIO DEL EFECTO DEL OXÍGENO SINGLETE: REACCIONES CON ROSA DE BENGALA

El rosa de bengala es un colorante con capacidad de oxidación que ha sido muy empleado por sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas para eliminar sustancias tóxicas (Neckers, 1989; García, N.A. y col., 2005). Es bien conocido su mecanismo a través de generación de oxígeno singlete, por lo que esta prueba podía dar información del efecto de esta especie reactiva sobre la degradación del cianuro.

Por este motivo se realizó el tratamiento de las aguas sintéticas cianuradas, con rosa de bengala como fotosensibilizador. A un volumen de 250 mL de disolución de 100 mg/L de cianuro, se adicionaron 100 mg/L de rosa de bengala. Tras tres horas de irradiación, únicamente se observó un ligero cambio de color de la disolución, pero en ningún caso disminuyó la concentración de cianuro libre. Por este motivo se dedujo que en la eliminación del cianuro de las disoluciones en que está presente, el oxígeno singlete no juega un papel relevante, ya que se muestra incapaz de producir su degradación. Por tanto se pasó a analizar la posible participación del radical hidroxilo en las reacciones de oxidación del cianuro.

ESTUDIO DEL EFECTO DEL RADICAL HIDROXILO

Actualmente el papel real del radical hidroxilo en los procesos de oxidación por fotocátalisis solar es objeto de debate ya que su tiempo de vida es muy corto y su detección difícil debido a las bajas concentraciones de esta especie (Luo, Y. y col., 2009); no obstante, es bien conocida su generación en procesos foto-Fenton (Wang, J.L. y col., 2012), por lo que se estudió su participación en las reacciones de degradación del cianuro. Se sabe que el terbutanol es un compuesto con capacidad de atrapar los radicales hidroxilo con buen rendimiento, por tanto la interferencia de este compuesto en las reacciones de fotodegradación del cianuro, nos dará información sobre el papel de los radicales hidroxilo en el proceso.

INTERFERENCIA DEL TERBUTANOL EN LOS TRATAMIENTOS

Para comprobar el efecto del terbutanol sobre las reacciones de degradación del cianuro, se adicionaron diferentes concentraciones de terbutanol (0,01 M, 0,02 M, 0,05 M y 0,1 M) a las muestras de agua sintética con 100 mg/L de cianuro. Los resultados se aprecian en la figura 5.2.25, en la que se observa que en todos los casos se consiguió la total eliminación del cianuro libre presente y a velocidades similares. En las fases iniciales del proceso se apreció una ligera ralentización al emplear el terbutanol en las concentraciones de 0,05 M y 0,1 M. Con 0,1 M el tiempo de tratamiento necesario para eliminar el cianuro libre fue mayor que en el resto de casos: la eliminación fue completa a los 30 minutos sin terbutanol mientras que se necesitaron 100 minutos cuando se trabajó con una concentración de 0,1 M del mismo.

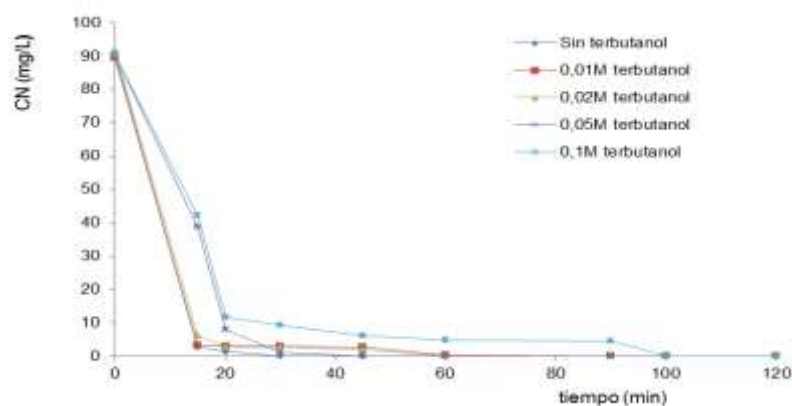


Figura 5.2.25 Efecto en el tratamiento tipo foto-Fenton con cobre de la presencia de terbutanol en el medio de reacción: aguas sintéticas de 100 mg/L de cianuro.

Esto se puede interpretar como que además de la presencia de radical hidroxilo, en las fases iniciales del proceso se generan otras especies oxidantes en la reacción, responsables de la degradación final del cianuro.

A la vista de estos resultados, se decidió realizar ensayos complementarios añadiendo a las disoluciones a tratar un compuesto fenólico cuya reactividad con el radical hidroxilo ha sido demostrada por el grupo de investigación (Amat, A.M. y col., 2007).

ENSAYOS CON ÁCIDO FERÚLICO

Se realizaron ensayos añadiendo diferentes cantidades de ácido ferúlico a las aguas con cianuro. En primer lugar se preparó una disolución con cobre (63 mg/L) y ferúlico (50 mg/L), a la que se adicionó el cianuro (100 mg/L); a continuación se añadió el peróxido de hidrógeno (concentración 20 mM en la disolución) y el terbutanol, si es el caso. Siguiendo la reacción mediante HPLC para evaluar la concentración de ácido ferúlico, y mediante el electrodo selectivo, para evaluar la concentración de cianuro libre en solución, se obtuvieron los resultados representados en las figuras 5.2.26 y 5.2.27, en las que se observa el seguimiento de la concentración de ácido ferúlico con y sin terbutanol y el seguimiento de la concentración de cianuro en diferentes medios de tratamiento:

- √ tratamiento fotocatalítico con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM).
- √ tratamiento fotocatalítico con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM) añadiendo 0,02 M de terbutanol.
- √ tratamiento fotocatalítico con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM) añadiendo 50 mg/L de ácido ferúlico.
- √ tratamiento fotocatalítico con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM) añadiendo 0,02M de terbutanol y 50 mg/L de ácido ferúlico.

La figura 5.2.26 nos muestra la evolución de la concentración de cianuro en los diferentes ensayos y la figura 5.2.27 las variaciones de la concentración de ácido ferúlico durante el tratamiento conjunto.

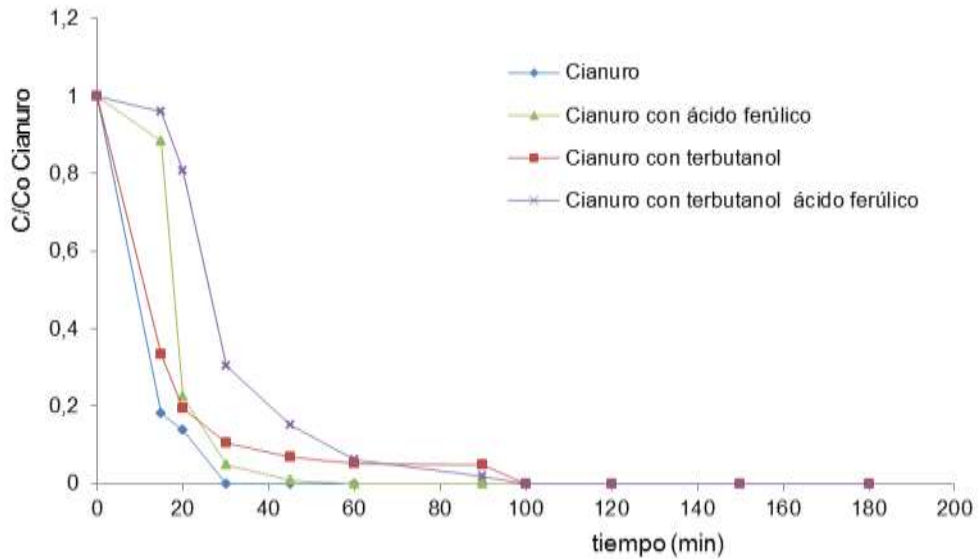


Figura 5.2.26 Estudio de la degradación del cianuro (100 mg/L) por fotodegradación solar con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20mM) en simulador solar. Análisis de la interferencia de ácido ferúlico y terbutanol en el medio.

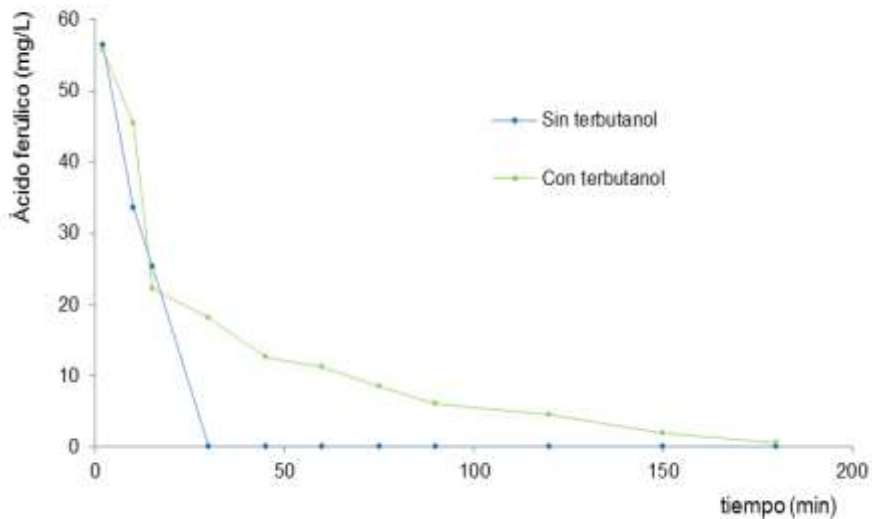


Figura 5.2.27 Estudio de la degradación del ácido ferúlico (50mg/L), por fotodegradación solar con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20mM) en simulador solar. Concentración de cianuro en la disolución: 100mg/L. Análisis de la interferencia del terbutanol en el medio.

A la vista de estos resultados se puede deducir que aunque el cianuro libre, se eliminó por completo en todos los experimentos realizados, sus velocidades de degradación se ven relentizadas en presencia tanto de terbutanol como de ácido ferúlico. La eliminación del cianuro en la disolución inicial sin ningún aditivo se completó en 30 minutos; la presencia de ácido ferúlico retrasó la eliminación total hasta los 100 minutos de tratamiento, lo que implica la competencia de ambas especies por los radicales hidroxilo disponibles. Por otra parte, en presencia del terbutanol y ferúlico, la eliminación fue más lenta en las fases iniciales aunque se completó también a los 100 minutos de tratamiento, lo que confirmó por una parte, el efecto secuestrador de los radicales hidroxilo y por otra, la existencia de otras especies reactivas en la disolución responsables de la degradación del cianuro libre.

En cuanto a la eliminación del ácido ferúlico del medio de reacción, se observa que la presencia de terbutanol dificulta su completa degradación, no completándose hasta los 180 minutos. En su ausencia, el ácido ferúlico se degradó totalmente a los 30 minutos.

Por tanto, se puede considerar que en el proceso de degradación del cianuro mediante reacciones tipo foto-Fenton coexisten varios mecanismos de reacción. Por una parte se ha demostrado la presencia del radical hidroxilo en el medio, pero en las reacciones con terbutanol siguió observándose la degradación del cianuro libre. Es decir, el radical hidroxilo intervenía pero no era la única especie reactiva en el medio, deben generarse en el proceso de forma directa o indirecta otros radicales capaces de oxidar también el cianuro. La elucidación de estas especies queda como una futura tarea ya que no ha sido completada hasta la fecha.

5.3 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN CON AGUA REAL

A la vista de los resultados obtenidos en el laboratorio al trabajar con aguas sintéticas, se seleccionaron los siguientes tratamientos para las aguas reales que contenían cianuro como resultado de tratamientos metalúrgicos:

- Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio.
- Proceso tipo foto-Fenton (peróxido de hidrógeno y radiación UVA-visible).

Estos ensayos se realizaron inicialmente a escala de laboratorio, después se trasladaron a la planta piloto de detoxificación solar de 4 L y, posteriormente, se escaló el mejor proceso a la planta preindustrial de 50 L.

ENSAYOS INICIALES:

Inicialmente se realizaron una serie de ensayos para determinar la composición de las aguas reales a tratar. Como resultado se obtuvieron los valores que se presentan a continuación.

Caracterización general del agua:

- cianuro libre : 100 - 150 mg/L
- cianuro total: 260 - 480 mg/L
- cobre: 160 – 350 mg/L
- cinc y níquel < 20 mg/L
- pH: 10-11
- conductividad: 2,2-2,5 mS/cm
- TC: 270-300 mg/L
- toxicidad: 98 - 100%

5.3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Las aguas reales procedentes de tratamientos de recubrimientos metálicos fueron tratadas en simulador solar por fotocatalisis con TiO_2 (0.5 g/L). Se realizaron ensayos de toxicidad del agua antes y después del tratamiento. La muestra inicial presentó una toxicidad del 100% mientras que la tratada durante 180 minutos mostró una toxicidad residual del 40%, con el mismo tratamiento con aguas sintéticas la toxicidad final fue de 25%. Los resultados se detallan en la figura 5.3.1.

A la vista de los mismos se concluyó, que el dióxido de titanio era capaz de oxidar eficientemente el cianuro libre, pero le resultaba difícil destruir los complejos cianurados. La presencia de cobre dificultó el tratamiento, y a pesar de que se consiguió un descenso de la toxicidad considerable, el valor restante era aún significativo (40%), como se aprecia en la figura 5.3.1.

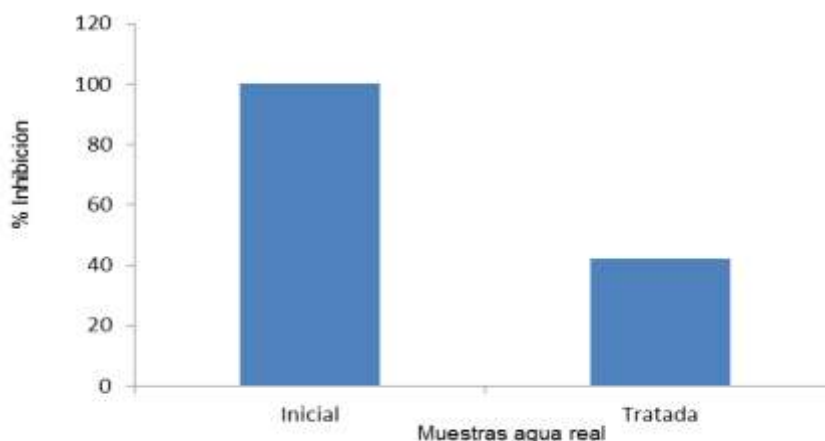


Figura 5.3.1 Porcentaje de inhibición de la respiración de los fangos activos causado por el agua de empresa sin tratar y tratada durante 180 minutos mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (0,5 g/L).

Con objeto de determinar la cantidad de dióxido de titanio más adecuada para el tratamiento de estas aguas, se realizó una batería de ensayos en simulador solar del agua real con diferentes concentraciones de TiO_2 basándonos en los resultados previos obtenidos con los tratamientos de aguas sintéticas (0,2, 0,5 y 1 g/L); así como una prueba en oscuridad que sirvió de control para verificar el efecto de la adsorción del contaminante sobre el catalizador.

La figura 5.3.2 muestra el descenso del carbono total en las diferentes muestras analizadas. Se observó que la muestra a la que se añadió 1 g/L de fotocatalizador, fue la que experimentó un mayor descenso del carbono total (de 290 mg/L a 125 mg/L); mayores cantidades de dióxido de titanio no mejoraban la eficiencia del proceso. Al observar los datos de la muestra tratada con 0,5 g/L de dióxido de titanio en la oscuridad, se vió un descenso en el carbono total (hasta los 200 mg/L) probablemente debido a la adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Valor muy semejante al alcanzado con el tratamiento en simulador solar con la misma cantidad de dióxido de titanio (175 mg/L de TC).

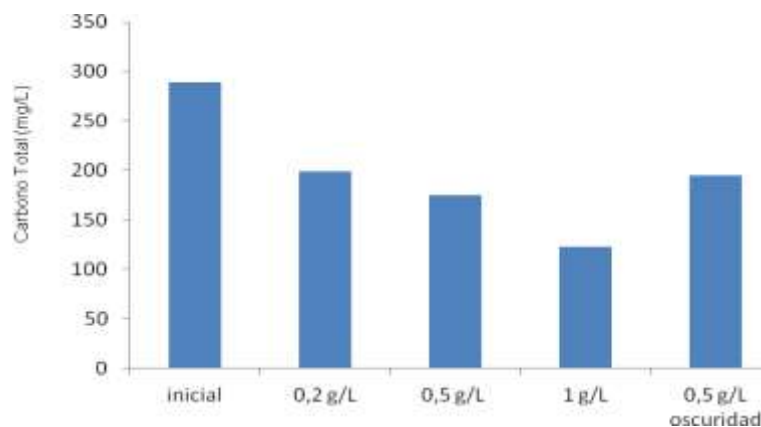


Figura 5.3.2 Descenso del carbono total en diferentes muestras tratadas en simulador solar con distintas concentraciones de dióxido de titanio: 0,2 g/L, 0,5 g/L, y 1g/L. Descenso del carbono total en una muestra tratada con 0,5 g/L de dióxido de titanio en la oscuridad.

A la vista de las pequeñas diferencias obtenidas en el análisis de TC de las muestras, lo que indica que prácticamente no se produce eliminación de carbono, se consideró interesante determinar el efecto de los tratamientos sobre la toxicidad de las mismas para evaluar si los intermedios generados eran más o menos tóxicos.

La figura 5.3.3 muestra los resultados de toxicidad por respirometría de fangos activos que generan 10 mL de muestra de agua de empresa tratada con distintas cantidades de dióxido de titanio durante 3 horas de irradiación. Se observa que a diferencia de lo observado con el TC, la toxicidad sí disminuyó considerablemente al aumentar la cantidad de dióxido de titanio empleado. El tratamiento con 1g/L de TiO_2 disminuyó la toxicidad del 90% al 30% (figura 5.3.3); la adición de mayores cantidades de catalizador no mejoraba la detoxificación de las muestras. Esto puede deberse a que hay una oxidación de cianuro a cianato, menos tóxico, pero sin llegar a formar carbonato.

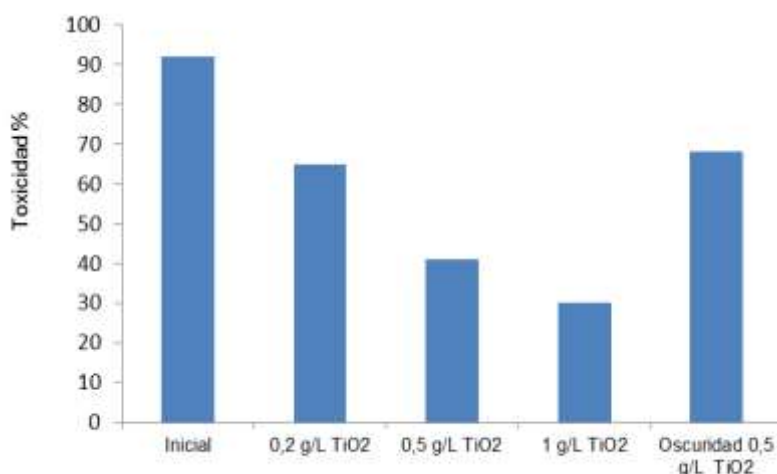


Figura 5.3.3 Toxicidad (%) provocada por la adición sobre fangos activos de 10 mL de aguas reales tratadas 3h por irradiación en el simulador con distintas cantidades de TiO_2 .

Como ya se observó en las aguas preparadas en el laboratorio, el dióxido de titanio únicamente fue capaz de oxidar eficientemente el cianuro libre, y difícilmente destruía los complejos cianurados, hecho que explica la baja eliminación de carbono alcanzada y la considerable detoxificación. Asimismo, la presencia de cobre en las aguas dificultó el tratamiento debido a que el cianuro forma complejos muy estables con este metal (Cheng, G. 2004; Cheng, G. 2002; Sarla, M. y col. 2004; Nava-Alonso, F. y col. 2007).

En la figura 5.3.4 se representa la variación de cianuro total en las aguas reales al tratarlas con 1 g/L de dióxido de titanio. Se observa que se produce un descenso en la concentración de cianuro, hasta unos 40 mg/L. Aumentando la cantidad de fotocatalizador hasta 1,5 g/L no se consiguen mejores resultados puesto que la turbidez de la disolución dificulta el paso de la radiación ultravioleta y por tanto no se favorece la reacción de fotocatálisis.

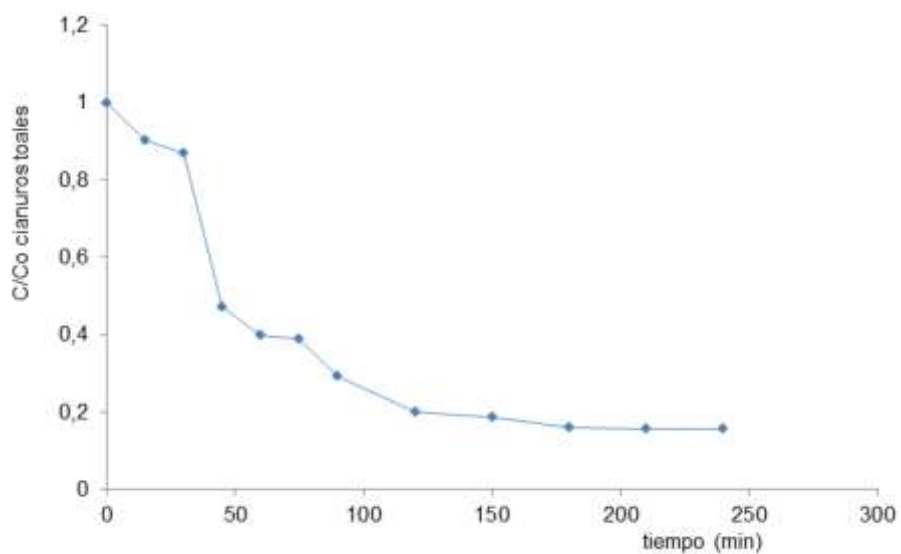


Figura 5.3.4 Disminución de la concentración de cianuro total en aguas reales tratadas en simulador solar con 1 g/L de dióxido de titanio .

5.3.2 TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

A la vista de que los resultados de fotocatalisis con dióxido de titanio no fueron totalmente favorables, ya que no se consigue la eliminación total del cianuro ni su detoxificación y aprovechando la presencia de cobre en las aguas, se estudió el efecto del tratamiento con peróxido de hidrógeno (proceso tipo foto-Fenton).

Como se aprecia en la figura 5.3.5, esta reacción era muy enérgica y la adición del peróxido de hidrógeno debió hacerse de manera fraccionada. Se observó la formación de un precipitado de color marrón, el óxido de cobre, que evolucionó al hidróxido (de color verde) al final del tratamiento. Tras el proceso quedó un residuo seco que podía ser decantado.



Figura 5.3.5 Reacción con el cobre del cianuro

ENSAYOS DE TOXICIDAD

Se realizaron ensayos de toxicidad del agua tratada (con peróxido de hidrógeno 1 M en disolución) introduciendo 50 mL en la mezcla de fangos. En la figura 5.3.6, que representa la respirometría por fangos activos obtenida con la muestra tratada y una vez filtrados los precipitados de cobre formados, se observa cómo tras el pequeño descenso en la tasa de respiración por la adición de la disolución (debido a la dilución), ésta se mantiene constante, lo que indica su detoxificación.

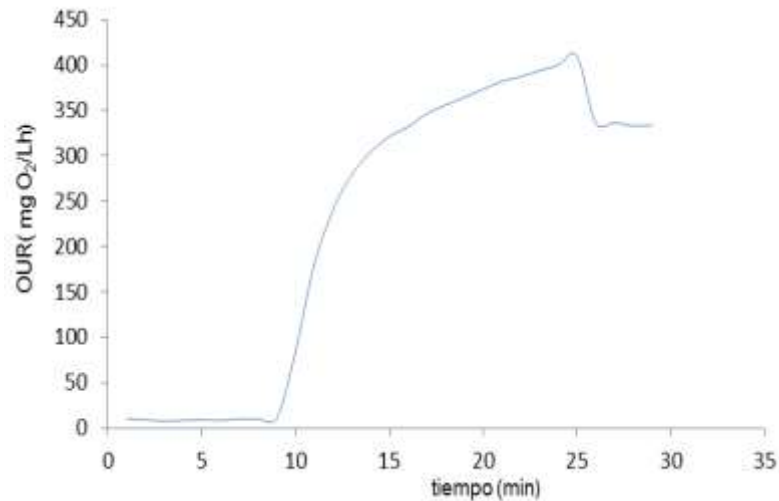


Figura 5.3.6 Respirometría con agua real tratada con peróxido de hidrógeno bajo simulador solar (concentración 1 M en la disolución) al inyectar 50 mL de muestra a los fangos, a los 23 minutos.

En la figura 5.3.7 se representan el valor inicial de inhibición a la respiración de fangos activos de la muestra de agua de empresa, y el valor final de toxicidad (sobre el 1%) tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno e irradiación.

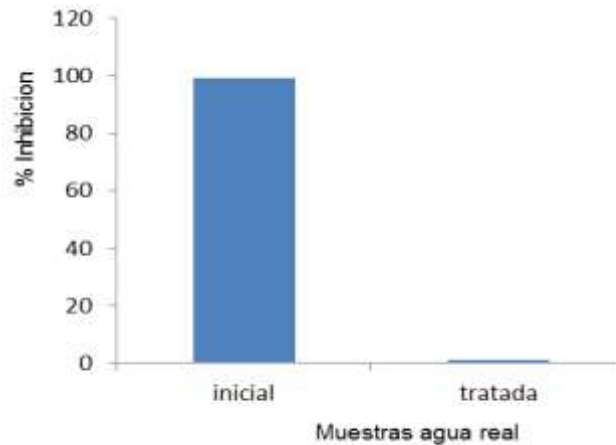


Figura 5.3.7 Valores de toxicidad del agua de empresa antes del tratamiento con peróxido de hidrógeno (1 M) en simulador solar y tras el proceso de fotodegradación.

VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO

Del mismo modo, se midió la variación de la concentración de cianuros totales en el agua real tratada 180 minutos con adición 1 M de peróxido de hidrógeno. En la figura 5.3.8, se representan estos resultados. Puede verse que a los 120 minutos de tratamiento se había eliminado todo el cianuro.

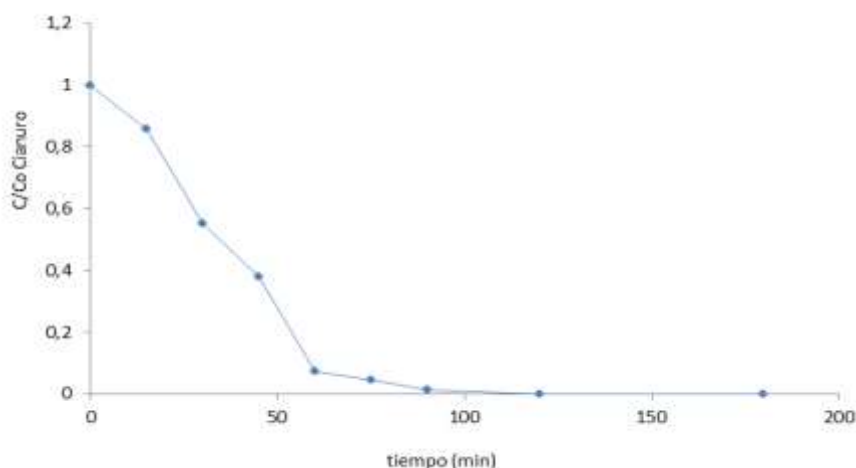
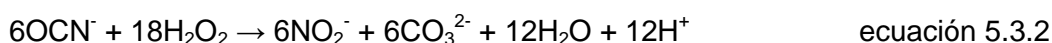
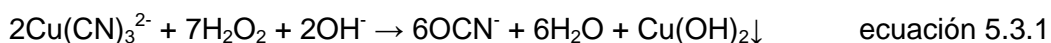


Figura 5.3.8 Disminución de la concentración de cianuro total en una muestra de agua real tratada en el laboratorio (simulador solar) con peróxido de hidrógeno (1 M en la disolución).

Como se ha comentado en los estudios con aguas preparadas (apartado 5.2), se produce el efecto catalizador del cobre en el tratamiento. Este fue uno de los aspectos más positivos del estudio, ya que como se preveía en las aguas preparadas, los tratamientos en aguas reales no necesitaban la adición de ningún catalizador externo, puesto que el metal mayoritariamente presente en las aguas actuaba como fotocatalizador (150-360 mg/L de cobre). Por este motivo, éstas se trataron adicionando únicamente peróxido de hidrógeno e irradiándolas.

Según la bibliografía (Chiang, K. y col., 2003) las reacciones que ocurren son:



En las que se aprecia cómo los complejos de cobre con cianuro son capaces de oxidarse a cianato y cobre.

PLANTA PILOTO DE 4 LITROS

Una vez demostrada la eficiencia del proceso a escala de laboratorio, se realizaron pruebas en la planta piloto de 4 litros aplicando el tratamiento que había resultado más eficiente: el tratamiento con peróxido de hidrógeno 1 M en disolución.

CARBONO TOTAL Y CONCENTRACIÓN DE CIANUROS

En la figura 5.3.9 puede apreciarse el descenso del TC y del cianuro libre a medida que transcurría el ensayo con peróxido de hidrógeno. Tras acumular 5 kJ/L (60 minutos), se consiguió eliminar la totalidad de cianuros libres presentes en la muestra. Se partió de un valor de TC de 278 mg/L inicial y a los 5 kJ/L se obtuvo un valor de TC de 89 mg/L. El TC continuó disminuyendo levemente hasta alcanzar un valor de 58 mg/L para un valor de la radiación acumulada de 31 kJ/L.

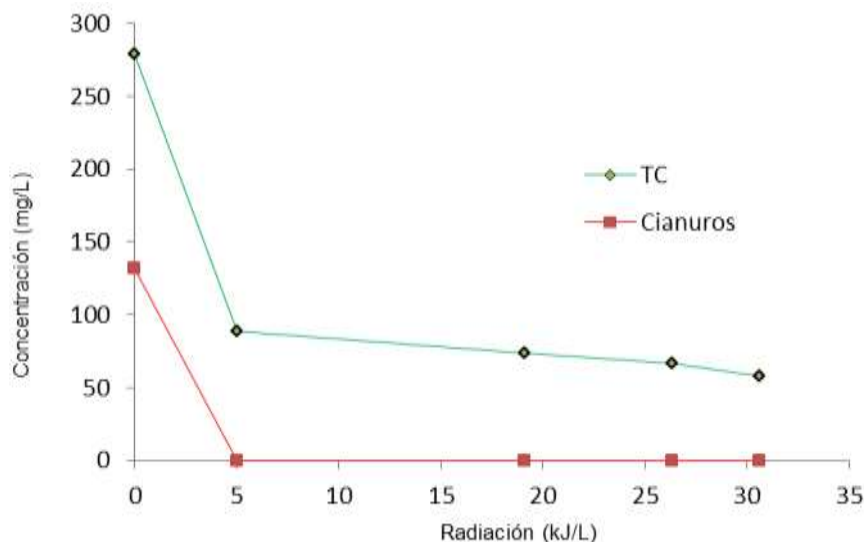


Figura 5.3.9 Variación del TC y [CN⁻] libre en función de la radiación acumulada (kJ/L) en una muestra de agua real tratada con H₂O₂ 1 M en planta piloto de 4 L de capacidad.

En la tabla siguiente se representa el tiempo (minutos) empleado para alcanzar cada valor de radiación acumulada (kJ/L) representada en la gráfica.

tiempo (min)	Radiación acumulada (kJ/L)
0	0
30	2,1
60	5,0
120	13,1
180	19,1
240	26,4
390	30,6

Tabla 5.3.1 Tiempo (min) para cada valor de radiación acumulada (kJ/L).

TOXICIDAD

Las siguientes figuras representan los resultados obtenidos al analizar la toxicidad por respirometría de fangos activos de la muestra de agua real. El análisis de inhibición de la tasa de respiración al añadir 50 mL y 100 mL de muestra tratada por fotodegradación solar con peróxido de hidrógeno 1 M, demostró la ausencia de toxicidad (sufrió un ligero descenso al añadir la muestra pero se recuperó rápidamente hasta el valor máximo: figura 5.3.11 y figura 5.3.12); mientras que 10 mL de la muestra inicial generaban casi un 100% de toxicidad, como se puede ver en la figura 5.3.10.

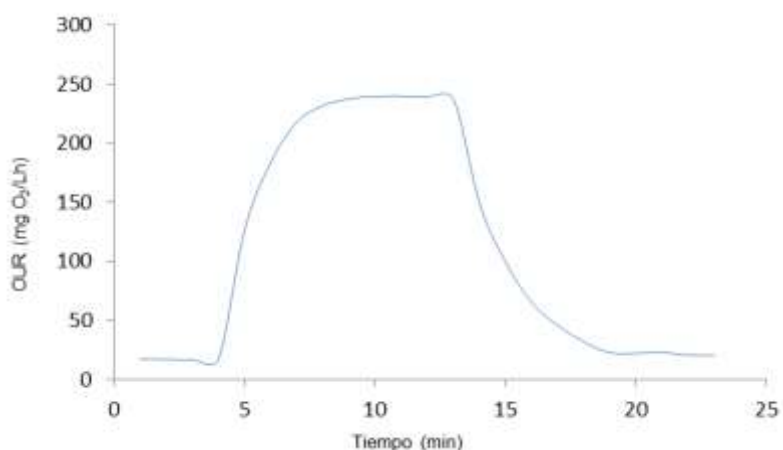


Figura 5.3.10 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 10 mL de la muestra sin tratar.

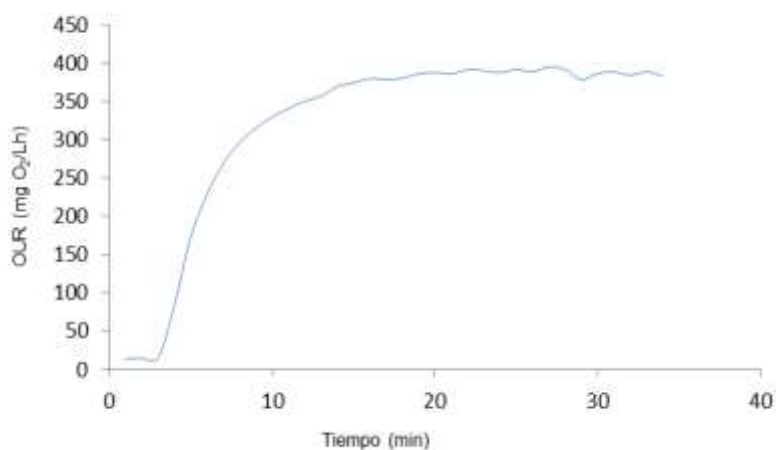


Figura 5.3.11 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 50 mL de la muestra tratada con peróxido de hidrógeno (1 M en la disolución).

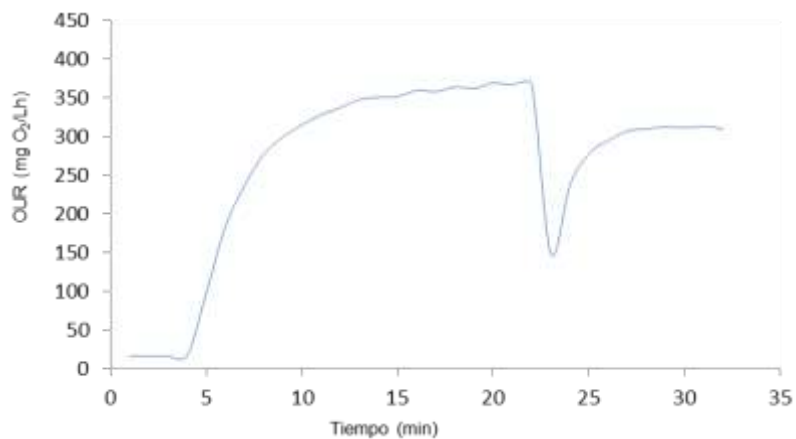


Figura 5.3.12 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 100 mL de la muestra tratada y filtrada.

La presencia en la disolución de los óxidos e hidróxidos de cobre empeoró el rendimiento ya que por una parte dispersaba parte de la radiación que llegaba, y por otra puede favorecer la descomposición del peróxido de hidrógeno.

En las siguientes fotografías (figura 5.3.13) puede apreciarse la evolución del tratamiento y la variación en la coloración de las aguas, asociada a los diferentes estados del cobre en disolución (formación de óxidos e hidróxidos).



Figuras 5.3.13 Seguimiento del tratamiento con peróxido de hidrógeno de aguas cianuradas en la planta solar piloto de 4 litros.

CONTENIDO EN METALES DE LAS AGUAS

Dada la importancia fotocatalizadora de la presencia de metales en disolución y observando la precipitación de los mismos que se produce durante el tratamiento, se consideró interesante analizar la concentración de los mismos a lo largo del proceso.

Los valores de las cantidades de cobre, níquel y zinc encontrados en las aguas reales tratadas tras ser filtradas fueron los siguientes (tabla 5.3.2):

Radiación acumulada (kJ/L)	0	3,2	12,6	38,9	53,3	101	121,7
Cobre (mg/L)	213	38	5	7	9	5	9
Níquel (mg/L)	1	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
Cinc (mg/L)	8	0,1	0,2	1	1	1	1

Tabla 5.3.2 Contenido en cobre, níquel y cinc de las aguas reales a diferentes valores de radiación acumulada.

Como puede verse en la tabla 5.3.2, el cobre analizado por espectrofotometría de absorción atómica de llama, presentó una rápida disminución de su concentración, justificable teniendo en cuenta la rápida destrucción de los complejos y la precipitación de hidróxido de cobre que se produce durante el mismo. El níquel, presente en muy pequeña cantidad, no varió su concentración; y el cinc, presente a bajas concentraciones también disminuyó su concentración debido a la precipitación.

VARIACIONES DE LAS CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL AGUA REAL

En la tabla 5.3.3 se describen las condiciones iniciales y finales de las aguas reales tras el tratamiento. En función de estas condiciones iniciales del agua, se determinó que la concentración necesaria de peróxido de hidrógeno en la disolución para el tratamiento de agua de empresa era 1 molar. La adición se realizó fraccionadamente ya que un exceso de peróxido de hidrógeno no era eficiente debido a su descomposición, proceso que se veía favorecido por la presencia de los precipitados de cobre. Tras el tratamiento quedó un residuo seco de 0,4 g/L.

	INICIAL	TRATADA
pH	10-10.5	9.7
Conductividad (mS/cm)	2.2-2.5	2.25
TC (mg/L)	270-300	50
[CN ⁻] libre (mg/L)	100-150	0
[Cu ²⁺] (mg/L)	150	0

Tabla 5.3.3 Valores de pH, conductividad, TC, cianuros libre y cobre en las aguas reales antes y después del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

En la tabla 5.3.3 se aprecia que tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno: se consiguió la eliminación de todo el cianuro libre en disolución; de una concentración de entre 100 y 150 mg/L se pasó a no detectarlos; lo mismo ocurrió en el caso del cobre, los 150 mg/L iniciales quedaron a 0 mg/L; el TC experimentó un descenso de 270-300 mg/L iniciales a 50 mg/L.

El resto de parámetros medidos, prácticamente no experimentaron variaciones: El pH disminuyó un poco, de 10-10,5 a 9,7 (manteniéndose básico) y la conductividad, permaneció constante.

PLANTA PILOTO DE 50 LITROS

VARIACIÓN DE TC, CONTENIDO EN COBRE Y CIANUROS

El tratamiento con peróxido de hidrógeno 1 M, que demostró ser el más eficaz, se trasladó a la planta piloto de 50 L ubicada en la empresa generadora de los efluentes. Se tomaron muestras a diversas radiaciones para estudiar la detoxificación, evolución de carbono total, cianuro libre y cobre en disolución (figura 5.3.14). Puede observarse cómo la eliminación del cianuro libre lleva asociada una disminución en el TC y la total eliminación del cobre.

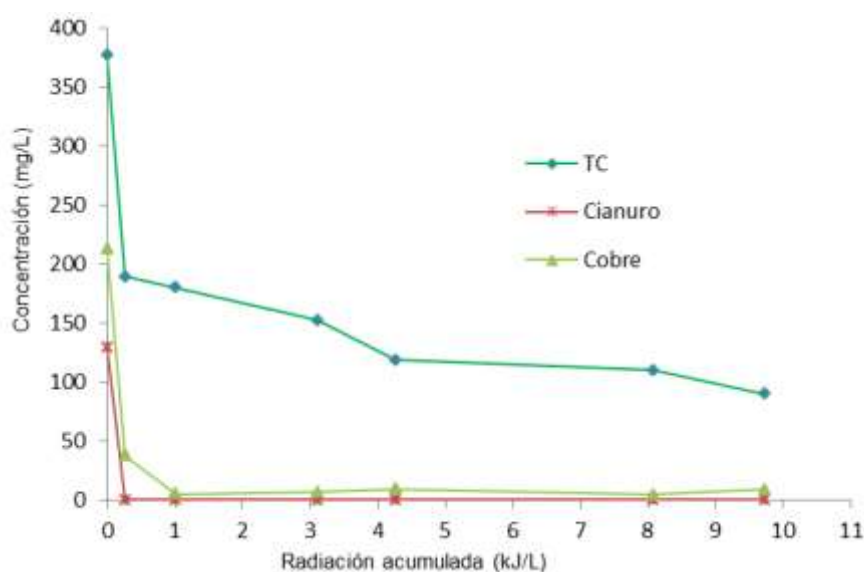


Figura 5.3.14 Variación de la $[CN]^-$ libre, TC y $[Cu^{2+}]$ en una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50 L.

El TC desciende desde un valor inicial de 380 a uno final de 120 al alcanzar una radiación acumulada de 4,3 kJ/L. Posteriores aumentos de la radiación no consiguen mejorar la eliminación de carbono de la muestra de manera significativa, como se muestra en la figura 5.3.14.

ENSAYOS DE TOXICIDAD

En la figura 5.3.15 se aprecia la variación de la toxicidad de la muestra sobre fangos activos tras el tratamiento. Al realizar el ensayo con las aguas sin tratar se observó un rápido descenso en la tasa de respiración, lo que indicaba su elevada toxicidad (90%). En cambio, al añadir la muestra tratada (100 mL), se observó que a pesar del descenso en la respiración de los fangos por la dilución producida al añadirla, el valor se recuperaba rápidamente. La toxicidad final tras 10 kJ/L acumulados, fue del 18%, es decir unas 100 veces menor que la inicial.

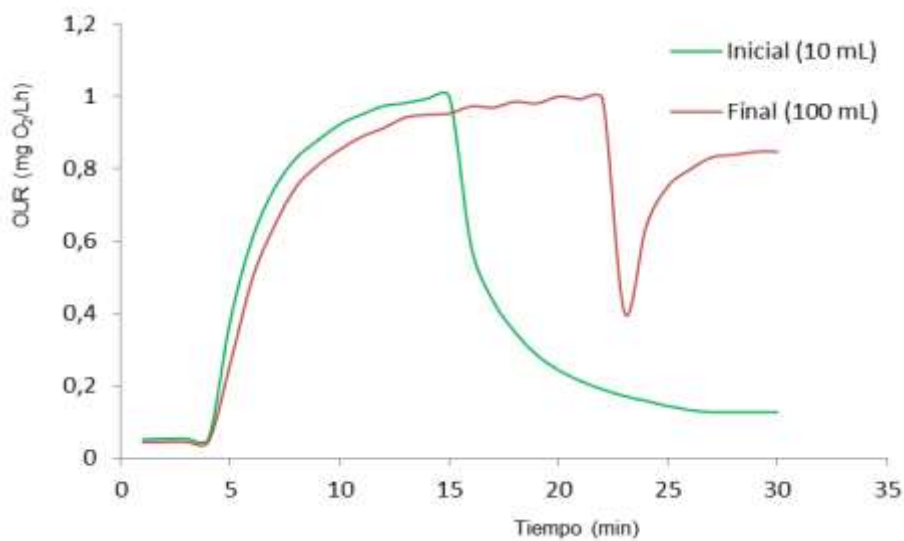


Figura 5.3.15 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H₂O₂ 1 M en planta piloto de 50 L. Con la muestra inicial se inyectan 10 mL y con la final 100 mL.

En la figura 5.3.16 se representa el porcentaje de toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos a distintos tiempos de tratamiento, en función de la radiación acumulada (0,3, 1 y 3,1 kJ/L); se aprecia que una radiación acumulada relativamente baja (0,3 kJ/L), que se alcanzó en un corto tiempo de tratamiento (45 min) consiguió disminuir significativamente la toxicidad de la muestra. En este caso, se podía considerar que con 1 kJ/L ya se había detoxificado totalmente el agua tratada y al prolongar el tratamiento se aumentó la eliminación de carbono, oxidándose especies que ya no afectan a la toxicidad.

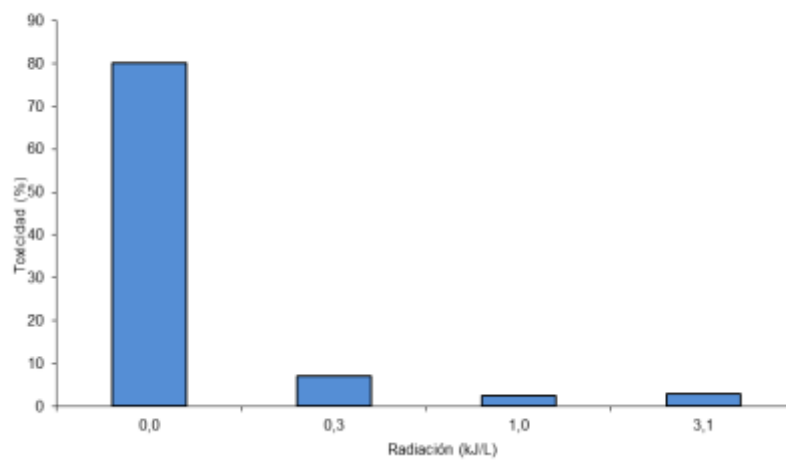


Figura 5.3.16 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H₂O₂ 1 M en planta piloto de 50 L en función de la radiación acumulada (kJ/L).

5.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H₂O₂

En la planta piloto de 4 litros, se evaluó la evolución del TC, toxicidad y contenido en cianuros tras la adición de peróxido de hidrógeno concentrado del 30% v/v, para conseguir una concentración en disolución 1 M. Dicha adición se realizó de forma fraccionada conforme se iba consumiendo para evitar un exceso de peróxido de hidrógeno en la disolución. Tras trasladar este tratamiento a la planta preindustrial de 50 litros y operar del mismo modo, se comprobó que la detoxificación ocurría con anterioridad a la adición de todo el peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar la concentración de 1 M, por lo que se consideró necesario determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para conseguir el objetivo de eliminar el cianuro y la toxicidad de las aguas. Para ello se realizaron pruebas con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (desde 20 mM hasta 200 mM). Se siguieron las variaciones de TC, de pH y de concentración de cianuro, tomando muestras y datos de la radiación acumulada cada hora durante un ensayo de 3 horas.

Se observa que conforme avanza el proceso, aparecen precipitados en el agua tratada, que son analizados e identificados como óxidos e hidróxidos de cobre, y que pueden ser fácilmente eliminados de la disolución por filtración.

Para determinar la influencia de los precipitados de cobre formados durante el proceso se analizó la muestra filtrada y sin filtrar. Las muestras obtenidas se destilaron para cuantificar la cantidad de cianuro libre y complejo presente.

VARIACIÓN DEL TC, PH Y CIANUROS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE H₂O₂:

Variación del carbono total en función de la concentración de peróxido de hidrógeno:

Se realizaron 6 ensayos de 3 horas cada uno en planta piloto de 50 L adicionando diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno. En la figura 5.3.17 se representa la variación del carbono total en distintos ensayos en función de la concentración de peróxido de hidrógeno empleado. Se observa un descenso paulatino del carbono total al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, más pronunciado en la primera adición de 45 mM. A partir de esta concentración se produjo un ligero descenso en el TC entre el 30 y el 40% hasta una concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución de 200 mM.

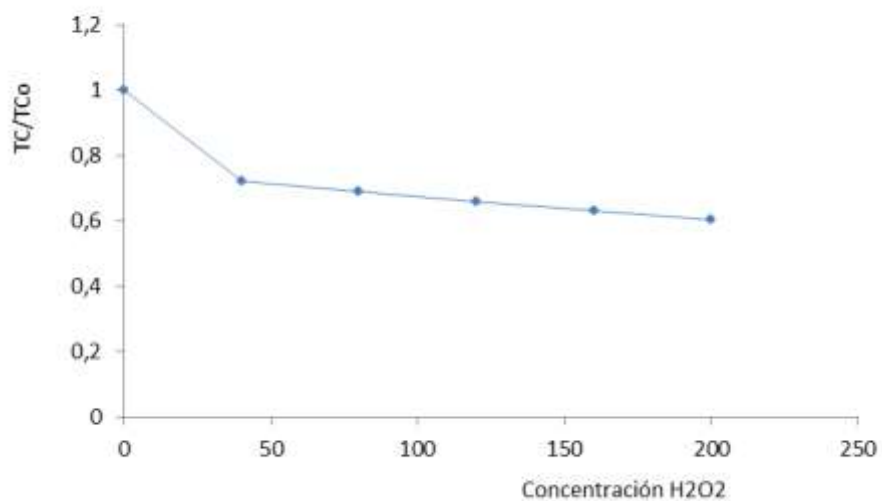


Figura 5.3.17 Variación de TC/TC₀ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras 3 horas de tratamiento de fotodegradación de aguas reales con peróxido de hidrógeno en planta piloto de 50 L

Variación del pH en función de la concentración de peróxido de hidrógeno:

Considerando la gran importancia del pH en el tratamiento de aguas que contienen cianuro, para comprobar el efecto de las distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno sobre el pH, se realizaron mediciones de pH en función de este parámetro. En la figura 5.3.18 se representa la variación del pH en el tratamiento de fotodegradación en función de la concentración de peróxido de hidrógeno empleada (de 0 a 200 mM); se observa una ligera variación del pH de 9,7 a 8,9, por lo que la disolución permanece a pH básico durante todo el tratamiento.

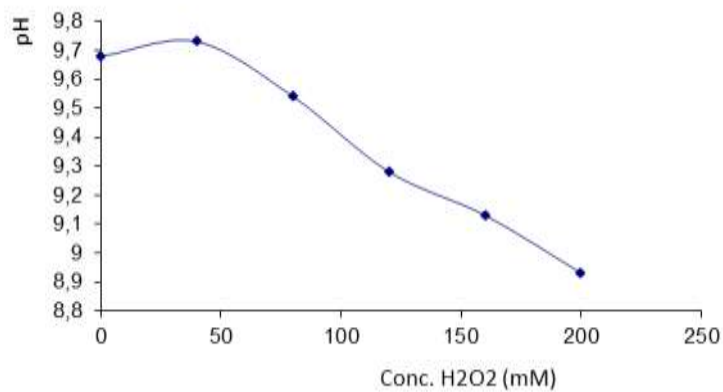


Figura 5.3.18 Variación del pH en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras 3 horas de tratamiento de fotodegradación de aguas reales con peróxido de hidrógeno en planta piloto de 50 L

Variación del contenido en cianuros totales en función de la concentración de peróxido de hidrógeno:

Se realizaron tratamientos con distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno en disolución. A partir de los análisis iniciales de composición de aguas reales, (100-150 mg/L de CN libre, que aumentan hasta 260-480 mg/L cuando consideramos el cianuro complejo cuantificado tras la destilación) y de los análisis de toxicidad realizados en los que se comprobó que para tratar disoluciones de cianuro de 100 mg/L, es necesario adicionar H₂O₂ 20 mM para eliminar completamente la toxicidad, se decidió ensayar las siguientes cantidades de peróxido de hidrógeno: 20 mM, 25 mM, 35 mM, 40 mM, 50 mM, 60 mM, 80 mM, 120 mM, 160 mM y 200 mM.

Todos los tratamientos consiguieron una considerable eliminación del contenido en cianuros totales. En la figura 5.3.19 se representan los resultados obtenidos, en los que se observa que entre las concentraciones de peróxido de hidrógeno 20 y 35 mM se produjeron reducciones de cianuro entre 86% y 93% y a partir de la adición de H₂O₂ 40 mM se consiguen degradaciones de cianuro superiores al 99% por lo que se considera que ésta es la máxima cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para el tratamiento.

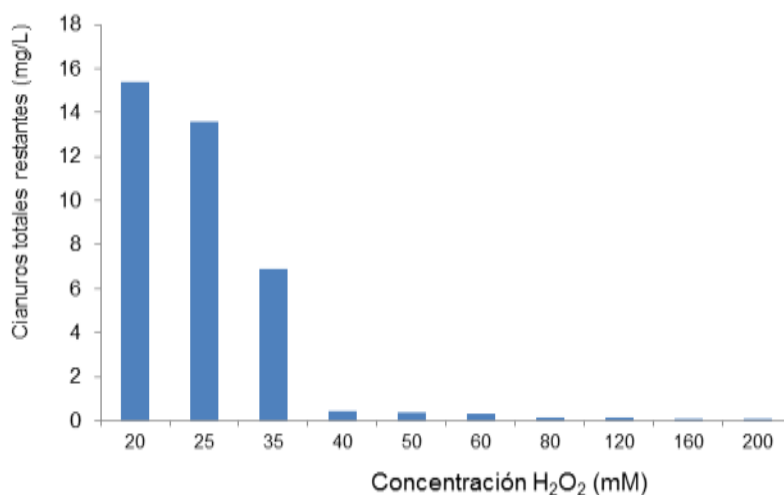


Figura 5.3.19 Cianuro total restante en la disolución, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras el tratamiento de fotodegradación solar en ensayos con aguas reales.

A raíz de los resultados obtenidos, se realizaron ensayos de optimización para determinar la mejor concentración de peróxido de hidrógeno a emplear en planta. Teniendo en cuenta que durante el tratamiento se produce la precipitación de óxidos e hidróxidos de cobre y que su presencia en las aguas puede influir directamente en los resultados de degradación del cianuro en disolución, se realizaron experimentos paralelos que contemplasen las dos posibilidades:

- Experimentos de recirculación continua de las aguas en la planta sin eliminación de los sólidos formados durante el proceso
- Experimentos en los que se intercalaba en el depósito de la planta un filtro que eliminase el cobre precipitado durante el tratamiento de forma continua.

Las condiciones de trabajo estudiadas fueron por tanto las siguientes:

- Concentraciones de peróxido de hidrógeno 20 mM y 40 mM, sin filtrado.
- Concentraciones de peróxido de hidrógeno 20 mM y 40 mM, filtrando durante el proceso.

El tiempo total de los experimentos fue de 3 horas, recogiendo una muestra cada hora y tomando los valores de la radiación acumulada.

Los parámetros estudiados para la caracterización y seguimiento de la evolución de las muestras durante los tratamientos fueron los siguientes y se representaron frente a la radiación acumulada (kJ/L).

- Cianuros totales y libres
- Concentración de cobre
- Toxicidad por *Vibrio Fischeri*
- Conductividad
- pH

EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN CIANUROS TOTALES Y LIBRES

En las siguientes figuras (5.3.20, 5.3.21) puede observarse la evolución de los cianuros (totales y libres) en función de la radiación acumulada en los tratamientos con distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno (20 y 40 mM) y filtrando o sin filtrar.

Se observa que con la concentración mayor (40 mM), se obtienen mejores resultados en la eliminación de los cianuros totales a menores tiempos y menor radiación acumulada. El tratamiento menos eficaz fue la adición de peróxido de hidrógeno 20 mM sin filtrado de la muestra; en el caso de los cianuros totales quedó una concentración de aproximadamente 40 mg/L de cianuros (18% del inicial), mientras que al analizar los cianuros libres, no hubo apenas diferencias en los resultados finales de los cuatro tratamientos.

En ambas figuras (figura 5.3.20, 5.3.21) se observa una tendencia similar; entre los valores de radiación de 0 a 3 kJ/L se produjo un rápido descenso de los cianuros. Este descenso fue en ambos casos mayor para el tratamiento con peróxido de hidrógeno 40 mM en el proceso sin filtrado: para una radiación de aproximadamente 2,5 kJ/L, se consiguió eliminar prácticamente todos los cianuros libres quedando cantidades entorno a 9 mg/L en disolución; la cantidad de cianuros complejados sin degradar fue de 6 mg/L.

Estos resultados son lógicos ya que son precisamente estos compuestos metálicos que permanecen en las aguas los que actúan como catalizadores en el proceso.

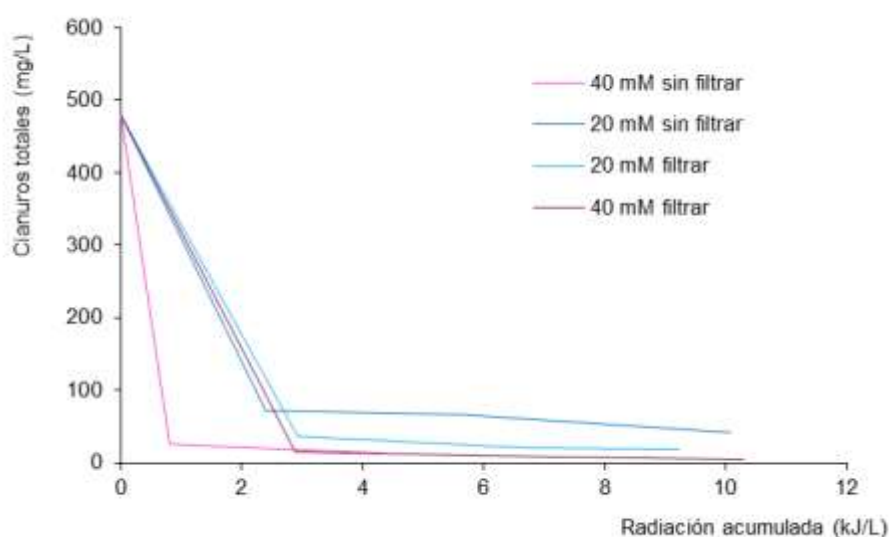


Figura 5.3.20 Evolución de los cianuros totales tras los distintos tratamientos (20 mM y 40 mM de peróxido de hidrógeno, filtrando y sin filtrar) frente a la radiación acumulada (kJ/L)

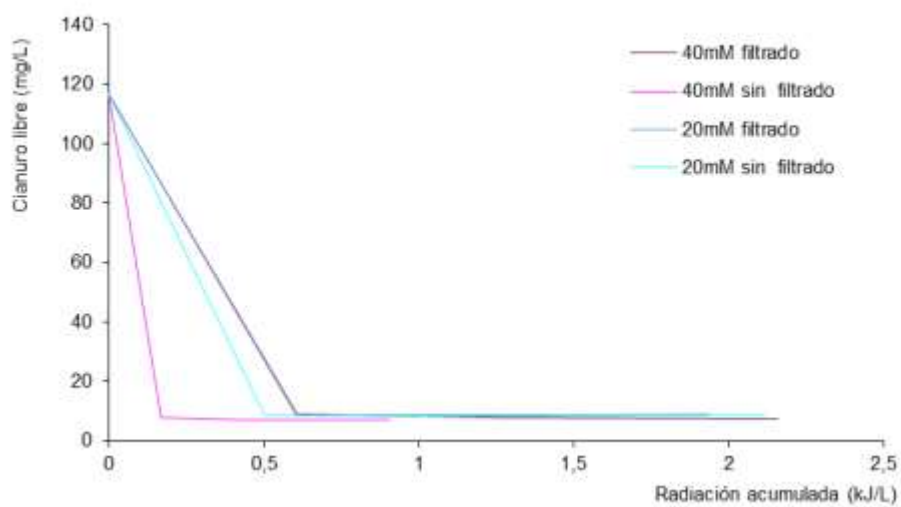


Figura 5.3.21 Evolución de los cianuros libres tras los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

EVOLUCIÓN DEL COBRE

En la figura 5.3.22 se observa que la evolución del cobre frente a la radiación acumulada fue muy diferente en cada uno de los tratamientos estudiados. Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar peróxido de hidrógeno en concentración 40 mM y filtrando. Con las mismas condiciones de tratamiento pero sin filtrar, prácticamente todo el cobre presente permanece en las aguas, lógico ya que permanecen los óxidos e hidróxidos precipitados en las aguas. El proceso con la mayor concentración de peróxido de hidrógeno (40 mM) consigue oxidar todo el cianuro y precipitar prácticamente la totalidad del cobre presente en las aguas iniciales.

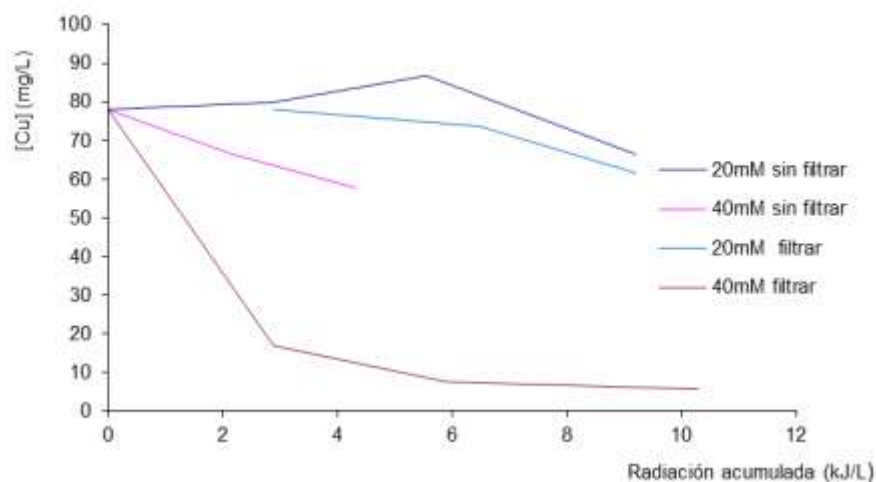


Figura 5.3.22 Evolución de la concentración de cobre según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

EVOLUCIÓN DE TOXICIDAD (VIBRIO FISCHERI)

En la figura 5.3.23 se representa la evolución de la toxicidad (*Vibrio Fischeri*) en función de la radiación acumulada. Se observa que en los cuatro casos estudiados, desde el inicio de la reacción hasta una radiación de aproximadamente 2 kJ/L, se produjo un rápido descenso de la toxicidad. En el caso de la muestra tratada con peróxido de hidrógeno 40 mM y sin filtrar, este descenso se produjo antes, a los 0,8 kJ/L, valor al que el porcentaje de inhibición alcanzó el valor del 26%; este resultado concuerda con la mayor eliminación de cianuro en ese experimento presentada en la figura 5.3.20. En el mismo tratamiento pero filtrando, este valor de inhibición se alcanzó para una radiación acumulada de 2,9 kJ/L. Eliminaciones de la toxicidad algo

inferiores se alcanzaron con el tratamiento con peróxido de hidrógeno 20 mM para valores de radiación de 6,7 kJ/L (filtrado) y 5,6 kJ/L (sin filtrar).

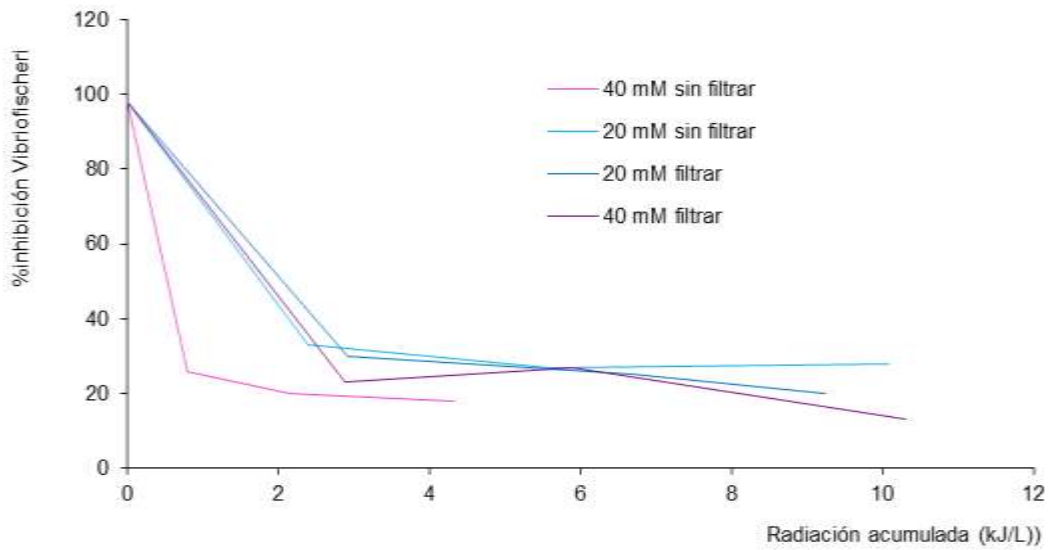


Figura 5.3.23 Evolución de la toxicidad (*vibrio fischeri*) según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

EVOLUCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

En la figura 5.3.24 se observa la evolución de la conductividad en los cuatro tratamientos realizados en función de la radiación acumulada. En los cuatro casos se mantuvo prácticamente constante entre los valores de 1,9 y 2,1 mS/cm. Es decir, las condiciones del tratamiento no influyen significativamente en la conductividad de la muestra.

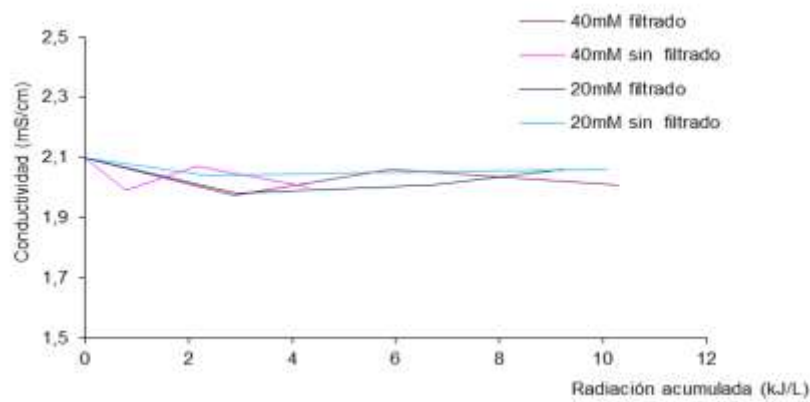


Figura 5.3.24 Evolución de la conductividad según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

EVOLUCIÓN DEL PH

En la figura 5.3.25 se observa la evolución del pH en función de la radiación acumulada. En tres de los cuatro tratamientos estudiados, antes de una radiación de 3 kJ/L, se produjo un ligero descenso del pH inicial (10,5). Éste fue mayor en el tratamiento con peróxido de hidrógeno 40 mM y filtrando, que alcanzó el valor final de pH de 10. En el caso de la muestra tratada con peróxido 40 mM y sin filtrado, el descenso de pH se produjo antes de alcanzar una radiación acumulada de 1kJ/L.

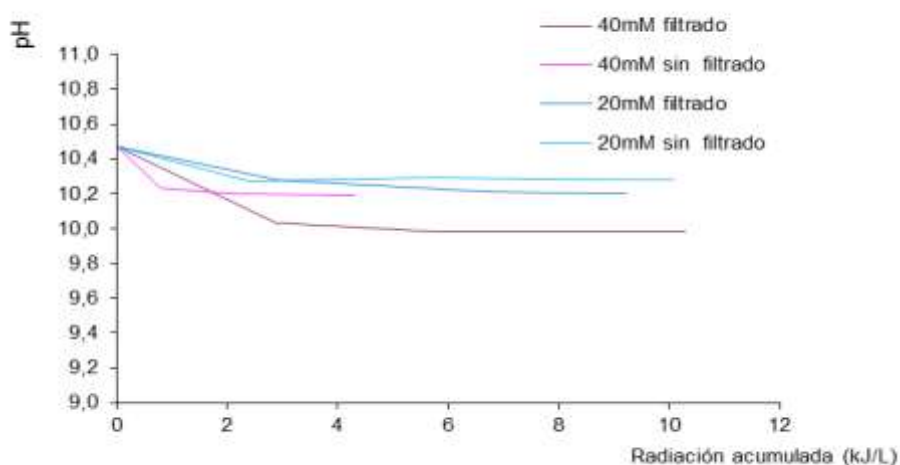


Figura 5.3.25 Evolución del pH según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente la radiación acumulada.

Los resultados de los tratamientos se resumen en la tabla 5.3.4. Tras su análisis se observó que el proceso sin filtrado aceleraba la eliminación de cianuros totales y que con una concentración de peróxido de hidrógeno 40 mM se conseguían mejores resultados al final del tratamiento. Los cianuros libres se eliminaron por completo en todos los casos aunque en menores tiempos cuando se empleó la concentración de peróxido de hidrógeno 40 mM y sin filtrar.

En la eliminación de Cu, se apreciaron notables diferencias en todos los ensayos; el proceso más favorable correspondió al ensayo con peróxido de hidrógeno 40 mM y filtrando. La evolución de la toxicidad, fue paralela a la eliminación del cianuro. Se apreció que con concentración de peróxido de hidrógeno 40 mM y sin filtrar, la toxicidad descendió con mayor rapidez.

Muestras	Rad acumulada (kJ/L)	t_{30W}	Conductividad ($\mu S/cm$)	pH	CN- (mg/L)	CN totales mg/l	Cu (mg/L)	Toxicidad (%)
inicial	0,0	0,00	2,10	10,5	117	479	78	98
40mM filtrado	2,9	0,60	1,97	10,0	0	15	17	23
40mM filtrado	5,9	1,24	2,06	9,98	0	10	8	27
40mM filtrado	10,3	2,16	2,01	9,98	0	5	6	13
40mM sin filtrado	0,8	0,17	1,99	10,2	0	26	74	26
40mM sin filtrado	2,2	0,45	2,07	10,2	0	21	67	20
40mM sin filtrado	4,3	0,91	2,00	10,2	0	13	58	18
20mM filtrado	2,9	0,61	1,98	10,3	0	36	74	30
20mM filtrado	6,7	1,40	2,01	10,2	0	21	62	25
20mM filtrado	9,2	1,94	2,06	10,2	0	18	50	20
20mM sin filtrado	2,4	0,50	2,04	10,3	0	72	80	33
20mM sin filtrado	5,6	1,17	2,05	10,3	0	67	87	27
20mM sin filtrado	10,1	2,12	2,06	10,3	0	42	62	28

Tabla 5.3.4 Datos de radiación acumulada, t_{30W} , conductividad, concentración de cianuros y toxicidad, en los experimentos llevados a cabo en la planta piloto preindustrial de 50 litros.

Como ensayo final para comprobar la completa detoxificación de las aguas tratadas mediante el proceso seleccionado como más conveniente (40 mM de peróxido de hidrógeno y sin intercalar filtrado durante el proceso) y su compatibilidad con un posible vertido a EDAR, se realizó un ensayo de toxicidad por inhibición de la respiración de los fangos activos en función del volumen de muestra tratada añadido (variando desde 10 mL a 100 mL). Se añadieron cantidades crecientes de aguas tratadas a distintos tiempos sobre una disolución de 500 mL de fangos de EDAR y se realizaron análisis de evolución de la toxicidad (disminución de la OUR), evolución del carbono total y de la concentración de cobre en función de la radiación acumulada (kJ/L). En la tabla 5.3.5 y 5.3.6 se presentan los datos de dicho ensayo.

Tras el tratamiento se comprobó la total eliminación de CN libre (variación desde 130 mg/L iniciales a 0 mg/L en los 2 primeros minutos, t_{30W}). Las medidas de TC mostraron una disminución progresiva, lo que confirma una oxidación del CN complejado. Esto se ve confirmado por la desaparición del Cu^{2+} (en dos minutos (t_{30W}) bajó de 214 mg/L a 38 mg/L), ya que a medida que desaparecen los complejos, se observa una precipitación a pH básico. A partir de los cinco minutos la concentración de cobre permaneció entre 5 y 9 mg/L. El carbono total residual se debía a la existencia de cianatos o de carbonatos que no habían sido precipitados. Los ensayos de toxicidad sobre fangos de las muestras tratadas a distintos tiempos, añadiendo 10 mL de muestra a los 500 mL de fangos, no manifiestan toxicidad desde una radiación acumulada de 0,3 kJ/L.

Radiación acumulada (kJ/L)	CN(mg/L)	TC(mgC/L)	Cu (II)(mg/L)
0,0	130	333	213,4
0,3	0	190	37,8
1,0	0	180	5,0
3,1	0	153	6,6
4,3	0	140	9,3
6,4	0	117	7,5
8,1	0	112	4,5
9,7	0	85	8,9

Tabla 5.3.5 Fotodegradación de cianuro libre y complejado (medida de TC), y del ión Cu(II) en el tratamiento tipo foto-Fenton con peróxido de hidrógeno 40 mM y sin intercalar filtrado, en función de la radiación acumulada (kJ/L).

Por último, se hicieron ensayos con adición de mayores cantidades de muestras tratadas a los fangos activos para asegurar la completa detoxificación del efluente. Los resultados se muestran en la tabla 5.3.6.

Se observó que a medida que avanzaba el tratamiento era posible ir añadiendo mayor volumen de muestra sin aumentar la toxicidad final. Resalta el último dato a una radiación acumulada de 9,7 kJ/L, en el que 100 mL de muestra a los 500 mL de fangos generó una toxicidad residual del 18%, notablemente inferior a la que causaban tan sólo 10 mL de la muestra sin tratar (93%). Estos resultados constituyen una garantía para el vertido de los efluentes tratados a una EDAR sin problemas de toxicidad para los fangos activos del reactor biológico.

Radiación acumulada (kJ/L).	Volumen muestra (mL)	%inh OUR
0,0	10	93
0,3	20	28
1,0	30	2
3,1	50	9
4,3	60	12
6,4	70	10
8,1	80	31
9,7	100	18

Tabla 5.3.6 Variación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos en función la radiación acumulada (kJ/L).y del volumen de muestra tratada (peróxido de hidrógeno 40 mM y sin intercalar filtrado) añadido a 500 mL de fangos activos.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- ✓ Los procesos fotoquímicos en presencia de peróxido de hidrógeno son capaces de eliminar el cianuro de aguas residuales procedentes de la industria de recubrimientos metálicos.
- ✓ La fotocatalisis solar con dióxido de titanio es capaz de oxidar el cianuro a cianato en aguas sintéticas y lograr una detoxificación parcial de las mismas aunque no logra la completa eliminación de carbono de las muestras. Se aprecia una considerable adsorción del cianuro sobre el fotocatalizador. La presencia de cobre en las aguas reales disminuye la eficiencia de este proceso.
- ✓ Los tratamientos con peróxido de hidrógeno en aguas sintéticas son capaces de eliminar el cianuro libre y detoxificar la muestra.
- ✓ Los procesos tipo foto-Fenton en aguas sintéticas empleando Cr, Zn, Mn y Fe, al pH básico necesario para estos tratamientos, no se muestran eficaces para eliminar cianuro ni detoxificar las muestras. En cambio al utilizar Ag, Co o Cu junto con el peróxido de hidrógeno, se aumenta la eficiencia del proceso. La adición de ácidos húmicos en los tratamientos con hierro no consigue mejorar los resultados.
- ✓ La presencia de cualquiera de estos metales en tratamientos de aguas sintéticas con cobre (metal mayoritariamente presente en aguas reales) no interfiere en la eliminación del cianuro. Se logra una detoxificación total.
- ✓ Al tratar estas aguas sintéticas con persulfato como oxidante, no se logra la eliminación total del cianuro. La adición de cobre en este proceso tampoco es capaz de una detoxificación completa.
- ✓ Al estudiar el efecto de la matriz acuosa en el tratamiento con cobre y peróxido de hidrógeno, se comprueba que aniones normalmente presentes en las aguas reales: carbonatos, cloruros, nitratos y sulfatos, en las concentraciones habituales, no interfiere significativamente en los resultados finales de detoxificación, aunque se aprecia una ralentización del proceso, mayor si se aumentan las concentraciones de los mismos en las disoluciones a tratar.
- ✓ El tratamiento más eficaz para la eliminación de cianuro y la detoxificación de aguas reales cianuradas procedentes de la industria de recubrimientos metálicos fue la adición de peróxido de hidrógeno, aprovechando la presencia del cobre en las mismas. Un filtrado posterior al tratamiento permite eliminar todos los complejos de cobre formados y una detoxificación total de las aguas.

✓ Estudios mecanísticos sobre las especies reactivas que participan en el proceso nos han permitido descartar la participación del oxígeno singlete y establecer un papel relevante del radical hidroxilo en el proceso entre las especies reactivas responsables del mismo.

APORTACIONES DE LA TESIS

7. APORTACIONES DE LA TESIS

Comunicaciones a congresos

- Solar Chemistry and photocatalysis. Environmental applications.

Las Palmas de Gran Canaria, España. Noviembre 2006

“Detoxification of metal finishing effluents using sunlight”

A.Arques, A.M. Amat, L. Santos-Juanes, M.Silvestre, R. Vicente

- The 13th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for treatment of water, air and soil

Niagara Falls, New York, USA 24-27 septiembre 2007

“ Detoxification of Metal Finishing Effluents containing cyanides by a Fenton-like process”

A.Arques, A.M. Amat, A.Bernabeu, R.Vicente, M.Silvestre, L.Santos-Juanes, E.Añó

- IV Congreso: “La investigación ante la sociedad del conocimiento. Sostenibilidad y medioambiente”

Alcoy (Alicante), 14-16 de noviembre de 2007

“ Evolución de la toxicidad de un agua residual cianurada a la que se ha aplicado un tratamiento fotocatalítico con luz solar”

A.M. Amat, A.Arques, A.Bernabeu, L.Santos-Juanes, M.Silvestre, R.Vicente, E.Añó

- 6th ANQUE International, congress of chemistry. “Chemistry ans Sustainable development”

Puerto de la Cruz, Tenerife, 5-7 diciembre de 2006

“Detoxification of metal industry effluents containing cyanides by means of solar photocatalysis”

R.Vicente, A. Arques, A.M. Amat, M. Silvestre, L. Santos-Juanes, R.F. Vercher

- **I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. REDISA'2008**

Castellón, 23-24 julio 2008

“Eliminación de efluentes industriales cianurados”

Amat, A.M.; Arques, A.; Santos-Juanes, L.; Silvestre, M.; Vicente, R.

Publicaciones en revistas.

- Tecnoambiente, nº 181 (2008), 26-30.

“Depuración de efluentes de la industria de recubrimientos metálicos. Fotocatálisis solar como alternativa a procesos tradicionales”

A.M. Amat, A.Arques, R.Vicente, L.Santos-Juanes, M.Silvestre, S. Palacios, E.Añó

- Journal of Hazardous Materials, volumen 153, issue 3, 905-910. (2008)

“Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent”.

L. Santos-Juanes, A.M. Amat, A. Arques, A. Bernabeu, M. Silvestre, R. Vicente, E. Añó

- DYNA (DOI: 106036 / 4676), 87, nº 6, 698-706 (2012)

Detoxificación por fotocatalisis solar de efluentes cianurados provenientes de una industria metalúrgica

M.Silvestre, R.F. Vercher, S. Palacios, A.Arques, A. M. Amat, E. Añó

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abramovic B.F., Banic N.D., Sojic D.V. 2010. *Degradation of thiacloprid in aqueous solution bu UV and UV/H₂O₂ treatments*. Chemosphere 28, 1812-1818.
- Adams, M.; Lloyd, V. 2008. *Cyanide recovery by tailings washing and pond stripping*. Minerals Engineering 21, 501-508.
- Adams, M.; Lawrence, R.; Bratty, M. 2008. *Biogenic sulphide for cyanide recycle and copper recovery in gold-copper ore processing*. Minerals Engineering 21, 509-517.
- Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. 2007. *Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation*. Applied Catalysis B 72, 11-17.
- Adewuyi, Y.G. 2005. *Sonochemistry in environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water*. Environmental Science Technology. Critical Review. Department of Chemical engineering 39, 3409- 3420.
- Adewuyi, Y.G. 2005. *Sonochemistry in environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotochemical Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water*. Environmental Science Technology 39, 8557-8570.
- Agrios, A.G.; Pichat, P. 2005. *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*. Journal of Applied Electrochemistry 35, 655-663.
- Aguado J., van Grieken R., López-Muñoz M. J., Marugán J. 2002. *Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysis*. Catalysis Today 75, 95-102.
- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Nasr B. 2011. *Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters*. Industrial and engineering chemistry research 50, 6673-6680.
- Akcil, A.; Karahan, A.G.; Ciftci, H.; Sagdic, O. 2003. *Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria*. Minerals Engineering 16, 643-649.
- Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A., Dreisinger D. 2010. *Use of quaternary ammonium salts to remove copper-cyanide complexes by solvent extraction*. Minerals Engineering, 23, 765-770.

- Álvarez García, R. 2005. *Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro*. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A. 1999. *P-Coumaric acid photodegradation with solar light, using a 2, 4, 6- triphenylpyrylium salt as a photosensitizer. A comparison with other oxidation methods*. Applied Catalysis 23, 205-214.
- Amat, A.M.; Arques, A.; López, F.; Miranda, M.A. 2005. *Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants*. Solar Energy 79, 393-401.
- Amat, A.M.; Arques, A.; Bossmann, S.H.; Braun, A.M.; Miranda, M.A.; Vercher, R.F. 2005. *Synthesis, loading control and preliminary tests of 2,4,6-triphenylpyrylium supported onto Y-zeoliteas solar photocatalyst*. Catalysis Today 101, 383-388.
- Amat, A.M.; Arques, A.; Beneyto, H.; García, A.; Miranda, M.A.; Seguí, S. 2003 *Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study*. Chemosphere 53, 79-86.
- Amat, A.M.; Arques, A.; Miranda, M. A.; Seguí, S. 2004 *Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant*. Solar Energy 77, 559-566.
- Amat, A.M.; Arques, A.; Galindo, F.; Miranda, M.A.; Santos-Juanes, L.; Vercher, R.F.; Vicente, R. 2007. *Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant*. Applied Catalysis B: Environmental, 73 (3-4), 220-226.
- Arques A.; Amat A.M.; García-Ripoll A.; Vicente R. 2007a. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials 146, 447-452.
- Arques A.; García-Ripoll A.; Sanchís R.; Santos-Juanes L.; Amat A.M.; López M.F.; Miranda M.A. 2007b. *Detoxification of aqueous solutions containing the commercial pesticide Metasystox by TiO₂- mediated solar photocatalysis*. J. Sol. Energy .Eng.129, 74-79.
- Augugliaro, V.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J. 2006. *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 7, 127-144.

-
- Augugliaro, V.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L.; López-Muñoz, M.J. 1997. *Photocatalytic Oxidation of Cyanides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions*. Journal of Catalysis 166, 272-283.
 - Augugliaro, V.; Blanco Gálvez, J.; Cáceres Vázquez, J.; García López, E.; Loddo, V.; López Muñoz, M.J.; Malato Rodríguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Soria Ruiz, J. 1999. *Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions*. Catalysis Today 54, 245-253.
 - Australia Ambiental, junio 1998. *Manejo ambiental de las mejores prácticas en la minería, manejo del cianuro*.
 - Ayoub K., van Hullebusch E.D., Cassir M., Bermond A. 2010. *Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review*. Journal of Hazardous Materials 178, 10-28.
 - Bahnemann. 2004, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy 77, 445-459.
 - Baird, C. 1999. Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Company New York.
 - Barakat, M.A.; Chen, Y.T.; Huang, C.P. 2004. *Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst*. Applied catalysis B environmental 53, 13-20.
 - Barriga-Ordonez, F.; Nava-Alonso, F.; Uribe-Salas, A. 2006. *Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column*. Minerals Engineering 19, 117-122.
 - Battin, E. 2008. *The role of metal coordination in the inhibition of iron (II)- and copper (I) – mediated DNA damage by organoselenium and organosulfur compounds*. All Dissertations. Paper 269. http://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/269
 - Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. 2010. *Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions*. Applied Catalysis B: Environmental 100, 289-298.
 - Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya J.F. 2012. *Application of Ozone Involving Advanced Oxidation Processes to Remove Some Pharmaceutical*

- Compounds from Urban Wastewaters*. *Ozone: Science and Engineering* 34, 3-15.
- Benavente, M.; Martínez, J. 2006. *Especiación acuosa de cianuro y componentes derivados en lavados de colas de minerales de oro*. *Nexo* 19, 1-9.
 - Berastain, A. *Destrucción de cianuro en efluentes mineros*. Consorcio minero Horizonte, S.A. UNI. <http://static.scribd.com/docs/eh53in7qq0muh.pdf>.
 - Bernabeu, A.; Palacios, S.; Vicente, R.; Vercher, R.F.; Malato, S.; Arques, A.; Amat, A.M. 2012. *Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants*. *Chemical Engineering Journal*, 198-199 (65-72).
 - Blanco, J.; Malato, S.; Fernández-Ibañez, P.; Alarcón, D.; Gernjak, W.; Maldonado, M.I. 2009. *Review of feasible solar energy applications to water processes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1437-1445.
 - Blanco-Galvez, J.; Fernández-Ibañez, P.; Malato-Rodríguez, S. 2007. *Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview*. *Journal of Solar Energy Engineering* 129, 4-15.
 - Blanco, J.; Malato, S.; Estrada Gasca, C.A.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. 2004. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. CIEMAT.
 - Blanco J. 2002. *Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Tesis Doctoral. Universidad de Almería.
 - Bozzi, A.; Guasaquillo, I.; Kiwi, J. 2004. *Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* 51,203-211.
 - Byrne J.A., Fernández-Ibañez P.A., Dunlop P.S.M., Alrousan D.M.A., Hamilton J.W.J. 2011. *Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review*. *International Journal of Photoenergy* 2011, 1-12.
 - Cáceres, J. 2002. *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. Tesis doctoral. Departamento de Hidrogeología y Química Analítica. Universidad de Almería.
 - Cámara de Minas de África del sur, junio 2001. *Principios sobre el manejo del cianuro para la extracción de oro*

-
- Chang, E-E; Hao-Jan Hsing, Pen-Chi Chiang; Mei-Yin Chen; Jhieh-Yu Shyng. 2008. *The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by oxonation*. Journal of Hazardous Materials 156, 560-567
 - Chelme-Ayala P. 2010. *Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process*. Water Research 44, 2221-2228.
 - Chen, F.; Zao Chu; Huijuan Liu; Jiuhui Ku. 2014. *Reaction of Cu(CN)₃²⁻ with H₂O₂ in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation, Cu⁺/Cu²⁺ catalysis and H₂O₂ decomposition*. Applied Catalysis B: Environmental. 158–159, 85–90
 - Chen, G. 2004. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation and Purification Technology 38, 11-41.
 - Cheng S.C., Gattrell M., Guena T., Macdougall B. 2002. *The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions*. Electrochimica Acta 47, 3245-3256.
 - Chiang, K.; Amal, R.; Tran, T. 2003. *Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193, 285-297.
 - Chiang, K.; Amal, R.; Tran, T. 2002. *Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide*. Advances in environmental Research 6, 471-485.
 - Collares-Pereira M. 1995. *The relevance of non-imaging optics for solar energy: a review*. Revista de Engenharia Técnica IST, 3.
 - Colmenares Mayanga, W. 2007. *Efecto del pH y la concentración de sulfato de cobre sobre la degradación del cianuro de sodio en solución acuosa utilizando el proceso SO₂/aire*.
http://www.ingenieriaquimica.org/articulos/degradacion_cianuro_sodio
 - Concejo de minerales de Australia, primera edición. 1997. *Manual de manejo de aguas en minas*.
 - Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente, con sede en Ontario, Canadá (1991). Sitio: <http://www.icme.com/>
 - Consejo Económico y Social de las Naciones unidas. ECOSOC. *Organización de la Aviación Civil Internacional. Instrucciones Técnicas para el transporte de mercancías peligrosas*. Libro Naranja.

- Consejo europeo de federaciones de la industria química, sector grupo cianuros (CEFIC). Octubre 2000. *Principios para tratar con incidentes de distribución asociados con cianuros álcali*.
- Consejo Europeo de federaciones de la industria química, sector grupo cianuros (CEFIC). Diciembre 1977. *Principios para el almacenamiento, manipulación y distribución de los cianuros álcali*.
- Dabrowski, B.; Zaleska, A.; Janczarek, M.; Hupka, J.; Miller, Jan D. 2002. *Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 151, 201-205.
- Dagaut, P.; Glarborg, P.; Alzueta, M.U. 2008. *The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry*. Progress in Energy and Combustion Science 34, 1-46.
- Dai X., Jeffrey M.I, Breuer P.L. 2009. *A mechanistic model of the equilibrium adsorption of copper cyanide species onto activated carbon*. Hydrometallurgy, 101, Issues 3-4, 99-107.
- Dai X., Breuer P.L. 2009. *Cyanide and copper cyanide recovery by activated carbon*. Minerals Engineering, 22, Issue 5, 469-476.
- Dai X., Simons A., Breuer P. 2012. *A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores*. Minerals Engineering 25, 1-13.
- DeRosa, M.C.; Crutchley, R.J. 2002. *Photosensitized singlet oxygen and its applications*. Coordination Chemistry Reviews, 233-234, 351-371.
- Dixit A., Tirpude A.J., Mungray A.K. 2011. *Degradation of 2,4 DCP by sequential biological-advanced oxidation process using UASB and UV/TiO₂/H₂O₂*. Desalination 272, 265-269.
- Durán, A.; Monteagudo, J.M.; San Martín, I.; García-Peña, F.; Coca, P. 2007. *Photocatalytic degradation of pollutants from Elcogas IGCC power station effluents*. Journal of Hazardous Materials 144, 132-139.
- Durán, A.; Monteagudo, J.M.; San Martín, I.; Sánchez Romero R. 2009. *Photocatalytic treatment of IGCC power station effluents in a UV- pilot plant*. Journal of Hazardous Materials 167, 885-891.

-
- Durán, A.; Monteagudo, J.M.; San Martín, I.; Aguirre, M. 2010. *Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant*. Solar energy 84, 1193-1200.
 - Dzombak, D.A.; Ghosh, R.S.; Wong-Chong, G.M. *Cyanide in Water and Soil. Chemistry, risk, and Management*. Taylor & Francis, Boca R. Introduction, 1 – 24.
 - Eds. Sociedad de ingenieros de mina, 1988. *Introducción a la evacuación, diseño y operación de proyectos de lixiviación en pila de metales preciosos*. Capítulo sobre el control de aguas superficiales. www.cyanidecode.org/library/cyanidefacts/samplingandanalyticalmethods
 - Echarri Prim, L. 2001. www.tecnun.es; libro electrónico “Ciencias de la tierra y del Medioambiente, Riesgos Naturales, su prevención”.
 - El Parlamento Europeo; Directiva 2000/ /CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Bruselas, 18 de Julio de 2000.
 - Erzsébet Szabó-Bárdos, Otilia Markovics, Ottó Horváth, Norbert Törő, Gyula Kiss. 2011. *Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide*. Water Research, Volume 45, Issue 4, February 2011, Pages 1617-1628.
 - Fenton H.J.H. 1894. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. J. Chem. Soc. 65, 899–910.
 - Foster H.A., Dittal.B., Varghese S., Steele A. 2011. *Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity*. Applied Microbiology and Biotechnology 90, 1847-1868.
 - Franch, M.I.; Peral, J.; Domènech, X.; Ayllón, J.A.; 2005. *Aluminium (III) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO₂ desactivation during salicylic acid photodegradation*. Chemical Communications, 1851-1853. UAB Divulga. <http://www.uab.es/uabdivulga/cast/avances/2005/alumini1205.htm>
 - Fresno, F.; Guillard, Ch.; Coronado, J.M.; Chovelon, J-M.; Tudela, D.; Soria, J.; Herrmann, J-M. 2005. *Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO₂ photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 173, 13-20.

- Fujishima A.; Zhang X.; Tryk D.A. 2008. *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports 63, 515-582.
- Fundación minera, FUNDAMIN. <http://www.fundamin.com.ar/es/info/11-educacion-minera/37-del-100-de-la-produccion-mundial-del-cianuro-la-mineria-solo-utiliza-un-6.html>
- Garcés Molina, A.M.; Agudelo Betancur, L.M.; Macías Mazo, K.I.; Salinas Alzate, N.A. 2006. *Aislamiento de consorcio de microorganismos degradadores de cianuro*. Revista Lasallista de investigación 3, 7-12.
- García, N.A.; Amat-Guerri, F. 2005. *Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments. A review of kinetic data of pesticide model compounds*. Chemosphere 59, 1067-1082
- García Ripoll, A. 2008. *Aumento de la biodegradabilidad y eliminación de plaguicidas en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar)*. Tesis doctoral, UPV.
- Gattrell, M.; Cheng, S.C.; Guena, T.; MacDougall, B. 2001. *Cyanide ion-selective electrode measurements in the presence of copper*. Journal of Electroanalytical Chemistry 50, 97-104.
- Gaviria C., Ana C.; González, J.; Mora, Hermes F. 2006. *Tostación, empleando microondas, en menas refractarias auríferas y su efecto en la extracción del oro*. Dyna 73, 29-37.
- Gaviria C., Ana C.; Meza S., Luis A. 2006. *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 73, 31-34.
- Gerdes, R.; Wöhrle, D.; Spiller, W.; Schneider, G.; Schnurpfeil, G.; Schulz-Ekloff, G. 1997. *Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 114, 65-74.
- Gil Pavas, E.; Quinero, L.; Rincón, M.; Rivera, D. 1997. *Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺*. Universidad Eafit 43, n^o.146, 80-101.

-
- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. 2004a. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
 - Gogate, P.R.; Pandit, A.B. 2004b. *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods*. *Advances in Environmental Research* 8, 553-597.
 - Gomis, J.; Arques, A.; Amat, A.M.; Marin, M.L.; Miranda, M.A. 2012. *A mechanistic study on photocatalysis by thiapyrylium salts. Photodegradation of dimethoate, alachlor and pyrimethanil under simulated sunlight*. *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124, 208-213.
 - Goncalves, M.M.M.; Pinto, A.F.; Granato, M. 1998. *Biodegradation of free cyanide, thiocyanate and metal complexed cyanides in solutions with different compositions*. *Environmental Technology* 19, 133-142.
 - González, M.G.; Oliveros, E.; Wörner, M.; Braun, A.M. 2004. *Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5, 225-246.
 - Guerrero, J.J. 2005a. Cianuro: toxicidad y destrucción biológica. *El ingeniero de minas* 35, 22-25.
 - Guerrero, J.J. 2005b. *Técnicas bio-hidrometalúrgicas para ser aplicadas con ventaja en minería aurífera*. Consultoría en Biotecnología Minera y Ambiental Minera. <http://www.ilustrados.com/publicaciones/EEEEVFAuAVFYfImImg/L.php>
 - Guillard, Ch.; Disdier, J.; Monnet, Ch.; Dussaud, J.; Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Herrmann, J-M. 2003. *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319-332.
 - Haber, F.; Weiss, J. 1934. *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. *Proc. Roy. Soc A* 134, 332-351.
 - Heath, J.L.; Rumball, J.A.; Breuer, P.L.; Jeffrey, M.I. 2008. *Monitoring and minimisation of HCN (g) emissions from a gold plant*. *Minerals Engineering* 21, 434-442.
 - Hernández-Alonso, M.D.; Coronado, J.M.; Maira, A.J.; Soria, J.; Loddo, V.; Augugliaro, V. 2002. *Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide*

suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. Applied Catalysis B: Environmental 39, 257-267.

- Herrera, L. 2000. *Instrumentación de Procesos Industriales. P&ID del tratamiento de remoción de cianuro de aguas residuales*. Apuntes de Cátedra IQ54A. Escuela de Ingeniería y ciencias, Universidad de Chile. http://cabierta.uchile.cl/libros/l_herrera/iq54a/iq54a.htm
- Hine, F.; Yasuda, M.; Iida, T.; Ogata, Y. 1986. *Oxidación de cianuros con ánodo de Ti recubierto de PbO₂*. Electrochimica acta 31, 1389-1395.
- Hug S. J.; Leupin, O. 2003. *Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic (III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction*. Environ. Sci. Technol. 37, 2734-2742
- Ikehata, K.; Jodeiri Naghashkar, N.; Galam El-Din, M. 2006. *Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review*. Ozone: Science and Engineering 28, 353-414.
- Instituto Internacional para el manejo del cianuro, 2011. www.cyanidecode.org/sppdf/TheCode_SPA.pdf
- Instituto Mediterráneo por el Desarrollo Sostenible (Imedes), 2000. Estudio sobre las tendencias del empleo y las necesidades formativas en medio ambiente en los sectores cerámico, agroalimentario, madera y mueble y metal mecánico. <http://www.ecoempleo.com/Estudios/SectoresIndustriales/capitulo4.pdf>
- Ismail, A.A.; Ibrahim, I.A.; Ahmed, M.S.; Mohamed, R.M.; El-Shall, H. 2004. *Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163, 445-451.
- Ismail, I., Abdel-Monem N., Fateen S., Abdelazeem W. 2009. *Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex*. Journal of Hazardous Materials 166, 978-983.
- Jia C., Wang Y., Zhang c., Qin Q. 2011. *UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill Leachate*. Water Air Soil Pollution 217, 375-385.
- Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R. 2006. *Comparison of photocatalytic degradation kinetic characteristics of different organic compounds at anatase TiO₂ nanoporous film electrodes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 177, 253-260.

-
- Jianming Lu; Dreisinger D.B.; Cooper W.C. 2002. *Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system*. Hydrometallurgy 66, 23-36-
 - Jiraroj D., Unob F., Hagège A. 2006. *Degradation of Pb-EDTA complex by a UV/H₂O₂ process*. Water Research 40, 107-112.
 - Karunakaran C.; Gomathisankar P.; Manikandan G. *Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide*. Materials Chemistry and Physics 123, Issue 2-3, 585-594.
 - Fernando, K.; Lucien, F.; Tran, T.; Carter, M.L. 2008. *Ion Exchange resins for the treatment of cyanidation tailings: Part 3 – Resin deterioration under oxidative acid conditions*. Minerals Engineering 21, 683-690.
 - Kasprzyk-Hordern, B.; Ziólek, M.; Nawrocki, J. 2003. *Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in wáter treatment*. Applied Catalysis B: Environmental 46, 639-669.
 - Kevser Y., Gedikli S., Aytar P., Ünal A., Yamaç M., Kolankaya N. 2010. *New fungal biomasses for cyanide biodegradation*. Journal of Bioscience and Bioengineering 110, issue 4, 431-435.
 - Kitis, M.; Akcil, A.; Karakaya, E.; Yigit, N.O. 2005a. *Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores*. Mineral Engineering 18, 353-362.
 - Kitis, M.; Karakaya, E.; Yigit, N.O.; Civelekoglu, G.; Akcil, A. 2005b. *Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide*. Water Research 39, 1652-1662.
 - Kochany J., Lipczynska-Kochany E. 2007. *Fenton reaction in the presence of humates. Treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH*. Catalysis Environmental Technology 28, 1007-1013,
 - Ku Y., Wang L.S., Shen Y.S. 1998. *Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process*. Journal of Hazardous Materials 60, 41-55.
 - Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. 1993. *Photochemical processes for wáter treatment*. Chem. Rev. 93, 671-698.
 - Lin Y., Ferronato C., Deng N., Chovelon J.M. 2011. *Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental 104, 353-360.

- Lipczynska-Kochany E., Kochany J. 2008. *Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH*. Chemosphere 73, 745-750.
- Lissens, G.; Verhaege, M.; Pinoy, L.; Verstraete, W. 2003. Electrochemical decomplexing and oxidation of organic (chelating) additives in effluents from surface treatment and metal finishing. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78, 1054-1060.
- Ljubas, D. 2005. *Solar photocatalysis- a possible step in drinking water treatment*. Energy 30, 1699-1719.
- López-Muñoz, M.J.; Aguado, J.; Van Grieken, R.; Marugán, J. 2008. *Simultaneous photocatalytic reduction of silver and oxidation of cyanide from dicyanoargentate solutions*. Applied catalysis B: Environmental 38, 53-62.
- Lovera, D.; Quinones, J.; Aramburu, V. et al. 2002. *Procesos de tostación-lixiviación de minerales auríferos con metales cianicidas*. Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. Vol.5,nº10, 44-51. ISSN 1561-0888.
- Luckey, G.C.; van Deventer, J.S.J.; Huntington, S.T.; Chowdhury, R.L.; Shallcross, D.C. 1999. *Raman study on the speciation of copper cyanide complexes in highly saline solutions*. Hydrometallurgy 53, Issue 3, 233 - 244.
- Luo, Y.; Wang, X.R.; Ji, L.L.; Su, Y. 2009. *EPR detection of hydroxyl radical generation and its interaction with antioxidant system in Carassius auratus exposed to pentachlorophenol*. Journal of Hazardous Materials, 171, 1096-1102.
- Malato S., Richter C., Blanco J., Vicent M. 1996. *Photocatalytic degradation of industrial residual waters*. Solar Energy 56, 401-410
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. 2002. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental 37, 1-15.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. 2009. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. Recent overview and trends*. Catalysis Today 147, 1-59.
- Maldonado, M.I., Passarinho, P.C., Oller, I., Gernjak, W., Fernández, P., Blanco, J., Malato, S. 2007. *Photocatalytic degradation of EU priority*

-
- substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in solar pilot plant.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 185, 354-363.
- Manrique, J.A. 2006. *Manejo de pilas de lixiviación de oro en minera Yanacocha.* Tesis digitales UNMSM. http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Ingenie/manrique_mj
 - Mantzavinos, D.; Psillakis, E. 2004. *Review: Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 431-454.
 - Marin M.L., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A.M., Miranda M.A. 2012. *Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds.* Chemical Reviews.
 - Mark J. Logsdon, Karen Hagelstein, Terry i. Mudder. 2000. *El manejo del cianuro en la extracción del oro.* Consejo Internacional de metales y medio ambiente.
 - Martins R.C., Quinta-Ferreira R.M. 2011. *Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies.* Chemical Engineering Science 66, 3243-3250.
 - Marugán J.; Van Grieken, R.; Cassano, A.E.; Alfano, O.A. 2009. *Scaling up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂.* Catalysis Today 144, issue 1-2, 87-93.
 - Marugán J.; Van Grieken, R.; Cassano, A.E.; Alfano, O.A. 2008. *Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions.* Applied Catalysis B: Environmental
 - Marugán J.; Van Grieken, R.; Cassano, A.E.; Alfano, O.A. 2007. *Quantum efficiency of cyanide photooxidation with TiO₂/SiO₂ catalysts: Multivariate analysis by experimental design.* Catalysis Today 129, 143-151.
 - Meichtry J.M., Quici N., Mailhot G., Litter M.I.. *Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO₂. I: Mechanism of 3-oxoglutaric acid degradation.* Applied Catalysis B: Environmental, Volume 102, Issues 3-4, 22 February 2011, Pages 454-463.

- Mihaylov, B.V., Hendrix, J.L.; Nelson, J.H. 1993. *Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 72, 173-177.
- Miranda, M.A.; Galindo, F.; Amat, A.M.; Arques, A. 2001. *Pyrylium saltphotosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light*. Applied. Catalysis. B. 30, 437-444.
- Mohamed, R.M.; Mohamed, M.M. 2008. *Cooper (II) phthalocyanines immobilized on alumina and encapsulated inside zeolite-X and their applications in photocatalytic degradation of cyanide: A comparative study*. Applied Catalysis A: General 340, 16-24
- Montoya, C.A.; Muñoz, N.A.; Restrepo, O.J. 2006. *Degradación microbiana de cianuro procedente de plantas de beneficio de oro mediante una cepa nativa de P. fluorescens*. Dyna 73, 46-51.
- Moreno A., Castro C., Centeno A., Giraldo S. 2011. *Cinética de la Desinfección Fotocatalítica del Agua contaminada con E.coli. Efecto de la Concentración y la Potencia de Irradiación*. Información Tecnológica 22, 69-78.
- Mosher, J.B.; Figueroa, L. 1996. *Biological oxidation of cyanide: a viable treatment option for the minerals processing industry?* Minerals Engineering 9, 573-581.
- Mudliar, R.; Umare, S.S.; Ramteke, D.S.; Wate, S.R. *Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater*. Journal of Hazardous Materials 164, Issues 2-3, 1474-1479.
- Munter, R. 2001. *Advanced oxidation processes – current status and prospects*. Proc. Estonian Acad.Sci. Chem. 50, 2, 59-80.
- Nadjemi B., Ould-Dris A., Belkouch J.. 2011. *Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon*. Minerals Engineering.
- Nakata K., Fujishima A. 2012. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13, 169-189.
- Nava-Alonso, F.; Elorza-Rodríguez, E.; Uribe-Salas, A.; Pérez-Garibay, R. 2007. *Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos*. Revista de metalurgia 43, 20-28. ISSN: 0034-8570.

-
- Neckers, C. 1989. *Rose Bengal*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 47, issue 1, 1-29.
 - Neyens, E.; Baeyens, J. 2003. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials B98, 33-50.
 - Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. 2006. *Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale*. Journal of Hazardous Materials B138, 507-517.
 - Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. 2011. *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review*. Science of the Total Environment 409, 4141-4166.
 - Oppenländer, T. 2003. *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH. ISBN: 3-527-30563-7
 - Ortega-Liébana M.C., Sánchez-López E., Hidalgo-Carrillo J., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. 2012. *A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental 127. 316-322.
 - Osathaphan K.; Chucherdwatanasak, B.; Rachdawong, P.; Sharma, V.K. 2008. *Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate*. Solar Energy 82, issue 11, 1031-1036.
 - P.S.A. *Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables*. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Plataforma solar de Almería. http://www.psa.es/webeng/areas/quimica/docs/descontaminacion_mediante_fotocatalisis.pdf
 - Padiyar, V.; Mishra, V.S.; Mahajani, V.V.; Joshi, J.B. 1995. *Cyanide detoxification-a review*. Process safety and environmental protection 73b , 33-51.
 - Patil, Y.B.; Paknikar, K.M. 2000. *Biodetoxification of silver-cyanide from electroplating industry wastewater*. Letters in applied microbiology 30 , 33-37.

- Pedraza-Avella, J.A.; Acevedo-Peña, P.; Pedraza-Rosas, J.E. 2008. *Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: an electrochemical approach*. *Catalysis Today* 133-135, 611-618.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J.; Esplugas, S. 2004. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 219-256.
- Peral, J.; Muñoz, J.; Domènech, X. 1990. *Photosensitized CN oxidation over TiO₂*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 55, 2551-257.
- Peral, J.; Casado, J.; Domènech, X. 1989. *Competitive processes in photocatalysis. Phenol-sulphide and phenol-cyanide competitive photooxidation over ZnO*. *Electrochimica Acta (BBA)-Bioenergetics* 1016, 127-135.
- Pérez-Estrada L.; Maldonado M.I.; Gernjak W.; Agüera A.; Fernández-Alba A.R.; Ballesteros M.M.; Malato S. 2005. *Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot-plant scale*. *Catal. Today* 101, 219-226.
- Pérez G., Fernández-Alba A.R., Urtiaga A.M., Ortiz I. 2010. *Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment*. *Water Research* 44, 2763-2772.
- Pignatello, J.J.; Liu, D.; Huston, P. 1999. *Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction*. *Environmental Science and Technology* 33, 1832-1839.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. 2006. *Advanced oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Base on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
- Pineda Arellano, C.A.; Martínez, S.S. 2007. *Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode*. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 3163-3169.
- Prieto-Rodríguez L., Miralles-Cuevas S., Oller I., Agüera A., Li Puma G., Malato S. 2012. *Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations*. *Journal of Hazardous Materials* 211, 131-137.
- Protocolo de auditoría del transporte de cianuro. www.cyanidecode.org/auditing&verification.

-
- Radjenovic J., Bagastyo A., Rozendal R.A., Mu Y., Keller J., Rabaey K. 2011. *Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO₂/IrO₂ –coated titanium anodes*. Water Research 45, 1579-1586.
 - Rajesh R.D., Abhinav G., Chandrajit B. 2009. *Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment*. Journal of Hazardous Materials 163, 1-11.
 - Redmond, R.W.; Gamlin, J.N. 1999. *A Compilation of Singlet Oxygen Yields from Biologically Relevant Molecules*. Photochemistry and Photobiology, 70 (4), 391-475.
 - Rees K.L.; Van Deventer J.S.J. 1999. *The role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate*. Minerals Engineering, 12, 877-892.
 - Rivas J., Encinas A., Beltrán F., Graham N. 2011. *Application of advanced oxidation processes to doxycycline and norfloxacin removal from water*. Journal of Environmental Science and Health Part A 46, 944-951.
 - Rivas F.J., Beltrán F.J., Encinas A. 2012. *Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis*. Journal of Environmental Management 100, 10-15.
 - Rodríguez, M.; Malato, S.; Pulgarin, C., Contreras, S.; Curcó, D.; Giménez, J.; Esplugas, S. 2005. *Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up*. Solar Energy 79, 360-368.
 - Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C. 2002. *Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities. Biodegradability of the photo-treated solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry. 151, 129-1335.
 - Saber Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib. 2011. *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management, Volume 92, Issue 3, March 2011, 311-330.
 - Sabour M.R., Lak M.G., Rabbani O. 2011. *Evaluation of the main parameters affecting the Fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment*. Waste management and Research, 29, 397-405.

- Santos-Juanes, L.; Amat, A.M.; Arques, A.; Bernabeu, A.; Silvestre, M.; Vicente, R.; Añó, E. 2008. *Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent*. Journal of Hazardous Materials 153, 905-910.
- Sarla, M.; Pandit, M.; Tyagi, D.K.; Kapoor, J.C.; 2004. *Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process*. Journal of Hazardous Materials B116, 49-56.
- Sayilkan, H. 2007. *Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺ - doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV- and VIS-irradiation*. Applied Catalysis A: General 319, 230-236.
- Secretaría de Economía, Estados Unidos Mexicanos. 2001. *Análisis de aguas-determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba*. NMX-AA-058-SCFI-2001.
- Serpone, N.; Emeline, A.V. 2002 . Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. International Journal of Photoenergy 4.
- Shan, A. Y.; Idaty Mohd. T.; Abdul Rashid S. 2010. *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review*. Applied Catalysis A, 389, issue 1-2, 1-8.
- Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Cabelli, D.E.; Baum, J.C. 2008. *Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper (I) cyanide*. Radiation Physics and Chemistry 77, 761-767.
- Sharma, V.K. 2002. *Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant*. Advances in Environmental Research 6, 143-156.
- Sharma V.K., Triantis T.M., Antoniou M.G., He X., Pelaez M., Han C., Song W., O'Shea K.E., de la Cruz A.A., Kaloudis T., Hiskia A., Dionysiou D.D. 2012. *Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review*. Separation and Purification Technology 91, 3-17.
- Sillanpää M., Kuerniawan T.A., Lo W-h. 2011. *Degradation och chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP)*. Chemosphere 83, 1443-1460.
- Soler, J.; García-Ripoll, A.; Hayek, N.; Miró, P.; Vicente, r.; Arques, A.; Amat, A.M. 2009. *Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides*. Water Research, 43, issue 18, 4441-4450.

-
- Sordo C., Van Grieken R., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. 2010. *Solar photocatalytic disinfection with immobilised TiO₂ at pilot-plant scale*. Water Science and Technology. 61. 507-512.
 - Stasicka, A.; Wasielewska, E. 1997. *Photosubstitution and photoredox behaviour of cyanometallates: reaction models*. Coordination Chemistry Reviews 159, 271-294.
 - Szpyrkowicz, L.; Kaul, S.N.; Molga, E.; Defaveri, M. 2000. *Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti:Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper*. Electrochimica acta 46, 381-387.
 - Tran, T.; Lee, K.; Fernando, K.; Rayner, S. *Use of iron exchange resin for cyanide management during the processing of copper-gold ores*. Proceedings of MINPREX 2000, 207-215 (Published by AusIMM, Victoria).
 - T.E. Agustina; H.M. Ang; V.K. Vareek. 2005. *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 6, 264-273.
 - UNESCO-WWAP 2009. Water in a changing World. The World Water Development Report 3.
 - Vicente Candela, R. 2008. *Evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad de contaminantes persistentes en medios acuosos durante un proceso de fotocatalisis solar empleando diferentes técnicas analíticas*. Tesis doctoral UPV.
 - Vilar V.J.P., Pinh L.X., Pintor A.M.A., Boaventura R.A.R. 2011. *Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes*. Solar Energy. 85. 1927-1934.
 - Walton, H.F.; Reyes, J. 1978. *Análisis químico e instrumental moderno*. Editorial Reverté.
 - Wang, J.; Zhu, W.; Zhang, Y.; Liu, S. 2007. *An Efficient Two-Step Technique for Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Synthesizing: Visible-Light-Induced Photodecomposition of Methylene Blue*. Journal of Phys. Chem. C 111, 1010-1014.
 - Wang, J. L.; Xu, L. J.. 2012. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42:3, 251-325.

- Wang, S. 2007. *A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater*. *Dyes and Pigments* xx, 1-7.
- Wang Z., Chen K., li J., Mo L., Wang Q. 2011. *The removal of COD from bleaching effluents by Fenton's reagent: Effect of system parameters and kinetic study*. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 30, 168-176.
- Winkelmann, K.; Sharma, V.K.; Lin, Y.; Shreve, K.A. 2008. *Reduction of ferrate (VI) and oxidation of cyanate in a Fe(VI)-TiO₂-UV-NCO⁻ system*. *Chemosphere* 72, 1694-1699.
- Yin, S.; Komatsu, M.; Zhang, Q.; Saito, F.; Sato, T. 2007. *Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping*. *J Mater Sci* 42, 2399-2404.
- Yin, X.; Opara, A.; Du H.; Miller J.D. 2011. *Molecular dynamics simulations of metal-cyanide complexes: Fundamental considerations in gold hydrometallurgy*. *Hydrometallurgy*, 106, 64 – 70.
- Yi-zhong W.; Uuan F.; Hong-xiao T. 1998. *Comparative study of performance efficiency for three kinds of photoreactors*. *Journal of Environmental Science* 10, 291-295.
- Yngard, R.; Damrongsiri, S.; Osathaphan, K.; Sharma, V.K. 2007. *Ferrate (VI) oxidation of zinc-cyanide complex*. *Chemosphere* 69, 729.
- Yong Yong Eng; Sharma, V.K.; Ray, A.K. 2006. *Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant*. *Chemosphere* 63, 1785-1790.
- Youn-Chul Oh.; William S. Jenks. 2004. *Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a recalcitrant species*. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 162, 323-328.
- Zhang, S.; Zheng, Z.; Wang, J.; Chen, J. 2006. *Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature*. *Chemosphere*. 65, 2282-2288.
- Zhang, J.; Fu, D.; Gao, H.; Deng, L. 2011. *Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO₂ by Fe³⁺ in suspensions*. *Applied Surface Science* 258, 1294-1299.
- Zhang, L.; Hanan, H.M; Dillert, R.; Bahnemann, D. 2012. *Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry* 13, 263-276

- Zhang, W.; Zou, L.; Wang, L. 2009. *Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review*. Applied Catalysis A: General 371, 1-9.
- Zhao, J.; Chen, C.; Ma, W. 2005. *Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation*. Topics in Catalysis 35, 3-4.

APÉNDICES:
TABLAS Y FIGURAS

9. APÉNDICES

9.1 ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.1 Distribución mundial del agua diferenciando cantidades de agua dulce y agua salada. Gleick, P. H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, pp.817-823.

Tabla 1.1.2 Datos mundiales del consumo diario de agua por persona agrupados por continentes. <http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm>.

Tabla 1.2.1 Alteraciones físicas del agua: color, olor y sabor, temperatura, materiales en suspensión, radiactividad, espumas, conductividad.

Tabla 1.2.2 Alteraciones químicas del agua: pH, oxígeno disuelto, DBO₅, DQO, nitrógeno total, fósforo total, aniones, cationes y compuestos orgánicos.

Tabla 1.2.3 Alteraciones biológicas del agua: bacterias coliformes, virus, animales, plantas y microorganismos diversos.

Tabla 1.2.4 Contaminación antropogénica diferenciada por sectores industriales y sus contaminantes.

Tabla 1.2.5 Clasificación de las aguas según calidad para consumo humano: tipos A1, A2, A3 y A4.

Tabla 1.3.1 Concentraciones de cianuro en plantas seleccionadas (Extraído de Eisler, 1991)

Tabla 1.3.2 Tratamientos previos de las piezas metalúrgicas en función de sus impurezas.

Tabla 1.3.3 Procesos y tratamientos de metales, operaciones y reactivos implicados.

Tabla 1.3.4. Consumo anual de cianuro total por comunidades autónomas, 2009

Tabla 1.4.1 Potenciales de oxidación de distintas especies.

Tabla 1.4.2 Clasificación de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.4.3 Compuestos semiconductores: energías de salto de banda y longitudes de onda máximas.

Tabla 1.4.1. Vías de biodegradación de cianuro, compuesto degradado vs microorganismo involucrado (Guerrero, J.J., 2005b)

Tabla 4.1.1 Reactivos químicos empleados

Tabla 4.5.1 Métodos de análisis de los distintos tipos de cianuro

Tabla 4.5.2 Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados.

Tabla 5.2.1 Estudio del efecto del cromo, manganeso y cinc en el proceso de detoxificación de efluentes cianurados, a los 180 minutos del tratamiento.

Tabla 5.2.2 Constantes de estabilidad de complejos metálicos de cianuro.

Tabla 5.2.3 Estudio del efecto del cromo, manganeso y cinc combinados con el cobre, en el proceso de detoxificación de efluentes cianurados, a los 180 minutos del tratamiento.

Tabla 5.2.4 Resultados de los ensayos de fotodegradación de disoluciones de 100mg/L de CN- libre con 63 mg/L de Cu y persulfato o peróxido de hidrógeno como oxidantes.

Tabla 5.3.1 Tiempo (minutos) para cada valor de radiación acumulada (wattios.hora).

Tabla 5.3.2 Contenido en cobre, níquel y cinc de las aguas reales a diferentes valores de radiación acumulada.

Tabla 5.3.3 Valores de pH, conductividad, TC, cianuros y cobre en las aguas reales antes y después del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.3.4 Datos de radiación acumulada, radiación t_{30W} , conductividad, concentración de cianuros y toxicidad, en los experimentos llevados a cabo en la planta piloto preindustrial.

Tabla 5.3.5 Fotodegradación de cianuro libre y complejado (medida de TC), y del ión Cu(II) en el tratamiento tipo foto-Fenton con peróxido de hidrógeno 40 mM y sin intercalar filtrado, en función de la radiación acumulada (kJ/L).

Tabla 5.3.6 Variación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos en función de la radiación acumulada (kJ/L). y del volumen de muestra tratada (peróxido de hidrógeno 40 mM y sin intercalar filtrado) añadido a 500 mL de fangos.

9.2 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1a Distribución del agua en el mundo: agua dulce y océanos.

Figura 1.1.1b Distribución del agua dulce en el mundo: aguas subterráneas, aguas superficiales y atmósfera, glaciares.

Figura 1.1.1c Distribución del agua dulce en el mundo: aguas superficiales y atmósfera, lagos de agua dulce, humedad del suelo, atmósfera, ríos y otros humedales.

Figura 1.1.2a Acceso al agua potable en 2005. WHO Statistics, Core Health Indicators 2007.

Figura 1.1.2b Porcentaje de la población con acceso a agua de calidad. RiaNovosti 2011.

Figura 1.3.1 Número de actividades/categorías PRTR con cianuro por Comunidades autónomas, 2009.

Figura 1.3.2. Emisiones totales de cianuro por Comunidades autónomas, 2010.

Figura 1.3.3. Emisiones al agua de cianuro por Comunidades autónomas, 2010.

Figura 1.3.4 Emisiones al aire de cianuro de hidrógeno por Comunidades autónomas, 2010.

Figura 1.4.1 Niveles de tratamiento del agua.

Figura 1.4.2: Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar. Fuente: Malato, Blanco 1996.

Figura 1.4.3 Diagrama energético de un semiconductor durante la fotooxidación.

Figura 1.4.4 Partícula de TiO_2 durante un proceso fotocatalítico.

Figura 4.2.1 Balanza Analítica

Figura 4.2.2 pH-metro

Figura 4.2.3 Conductímetro

Figura 4.2.4 Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

Figura 4.2.5 Estufa para la determinación de SST

Figura 4.2.6 Bomba de vacío para determinación de SST

Figura 4.2.7 Esquema de funcionamiento del respirómetro (cortesía de NeurteK Medio Ambiente S.A.).

Figura 4.2.8 Respirómetro de laboratorio BM3-LAB

Figura 4.2.9 Luminómetro

Figura 4.3.1 Simulador solar

Figura 4.3.2 Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto (FC=1) (Blanco, 2002).

Figura 4.3.3 Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L.

Figura 4.3.4 Filtro empleado en la planta piloto de 50 L en la fase de optimización de la cantidad de peróxido de hidrógeno a utilizar en el tratamiento de aguas reales.

Figura 4.5.1 Diagrama OUR/t para la inhibición de la respiración de fangos activos

Figura 4.5.2 Recta de calibrado del espectrofotómetro, representa el log (-pCN) para diferentes concentraciones de cianuro libre (0 – 100) mg/L.

Figura 4.5.3 Equipo para la destilación de cianuros en aguas.

Figura 4.5.4 Recta de calibrado del espectrofotómetro para las medidas de absorbancias de muestras que contienen cianuros.

Figura 5.1.1 Efecto de la presencia del cianuro en la tasa de respiración de fangos activos. Respirometría por fangos activos para una disolución de 100 mg/L de cianuro en 500 mL de fangos activos.

Figura 5.1.2 Porcentaje de inhibición de la respiración de los fangos activos por la adición de 10 mL de disolución de cianuro libre de diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 150 y 200 mg/L), a los de fangos activos.

Figura 5.1.3 Porcentaje de inhibición de la respiración de fangos activos por la adición de 250 mL de disolución de cobre de distintas concentraciones de cobre (de 0 a 50 mg/L) a 500 mL de fangos activos.

Figura 5.1.4 Efecto de la presencia del cianato en la tasa de respiración de fangos activos. Respirometría por fangos activos para una disolución de 100 mg/L de cianato en 500 mL de fangos activos.

Figura 5.1.5 Porcentaje de inhibición en fangos activos frente a la concentración de cianuro libre.

Figura 5.1.6 Porcentaje de inhibición en fangos activos frente a la concentración de cobre.

Figura 5.1.7 DL_{50} del cobre y del cianuro calculada frente a fangos activos de una EDAR.

Figura 5.2.1 Evolución de la concentración de CN^- de disoluciones de 100 mg/L de CN^- libre tras ser irradiadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en simulador solar. Últimas barras de la derecha corresponden al experimento en la oscuridad.

Figura 5.2.2 Evolución de la toxicidad de disoluciones de 100 mg/L de CN^- libre tras ser irradiadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en simulador solar. Últimas barras de la derecha corresponden al experimento en la oscuridad y las primeras a la muestra no tratada.

Figura 5.2.3 Descenso del TC (%) en muestras de CN^- de 100 mg/L tras ser tratadas 3 horas con distintas cantidades de TiO_2 en el simulador de luz solar.

Figura 5.2.4 . Evolución de la tasa de respiración de fangos activos tras adiciones de 10 mL disoluciones de 100 mg/L de CN^- tratadas durante 3 horas por fotodegradación en simulador solar con distintas cantidades de H_2O_2 .

Figura 5.2.5 . Evolución de la tasa de respiración de fangos activos tras la adición de 20 y 30 mL de disolución de 100 mg/L de CN^- , tratadas durante 3 horas por fotodegradación en simulador solar con una concentración 20 mM de H_2O_2 .

Figura 5.2.6. Variación de la $[CN^-]$ con el tiempo, en disoluciones de 100 mg/L de CN^- irradiadas (en azul) y sin irradiar (en verde).

Figura 5.2.7 Comparación del porcentaje de descenso del carbono total para muestras con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de hierro(II) y con concentración 40 mM de peróxido de hidrógeno en la disolución, en la oscuridad (verde oscuro) y bajo irradiación (azul oscuro). Valores tomados tras una, dos y tres horas de tratamiento. El mismo ensayo con concentración 20 mM de peróxido de hidrógeno, en la oscuridad (verde claro) y en simulador solar (azul claro). Muestras a la hora y a las dos horas.

Figura 5.2.8 . Evolución de la concentración del cianuro libre respecto al tiempo en el tratamiento de una disolución de cianuro de 100 mg/L con 50 mg/L de cobre y una concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución 20 mM. Muestra irradiada (azul) Muestra en oscuridad (verde).

Figura 5.2.9 Porcentaje de Carbono Total en el tratamiento de agua cianurada con cobre (50 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM).

Figura 5.2.10 Descenso del TC (%) obtenido tras una hora de irradiación en simulador solar de disoluciones de 100mg/L de cianuro libre al añadirle H₂O₂ (20 mM en disolución) y 50 mg/L de Fe⁺² o Cu⁺² respectivamente.

Figura 5.2.11 Descenso del carbono total, a la hora y a las dos horas, en aguas con 100mg/L de cianuro libre, tratadas con 50mg/L de cobre y concentración en disolución 40mM de peróxido de hidrógeno.

Figura 5.2.12 Descenso del carbono total en aguas con 100mg/L de cianuro libre, tratadas con 50mg/L de cobre y concentración en disolución 20mM de peróxido de hidrógeno, a distintos tiempos y en diferentes condiciones de reacción (oscuridad y simulador solar).

Figura 5.2.13 Variación de la tasa de respiración en aguas con 100 mg/L de cianuro libre, tratadas con 50 mg/L de cobre y concentración en disolución 20 mM de peróxido de hidrógeno

Figuras 5.2.14 Espectros de absorbancia de las distintas especies presentes durante el tratamiento con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (0,5 mg/L). Superposición del espectro de la disolución de cobre; espectro al adicionar cianuro (100 mg/L) a la disolución de cobre; espectro al adicionar peróxido de hidrógeno a la disolución de cianuro y cobre; espectro al finalizar el tratamiento de eliminación del cianuro con cobre y peróxido de hidrógeno.

Figura 5.2.15 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de plata, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución). Eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para distintas concentraciones de nitrato de plata (25, 50, 100 y 150 mg/L).

Figura 5.2.16 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de plata, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución). Porcentaje de eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para distintas concentraciones de nitrato de plata (25, 50, 100 y 150 mg/L).

Figura 5.2.17 Estudio del tratamiento del cianuro con nitrato de cobalto, simulador solar y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución). Velocidad de eliminación del cianuro tras 180 minutos de tratamiento en simulador solar para dos concentraciones de nitrato de cobalto (50 y 100 mg/L).

Figura 5.2.18 Estudio de la influencia del cobre (63 mg/L) en el tratamiento del cianuro con nitrato de plata (150, 100, 50 y 25 mg/L), simulador solar y peróxido de hidrógeno.

Figura 5.2.19 Estudio de la influencia del cobre (63 mg/L) en el tratamiento del cianuro con cobalto (100 y 50 mg/L), simulador solar y peróxido de hidrógeno.

Figura 5.2.20 Estudio de la interferencia de los carbonatos en la eliminación de cianuros. Tiempo de inicio visual de la reacción.

Figura 5.2.21 Estudio de la interferencia de los carbonatos en la eliminación de cianuros. Velocidad de eliminación del cianuro libre en el tratamiento con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM en disolución).

Figura 5.2.22 Estudio de la interferencia de los cloruros en el tratamiento de eliminación de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución. Descenso de cianuro para la adición de distintas cantidades de cloruro (50 y 100 mg/L).

Figura 5.2.23 Estudio de la interferencia de los iones sulfato en en el tratamiento de eliminación de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución. Descenso de cianuro para la adición de distintas cantidades de nitratos y sulfatos (50 y 100 mg/L).

Figura 5.2.24 Estudio de la interferencia de los iones nitrato en en el tratamiento de eliminación de cianuros con 63 mg/L de cobre y peróxido de hidrógeno 20 mM en disolución. Descenso de cianuro para la adición de distintas cantidades de nitratos y sulfatos (50 y 100 mg/L).

Figura 5.2.25 Efecto en el tratamiento tipo foto-Fenton con cobre de la presencia de terbutanol en el medio de reacción.

Figura 5.2.26 Estudio de la presencia de ácido ferúlico y terbutanol en la degradación del cianuro (100 mg/L) por fotodegradación solar con cobre (63 mg/L) y peróxido de hidrógeno (20 mM) en simulador solar.

Figura 5.2.27 Ensayo de la presencia de terbutanol en el proceso de degradación del ácido ferúlico (50 mg/L), en presencia de cobre (63 mg/L) y cianuro (100 mg/L).

Figura 5.3.1 % de inhibición de la respiración de los fangos activos causado por el agua real sin tratar y tratada mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ (0,5 g/L).

Figura 5.3.2 Descenso del carbono total en diferentes muestras tratadas en simulador solar con distintas concentraciones de dióxido de titanio: 0,2 g/L, 0,5 g/L, y 1 g/L. Descenso del carbono total en una muestra tratada con 0,5 g/L de dióxido de titanio en la oscuridad.

Figura 5.3.3 Toxicidad (%) provocada por la adición sobre fangos activos de 10 mL de aguas reales tratadas 3h por irradiación en el simulador con distintas cantidades de TiO_2 .

Figura 5.3.4 Disminución de la concentración de cianuro total en aguas reales tratadas en simulador solar con 1 g/L de dióxido de titanio.

Figura 5.3.5 Reacción con el cobre del cianuro

Figura 5.3.6 Respirometría con agua real tratada con peróxido de hidrógeno bajo simulador solar (concentración 1 M en la disolución) al inyectar 50 mL de muestra, a los 23 minutos.

Figura 5.3.7 Valores de toxicidad del agua de empresa antes del tratamiento con peróxido de hidrógeno (1 M) e irradiación y tras el proceso de fotocatalicis.

Figura 5.3.8 Disminución de la concentración de cianuro en una muestra de agua real tratada en el laboratorio con peróxido de hidrógeno (1 M en la disolución) y simulador solar.

Figura 5.3.9 Variación del TC y $[\text{CN}^-]$ libre en función de la radiación acumulada (KJ/L) en una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 4 L de capacidad.

Figura 5.3.10 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 10 mL de la muestra sin tratar.

Figura 5.3.11 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 50 mL de la muestra tratada con peróxido de hidrógeno (1 M en la disolución).

Figura 5.3.12 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 100 mL de la muestra tratada y filtrada.

Figuras 5.3.13 Seguimiento del tratamiento con peróxido de hidrógeno de aguas cianuradas en la planta solar piloto.

Figura 5.3.14 Variación de la $[\text{CN}^-]$ libre, TC y $[\text{Cu}^{2+}]$ en una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L.

Figura 5.3.15 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L. Con la muestra inicial se inyectan 10 mL y con la final 100 mL.

Figura 5.3.16 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L en función de la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.17 Evolución del carbono total de una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L.

Figura 5.3.20 Variación de TC/TC₀ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de fotodegradación en ensayos con aguas reales

Figura 5.3.21 Variación del pH en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de fotodegradación en ensayos con aguas reales.

Figura 5.3.20 Cianuro restante, tras el tratamiento de fotodegradación solar en ensayos con aguas reales, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. El valor para 0mM es de 260 mg/L.

Figura 5.3.21 Evolución de los cianuros complejados según los distintos tratamientos

Figura 5.3.12 Variación de la tasa de respiración de los fangos activos al añadir 100 mL de la muestra tratada y filtrada.

Figuras 5.3.13 Seguimiento del tratamiento con peróxido de hidrógeno de aguas cianuradas en la planta solar piloto.

Figuras 5.3.13 Seguimiento del tratamiento con peróxido de hidrógeno de aguas cianuradas en la planta solar piloto.

Figura 5.3.14 Variación de la $[\text{CN}^-]$ libre, TC y $[\text{Cu}^{2+}]$ en una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L.

Figura 5.3.15 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L. Con la muestra inicial se inyectan 10 mL y con la final 100 mL.

Figura 5.3.16 Evolución de la toxicidad de una muestra de agua real tratada con H_2O_2 1 M en planta piloto de 50L en función de la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.17 Variación de TC/TC₀ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras 3 horas de tratamiento de fotodegradación de aguas reales con peróxido de hidrógeno en planta piloto de 50L.

Figura 5.3.18 Variación del pH en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras 3 horas de tratamiento de fotodegradación de aguas reales con peróxido de hidrógeno en planta piloto de 50L.

Figura 5.3.19. Cianuro total restante en la disolución, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno tras el tratamiento de fotodegradación solar en ensayos con aguas reales

Figura 5.3.20 Evolución de los cianuros complejados según los distintos tratamientos (20mM y 40 mM de peróxido de hidrógeno, filtrando y sin filtrar) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.21. Evolución de los cianuros libres según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.22 Evolución de la concentración de cobre según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.23 Evolución de la toxicidad (*vibrio fischeri*) según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.24 Evolución de la conductividad según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).

Figura 5.3.25 Evolución del pH según los distintos tratamientos con peróxido de hidrógeno (20 mM y 40 mM, con y sin filtrado de la muestra) frente a la radiación acumulada (kJ/L).