

**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS
EMPLEANDO TITANIAS DOPADAS CON NITRÓGENO Y LUZ VISIBLE**

ISABEL CRISTINA RODRÍGUEZ SAAVEDRA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS
EMPLEANDO TITANIAS DOPADAS CON NITRÓGENO Y LUZ VISIBLE**

ISABEL CRISTINA RODRÍGUEZ SAAVEDRA

**Trabajo de grado para optar al título de:
Magister en Química Ambiental**

**Directora
MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ
Ph.D. En Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

DEDICATORIA

A Dios...

Por la certeza de que me sostiene cada vez que siento desfallecer...

A Jairo y Amalia...

Mis padres ...que desde el cielo guían mis pasos...

A Freddy Alejandro...

Mi hijo...por ser el motor de mi vida, porque reflejarme en sus ojos es la mayor bendición, porque su sonrisa ilumina mis días y sólo por él vale la pena luchar.

Te isomulo.

Al Padre Eduardo Uribe S.J...

Porque sus palabras alimentan mi espíritu...

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, UIS, y sus docentes por contribuir en mi formación profesional.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, por su contribución en la planeación y ejecución de este proyecto.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente, GIMBA, por la acogida y el apoyo en la realización de este proyecto.

Al Colegio San Pedro Claver, porque en sus claustros he aprendido el sentido de “Ser más para servir mejor”.

Al Padre Eduardo Uribe S.J., por sus palabras de aliento, por su confianza y apoyo incondicional.

A Luz Alcira Navarro, por su colaboración, por sus consejos y su apoyo.

A la profesora Martha Niño, por su dedicación, por su interés y entrega, por compartir conmigo mucho más que su conocimiento.

A Yury, por su apoyo y asesoría cuando sentía que mi paciencia estaba llegando al límite.

A María Isabel y Andrés, por su disposición y colaboración incondicional.

A mis hermanos Zaira y Jose Helí, por su confianza incondicional.

A Diana Bernal, por ser mi conciencia y mi memoria, por estar siempre ahí.

A mis amigos de lucha, Edward, Bladimir y Jack...por los sueños compartidos y los momentos de alegría.

Isabel Cristina

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. OBJETIVO GENERAL	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3. MARCO TEORICO	23
3.1 EL CIANURO	23
3.1.1 Generalidades.....	23
3.1.2 Fuentes de cianuro	24
3.1.3 Toxicidad del cianuro.	25
3.1.4 Legislación ambiental relacionada con el cianuro.....	26
3.2 ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN DE CIANURO	26
3.2.1 Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO).	28

3.3 FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA	30
3.3.1 Generalidades.....	30
3.3.2 Dióxido de titanio (TiO ₂) como catalizador.	33
3.3.3 Eliminación fotocatalítica de cianuro.	35
4. METODOLOGÍA	37
4.1. PREPARACION DE LOS FOTOCATALIZADORES EMPLEADOS.....	37
4.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES	37
4.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman	37
4.2.2 Caracterización de propiedades texturales	38
4.2.3 Caracterización del tamaño de partícula.....	38
4.2.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa– UV-Vis.	38
4.3. APLICACIÓN DEL N-TIO ₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CIANURO CON LUZ VISIBLE	39
4.3.1 Medición de cianuro presente.	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES.....	42

5.1.1 Caracterización por espectroscopia Raman.	42
5.1.2 Caracterización de propiedades texturales.	43
5.1.3 Caracterización del tamaño de partícula.....	44
5.1.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa – UV-Vis.	45
5.2. APLICACIÓN DEL N-TIO ₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CIANURO CON LUZ VISIBLE	47
6. CONCLUSIONES	56
REFERENCIA BIBLIOGRAFÍA.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	65

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Compuestos de cianuro y sus características.	23
Tabla 2. El reciclado como alternativa para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.	27
Tabla 3. La biodegradación como alternativa para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.	27
Tabla 4. Procesos de oxidación química como alternativas para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.	28
Tabla 5. Tecnologías avanzadas de oxidación como alternativas para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.	29
Tabla 6. Relaciones molares Butóxido:butanol:precursor de nitrógeno:agua empleadas en la preparación de los fotocatalizadores	37
Tabla 7. Propiedades texturales de los fotocatalizadores	44
Tabla 8. Distribución de tamaño de los fotocatalizadores	45

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación de la oxidación fotocatalítica heterogénea sobre una partícula de TiO_2	31
Figura 2. Dopaje sustitucional e intersticial de TiO_2	35

LISTA DE GRAFICA

	pág.
Grafica 1. Concentración de cianuro libre en fuentes hídricas a partir del monitoreo realizado por el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga en 2010.....	18
Grafica 2. Concentraciones de cianuro en el río Suratá durante los años 2000 a 2010.....	19
Grafica 3. Espectroscopia Raman de los fotocatalizadores TiO_2 , N- TiO_2 -en y N- TiO_2 - NH_3	42
Grafica 4. Isotermas de adsorción/desorción de los fotocatalizadores	43
Grafica 5. Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores TiO_2 , N- TiO_2 -en-1 y N- TiO_2 - NH_3	46
Grafica 6. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N- TiO_2 -en-1	48
Grafica 7. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N- TiO_2 - NH_3	48
Grafica 8. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando TiO_2 sin modificar.....	49
Grafica 9. Eliminación fotocatalítica de cianuro utilizando 0.05 gramos de N- TiO_2 -.....	51
Grafica 10. Comparación de la actividad fotocatalítica de cianuro del TiO_2 , N- TiO_2 -en-1, TiO_2 Degussa P-25 y el proceso de fotólisis.	53
Grafica 11. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N- TiO_2 -en-1 en relación molar $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ y $\text{CN}^-:\text{Fe}^{+2}$ de 1:10.....	54

RESUMEN

TITULO: ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO TITANIAS DOPADAS CON NITRÓGENO Y LUZ VISIBLE^{*}

AUTOR: ISABEL CRISTINA RODRIGUEZ SAAVEDRA^{**}

PALABRAS CLAVES: Oxidación fotocatalítica de cianuro, dióxido de titanio dopado con nitrógeno, procesos de oxidación avanzada

DESCRIPCION:

El cianuro es una de las sustancias más tóxicas y que genera importantes problemas a nivel ambiental. Actualmente, es utilizado en Santander en diferentes industrias como en la galvanoplastia, en talleres de joyería y en la industria minera, ésta última vierte sus residuos líquidos en el río Suratá el cual abastece al Acueducto Metropolitano de Bucaramanga lo que trae consigo una gran preocupación pues recibe aguas con concentraciones por encima de los valores establecidos en la legislación colombiana. Para mitigar este efecto se han implementado diferentes métodos de remoción de cianuro en soluciones acuosas pero traen como desventaja la formación de otras sustancias incluso más tóxicas que el CN^- . Por otra parte, la oxidación fotocatalítica se ofrece como una alternativa viable pues se obtiene la mineralización completa del contaminante.

El presente trabajo tuvo como objetivo principal el estudio de la oxidación de soluciones acuosas de cianuro por medio de la oxidación fotocatalítica con titanias dopadas con nitrógeno bajo irradiación con luz visible. Para esto, se evaluó el efecto del precursor de nitrógeno (etilenodiamina – amoniaco) para el dopaje del TiO_2 , el efecto de la cantidad de catalizador y el efecto de iones Cu^{+2} y Fe^{+2} en el proceso de remoción de cianuro.

Los polvos de N-TiO_2 se caracterizaron por espectroscopía Raman, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, dispersión dinámica de luz y espectroscopía de reflectancia difusa. Los catalizadores N-TiO_2 se evaluaron en procesos fotocatalíticos empleando soluciones acuosas de cianuro de 254 ppm, a pH 11 con burbujeo de aire durante 2.5 horas con radiación visible. La presencia de cianuro se determinó por titulación volumétrica con una solución estandarizada de AgNO_3 .

* Trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directora: Dra Niño Gómez Martha E.

ABSTRACT

TITLE: PHOTOCATALYTIC ELIMINATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CYANIDE THROUGH NITROGEN-DOPED TITANIA AND VISIBLE LIGHT*

AUTHOR: ISABEL CRISTINA RODRIGUEZ SAAVEDRA**

KEY WORDS: Photocatalytic oxidation of cyanide, titanium dioxide doped with nitrogen, advanced oxidation processes

DESCRIPCION:

Cyanide is one of the most toxic substances which generates significant problems at the environmental level. Currently, it is used in Santander in different industries like electroplating, in the jewelry industry as well as in the mining industry. This last industry pours liquid waste in the Surata river which supplies the Acueducto Metropolitano de Bucaramanga which brings a major concern due to the fact that it receives water with concentrations above the values established by the Colombian law. To mitigate this effect different methods of removal of cyanide in aqueous solutions have been implemented but this brings another disadvantage which is the formation of an even more toxic substance than CN^- . Moreover, photocatalytic oxidation is offered as a viable alternative due to the fact that it is obtained from the complete mineralization of the contaminant.

This work had as main objective, the study of oxidation of aqueous solutions of cyanide through photocatalytic oxidation with nitrogen-doped titania under visible light irradiation. In order to do so, the effect of nitrogen precursor (ammonia ethylenediamine) was evaluated for the doping of TiO_2 , the effect of the amount of catalyst and the effect of Cu^{+2} and Fe^{+2} ions in cyanide removal process.

The N- TiO_2 powders were characterized by Raman spectroscopy, adsorption-desorption isotherms of nitrogen, dynamic light scattering and diffuse reflectance spectroscopy. N- TiO_2 catalysts were evaluated for photocatalytic processes using aqueous solutions of 254 ppm cyanide to pH 11 with air sparging for 2.5 hours with visible radiation. The presence of cyanide was determined by volumetric titration with a standardized solution of $AgNO_3$.

* Degree work

** Science Faculty. School of Chemistry. Director: Dr. Martha E. Gómez Child

INTRODUCCION

La capacidad de autorecuperación de los ecosistemas se ve seriamente afectada con el aumento en la cantidad de aguas residuales industriales que son vertidas sin el tratamiento adecuado, en concentraciones por encima de los límites permisibles y sin dar cumplimiento con las normativas ambientales vigentes, generando con esto graves problemas de contaminación. Actividades industriales como la fabricación de productos orgánicos, fabricación de productos farmacéuticos, la galvanoplastia, la joyería y la minería, generan aguas residuales que contienen cantidades considerables de cianuro (CN⁻). [17]

El cianuro es ampliamente utilizado en la minería aurífera para extraer el oro del mineral debido a su estabilidad y eficiencia en la lixiviación. Estos minerales contienen además diversos elementos como el cobre y el hierro que a su vez son fácilmente acomplejados con el cianuro. Una vez es utilizado, se constituye en un contaminante peligroso presente en las aguas residuales y que requiere de un adecuado tratamiento para disminuir los riesgos que conlleva para la salud y el ambiente. [17]

Para disminuir las concentraciones de cianuro en efluentes residuales industriales se han estudiado diversos métodos tanto de reciclado como de tratamiento sean estos físicos, biológicos y químicos, cada uno de ellos con ventajas y limitaciones que permiten obtener diferentes niveles de eficiencia en la remoción de esta sustancia y de esta forma disminuir el efecto en la salud pública y el nivel de contaminación ambiental generado a partir de su vertimiento.

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) son cada vez más utilizadas para la remoción de contaminantes en las aguas residuales a partir de especies

fuertemente oxidantes como los radicales hidroxilo. Entre estas tecnologías tenemos la fotocatálisis heterogénea que utiliza la activación fotónica del catalizador (semiconductor) logrando la oxidación de sustancias contaminantes como por ejemplo el cianuro, generando cianatos (OCN^-), sustancia 1000 veces menos tóxica que el cianuro original. [14]

El catalizador empleado con mayor frecuencia es el óxido de titanio (TiO_2) ya que presenta estabilidad y alta actividad fotocatalítica, entre otras ventajas, pero esta actividad sólo es sensible a la radiación ultravioleta. Por esta razón es necesario doparlo con elementos como el nitrógeno para reducir su *band gap* y lograr actividad fotocatalítica en la región visible del espectro.

En este trabajo se propone un estudio orientado a la eliminación de iones cianuro en soluciones acuosas por medio de la oxidación fotocatalítica con TiO_2 dopado con nitrógeno bajo irradiación con luz visible. Se analizó el efecto del tipo de precursor de nitrógeno, la cantidad de catalizador y el efecto de los iones metálicos como cobre y hierro en el proceso de remoción de iones cianuro en solución acuosa.

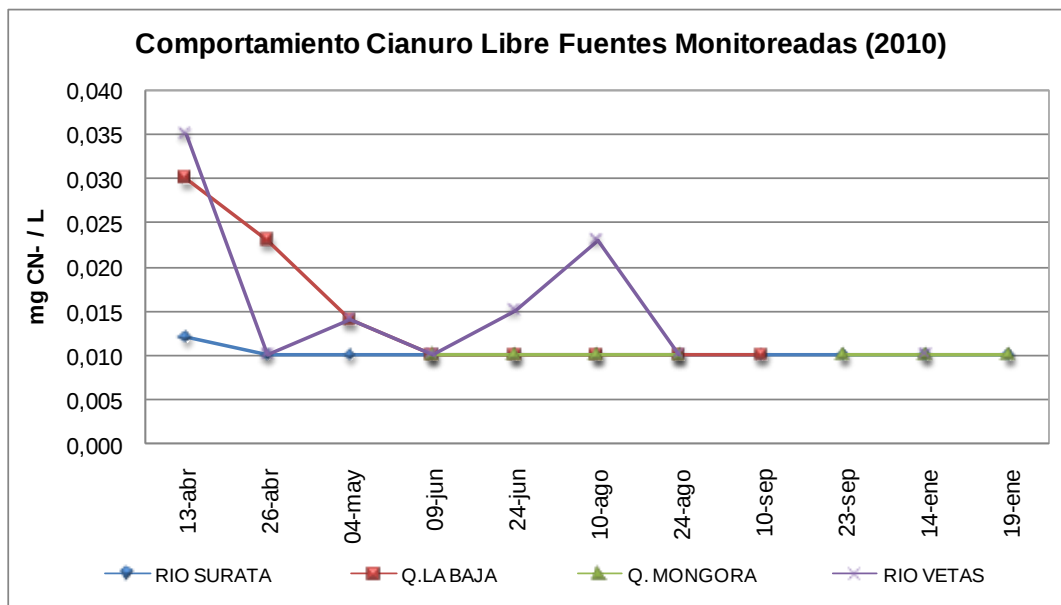
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El cianuro es uno de los efluentes residuales que más problemática ambiental genera, dado su alto grado de toxicidad. Además, cabe la posibilidad de que sus formas complejas se degraden generando cianuro libre. El cianuro tiene efectos adversos para la salud humana y para los organismos vivos, dependiendo de la ruta de exposición y de la concentración presente. Debido a su fuerte potencial de formación de complejos, el ion cianuro (CN^-) generado a partir de la extracción y procesamiento de metales siempre se encuentra mezclado con iones metálicos como cobre o hierro que también son altamente tóxicos. [15]

Actualmente, el cianuro es empleado en procesos galvanoplásticos, en el procesamiento de metales, en el endurecimiento del acero y en la obtención de fibras sintéticas y plásticas. [17] En el Departamento de Santander se genera en actividades industriales y procesos metalúrgicos. En la industria de recubrimientos metálicos lo utilizan como solución electrolítica, en los talleres de joyería lo usan en el proceso de acabado como pulimento químico para las joyas y en la industria minera se utilizan soluciones cianuro de sodio o cianuro de potasio diluido (100 – 500 ppm) [16] para la extracción aurífera ya que permite disolver el oro y forman complejos de gran estabilidad con otros elementos metálicos, ya que el mineral aurífero trae consigo cantidades de Fe, Ni, Cu, Zn, Co y Cd, generando un residuo medioambiental agresivo y fácilmente adsorbido por los seres vivos. Tales residuos típicamente se encuentran en concentraciones de 600 a 1000 ppm [16] y por lo general son vertidos al ambiente incumpliendo con el decreto 1594 de 1984 (Artículo 74), en el cual se establece como carga máxima permisible de cianuro un valor de 1.0 mg/l.

En el departamento de Santander, el uso indiscriminado de cianuro durante la extracción del oro, genera una grave problemática ambiental en la cuenca del río Suratá, que recibe aguas del río Vetás quien a su vez recibe de la quebrada La Baja, lo que constituye un alto riesgo dada la cantidad de sustancias químicas involucradas. Como se observa en la figura 1, el cianuro libre se encuentra en mayor proporción en las aguas del río Vetás principalmente, y en las aguas de la quebrada La Baja. [1]

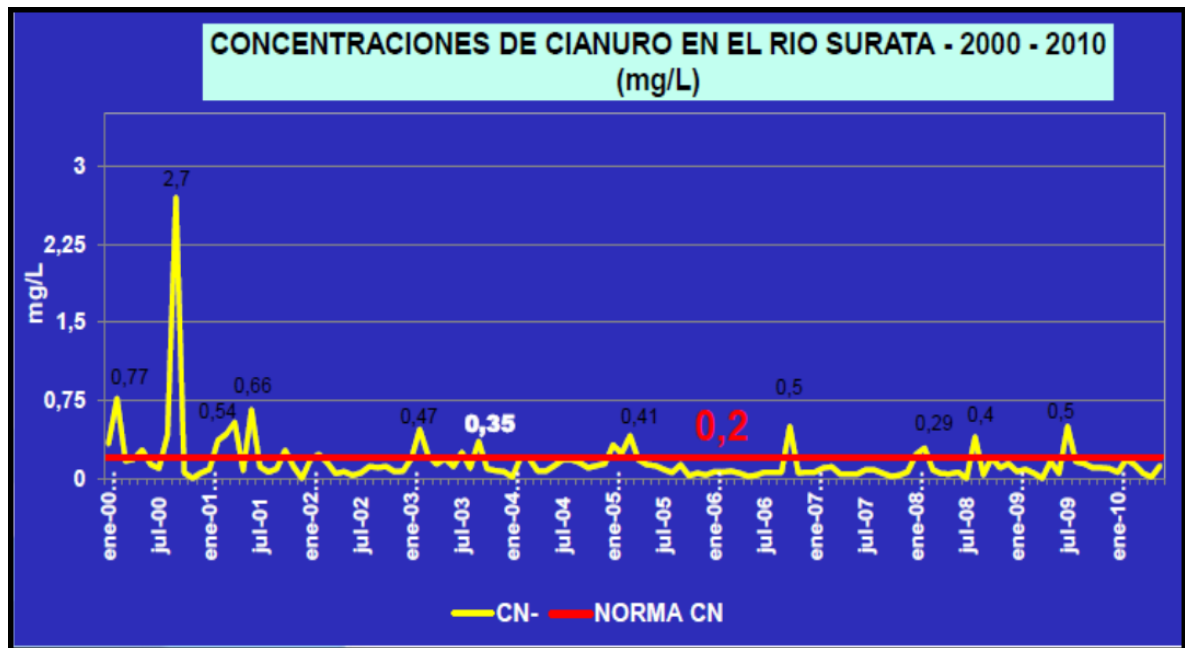
Grafica 1. Concentración de cianuro libre en fuentes hídricas a partir del monitoreo realizado por el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga en 2010.



Fuente. Referencia [1]

Estos niveles de contaminación causada por cianuro se ven reflejados en el monitoreo realizado por el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga durante los años 2000 a 2010 las aguas del río Suratá. En la figura 2 se observa como estas concentraciones fluctúan encontrándose muy cercanas del límite 0.2 mg/l establecido por la legislación ambiental colombiana.

Grafica 2. Concentraciones de cianuro en el río Suratá durante los años 2000 a 2010.



Fuente. Referencia [12]

Aunque los vertimientos al río Suratá han disminuido en los últimos años pasando de 45.1 Toneladas en 1992 a 9.78 Toneladas en el 2008, [41] el impacto que genera sigue siendo preocupante ya que sus aguas llegan a la planta Bosconia del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (AMB) abasteciendo a la ciudad de Bucaramanga y algunos municipios del Área Metropolitana. Una vez el acueducto capta estas aguas analiza la cantidad de cianuro presente, en el 2009 por ejemplo, la presencia de cianuro fue de 0.5 mg/l [12] y en el 2010 fue de 0.2 mg/l, e inicia el tratamiento correspondiente.

El tratamiento convencional de los efluentes que contienen cianuro ha sido la cloración alcalina, la cual tiene como desventajas la creación de residuos peligrosos, altos costos y descomposición incompleta. [32] A pesar de esto, el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga emplea el cloro como pretratamiento para reducir los niveles de cianuro del agua que ingresa, [12] y que estén acordes

a la reglamentación vigente que determina 0.2 mg/l como límite admisible para consumo humano y doméstico, cumpliendo así con el decreto 1594 de 1984 (Artículo 39), [33] que define la concentración permitida en agua potable. Esto genera gran preocupación y motiva a la búsqueda de alternativas de tratamiento que proporcionen la degradación del cianuro en efluentes líquidos de industrias a pequeña y mediana escala de forma eficiente, económica y ambientalmente sostenible.

Para dar cumplimiento a la normativa ambiental vigente es necesario implementar estrategias que permitan la remoción de cianuro de las aguas residuales antes de su descarga atendiendo a las necesidades de la industria y del ambiente, mejorando e innovando en los métodos de tratamiento buscando tecnologías limpias, económicas y efectivas.

Para la eliminación de cianuro se han implementado métodos de adsorción física y procesos químicos de oxidación. Sin embargo, los tratamientos físicos sólo logran separar el cianuro en otra fase, lejos de degradarlo totalmente y forman un sólido residual más complejo de tratar, en concentraciones tóxicas altas. A gran escala la oxidación química genera especies intermediarias peligrosas, cuyos tratamientos biológicos son limitados, debido a que solo son efectivos a bajas concentraciones de cianuro. [5]

Recientes investigaciones han desarrollado métodos para la degradación del cianuro de efluentes líquidos por medio de tecnologías avanzadas de oxidación (TAO). Entre estas se destaca la fotocatálisis heterogénea gracias a que ofrece como ventajas [15] la mineralización completa de las sustancias contaminantes, bajos costos de tratamiento, requisitos de energía bajos y alta eficiencia de remoción. En este proceso se llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de un catalizador, mediante la absorción de energía (UV y Visible) a temperatura ambiente. Dentro de los catalizadores empleados se encuentra el

óxido de titanio (TiO_2) que cuenta con una buena actividad fotocatalítica en la región ultravioleta, bajo costo, baja toxicidad, estabilidad química, pero como desventaja presenta alta velocidad de recombinación de electrones y huecos e incapacidad para absorber en el espectro visible [43], por lo cual es necesario doparlo con nitrógeno con el fin de reducir el ancho de banda prohibida (*band gap*) logrando actividad fotocatalítica en la región visible del espectro. En la fotocatálisis con óxido de titanio y luz UV se han desarrollado investigaciones para analizar la oxidación del cianuro complejado con cobre encontrando mejores respuestas en la remoción. [4] Al analizar la presencia del hierro como complejante del cianuro sólo con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se reporta buenos resultados para su oxidación completa. [11]

En este contexto surge el presente trabajo con el objetivo de disminuir la cantidad de cianuro en soluciones acuosas. Se busca conseguir esta remoción por medio de la eliminación fotocatalítica empleando titanias dopadas con nitrógeno y luz visible, analizando el efecto del dopaje, de la cantidad de catalizador presente y de la acción de los iones cobre y los iones hierro en la remoción.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Oxidación fotocatalítica de cianuro en soluciones acuosas empleando titanias dopadas con nitrógeno y luz visible.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de la cantidad de catalizador N-TiO₂ en la oxidación fotocatalítica de iones cianuro.
- Determinar el efecto del precursor de nitrógeno en la eficiencia del catalizador N-TiO₂ durante la oxidación fotocatalítica de cianuro en solución acuosa.
- Analizar el efecto de la presencia de iones Cu⁺² y Fe⁺² en la remoción de iones cianuro.

3. MARCO TEORICO

3.1 EL CIANURO

3.1.1 Generalidades. “Cianuro” es el término utilizado para definir la familia de compuestos químicos inorgánicos que presentan en su estructura un enlace covalente triple entre el carbono y el nitrógeno ($C\equiv N-$). Este anión posee una alta capacidad acomplejante y reacciona fácilmente con metales pesados inclusive en muy bajas concentraciones, razón por la cual su uso es amplio a nivel industrial.[11] En la tabla 1 se presentan los diferentes tipos de compuestos de cianuro presentes en los efluentes residuales o en las soluciones de los procesos. [11-14-17]

Tabla 1. Compuestos de cianuro y sus características.

Compuesto de cianuro	Características
Ión cianuro (CN^-)	Se refiere al ión libre CN^- en solución.
Ácido cianhídrico (HCN)	Es un ácido débil, en estado líquido o gaseoso, incoloro, muy soluble en agua, volátil cuando forma parte de soluciones acuosas a pH 8 y con un tiempo de vida media en el aire que varía ente 1 y 3 años.
Cianuro libre	Comprende tanto al ácido cianhídrico (HCN) como al ión cianuro (CN^-) presentes en solución. Casi todo el cianuro libre está presente como HCN cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 8 o menos. Cuando el pH es superior a 10.5, hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como CN^- . En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4.
Compuestos simples de cianuro	Se trata de compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Entre ellos encontramos compuestos fácilmente solubles como NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$ y compuestos relativamente insolubles como $Zn(CN)_2$, $Cd(CN)_2$, $Cu(CN)_2$, $Ni(CN)_2$ y AgCN.

Tabla 1. Continuación

Compuesto de cianuro	Características
Compuestos complejos de cianuro	Ciertos metales se combinan con el cianuro en solución para formar especies solubles (complejos). Este proceso es secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ión cianuro libre.
Cianuro Disociable	Los complejos de cianuro pueden disociarse y liberar cianuro libre en la solución dependiendo de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, el pH de la solución y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta. Estos compuestos se clasifican en: Cianuro disociable con ácido débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable): Corresponde a los compuestos de cianuro que se disocian en solución bajo reflujo con un ácido débil (normalmente a pH 4,5). Proceden de cianuros de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc, entre otros($[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^{1-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{1-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$), y producen concentraciones ambientales significativas de cianuro libre. Cianuro disociable en ácido fuerte o cianuro SAD (Strong Acid Dissociable): Comprende los compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero que se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (pH cercano a 2). Se degradan mucho más lentamente que los cianuros WAD en condiciones químicas y físicas normales. Son complejos fuertes y estables en solución, entre ellos están los de oro, cobalto y hierro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{1-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Este último predomina en los efluentes de la industria minera.
Cianuro total (TCN)	Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa.

3.1.2 Fuentes de cianuro.[11-17] Las fuentes de cianuro pueden ser naturales, antropogénicas o industriales. Encontramos alrededor de 2000 fuentes naturales

entre artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores como la alfalfa, el sorgo y la yuca. Además, el ácido cianhídrico (HCN) se encuentra en varias frutas, verduras, semillas y nueces en forma de amigdalina. A nivel antropogénico, el cianuro se encuentra en los escapes de los automóviles, el humo del cigarrillo e incluso en la sal usada para derretir el hielo de los caminos.

A nivel industrial, el cianuro se produce de dos maneras: primero, como subproducto de la fabricación de fibras acrílicas y de ciertos plásticos y segundo, mediante la reacción entre el gas natural y amoníaco a altas temperaturas y presiones para producir cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso que posteriormente reacciona con hidróxido de sodio (NaOH) para producir cianuro de sodio (NaCN) y agua (H₂O). En el mundo hay cuatro productores primarios de cianuro sólido, líquido y gaseoso: Dupont y FMC Corporation (en los Estados Unidos), ICI (en Inglaterra) y Degussa Corporation (en Alemania).

3.1.3 Toxicidad del cianuro. El cianuro es una sustancia tóxica que puede ser venenosa si se está expuesto a ella por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel, en cantidades suficientemente altas. El cianuro es un inhibidor enzimático que bloquea la producción de ATP (adenosin trifosfato) induciendo a la hipoxia celular [15] seguida de convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia.[17]

La forma más tóxica del cianuro es el HCN gaseoso. Para el ser humano, en concentraciones de 20 a 40 ppm de HCN en el aire, se puede observar cierto malestar respiratorio después de varias horas. La muerte ocurre en pocos minutos con concentraciones por encima de aproximadamente 250 ppm en el aire. Para el cianuro libre, la dosis letal en humanos por ingestión o inhalación varía entre 50 y 200 mg (1 a 3 mg de cianuro libre por kg. de masa corporal). La dosis letal por absorción dérmica es considerablemente mayor, alrededor de 100 mg por kg. de peso corporal.[17] Para los animales, la concentración por absorción cutánea letal

es de 200 ppm y para especies acuáticas sensibles la dosis letal es de 0.1 mg/l.[41]

3.1.4 Legislación ambiental relacionada con el cianuro. La legislación ambiental colombiana contempla al cianuro como una de las sustancias de especial interés, así se observa en el Decreto 1594 de 1984 [33] en su capítulo 4, en el cual se determina un valor máximo permisible de concentración de 0,2 mg/l de cianuro en el agua para consumo humano y doméstico y que requiere de tratamiento convencional para su potabilización (Artículo 38), en el Artículo 45 se define el criterio de calidad admisible para la destinación del agua para preservación de flora y fauna, en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas o estuarias con un valor permisible de cianuro libre de 0.05 CL⁹⁶₅₀. Finalmente, en el capítulo 6 relacionado con el control de vertimientos, en su artículo 74 se establece como concentración para el control de la carga de cianuro 1.0 mg/l como valor máximo permisible.

De igual forma, en el capítulo 2, artículo 5 de la Resolución 2115 de 2007,[34] el Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo sostenible establece las características químicas de sustancias diferentes a los plaguicidas y otras sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana cuando se sobrepasan los valores máximos aceptables, dentro de estos se toma en cuenta el cianuro con una concentración máxima aceptable de 0,05 mg/l.

3.2 ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN DE CIANURO

Actualmente, se utilizan diferentes alternativas para la remoción del cianuro de los efluentes líquidos industriales y de esta manera satisfacer la reglamentación ambiental vigente. Estos métodos incluyen el reciclado, la biodegradación, la

oxidación química y las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO), que serán analizadas más adelante. Sus características, ventajas y desventajas se resumen en las tablas 2, 3, y 4.

Tabla 2. El reciclado como alternativa para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.

Alternativa	Características	Ventajas	Desventajas
Reciclado [11-37]	Se reduce el pH con adición de ácido sulfúrico, para generar la volatilización del ácido cianhídrico (HCN). Una vez en estado gaseoso, este ácido puede ser reutilizado al aplicar el método Cyanosave, que consiste en la absorción de cianuro y algunos metales en perlas de resina de poliestireno llamadas Vitrokele	Disminuye los costos operativos a nivel industrial.	Manipula grandes cantidades de HCN y esto conlleva riesgos altos ya que es una forma de cianuro altamente tóxica.

Tabla 3. La biodegradación como alternativa para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.

Alternativa	Características	Ventajas	Desventajas
Biodegradación [11-17-23-37]	Se emplean bacterias aerobias pseudomonas con la adición de ácido fosfórico y carbonato de sodio para suministrar fósforo y sodio como nutrientes, oxidando el cianuro a cianato.	Oxida el cianuro total (92%), el cianuro WAD (99%) y metales como el cobre (95%) junto con los subproductos intermedios de la reacción. Bajos costos, simplicidad en el diseño y control del proceso.	Presencia de ión amonio e ión carbonato, siendo necesario un post-tratamiento para eliminar estos iones. Pobre rendimiento a temperaturas bajas y muy altas concentraciones de cianuro, además de velocidades de reacción lentas.

Tabla 4. Procesos de oxidación química como alternativas para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.

Alternativa	Características	Ventajas	Desventajas
INCO (SO₂/aire) [11]	Durante el proceso se inyecta con burbujeo la mezcla SO ₂ /aire (1 – 2% en volumen de óxido) y cobre (Cu ⁺²) como catalizador (30 a 90 gr por tonelada de solución) con un pH en el rango de 7,5 a 9,5.	Es aplicable a cianuro libre, cianuro WAD y a cianuro de hierro. Se obtiene una remoción hasta por debajo de 1 mg/l. Este proceso proporciona una rápida velocidad de reacción.	No oxida los productos intermedios de la oxidación del cianuro generando sulfatos, cianato, tiocianato, amonio y nitrato, siendo además sensible a cambios de pH, a la concentración de metales en solución, a las concentraciones de hierro y cobre, a la viscosidad, a la transferencia de oxígeno y a la presencia de iones como SCN ⁻ y S ₂ O ₃ ⁻² .
Peróxido H₂O₂ [7-8]	En este proceso los cianuros son oxidados a cianato y posteriormente a ión amonio y carbonato a temperatura ambiente y a pH por debajo de 7. Según M. Botz, se requiere 1.31 gramos de peróxido por gramo de cianuro oxidado aunque actualmente se usan 2 – 8 gramos de H ₂ O ₂ por gramo de CN ⁻ oxidado.	Se emplea para oxidar cianuro libre, cianuro WAD y complejos cianurados de cobre y zinc.	No reporta eficientes velocidades de reacción cuando la solución tratada está libre de cobre pues este actúa como catalizador, entonces aumentan los costos por cuanto es necesario adicionar mayores cantidades de peróxido o agregar el cobre como sulfato de cobre.
Ácido de Caro (H₂SO₅) [11-13]	Se lleva a cabo una reacción exotérmica entre el ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) en concentración del 95% y el peróxido de hidrógeno en concentraciones de 50 – 60%. Este proceso es llevado a cabo a un pH de 9-9.5 para lo cual es necesario agregar hidróxidos de sodio o de calcio.	Se obtiene la oxidación de cianuros WAD y cianuro libre con velocidades de reacción elevadas a temperatura ambiente, mostrando eficiencia en el proceso.	Costos altos, niveles de sulfato altos en la solución y la necesidad de tratamientos posteriores.
Cloración alcalina [4-11-13-45]	En esta reacción se emplea cloro en forma líquida o gaseosa o hipoclorito de sodio en solución concentrada y se emplean 2.73 gramos de Cl ₂ por gramo de CN oxidado, en la práctica se utilizan 3 a 8 gramos de Cl ₂ por gramo de CN oxidado, en condiciones alcalinas (pH de 10.5 – 11.5).	Se aplica para cianuro libre y cianuro WAD. Reduce las concentraciones de cianuro a niveles muy bajos	La descomposición es incompleta, sus costos son muy elevados debido al consumo de reactivos y da como resultado productos intermedios altamente tóxicos (por ejemplo, cloruro de cianógeno).

3.2.1 Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO). Las TAO son un conjunto de tecnologías de tratamiento capaces de transformar contaminantes en sustancias

menos nocivas o mineralizarlos a compuestos inorgánicos simples y no tóxicos. En ellas se producen especies inestables altamente oxidantes, tales como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el anión radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) y el radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$). [16] Entre estas es de especial interés el radical libre $\text{HO}\cdot$ ya que como lo menciona Fernández (2007) [11], tiene una vida corta, posee un elevado potencial de oxidación y dispone de una excelente movilidad en soluciones acuosas similar a las de los iones H^+ y OH^- siendo entonces factor clave en los procesos de oxidación avanzada.

Las TAO se clasifican en fotoquímicas y no fotoquímicas de acuerdo al tipo de energía que emplean, siendo las primeras las que utilizan radiación electromagnética en el rango UV o Visible y se han empleado para la oxidación de diferentes sustancias contaminantes en efluentes líquidos. Para la degradación del cianuro, se utilizan los procesos con O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Tabla 5) y la fotocatalisis heterogénea siendo ésta última analizada más adelante.

Tabla 5. Tecnologías avanzadas de oxidación como alternativas para la remoción de cianuro de aguas residuales industriales.

Alternativa	Características	Ventajas	Desventajas
O_3/UV [48]	Para aumentar la eficiencia se integra la ozonización con la radiación UV y así llegar a soluciones de 0.1 mg/l de cianuro presente). Se utiliza 1 mol de ozono por mol de cianuro y se aumenta esta relación a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato.	Es un proceso rápido que permite la descomposición de cianuros, cianatos y tiocianatos, requiere de bajo mantenimiento y no se producen residuos químicos tóxicos.	La baja solubilidad del ozono en agua genera dificultades en la transferencia de masa.

Tabla 5. Continuación

Alternativa	Características	Ventajas	Desventajas
H₂O₂/UV [11-16]	Oxida los compuestos de cianuro incluidos los más estables de Fe, con sólo adicionar peróxido de hidrógeno con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm ocasionando la formación de radicales libres OH que luego reaccionan con el cianuro para obtener cianato.	Baja inversión de capital, simplicidad de la operación. El H ₂ O ₂ es un oxidante estable térmicamente, de fácil almacenamiento, con alta solubilidad en agua.	Se necesitan altas concentraciones de este reactivo.

3.3 FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA

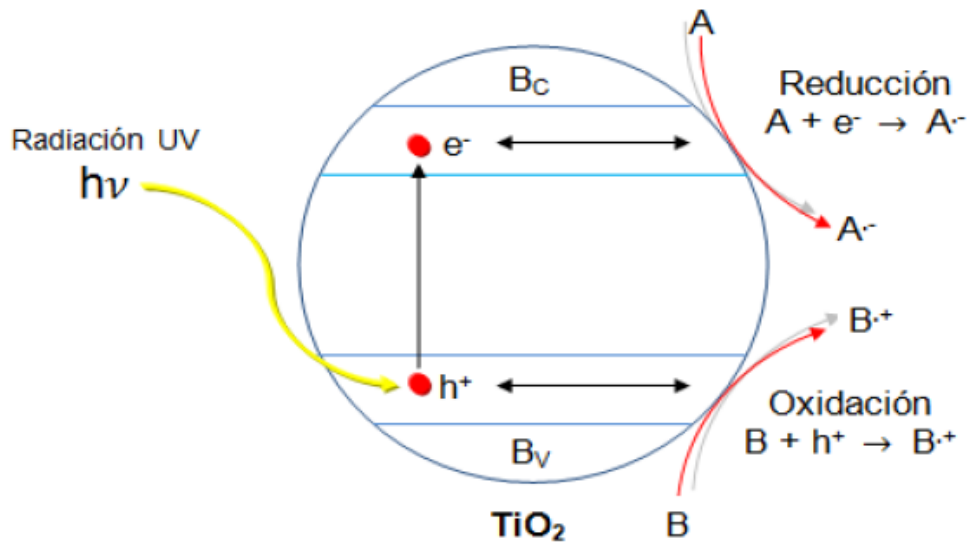
3.3.1 Generalidades. La fotocatálisis heterogénea, es una reacción catalítica que involucra absorción de luz por un catalizador sólido con propiedades semiconductoras incrementando la velocidad de reacción sin modificar el cambio en la energía de Gibbs estándar de la reacción. [45]

La fotocatálisis heterogénea involucra la aceleración de la fotorreacción en presencia de un fotocatalizador que normalmente es un semiconductor de banda ancha expuesto a la radiación de luz en el rango del UV y Visible. En la región interfacial entre el sólido excitado (fotocatalizador) y la solución tienen lugar las reacciones de degradación de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambio químico. [4-5]

En la superficie del catalizador se lleva a cabo la fotoexcitación por absorción de un fotón de radiación UV o Visible (superior energéticamente a la brecha entre sus bandas, band gap), originando un par electrón/hueco. Cuando el electrón (e⁻) es

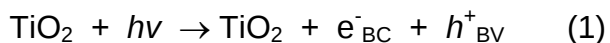
promovido desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) de mayor energía, genera en la banda de valencia un hueco (h^+) y por consiguiente reacciones de oxidación en la banda de valencia y reacciones de reducción en la banda de conducción. [2-15-41-48]. El par electrón/hueco pueden recombinarse en la superficie o en el volumen del catalizador en unos pocos nanosegundos disipando la energía almacenada en forma de calor o con la emisión de un fotón. [23-29-41]. Este proceso se observa en la figura 3.

Figura 1. Representación de la oxidación fotocatalítica heterogénea sobre una partícula de TiO_2

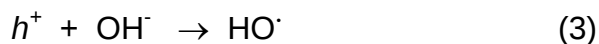
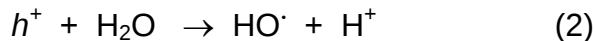


Fuente: Referencia [20]

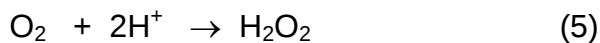
El proceso fotocatalítico se resume en las siguientes ecuaciones [31], en donde la absorción de energía (luz visible) sobre la superficie del catalizador origina la formación del par electrón/hueco. (Ec. 1)



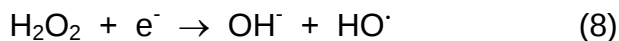
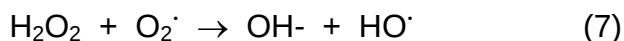
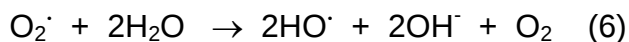
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O absorbida (Ec. 2) como con grupos OH⁻ (Ec. 3) para formar radicales hidroxilo (OH[·]).



Por su parte, los electrones en exceso en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular presente en el sistema fotocatalítico para formar radicales superóxido (Ec. 4) y peróxido de hidrógeno (Ec. 5).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones (Ecs. 6 - 8)



Los radicales HO[·] generados en la fotocatalisis del N-TiO₂ se obtienen a partir de dos caminos: por la oxidación (foto huecos) de H₂O y OH⁻ (Ecs. 2 - 3) y por la reducción (fotoelectrón) del oxígeno presente. (Ecs. 4 - 8)

Por otra parte, la eficiencia del proceso fotocatalítico puede ser influenciada por ciertos factores como características superficiales y morfológicas del catalizador, longitud de onda, concentración inicial de la solución, concentración del catalizador, intensidad de la radiación, temperatura, pH, diseño del reactor, etc.

La fotocátalisis heterogénea reporta varias ventajas entre las cuales se destacan la mineralización completa de las sustancias contaminantes, bajos costos de tratamiento, no requiere de pos-tratamiento pues no genera residuos, requisitos de energía bajos y una alta eficiencia a temperatura ambiente. [14] Por otra parte, trae como desventaja que una vez se ha realizado la reacción de oxidación es necesario recuperar el catalizador del efluente tratado y al poseer tamaño de partícula muy pequeñas, del orden de micrómetros, es necesario procesos de sedimentación y calcinación posteriores. [26]

3.3.2 Dióxido de titanio (TiO₂) como catalizador. Uno de los aspectos más importantes en la fotocátalisis es el catalizador, este debe tener buena actividad fotocatalítica, bajo costo, baja toxicidad y estabilidad química, siendo el óxido de titanio en su fase anatasa (semiconductor de banda de energía prohibida grande) uno de los más empleados. Actualmente se comercializa para fotocátalisis como Degussa P-25 que en su composición presenta un mayor porcentaje de anatasa. [26]

El TiO₂ presenta tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La síntesis de la última es difícil pero las otras dos formas se obtienen con cierta facilidad siendo el rutilo la de mayor estabilidad termodinámica y por lo tanto la más común en la naturaleza y la anatasa (posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos) la de mayor actividad fotocatalítica. [26]

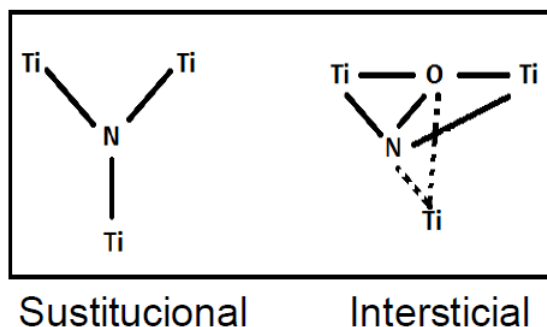
Como desventaja, el óxido de titanio presenta alta velocidad de recombinación de electrones y huecos e incapacidad para absorber en el espectro visible [4] ya que

el ancho de banda prohibido (band gap) de la anatasa (3.2 eV) [9] y del rutilo (3.0 eV) [24-35] y sólo permite su activación en regiones energéticas mayores o cercanas a la ultravioleta, por lo cual es necesario doparlo con el fin de reducir el band gap logrando actividad fotocatalítica en la región visible del espectro electromagnético.

Tomando en cuenta la limitante de contar con un óxido semiconductor estable que aproveche la radiación en la región visible del espectro, se han desarrollado investigaciones para modificar el TiO_2 por medio de dopajes con elementos metálicos y no metálicos (C, S y N_2) [2] mejorando su comportamiento en el rango visible. Los primeros reportes se dieron a conocer en la década del 90 aunque Sato en 1986 [36] evaluó el dopaje con nitrógeno, utilizando amonio, cambiando las propiedades eléctricas para reducir el ancho de banda prohibida logrando actividad fotocatalítica bajo luz visible. Otros precursores de nitrógeno empleados en el dopaje del óxido de titanio han sido la urea [27-39], la tioúrea [38], la trietilamina, Téllez – Díaz (2010) [42], amoniaco [19-25], Joya – Sequeda, (2014) [20] y etilenodiamina, Archila y Manosalva (2013) [2] entre otros.

El dopaje se relaciona con la inserción de estados localizados de átomos, en este caso de nitrógeno, en el espacio de banda prohibido encima de la banda de valencia. Según Asahi et al [3] la forma de dopaje más eficiente es el reemplazo de los átomos de oxígeno por los átomos de nitrógeno de forma sustitucional aunque también este dopaje puede llevarse a cabo de forma intersticial [10-26-42] (Ver figura 4), causando el solapamiento de los niveles energéticos $\text{N}2p$ y $\text{O}2p$ incrementando el ancho de banda de valencia y reduciendo el ancho de banda prohibida [42] y por lo tanto originando la actividad fotocatalítica en la región visible (400 – 800 nm) y la excitación de los electrones y su promoción a la banda de conducción.

Figura 2. Dopaje sustitucional e intersticial de TiO₂

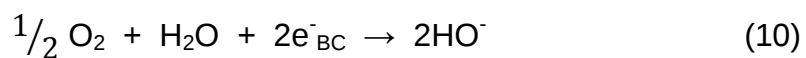


Fuente: Referencia [42]

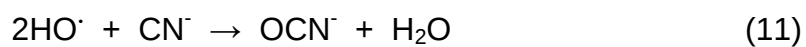
3.3.3 Eliminación fotocatalítica de cianuro. En la oxidación fotocatalítica de cianuro es importante no sólo la absorción de luz por parte del catalizador sino también la adsorción del anión CN⁻ en su superficie. Esta adsorción depende de la carga superficial y esta a su vez depende del pH de la solución. Cuando la superficie se encuentra neutra, las partículas no presentan movimiento, esto ocurre a un determinado valor de pH conocido como punto isoeléctrico (PIE). [28] Si el medio presenta un pH ácido, por debajo del punto isoeléctrico, la superficie del catalizador, TiO₂, se verá cargada positivamente adsorbiendo fuertemente al anión cianuro (CN⁻). Por el contrario, si el pH es básico la superficie catalítica tendrá una carga negativa y la adsorción del cianuro y su consecuente oxidación no se llevará a cabo. [22]

Durante la fotocatálisis de cianuro es necesario mantener el pH en un valor cercano a 11 para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN), compuesto altamente tóxico. Este valor de pH es superior al PIE del TiO₂ (pH=5.25), [28] razón por la cual, la oxidación del cianuro y reducción del oxígeno [28] no se lleva a cabo de forma directa. (Ec. 9- 10)





El mecanismo que sigue la oxidación fotocatalítica del cianuro obedece a una vía indirecta por radicales hidroxilo ($\text{HO}^\cdot$) (Ec. 11) [26] producto de la oxidación de los iones hidroxilo (OH^-), en donde se obtiene el ión cianato (OCN^-). La oxidación avanzada comprende la oxidación de este ión hasta mineralización completa obteniendo CO_2 y N_2 como productos finales. (Ec. 12) [26]



4. METODOLOGÍA

4.1. PREPARACION DE LOS FOTOCATALIZADORES EMPLEADOS

El dióxido de titanio, TiO_2 , dopado con nitrógeno, usado para este trabajo, se obtuvo a partir del procedimiento realizado previamente por Archila y Manosalva (2013) [2], en el cual se utilizó como precursor de nitrógeno etilenodiamina para el dopaje ($\text{N-TiO}_2\text{-en}$). De igual forma, se utilizó el catalizador elaborado por Joya y Sequeda (2014) [20], el cual fue preparado utilizando amoníaco (NH_3) como precursor de nitrógeno ($\text{N-TiO}_2\text{-NH}_3$). En los dos casos se utilizó butóxido de titanio (IV) y butanol como solvente. Como catalizadores de referencia se se utilizaron TiO_2 Degussa P-25 y TiO_2 sin dopar preparado por Joya y Sequeda (2014). En la tabla 6 se presentan las relaciones molares de alcóxido, solvente, precursor y agua empleadas en la preparación de los fotocatalizadores.

Tabla 6. Relaciones molares Butóxido:butanol:precursor de nitrógeno:agua empleadas en la preparación de los fotocatalizadores

Fotocatalizador	Relaciones molares
N-TiO ₂ -en-1	1 : 10 : 3 : 0.19
N-TiO ₂ -en-2	1 : 15 : 1.5 : 0.19
N-TiO ₂ -en-3	1 : 8 : 1.5 : 0.19
N-TiO ₂ -NH ₃	1 : 17 : 0.5 : 3

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES

4.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman. La determinación de fases de los fotocatalizadores se llevó a cabo utilizando espectroscopia Raman, se empleó un LabRAM HR Evolution Horiba Scientific con una fuente de excitación

de 532 nm a una potencia de 10 mW. Las medidas fueron realizadas usando un objetivo de 50x, el tiempo de adquisición fue de 10 s y el número de ciclos fue de 3 (Repeticiones o acumulaciones).

4.2.2 Caracterización de propiedades texturales. Las propiedades texturales de los catalizadores se analizaron con isothermas de adsorción y desorción de N₂ en un equipo 3Flex marca Micromeritics. Las propiedades texturales: área superficial específica BET, diámetro promedio de poro y volumen total de poro de los catalizadores preparados se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción utilizando como adsorbato nitrógeno (grado 4,6). Previamente, la muestra (0,3 g), se sometió a desgasificación en vacío durante 12 h a 75 °C. La superficie específica se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen y la distribución del tamaño de poro se calcularon con base en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), por medio de los programas incorporados en el equipo.

4.2.3 Caracterización del tamaño de partícula. Las medidas de dispersión de tamaños de partícula de los fotocatalizadores se llevaron a cabo con dispersión dinámica de luz en un equipo ZS90 Z sizer nano Z590 Marca MALVERN

4.2.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa– UV-Vis. La determinación de la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción de los fotocatalizadores (*band gap*) se llevó a cabo empleando espectroscopia de reflectancia difusa con la aproximación de Kubelka-Monk y el método Tauc Plot. La toma de datos se efectuó en el equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, equipado con una esfera de integración y BaSO₄ como referencia, realizando un barrido espectral de 200 a 800 nm.

4.3. APLICACIÓN DEL N-TIO₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CIANURO CON LUZ VISIBLE

Los reactivos químicos empleados fueron de grado analítico y utilizados tal como fueron recibidos sin ninguna modificación: NaCN (Panreac, 98%), NaOH (EMSURE, 99%), AgNO₃ (Merck para análisis), CuSO₄ (EMSURE, 99%) y FeSO₄ (Riedel-de Haën, 99%). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

La emisión de luz visible se realizó con una lámpara de halogenuro metálico Phillips UV-Block MHN-TD 150W – 842.

Los ensayos de oxidación fotocatalítica de cianuro se realizaron a temperatura ambiente, en un vaso que contenía 50 ml de una solución acuosa de 254.124 ppm de CN⁻, esta concentración se mantuvo constante en los diferentes ensayos. El valor de pH se ajustó a 11 mediante la adición de NaOH 0.5 M utilizando un pHmetro (Schott. Handylab pH11/SET).

Previamente, la solución de cianuro se llevó durante 15 minutos a baño ultrasónico (Elmasonic E30H) y posteriormente 30 minutos a agitación y burbujeo con aire. El vaso fue recubierto con papel de aluminio y una capa de parafilm M para mantener la solución en condiciones de oscuridad. Esta agitación y burbujeo se mantuvo constante durante el tiempo de reacción (2.5 horas) garantizando la estabilización, homogenización, correcta suspensión, y equilibrio de adsorción del catalizador, [43-45] así como las condiciones aerobias del sistema.

La lámpara de halogenuro metálico de luz visible se encendió 15 minutos antes de la reacción con el fin de lograr su estabilidad y se ubicó de tal forma que la distancia de esta al vaso que contenía la solución de cianuro fuera de 20 cm y de esta forma se garantizara la exposición directa a la radiación.

Se realizaron diferentes ensayos para la oxidación fotocatalítica de cianuro:

- Con el fin de analizar la influencia de la cantidad de catalizador, se llevaron a cabo ensayos a diferentes cantidades de catalizador (0.02 – 0.05 – 0.08 gramos).
- Se realizaron ensayos con catalizadores dopados a partir de dos diferentes precursores de nitrógeno, N-TiO₂-en y N-TiO₂-NH₃ para de esta forma analizar el efecto del precursor de nitrógeno del TiO₂.
- Por otra parte, con el fin de analizar el efecto de la luz visible, se realizó un ensayo de fotólisis, exponiendo directamente la solución de cianuro a la lámpara de halogenuro metálico sin presencia de catalizador.
- Se realizaron ensayos con sulfato cúprico pentahidratado y sulfato ferroso heptahidratado, en relaciones molares CN⁻:Cu⁺² y CN⁻:Fe⁺² de 1:10 [4] con el fin de analizar el efecto de estos iones metálicos en el proceso de oxidación.
- Se realizaron experimentos control utilizando como catalizador TiO₂ Degussa P-25 y TiO₂ sin dopar.

En cada uno de los ensayos se tomaron alícuotas de 1 ml con una jeringa de 3 ml acoplada a un filtro (Agilent-Membrana Nylon con tamaño de poro de 0.45 µm), a los 0, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos, durante las dos horas y media de reacción, sin tomar en cuenta los 30 minutos iniciales de pre-reacción en donde no se realizó la irradiación con luz visible. Estas alícuotas se aforaron a 25 ml para realizar la cuantificación del cianuro.

4.3.1 Medición de cianuro presente. La cuantificación del cianuro presente se realizó por medio del método volumétrico [24] estándar, (SM CND 1125-95), en el

cual el CN^- libre se valora con una solución estandarizada de nitrato de plata (AgNO_3) 0.001 N [40] , en presencia de p-dimetilaminobenzalrodamina como indicador, para formar el ion complejo de cianuro soluble $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$. Una vez se acompleja todo el CN^- (Ec. 13) y exista un pequeño exceso del ion plata (Ag^+), éste exceso es detectado por el indicador, sensible a la plata y ocasiona un viraje en la solución de un color amarillo a rosado salmón. El volumen consumido de la solución de nitrato de plata de concentración conocida se relaciona directamente con la concentración de cianuro libre presente en la muestra.

En la titulación de la solución cianurada que contenía iones de Cu^{+2} fue necesario cambiar el indicador a yoduro de potasio (KI) debido a la presencia de interferencias que no permitían apreciar adecuadamente el viraje de color. En este caso la aparición de un color amarillo blancuzco permitió la determinación de la cantidad de cianuro presente.

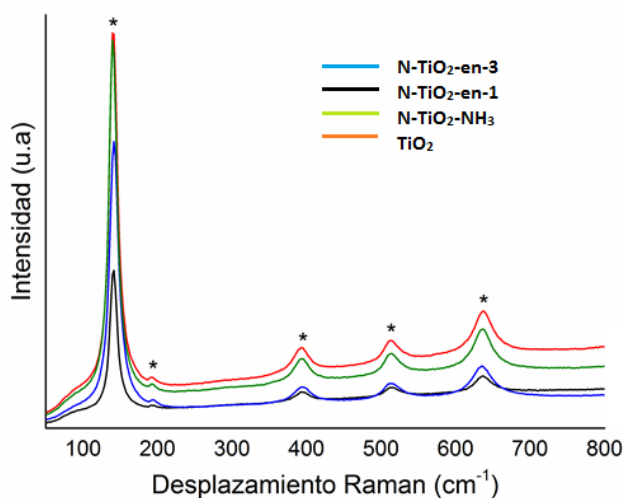


5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE FOTOCATALIZADORES

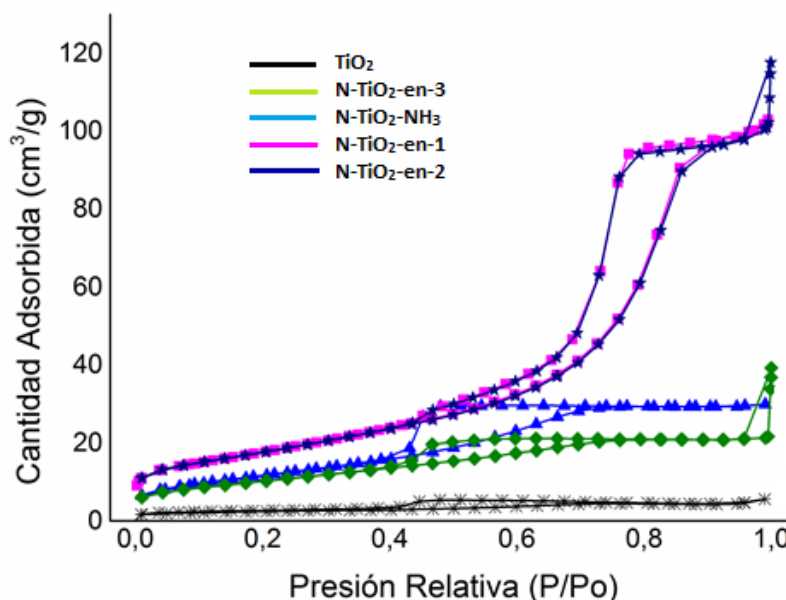
5.1.1 Caracterización por espectroscopia Raman. Los espectros Raman para los fotocatalizadores N-TiO₂-en y N-TiO₂-NH₃ son mostrados en la figura 5. El espectro del TiO₂ sin modificar también es presentado para propósitos comparativos. Los espectros exhiben 5 señales representativas de la fase anatasa en 139.6 cm⁻¹ (E_g), 193.3 cm⁻¹ (E_g), 393.8 cm⁻¹ (B_{1g}), 512.8 cm⁻¹ (A_{1g}) y 636.2 cm⁻¹ (E_g) [47]. No se evidencia la presencia de rutilo en cada uno de los espectros, lo que indica que la modificación del TiO₂ no induce la formación de nuevas fases cristalinas. La figura insertada presenta el perfil típico de los materiales basados en N-TiO₂. Al comparar los espectros Raman se puede apreciar que la señal representativa de mayor intensidad muestra un desplazamiento hacia el rojo (menores números de onda) para los catalizadores N-TiO₂-en y N-TiO₂-NH₃, indicando que el nitrógeno fue introducido en la red del TiO₂.

Grafica 3. Espectroscopia Raman de los fotocatalizadores TiO₂, N-TiO₂-en y N-TiO₂-NH₃



5.1.2 Caracterización de propiedades texturales. Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (N_2) para los fotocatalizadores analizados se pueden observar en la figura 6, a partir de estas isothermas es posible identificar el tipo de porosidad asociado a cada fotocatalizador y a partir del método BET se pueden obtener datos de área superficial específica y tamaño de poro, estas medidas se reportan en la tabla 7; en el caso de los fotocatalizadores N-TiO₂-en-1 y N-TiO₂-en-2 presentan un comportamiento similar, describiendo una isoterma tipo IV de características mesoporosas y con áreas superficiales de 64.4 y 63.7 m²/g, respectivamente contrario al catalizador N-TiO₂-en-3 cuya área superficial es de 37.2 m²/g. Esta reducción en el área superficial del catalizador N-TiO₂-en-3 puede deberse a la menor relación alcóxido : solvente (1 : 8) en comparación con los catalizadores N-TiO₂-en-1 y N-TiO₂-en-2 cuyas relaciones molares son respectivamente 1 : 10 y 1 : 15, según Archila et al. (2013) [2]

Grafica 4. Isothermas de adsorción/desorción de los fotocatalizadores



Los fotocatalizadores TiO₂ y N-TiO₂-NH₃ presentaron una baja adsorción del adsorbato, reflejado en bajas áreas superficiales con valores de 8.1 y 43.4 m²/g.

Estos fotocatalizadores muestran a su vez isothermas tipo IV con histéresis tipo E (H2), sin embargo, muestran mesoporosidad.

Las variaciones entre las isothermas, así como las áreas superficiales pueden asociarse al precursor de nitrógeno empleado en cada una de las preparaciones, el catalizador N-TiO₂-NH₃ presenta menor área superficial 43.4 m²/g, contrario a lo que se encuentra en la literatura, en donde isothermas similares han sido observadas en trabajos como el de Li et al. (2015) [18], en el cual sintetizaron polvos de TiO₂ por un método sol-gel modificado y se doparon empleando un método hidrotérmico con NH₃ como precursor de nitrógeno, sin embargo, las áreas superficiales reportadas para estos autores son mayores con valores entre 139.6 y 80 m²/g [18], indicando que el método de dopaje al incluir este precursor de nitrógeno influye en la obtención de materiales porosos. Por otra parte, en la literatura se encuentran trabajos en los cuales el precursor de nitrógeno es etilendiamina (en) y reportan áreas superficiales entre 18 y 42 m²/g [18], las cuales son menores que las obtenidas por este trabajo para las muestras dopadas con este precursor.

Tabla 7. Propiedades texturales de los fotocatalizadores

Catalizador	Precursor de N ₂	Áreas Superficial (BET) (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
TiO ₂	---	8.1	53.7
N-TiO ₂ -NH ₃	NH ₃	43.4	40.38
N-TiO ₂ -en-1	Etilendiamina	64.4	8.88
N-TiO ₂ -en-2	Etilendiamina	63.8	8.87
N-TiO ₂ -en-3	Etilendiamina	37.2	3.76

5.1.3 Caracterización del tamaño de partícula. El tamaño de las partículas que conforman los fotocatalizadores se puede observar en la tabla 8, en los

fotocatalizadores N-TiO₂-en, es posible identificar una diferencia marcada para la muestra N-TiO₂-en-3, en la cual se presentan algunas partículas con tamaños significativamente más grandes que los reportados por las otras muestras de este mismo grupo, estas aglomeraciones pueden deberse a la menor cantidad de butanol utilizado en su preparación [2], estas aglomeraciones pueden ser una de las razones por las cuales el fotocatalizador N-TiO₂-en-3 presenta una diferencia notoria en las pruebas de adsorción/desorción anteriormente discutidas, con el área superficial más baja de este grupo de fotocatalizadores (37.2 m²/g).

El fotocatalizador TiO₂, presenta características similares al fotocatalizador N-TiO₂-en-3, con aglomeraciones de tamaño de partícula importantes, lo cual en este grupo de fotocatalizadores, de la misma forma que en el grupo anterior, representa el material con menor área superficial (8.1 m²/g).

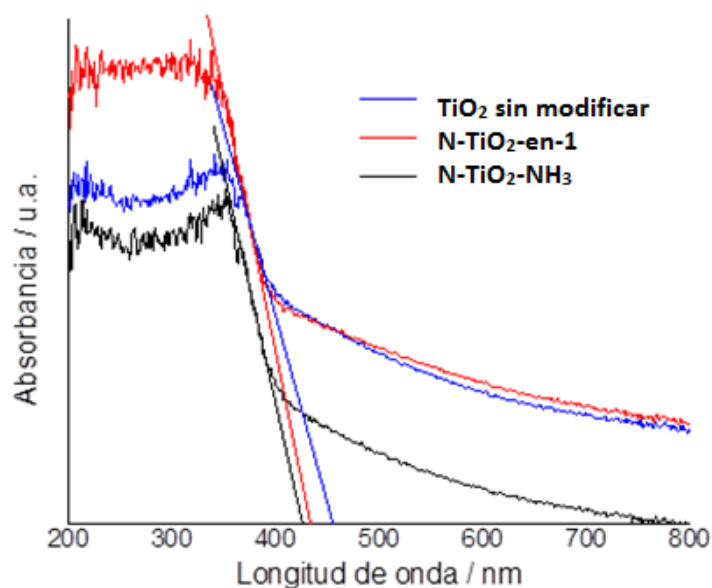
Tabla 8. Distribución de tamaño de los fotocatalizadores

Fotocatalizador	Distribución de tamaño por intensidad (r-nm)
N-TiO ₂ -en-1	162.7
N-TiO ₂ -en-2	144.15
N-TiO ₂ -en-3	228.02
N-TiO ₂ -NH ₃	162.5
TiO ₂	260.85

5.1.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa – UV-Vis.

Dentro de los catalizadores dopados con etilenodiamina se seleccionó para caracterizar el N-TiO₂-en-1, por presentar mayor área superficial. Los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO₂, N-TiO₂-en-1 y N-TiO₂-NH₃ se muestran en la figura 7.

Grafica 5. Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores TiO_2 , N- TiO_2 -en-1 y N- TiO_2 - NH_3



En el espectro es posible observar la capacidad de absorción en longitudes de onda de la región visible, aunque este cambio no sea muy significativo. Para la muestra N- TiO_2 - NH_3 se observa que la absorbancia en la región visible es menor en comparación con la muestra N- TiO_2 -en, dando lugar a establecer que el tipo de dopaje influirá en la capacidad de absorción, tal como lo reporta Li et al. (2015) [18]

Las energías de *band-gap* de los fotocatalizadores TiO_2 , N- TiO_2 -en-1 y N- TiO_2 - NH_3 fueron obtenidas mediante la medición de los espectros de reflectancia difusa y el tratamiento con el método Tauc Plot, el corte con el eje x indica la longitud de onda de la radiación a la cual es excitado el material, estos valores corresponden a 2.74, 2.8 y 2.9 (eV) para los fotocatalizadores respectivamente.

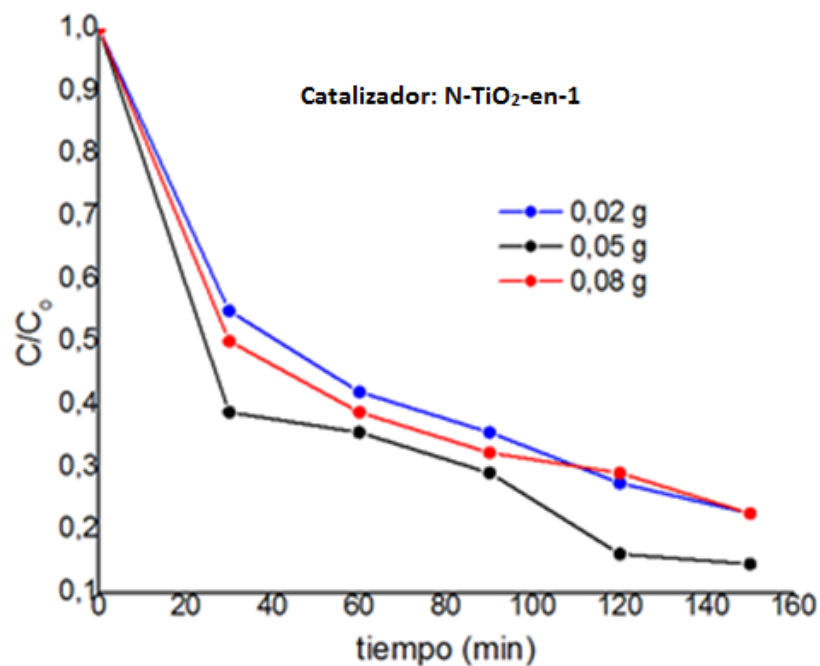
Con estos valores es necesario resaltar algunos detalles, el primero de ellos es el bajo *band gap* reportado por el TiO_2 sin modificar con nitrógeno, esto puede deberse a la presencia de carbono en este material según la información del análisis de composición porcentual elemental obtenido por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) reportada por Joya et al (2014) [20] o al efecto que se conoce como autodopaje, sin embargo, la determinación de este tipo de modificaciones se encuentra fuera del alcance de este trabajo. El segundo aspecto es el efecto de los agentes dopantes (etilenodiamina y amoníaco como precursores de nitrógeno) en la disminución del ancho de banda (*band gap*) en comparación con el valor teórico reportado para el TiO_2 sin dopar (3.2 eV), lo que permite relacionarlo con la fotoabsorción del N- TiO_2 en el rango visible del espectro.

Por otra parte, cabe resaltar que en el caso de los fotocatalizadores N- TiO_2 -en-1 y N- TiO_2 - NH_3 se reportan valores mayores de *band gap* (2.8 y 2.9 eV) al ser calcinados como polvos (caso de este trabajo) que en forma de películas delgadas [2-20], en donde se reportan valores de 2.68 y 2.75 eV respectivamente. En el caso del fotocatalizador de TiO_2 sin modificar, el efecto fue contrario, con una disminución del *band gap* de 2.9 eV reportado por Sequeda y Joya (2014) [20] a 2.74 eV.

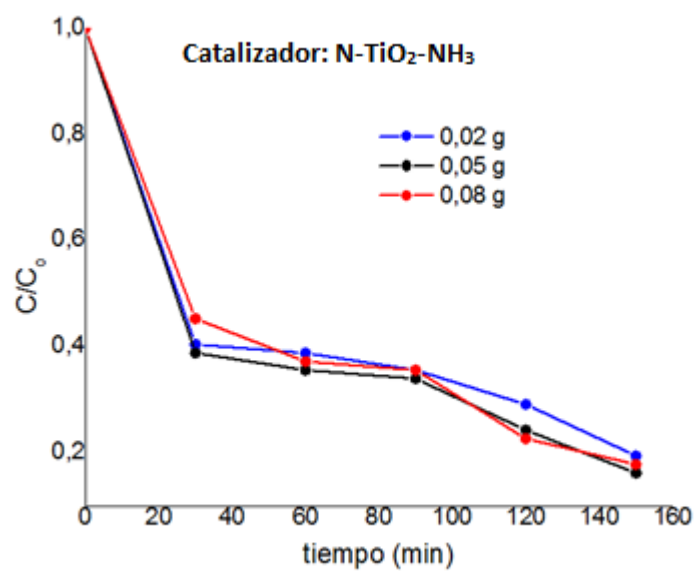
5.2. APLICACIÓN DEL N-TIO₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CIANURO CON LUZ VISIBLE

Los ensayos de la actividad catalítica de los catalizadores N- TiO_2 -en-1, N- TiO_2 - NH_3 y TiO_2 se realizaron variando la cantidad de catalizador en valores de 0,02 – 0,05 y 0,08 gramos, con el fin de analizar el efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de oxidación fotocatalítica de cianuro manteniendo las condiciones de operación constantes. Los resultados se presentan en las figuras 8, 9 y 10.

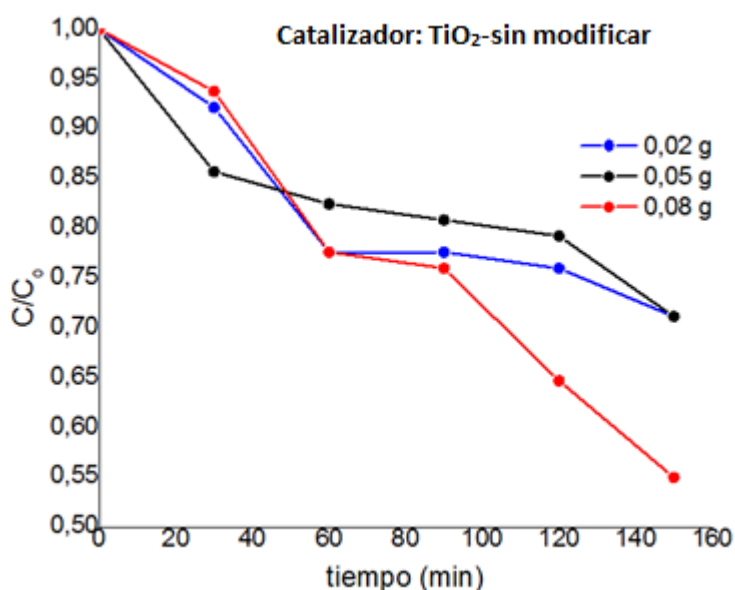
Grafica 6. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N-TiO₂-en-1



Grafica 7. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N-TiO₂-NH₃.



Grafica 8. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando TiO_2 sin modificar.



Como se observa, en cada uno de los casos anteriores, la actividad catalítica es mayor cuando la cantidad de catalizador presente es de 0.05 gramos, alcanzando porcentajes de remoción de cianuro de 85.45% y de 83,83% para el N- TiO_2 -en-1 y N- TiO_2 - NH_3 respectivamente en función del tiempo. Para estos catalizadores, la actividad catalítica disminuye para una cantidad de 0.02 gramos con porcentajes de remoción de 77.36% y 80.60% respectivamente y con porcentajes de 77.36% y 82.21% cuando la cantidad de catalizador es de 0.08 gramos.

La eficiencia de una reacción fotocatalítica está directamente ligada a la cantidad de catalizador y a la iluminación, posibilitando la transferencia de carga que involucran al par e^- - h^+ y por lo tanto, las reacciones de oxidación y reducción. A medida que aumenta la cantidad de catalizador, se espera que la eficiencia de la oxidación mejore, hasta llegar a un límite en el cual la eficiencia se mantiene constante y luego empieza a decaer ya que un exceso de catalizador conlleva

dificultades de dispersión y efecto pantalla de las partículas, [30] la solución no puede ser adecuadamente irradiada (luz visible) pues se dificulta el paso de fotones a través de la solución y disminuye la superficie fotosensible del catalizador. Esto se evidencia a pesar de contar con cantidades de catalizador por debajo del valor recomendado para asegurar la adsorción adecuada y eficiente del TiO_2 , comprendido en el intervalo de 0,1 a 5,0 g/L. [43]

A partir de los ensayos anteriores se aprecia que la cantidad de catalizador que favorece la oxidación fotocatalítica de cianuro es 0.05 gramos, razón por la cual se tomará este valor como base para las pruebas a realizar.

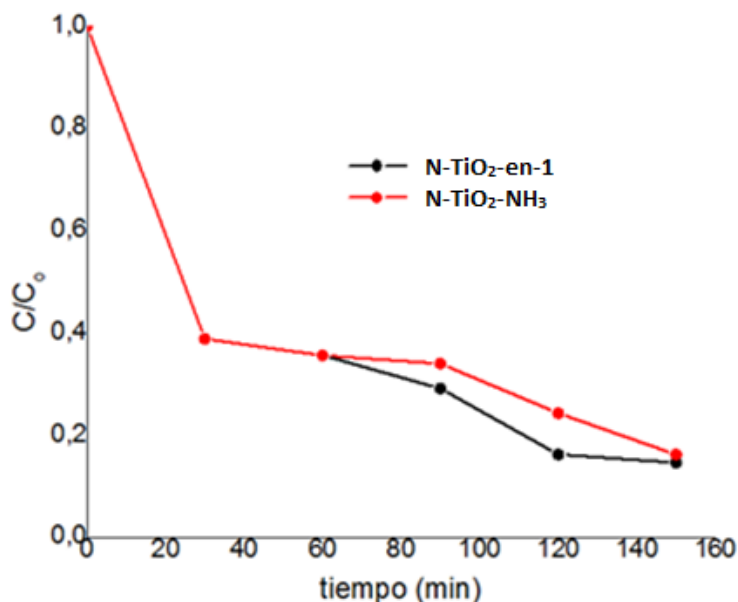
A pesar de que el TiO_2 sin dopar no debería tener respuesta catalítica en la región visible del espectro electromagnético, se aprecian porcentajes de remoción de cianuro de 28,87% para una cantidad de 0.02 y 0.05 gramos de catalizador y porcentaje de 45.03% para 0.08 gramos después de dos horas y media de reacción. A partir del análisis de composición porcentual elemental obtenido por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) [20] realizada a la muestra, se identifica la presencia de carbono como residuo orgánico que no fue removido luego del tratamiento térmico a 350°C al que fue sometido el polvo de TiO_2 . La presencia de este elemento (Carbono) origina cierto dopaje como se aprecia en la reducción del *band gap* (2.74 eV) según el análisis de reflectancia difusa llevado a cabo, lo que permite obtener respuesta catalítica en la oxidación del cianuro. Sin embargo, la actividad fotocatalítica del TiO_2 no superó a las titanias dopadas con nitrógeno.

En la figura 11, se relacionan los datos de remoción de cianuro para 0.05 gramos de cada uno de los catalizadores dopados con nitrógeno. Para el $\text{N-TiO}_2\text{-NH}_3$ se obtiene un porcentaje de 83.83% y para el $\text{N-TiO}_2\text{-en-1}$ se aprecia un porcentaje de remoción de cianuro de 85.45% después de dos horas y media de reacción. La

actividad fotocatalítica de los dos catalizadores es similar, indicando que no hay una influencia significativa en el precursor de nitrógeno.

Grafica 9. Eliminación fotocatalítica de cianuro utilizando 0.05 gramos de N-TiO₂-

en-1 y N-TiO₂-NH₃.



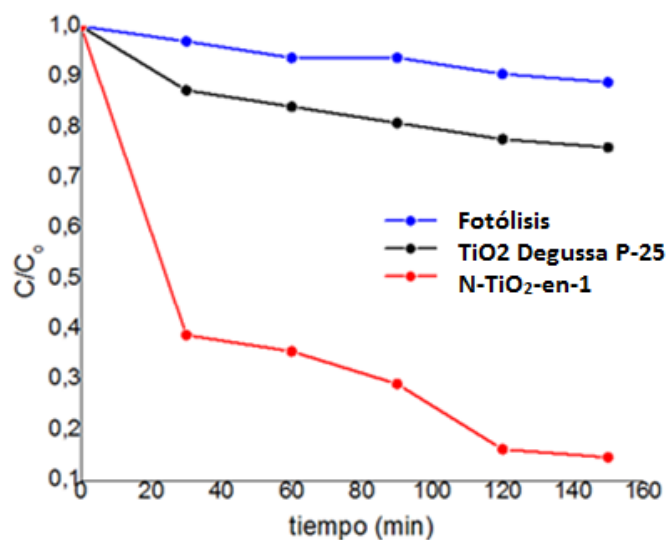
Tomando como base el tiempo de reacción, en la figura 11 se observa que durante los primeros 30 minutos se obtiene el mayor porcentaje de remoción (61.20%) tanto para el N-TiO₂-NH₃ como para N-TiO₂-en-1, asumiendo que en esta primera parte del tiempo de reacción se presenta la mayor adsorción del cianuro sobre la superficie del catalizador, la absorción de fotones y la generación del par electrón-hueco dando origen a la reacción de oxido reducción y a la degradación del cianuro. Luego este porcentaje va en aumento encontrando diferencia a partir del minuto 90 de reacción. Se obtuvieron porcentajes de remoción de cianuro significativos aunque en ninguno de los dos casos se llegó a concentraciones menores del límite permisible de 0.2 mg/L establecido por la legislación ambiental.

A pesar de que el catalizador N-TiO₂-en-1 presentó la mayor área superficial, posee una estructura mesoporosa, un tamaño de partícula y menor *band gap* la respuesta fotocatalítica de remoción de cianuro fue similar a la presentada por el catalizador N-TiO₂-NH₃.

En la figura 12 se presenta una comparación de la actividad fotocatalítica del TiO₂, N-TiO₂-en-1, TiO₂ Degussa P-25 y el proceso de fotólisis en la oxidación del cianuro.

El porcentaje de remoción de cianuro utilizando como catalizador N-TiO₂-en-1 es de 85.45% y con el empleo del catalizador TiO₂ Degussa P-25 y en ausencia de catalizador (fotólisis) se obtienen porcentajes de 24.02% y 11.09% respectivamente. Lo cual demuestra un aumento en la fotorespuesta catalítica del primer material en presencia de la luz visible (2.8 eV) en comparación con el segundo que sólo puede ser activo en presencia de luz ultravioleta y cuyo *band gap* es de 3.2 eV [3] limitando la fotooxidación. También se observa que la fotólisis no es un proceso eficiente en la remoción de cianuro ya que la solución cianurada no es fotosensible a la radiación visible.

Grafica 10. Comparación de la actividad fotocatalítica de cianuro del TiO_2 , N- TiO_2 -en-1, TiO_2 Degussa P-25 y el proceso de fotólisis.

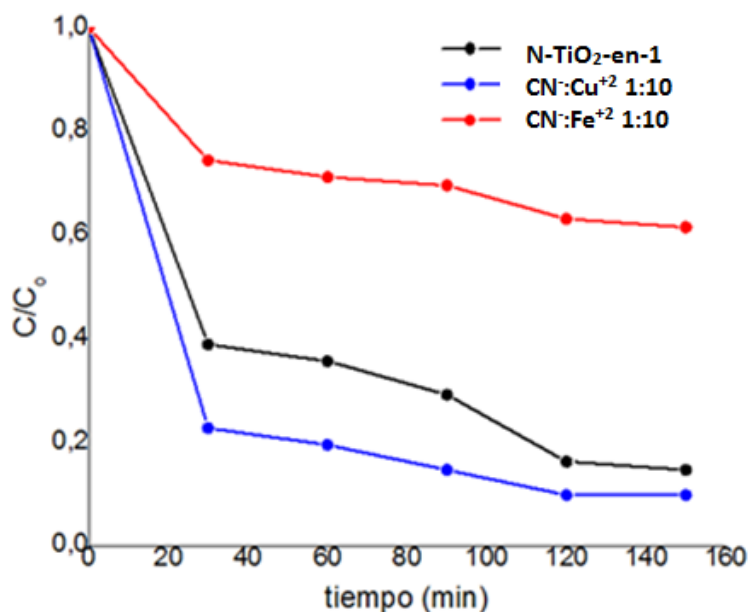


A partir de los resultados de los ensayos realizados, se llevó a cabo la eliminación fotocatalítica de cianuro con 0.05 gramos de N- TiO_2 -en-1 y a su vez la presencia de iones Cu^{+2} y Fe^{+2} en relación molar de 1:10 $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ y 1:10 $\text{CN}^-:\text{Fe}^{+2}$. Esta relación molar fue escogida tomando como base los estudios realizados por Barakat et al (2004). [4] En la figura 13, se presentan los datos comparativos y se observa el efecto de los iones Cu^{+2} y Fe^{+2} en la remoción de cianuro. En ella se puede observar que en ausencia de los iones metálicos se logra una remoción de cianuro que alcanza el 85.45% empleando N- TiO_2 -en-1 y un mayor porcentaje de remoción de cianuro del 90.30% en presencia del ión cúprico en contraste con un porcentaje de eliminación de cianuro de apenas 38.57% en presencia de iones Fe^{+2} . De igual forma se observa que en los primeros 30 minutos se lleva a cabo la mayor parte de la remoción de cianuro y en el tiempo de reacción posterior, la degradación no presenta cambios significativos.

Estos resultados guardan relación con lo reportado por Barakat et al. (2004), [4] en donde se establece que para una relación 1:10 $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ con un tiempo de

reacción de 4 horas se logra la eliminación completa de cianuro en presencia de TiO_2 y radiación UV.

Grafica 11. Eliminación fotocatalítica de cianuro empleando N-TiO₂-en-1 en relación molar $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ y $\text{CN}^-:\text{Fe}^{+2}$ de 1:10.



El comportamiento del cobre en la solución cianurada se explica según Fernández (2007). [11] El cobre tiene dos estados de oxidación en solución (cuproso y cúprico), el ion cúprico es inestable en presencia del cianuro, por lo que parte de este se reducirá, para luego formar iones complejos según las ecuaciones 14-18. [4]



Dependiendo de la relación $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ y del pH de la solución se obtienen diferentes complejos aniónicos multivalentes cianuro-cobre según Barakat et al (2004). [4] Para un pH de 11 y una relación molar $\text{CN}^-:\text{Cu}^{+2}$ 1:10, lo más probable es que la especie predominante sea $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

Los complejos cianurados de cobre (WAD, Weak Acid Dissociable) son degradados fácilmente. (Baxendale and Westcott, 1959). [6] Este comportamiento se debe a que como lo afirma P. Vella, [44] el cobre actúa como un catalizador que aumenta la velocidad de la reacción catalítica y de esta forma permite obtener mejores resultados en la oxidación de cianuro. La oxidación del cianuro sigue la ecuación 19.



El cobre presente después de la reacción precipita como hidróxido debido al pH= 11 de la solución. A diferencia del cobre, en presencia del ion ferroso (Fe^{+2}), no se observó un porcentaje de remoción de cianuro considerable, encontrando relación con lo establecido por Fernández (2007), [11] en donde se afirma que los complejos ferrocianurados (SAD, Strong Acid Dissociable) tienen una alta estabilidad y cuando se disocian lo hacen a velocidades muy lentas siendo necesaria la radiación ultravioleta y garantizar la acidez de la solución a pH de 2.8 – 3.0. [21] Este aspecto difiere de las condiciones de operación de este estudio en donde se estableció un pH alcalino de 11 con el fin de evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN) lo que explica que la oxidación de cianuro sea baja en coherencia con lo encontrado en la literatura.

6. CONCLUSIONES

1. Los catalizadores N-TiO₂ en polvo fueron caracterizados mostrando la fase anatasa, una alta área superficial, una estructura mesoporosa, con un tamaño de partícula uniforme y un bajo *band gap*.
2. La cantidad de catalizador adecuada para realizar la oxidación fotocatalítica de soluciones acuosas de 254 ppm de cianuro utilizando polvos de TiO₂ y N-TiO₂ fue de 0.05 g.
3. Los catalizadores N-TiO₂ mostraron una eficiente capacidad para oxidar soluciones acuosas contaminadas con cianuro utilizando procesos de oxidación avanzada con irradiación de luz visible.
4. La actividad fotocatalítica de los catalizadores N-TiO₂-en y N-TiO₂-NH₃ no se vio afectada por el tipo de precursor de nitrógeno empleado en la preparación de los catalizadores.
5. La eficiencia del proceso de oxidación de cianuro se vio favorecida por la presencia de iones cúpricos en la solución acuosa a pH básico, mientras los iones ferrosos no catalizan la reacción en estas condiciones.

REFERENCIA BIBLIOGRAFÍA

1. ACUEDUCTO METROPOLITANO DE Bucaramanga – Gerencia de planeación y proyectos –informe técnico a cámara de representantes-debate según proposición No 034 de septiembre 22 de 2010. “Cuestionario sobre la problemática que se genera con la intrvencion de la pequeña y gran minería en los paramos y zonas productoras de agua y las implicaciones sobre los ingresos que se obtendrán por concepto de regalías , frente a los posibles daños en dichas zonas” Agosto 10 de 2011
2. ARCHILA, K.; MANOSALVA, S.; Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilenodiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.
3. ASAH, R.; MORIKAWA, A, Y OHWAKI, T. Viasible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science 293 (2201). 269-271
4. BARAKAT, M.A., CHEN, Y.T., HUANG, C.P. Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from wáter by illuminated TiO₂ catalyst. En: Applied Catalysis B: Environmental 53 (2004) 13-20
5. BARBOSA, Aida L., CASTRO, Isel. Remoción fotocatalítica de cianuro empleando Catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HpMoCu/TiO₂ con radiación Solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico. Cartagena, 2012. Programa de Química. Universidad de Cartagena. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. En: Av. cien. ing.: 3(4), 69-79 (Octubre/Diciembre, 2012), ISSN: 0718-8706

6. BAXENDALE, J.H. AND WESTCOTT D.T; Kinetics and equilibria in copper (II)–cyanide solutions. *J. Chem. Soc.* (1959), pp. 2347–2351.
7. BONAN, A., KOHLER, H. M., TEIXEIRA, L. A. C., Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide. En: J. P. Hager. (Org.). Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, v. 1, p. 357-368.
8. BOTZ, M.M.,. Overview of Cyanide Treatment Methods. Mining Environmental Management. En: Mining Journal Ltd., 2001, London, UK, p. 28-30.
9. CELIS. E.; SUIESCA. J.; Evaluación de la etilenodiamina y la etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. 2013
10. CORREA. J.C.; AGUIRRE. C.D.; Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de tecnologías, Química Industrial. 2014
11. FERNÁNDEZ PÉREZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de minas. 2007 Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. Departamento de ciencias de los materiales e Ingeniería metalúrgica.

12. FIGUEROA GALVIS, German Augusto. Proyecto de gran minería en zonas productoras de agua. Caso Santurbán, Departamento de Santander. En: V Seminario ambiental medio ambiente y servicios públicos.
13. GAVIRIA, Ana C., MEZA, Luis A., Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquía y en la planta de beneficio de la empresa Mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas. En: DYNA, Revista de la Facultad de Minas. Vol 73, Núm 149. Julio, 2006. p 31-34. ISSN 0012-7353
14. GIL PAVAS, Edison. GIRALDO, Catalina. Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro. Medellín, 2005. UNIVERSIDAD EAFIT. Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos –GIPAB.
15. GIL PAVAS, Edison. CAMARGO, Paola Andrea, CASTRO, Claudia, PINEDA, Tomás Felipe. Oxidación fotocatalítica de cianuro. Medellín, 2005. Universidad EAFIT. Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos – GIPAB. ISSN 1692-0694
16. GONZALEZ GARRIDO, Cristina y GONZALEZ FERNÁNDEZ, Luis Fotodegradación del CN^- de los residuos industriales líquidos por fotocátalisis heterogénea. Chile, 2010. Informe técnico de AMBIENTAL SOCOTER.
17. HOGELSTEIN, Karen, LOGSDON, Mark J.; MUDDER, Terry. El manejo del cianuro en la extracción de oro. Traducido de la publicación en inglés titulada The management of cyanide in gold extraction. Canadá, 2001.
18. H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang and J. Yao, A systematic study on visible-light N-doped TiO_2 photocatalyst obtained from

- ethylenediamine by sol–gel method, *Applied Surface Science* 344 (2015) 112–118.
19. IHARA, T.; MIYOSHI, M.; Y.; MATSUMOTO, O.; SUGIHARA, S. Visible –light active Titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403-409
 20. JOYA, L.; SEQUEDA, I. Evaluación de películas semiconductoras de TiO₂ dopadas con amoníaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.
 21. KITIS. M., KARAKOYA. E., YIGIT. N. CIVELEKOGLU. O., G., AKCIL. A.. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research* 39 (2005) 1652-1662
 22. LODDO. V.; MARCI. G.; PALMISANO. L.; LOPEZ M.J. Photocatalytic Oxidation of Cyanides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. Journal of Catalysis Volume 166, 1997, 272–283
 23. MARSDEN, J., HOUSE, I.. The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood. 1993
 24. MATSUMOTO, T., IYI, N., KANEKO, Y., KITAMURA, K., ISHIHARA, S., TAKASU, Y. and MURAKAMI, Y. (2007). High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite. *Catalysis Today*, 120, 226-232.
 25. MICHALOW, A.; LOGVINOVICH, D.; WEIDENKAFF, A.; AMBERG, M.; HEEL A.; GRAULE, T.; REKAS, M. Synthesis, characterization and electronic

structure of nitrogen-doped TiO₂ nanopowder. *Catalysis Today* 144 (2009), 7-12

26. MURILLO. H.; Obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial. Escuela Politécnica Nacional. Quito. 2015
27. NIETO, J.; FREER, J.; CONTRERAS, D.; CANDAL, R.J.; SILEO, E.E.; MANSILLA, H.D., Photocatalyzed degradation of flumequine by dopcol TiO₂ and simulated solar light. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008), 45-50
28. PEDRAZA. J.A.; Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel. Trabajo de grado Doctor Química. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2009
29. PERAL, J., DOMENECH, X.J. (Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper-cyanide solutions over TiO₂ and ZnO. En: *Chem. Technol. Biotechnol.*, 53(1), 93-96. 1992.
30. PIZARRO P. Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España. 2005
31. POLLEMA and HENDRIX, James. Photocatalytic oxidation of cyanide to nitrate on TiO₂ particles. En: *J. Photochem Photobiol.* A66:235-244. 1992
32. QUISPE, Luz, ATEAGA, María del Carmen, CARDENAS, Edgar, LOPEZ, Luis, SANTELICES, Carlos, PALENQUE, Eduardo, CABRERA, Saúl. Eliminación de

cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. En: Revista Boliviana de Química. La Paz, 2011. v28 n.2 ISSN 02505460

33. República de Colombia, Ministerio de Agricultura. Decreto No. 1594 de 1984 ,Artículo 39
34. República de Colombia, Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo sostenible Resolución No. 2115 de 2007 ,Artículo 5
35. SHAH, S.I., LI, W., HUANG, C.-P., JUNG, O. and NI, C. (2002). Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9), 6482- 6486.
36. SATO S. Photocatalytic activity of nitrogen oxide (N=2)-doped titanium dioxide in the visible light region. Chemical Physics Letters, 126-128. 1986
37. SMITH, A., MUDDER, T. The chemistry and treatment of cyanidation wastes. Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited, 1991.
38. SONGWANG, Y.; LIAN, G. New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004), 1803-1805
39. SREETHAWONG, T.; LAEHSALEE, S.; CHAVADEJ, S.; Comparative investigation of mesoporous and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalyics H₂ production over N-doped TiO₂ under visible

light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. 33 (2005), 5747-5757

40. Stándar Methods for the examination of wáter and wastewater. Edición 22. 2012. Preparado y publicado por American Public Health Association. American water Works association. Water environment federation
41. SUAREZ PRADA, Ingrid Johana. Balance de masa para la determinación de contaminación por cianuro y mercurio en la cuenca del rio Suratá. Bucaramanga, 2010. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
42. TELLEZ, L.; DIAZ, F.; Síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno con activación fotocatalítica bajo luz visible. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010
43. TESTA FERNANDEZ, Juan José. Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2 . Buenos Aires, 2012. Tesis doctoral.. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias exacta y naturales.
44. VELLA, P., Aplicaciones del Permanganato Potásico en el Tratamiento de las aguas residuales. En: Sexto Simposio Internacional sobre Oxidación Química: Tecnología para los Noventa. Seminario sobre Principios y Prácticas. Nasville, Tennessee, Abril 1996.
45. VILLANUEVA RODRIGUEZ, M., HERNANDEZ RAMIREZ, A., CAVAZOS GRANADOS, X., Oxidación fotocatalítica de cianuro en soluciones acuosas con óxidos semiconductores. México, 2004. Universidad Autónoma Nuevo León. Facultad de ciencias químicas.

46. X. Li, P. Liu, Y. Mao, M. Xing and J. Zhang, Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO₂ spheres with enhanced visible-light photocatalysis, *Environmental Science and Technology* 49 (2015) 352–359
47. YAN. G., JIAN. Z., SHI. H., XIAO. T., YAN. Z., *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 5301.
48. YOUNG, C.A., JORDAN, T.S.. Cyanide remediation; current and past technologies. 2000. En: Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, 104-129.

BIBLIOGRAFÍA

ACUEDUCTO METROPOLITANO DE Bucaramanga – Gerencia de planeación y proyectos –informe técnico a cámara de representantes-debate según proposición No 034 de septiembre 22 de 2010. “Cuestionario sobre la problemática que se genera con la intrvencion de la pequeña y gran minería en los paramos y zonas productoras de agua y las implicaciones sobre los ingresos que se obtendrán por concepto de regalías , frente a los posibles daños en dichas zonas” Agosto 10 de 2011

ARCHILA, K.; MANOSALVA, S.; Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilenodiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

ASAHI,R.; MORIKAWA,A, Y OHWAKI, T. Viasible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science 293 (2201). 269-271

BARAKAT, M.A., CHEN, Y.T., HUANG, C.P. Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from wáter by illuminated TiO₂ catalyst. En: Applied Catalysis B: Environmental 53 (2004) 13-20

BARBOSA, Aida L., CASTRO, Isel. Remoción fotocatalítica de cianuro empleando Catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HpMoCu/TiO₂ con radiación Solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico. Cartagena, 2012. Programa de Química. Universidad de Cartagena. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. En: Av. cien. ing.: 3(4), 69-79 (Octubre/Diciembre, 2012), ISSN: 0718-8706

BAXENDALE, J.H. AND WESTCOTT D.T; Kinetics and equilibria in copper (II)–cyanide solutions. *J. Chem. Soc.* (1959), pp. 2347–2351.

BONAN, A., KOHLER, H. M., TEIXEIRA, L. A. C., Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide. En: J. P. Hager. (Org.). Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, v. 1, p. 357-368.

BOTZ, M.M.,. Overview of Cyanide Treatment Methods. Mining Environmental Management. En: Mining Journal Ltd., 2001, London, UK, p. 28-30.

CELIS. E.; SUIESCA. J.; Evaluación de la etilenodiamina y la etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. 2013

CORREA. J.C.; AGUIRRE. C.D.; Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de tecnologías, Química Industrial. 2014

FERNÁNDEZ PÉREZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de minas. 2007 Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. Departamento de ciencias de los materiales e Ingeniería metalúrgica.

FIGUEROA GALVIS, German Augusto. Proyecto de gran minería en zonas productoras de agua. Caso Santurbán, Departamento de Santander. En: V Seminario ambiental medio ambiente y servicios públicos.

GAVIRIA, Ana C., MEZA, Luis A., Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquía y en la planta de beneficio de la empresa Mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas. En: DYNA, Revista de la Facultad de Minas. Vol 73, Núm 149. Julio, 2006. p 31-34. ISSN 0012-7353

GIL PAVAS, Edison. CAMARGO, Paola Andrea, CASTRO, Claudia, PINEDA, Tomás Felipe. Oxidación fotocatalítica de cianuro. Medellín, 2005. Universidad EAFIT. Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos –GIPAB. ISSN 1692-0694

GIL PAVAS, Edison. GIRALDO, Catalina. Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro. Medellín, 2005. UNIVERSIDAD EAFIT. Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos –GIPAB.

GONZALEZ GARRIDO, Cristina y GONZALEZ FERNÁNDEZ, Luis Fotodegradación del CN^- de los residuos industriales líquidos por fotocátalisis heterogénea. Chile, 2010. Informe técnico de AMBIENTAL SOCOTER.

H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang and J. Yao, A systematic study on visible-light N-doped TiO_2 photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol–gel method, Applied Surface Science 344 (2015) 112–118.

HOGELSTEIN, Karen, LOGSDON, Mark J.; MUDDER, Terry. El manejo del cianuro en la extracción de oro. Traducido de la publicación en inglés titulada The management of cyanide in gold extraction. Canadá, 2001.

IHARA, T.; MIYOSHI, M.; Y.; MATSUMOTO, O.; SUGIHARA, S. Visible –light active Titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 403-409

JOYA, L.; SEQUEDA, I. Evaluación de películas semiconductoras de TiO₂ dopadas con amoníaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.

KITIS. M., KARAKOYA. E., YIGIT. N. CIVELEKOGLU. O., G., AKCIL. A.. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. Water Research 39 (2005) 1652-1662

LODDO. V.; MARCI. G.; PALMISANO. L.; LOPEZ M.J. Photocatalytic Oxidation of Cyanides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. Journal of Catalysis Volume 166, 1997, 272–283

MARSDEN, J., HOUSE, I.. The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood. 1993

MATSUMOTO, T., IYI, N., KANEKO, Y., KITAMURA, K., ISHIHARA, S., TAKASU, Y. and MURAKAMI, Y. (2007). High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite. Catalysis Today, 120, 226-232.

MICHALOW, A.; LOGVINOVICH, D.; WEIDENKAFF, A.; AMBERG, M.; HEEL A.; GRAULE, T.; REKAS, M. Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂ nanopowder. *Catalysis Today* 144 (2009), 7-12

MURILLO. H.; Obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial. Escuela Politécnica Nacional. Quito. 2015

NIETO, J.; FREER, J.; CONTRERAS, D.; CANDAL, R.J.; SILEO, E.E.; MANSILLA, H.D., Photocatalyzed degradation of flumequine by dopcol TiO₂ and simulated solar light. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008), 45-50

PEDRAZA. J.A.; Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel. Trabajo de grado Doctor Química. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2009

PERAL, J., DOMENECH, X.J. (Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper-cyanide solutions over TiO₂ and ZnO. En: *Chem. Technol. Biotechnol.*, 53(1), 93-96. 1992.

PIZARRO P. Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España. 2005

POLLEMA and HENDRIX, James. Photocatalytic oxidation of cyanide to nitrate al TiO₂ particles. *En: J. Photochem Photobiol.* A66:235-244. 1992

QUISPE, Luz, ATEAGA, María del Carmen, CARDENAS, Edgar, LOPEZ, Luis, SANTELICES, Carlos, PALENQUE, Eduardo, CABRERA, Saúl. Eliminación de

cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. En: Revista Boliviana de Química. La Paz, 2011. v28 n.2 ISSN 02505460

REPÚBLICA DE COLOMBIA, Ministerio de Agricultura. Decreto No. 1594 de 1984 ,Artículo 39

República de Colombia, Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo sostenible Resolución No. 2115 de 2007 ,Artículo 5

SATO S. Photocatalytic activity of nitrogen oxide (N=2)-doped titanium dioxide in the visible light region. Chemical Physics Letters, 126-128. 1986

SHAH, S.I., LI, W., HUANG, C.-P., JUNG, O. and NI, C. (2002). Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9), 6482- 6486.

SMITH, A., MUDDER, T. The chemistry and treatment of cyanidation wastes. Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited, 1991.

SONGWANG, Y.; LIAN, G. New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004), 1803-1805

SREETHAWONG, T.; LAEHSALEE, S.; CHAVADEJ, S.; Comparative investigation of mesoporous and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. 33 (2005), 5747-5757

Stándar Methods for the examination of wáter and wastewater. Edición 22. 2012. Preparado y publicado por American Public Health Association. American water Works association. Water environment federation

SUAREZ PRADA, Ingrid Johana. Balance de masa para la determinación de contaminación por cianuro y mercurio en la cuenca del rio Suratá. Bucaramanga, 2010. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

TELLEZ, L.; DIAZ,F.; Síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno con activación fotocatalítica bajo luz visible. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010

TESTA FERNANDEZ, Juan José. Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2 . Buenos Aires, 2012. Tesis doctoral.. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias exacta y naturales.

VELLA, P., Aplicaciones del Permanganato Potásico en el Tratamiento de las aguas residuales. En: Sexto Simposio Internacional sobre Oxidación Química: Tecnología para los Noventa. Seminario sobre Principios y Prácticas. Nasville, Tennessee, Abril 1996.

VILLANUEVA RODRIGUEZ, M., HERNANDEZ RAMIREZ, A., CAVAZOS GRANADOS, X., Oxidación fotocatalítica de cianuro en soluciones acuosas con óxidos semiconductores. México, 2004. Universidad Autónoma Nuevo León. Facultad de ciencias químicas.

X. Li, P. Liu, Y. Mao, M. Xing and J. Zhang, Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO_2 spheres with enhanced visible-light photocatalysis, *Chemosphere* B: Environmental 164 (2015) 352–359

YAN. G., JIAN. Z., SHI. H., XIAO. T., YAN. Z., J. Mater. Chem., 2010, 20, 5301.
YOUNG, C.A., JORDAN, T.S.. Cyanide remediation; current and past technologies. 2000. En: Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, 104-129.