

**EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOELECTROLÍTICO DE REMOCIÓN DE  
Hg(II) EN SOLUCIONES CIANURADAS UTILIZANDO COMO FOTOÁNODO  
TiO<sub>2</sub> SOPORTADO EN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304**

**JENNY CAROLINA OSMA AFANADOR**

**ALIX GISELLE TOBO NIÑO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTA DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOELECTROLÍTICO DE REMOCIÓN DE  
Hg(II) EN SOLUCIONES CIANURADAS UTILIZANDO COMO FOTOÁNODO  
TiO<sub>2</sub> SOPORTADO EN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304**

**JENNY CAROLINA OSMA AFANADOR**

**ALIX GISELLE TOBO NIÑO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero  
Químico**

**Director**

**JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA**

**Doctor en Química**

**Codirector**

**DIONISIO LAVERDE CATAÑO**

**Doctor en Ingeniería Industrial**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTA DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

*A Dios y a la Virgen por sus bendiciones y  
por permitirme alcanzar esta meta.*

*A mi familia y en especial a mi mamá y a mi  
nona Flor por su cariño y apoyo  
incondicional.*

*A mi hermano por su asesoría eléctrica.*

*A mis amigos, por su amistad y por la alegría  
que le brindan a mi vida.*

*A Diego por su amor, comprensión y por  
convertirse en mi soporte.*

*A Giselle por compartir conmigo este gran  
sueño.*

***Jenny Carolina.***

*A Dios y a la Virgen por sus bendiciones y por permitirme vivir cada día en su gracia.*

*A mi papí Hernán y a mi mamita Rosita, por su Amor, ejemplo y apoyo incondicional.*

*A mis abuelitos Eva y José Antonio por su amor y compañía.*

*A mis hermanos Yezid, Yenny y Camilo por darme su apoyo y cariño.*

*A mis amigos y demás familiares por su cariño y compañía a lo largo de mi vida.*

*A Jhon Jairo por brindarme su amor, confianza y apoyo en todo momento y porque estamos compartiendo nuestros sueños.*

*A Jenny por compartir este triunfo conmigo.*

*Alix Giselle*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primera instancia a la Universidad Industrial de Santander, UIS, por permitir nuestra formación y desarrollo cognitivo en este claustro educativo, a la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos los conocimientos necesarios para desempeñarnos de manera eficiente en nuestro campo profesional, al Grupo de Investigaciones en Minerales, Bihidrometalurgia y Ambiente, GIMBA, por permitirnos llevar a cabo este proyecto.

A nuestros directores Julio Andrés Pedraza y Dionisio Laverde, por su apoyo. A la profesora Elcy Cordoba, encargada del Laboratorio de Cerámicos de la Escuela de Metalurgia por la colaboración prestada, a Don Ambrosio, Diego Hernández, Kevin Rosas, José Luis Roperó y Arley, por toda su orientación, a Juan Manuel Pinzón y Erwin Wolff, profesionales de la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, CDMB, por la colaboración brindada.

A todos aquellos que contribuyeron con la realización de este proyecto.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO REFERENCIAL	21
1.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	21
1.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA ACTIVIDAD MINERA	25
1.3. MÉTODOS PARA REMOVER MERCURIO	27
1.4. REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS POR ELECTRÓLISIS, FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTRÓLISIS	27
2. DISEÑO METODOLÓGICO	31
2.1. PRUEBAS PRELIMINARES	32
2.2. MONTAJE DE LA CELDA FOTOELECTROLÍTICA	32
2.3. PRUEBAS FOTOELECTROLÍTICAS	33
2.4. APLICACIÓN A UN EFLUENTE REAL	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. PRUEBAS PRELIMINARES	34
3.1.1. Efecto del voltaje aplicado	34
3.1.2. Efecto de la concentración de Hg(II)	35
3.1.3. Oxidación del cianuro	35
3.2. PRUEBAS FOTOELECTROLÍTICAS.	36
3.2.1. Influencia de la luz ultravioleta en la corriente generada	36
3.2.2. Efecto del tiempo de iluminación en la remoción de Hg(II)	37
3.2.3. Oxidación de cianuro	38
3.3. APLICACIÓN A UN EFLUENTE REAL	39
3.3.1. Caracterización	39
3.3.2. Influencia de la luz ultravioleta en la corriente generada	40
3.3.3. Efecto del tiempo de iluminación en la remoción de Hg(II)	41

3.3.4. Oxidación de cianuro	42
3.4. COMPARACIÓN EFLUENTE REAL Y SOLUCIÓN SINTÉTICA	42
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFIA	48
GLOSARIO	52
ANEXOS	55

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Métodos para la remoción de mercurio del agua	27

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Porcentaje de remoción de mercurio mediante fotocatalisis con $\text{TiO}_2$ en polvo a partir de soluciones acuosas preparadas con diferentes precursores de $\text{Hg(II)}$ y pHs iniciales, en presencia de nitrógeno o aire, después de 60 min de iluminación	24
<b>Figura 2.</b> Esquema de la celda fotoelectrolítica empleada para la reducción de $\text{Hg(II)}$ y oxidación de cianuros	30
<b>Figura 3.</b> Desarrollo metodológico	31
<b>Figura 4.</b> Corrientes obtenidas en la electrólisis a diferentes potenciales de una solución con 500 ppm de $\text{Hg(II)}$	34
<b>Figura 5.</b> Porcentaje de remoción de $\text{Hg(II)}$ mediante electrólisis a partir de soluciones con diferentes concentraciones a un potencial de 2,00 V	35
<b>Figura 6.</b> Porcentajes de oxidación de cianuro mediante electrólisis a partir de soluciones con 255 ppm de $\text{CN}^-$ y diferentes concentraciones de $\text{Hg(II)}$ a un potencial de 2,00 V	36
<b>Figura 7.</b> Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de una solución con 500 ppm de $\text{Hg(II)}$ a un potencial de 2,00 V	36
<b>Figura 8.</b> Influencia del tiempo de iluminación sobre el porcentaje de remoción de mercurio a partir de soluciones con (a) 500 ppm, (b) 300 ppm y (c) 50 ppm de $\text{Hg(II)}$ a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	37
<b>Figura 9.</b> Porcentajes de oxidación de cianuro mediante fotoelectrólisis a partir de una solución con 255 ppm de $\text{CN}^-$ y (a) 500 ppm, (b) 300 ppm, (c) 50 ppm de $\text{Hg(II)}$ a un potencial de 2 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	38
<b>Figura 10.</b> Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de un efluente real, 94 ppm de $\text{Hg(II)}$ y 1580 ppm $\text{CN}^-$ a un potencial de 2,00 V	40

<b>Figura 11.</b> Influencia del tiempo de iluminación sobre el porcentaje de remoción de mercurio a partir de un efluente real, 94 ppm de Hg(II) y 1580 ppm CN <sup>-</sup> , a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	41
<b>Figura 12.</b> Porcentajes de oxidación de cianuro mediante fotoelectrólisis a partir de un efluente real, 94 ppm de Hg(II) y 1580 ppm CN <sup>-</sup> , a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	42
<b>Figura 13.</b> Comparación entre los porcentajes de remoción de mercurio obtenidos mediante fotoelectrólisis a partir de soluciones sintéticas y un efluente real a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	43
<b>Figura 14.</b> Comparación entre los porcentajes de oxidación de cianuro obtenidos mediante fotoelectrólisis a partir de soluciones sintéticas y un efluente real a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W	44

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Potenciales redox de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO <sub>2</sub> Degussa P-25 a pH 0	55
<b>Anexo B.</b> Proceso de extracción de oro a pequeña escala en el Distrito Minero de Vetas y California	56
<b>Anexo C.</b> Bioacumulación de mercurio	58
<b>Anexo D.</b> Ubicación del área de influencia del río Suratá	59
<b>Anexo E.</b> Métodos tradicionales para la remoción de mercurio	59
<b>Anexo F.</b> Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de diferentes semiconductores	64
<b>Anexo G.</b> Reactivos y equipos	65
<b>Anexo H.</b> Condiciones iniciales y finales empleando soluciones sintéticas y aplicando el proceso electrolítico	66
<b>Anexo I.</b> Procedimiento de preparación de las películas de TiO <sub>2</sub> sobre acero inoxidable	67
<b>Anexo J.</b> Concentraciones de mercurio en los efluentes mineros provenientes del Distrito Minero de Vetas y California entre los años 2000 y 2008	71
<b>Anexo K.</b> Método de espectroscopía de absorción atómica para la determinación de mercurio en solución acuosa	71
<b>Anexo L.</b> Montaje de la celda y el proceso fotoelectrolítico	74
<b>Anexo M.</b> Condiciones iniciales y finales empleando soluciones sintéticas y aplicando el proceso fotoelectrolítico	76
<b>Anexo N.</b> Condiciones iniciales y finales empleando un efluente real y aplicando los procesos electrolítico y fotoelectrolítico	77

<b>Anexo O.</b> Corrientes obtenidas en el tiempo a diferentes potenciales empleando una solución de 500ppm de Hg(II) y aplicando un proceso electrolítico	79
<b>Anexo P.</b> Curva de calibración para la determinación de mercurio en solución acuosa por espectroscopia de absorción atómica	79
<b>Anexo Q.</b> Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica después del proceso electrolítico empleando soluciones sintéticas	81
<b>Anexo R.</b> Análisis de cianuro por titulación potenciométrica después del proceso electrolítico empleando soluciones sintéticas	81
<b>Anexo S.</b> Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de una solución con (a) 300 ppm y (b) 50 ppm de Hg(II) a un potencial de 2,00 V	82
<b>Anexo T.</b> Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica después del proceso fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas.	82
<b>Anexo U.</b> Análisis de cianuro por titulación potenciométrica después del proceso fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas	83
<b>Anexo V.</b> Fotografías del cátodo antes y después de tratamiento fotoelectrolítico empleando el efluente real	84
<b>Anexo W.</b> Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica utilizando el método de adición estándar después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando un efluente real	84
<b>Anexo X.</b> Análisis cianuro por titulación potenciométrica después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando un efluente real	85
<b>Anexo Y.</b> Balance de masa para el mercurio después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas y un efluente real	86
<b>Anexo Z.</b> Balance molar para el mercurio y el cianuro después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas y un efluente real	87

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOELECTROLÍTICO DE REMOCIÓN DE Hg(II) EN SOLUCIONES CIANURADAS UTILIZANDO COMO FOTOÁNODO TiO<sub>2</sub> SOPORTADO EN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304\*.

**AUTORES:** OSMA, Jenny Carolina, TOBO, Alix Giselle\*\*

**PALABRAS CLAVES:** películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, dip-coating, fotoelectrólisis, remoción de Hg(II), oxidación de cianuro, efluente minero

**DESCRIPCIÓN:** Se sintetizaron películas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) soportadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI-SAE 304 por el método sol-gel y la técnica "dip-coating".

Las variables estudiadas en el proceso electrolítico fueron: el voltaje aplicado (2,00; 1,75, y 1,50 V) y la concentración de mercurio en la solución (500, 300 y 50 ppm), teniendo en cuenta datos de efluentes mineros suministrados por la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, CDMB, correspondientes a los años comprendidos entre 2000 y 2008.

Con el fin de evaluar la influencia de la iluminación UV de las películas de TiO<sub>2</sub>, se realizaron pruebas fotoelectrolíticas de remoción del ión Hg(II) en soluciones acuosas cianuradas, teniendo como variables la concentración de la solución y el tiempo de prueba (2, 4 y 6 horas) y como constante el voltaje aplicado que reportó la mayor generación de corriente en el proceso electrolítico (2,00 V).

Adicionalmente se evaluó la eficiencia tanto del proceso electrolítico como fotoelectrolítico en la remoción de Hg(II) en un efluente minero que contiene las soluciones de cianuración provenientes de las colas de amalgamación del Distrito Minero de Vetas, en donde existió un notable aumento en la generación de corriente debido a la presencia de otros electrolitos (metales, iones) que beneficiaron la transferencia de corriente en la solución electrolítica.

La conductividad del electrolito juega un papel importante en el porcentaje de reducción de mercurio mediante un proceso fotoelectrolítico bajo las mismas condiciones de potencial y tiempo de prueba (2,00 V y 6 h) para un efluente minero (94 ppm de Hg(II) y 98,7 mmho/cm) y una solución sintética (500 ppm de Hg(II) y 31,2 mmho/cm), obteniéndose porcentajes de remoción de 72,1 % y 54,7% respectivamente.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella Codirector: Dionisio Laverde Cataño.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE PROCESS OF PHOTOELECTROLYTIC REMOVING OF Hg(II) IN CYANIDE SOLUTION USING AS PHOTOANODE TiO<sub>2</sub> SUPPORTED STAINLESS STEEL AISI-SAE 304. \*

**AUTHORS:** OSMA, Jenny Carolina, TOBO, Alix Giselle\*\*

**KEY WORDS:** thin films of TiO<sub>2</sub>, dip-coating, photoelectrolysis, removal of Hg(II), cyanide oxidation, mining effluent.

**DESCRIPTION:** Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films were synthesized supported on substrates of stainless steel AISI-SAE 304 by the sol-gel method and dip-coating technique.

The variables studied in the electrolytic process were: the voltage applied (2,00;1,75, and 1,50 V) and the mercury concentration in solution (500, 300 and 50 ppm), taking into account data mining effluent supplied by the Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, CDMB, covering the years between 2000 and 2008.

In order to evaluate the influence of UV illumination of the TiO<sub>2</sub> films, photoelectrolytic tests of removal of Hg(II) ion were carried out in aqueous solutions containing cyanides, having as variables the concentration of the solution and the test time (2, 4 and 6 hours) and as a constant, the voltage applied that reported the best generation of current in the electrolytic process (2,00 V).

Efficiency of both the electrolytic and photoelectrolytic process was compared in the removal of Hg(II) in a mining effluent which contained cyanide solutions from the remains of amalgamation, from the mining districts Vetás, where was a noticeable increase in power generation due to the presence of other electrolytes (metals or ions) which benefited the current transfer in the electrolyte solution.

The conductivity of the electrolyte showed an important role in the rate of reduction of mercury by a photoelectrolytic process under the same conditions of time and test potential (2.00 V and 6 h) for a mining effluent (94 ppm of Hg (II) and 98.7 mmho/cm) and a synthetic solution (500 ppm of Hg (II) and 31.2 mmho/cm), obtaining removal percentages of 72,1% and 54,7% respectively.

---

\* Research paper

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering's. School of Chemical Engineering. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Dionisio Laverde Cataño.

## INTRODUCCIÓN

Parte del agua que se consume en la ciudad de Bucaramanga es suministrada por el río Suratá, el cual posee contaminantes que en altas concentraciones resultan nocivos para la salud, como es el caso del mercurio, cianuro libre y algunas sales de cianuro; superando los límites establecidos por el Ministerio de Agricultura en el decreto 1594 del 26 de junio de 1984, el cual indica los valores permisibles de mercurio y cianuro en 0,2 µg/L y 2 mg/L respectivamente.

Dichos contaminantes provienen de los distritos mineros de Vetas y California, en donde el control de procesos como la amalgamación y la cianuración del oro se hace en una forma rudimentaria.

El mercurio es el más peligroso de estos contaminantes, además de ser venenoso directamente puede causar problemas de tipo genético <sup>[1]</sup>. El metal durante su ciclo potencialmente se puede convertir en tóxico en concentraciones mayores a 0,005 mg/L y no puede ser bio o químicamente degradado. Casos como la evaporación (natural y artificial), y la metilación (dada bajo ciertas condiciones), son de particular interés, puesto que al originarse hay acumulación generalmente en las poblaciones acuáticas, produciéndose así problemáticas factiblemente perjudiciales.

La constante utilización del mercurio en las actividades antrópicas, ha llevado a la comunidad global a replantear su uso indiscriminado y buscar diversas medidas que ayuden a reducir su uso y por ende su poder contaminante.

Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales para la remoción de contaminantes, tales como precipitación química, adsorción con carbón activado,

intercambio iónico y biodegradación, no siempre son eficaces, debido principalmente a la naturaleza de los efluentes, a los altos niveles de concentración de los contaminantes y la generación de subproductos; lo cual pone en evidencia la necesidad de contar con sistemas de tratamientos nuevos y más eficientes.

Métodos como la electrolisis y la fotocatalisis, presentan inconvenientes en la purificación de aguas contaminadas ya que la electrólisis es costosa y la fotocatalisis no tiene una debida separación tanto de las zonas catódicas como anódicas, limitando las reacciones redox. Por ello se propone combinar la fotocatalisis con la electrólisis para disminuir los costos del proceso y obtener una mayor eficiencia en la remoción del metal.

Por tanto, para la remoción de iones metálicos resulta viable la fotoelectrólisis, proceso en el cual se tiene una celda electrolítica compuesta de un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre un sustrato conductor y un cátodo adecuado (acero, grafito, etc.) conectados entre sí y en contacto con un electrolito (que en este caso es la solución a limpiar). La reducción de los iones metálicos en solución es debida a la acción combinada de la corriente generada al aplicar un voltaje externo y la corriente fotogenerada por la irradiación de luz UV sobre el fotoánodo.

En el presente trabajo se sinterizaron películas de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel, mediante la técnica de "dip-coating", y soportadas sobre acero inoxidable AISI-SAE 304, su potencialidad se evaluó a través de pruebas fotoelectrolíticas de reducción de mercurio en soluciones cianuradas, y su cuantificación tuvo lugar a través de mediciones mediante absorción atómica. Finalmente, se evaluó la eficiencia de remoción de mercurio al aplicar los procesos electrolítico y fotoelectrolítico a un efluente real.

## 1. MARCO REFERENCIAL

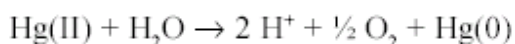
### 1.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los estudios realizados para la remoción de metales pesados tienen como base la utilización de fotocatalizadores en polvo, uno de ellos, catalogado como uno de los más eficientes es el TiO<sub>2</sub>.

En la práctica, se encontró que sólo se pueden reducir sobre TiO<sub>2</sub> los iones metálicos con potenciales más positivos que 0,4 V y en el rango adecuado de pH; entre ellos se encuentran el Au(III), Hg(II) y Cr(VI) <sup>[2-5]</sup> (Ver Anexo A).

Se ha investigado la transformación de otras formas inorgánicas y orgánicas de Hg(II). Dos contaminantes altamente tóxicos provenientes de procesos de cianuración de metales preciosos Hg(CN)<sub>2</sub> y Hg(CN)<sub>2</sub><sup>-4</sup>, se eliminaron en más de un 99% por degradación sobre TiO<sub>2</sub> en soluciones alcalinas, con formación de depósitos de Hg y HgO y oxidación simultánea de cianuro a nitrato y CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> <sup>[6]</sup>.

La fotoreducción y el depósito de mercurio a partir de soluciones de cloruro de metilmercurio(II) sólo son posibles en presencia de metanol y ausencia de oxígeno, de acuerdo con la siguiente estequiometría <sup>[7,8]</sup>.



La reducción fotocatalítica del ion Hg<sup>2+</sup> sobre TiO<sub>2</sub> ha sido informada en varios trabajos. Ya en 1978<sup>[9]</sup> se indicaba que el mercurio se fotodepositaba en distintas formas sobre un electrodo de TiO<sub>2</sub>: las soluciones concentradas de HgCl<sub>2</sub> originaban depósitos de calomel, mientras que las diluidas ( $\leq 10^{-4}$  M) producían Hg

metálico, el cual también se obtenía con soluciones de nitrato de cualquier concentración. La reacción se aceleraba por platinización del electrodo de  $\text{TiO}_2$ .

Tanto a pH 0 como a pH 7, los huecos reoxidan y redisuelven el mercurio; la adición de un atrapador de huecos como el metanol impide la redisolución y facilita la deposición completa del  $\text{Hg}^0$ . La naturaleza de los donores de electrones es importante. Por ejemplo, se encontró que el EDTA resultaba un mejor agente promotor de la reducción que el metanol, el 4-nitrofenol o el ácido salicílico, siendo el efecto muy dependiente, además, de la concentración del agente orgánico <sup>[10]</sup>.

Resultados recientes <sup>[11]</sup> con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  y  $\text{HgCl}_2$  a tres valores diferentes de pH (3, 7 y 11) confirman que la mejor condición para la deposición del mercurio es pH 11. El  $\text{HgCl}_2$  se comporta en forma diferente con respecto a las otras dos sales, con una buena deposición a pH 7. Cuando la conversión fue del 50% o más, se observaron depósitos gris pálido o gris oscuro sobre el catalizador, identificados como mezclas de  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgO}$  o  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , según el material de partida. <sup>[12]</sup>.

La forma de los perfiles de concentración de  $\text{Hg}(\text{II})$  con el tiempo es dependiente de las condiciones de reacción. En todos los casos, los perfiles se caracterizan por una conversión inicial relativamente rápida seguida de una disminución de la velocidad o, incluso, la detención de la reacción, atribuida a la redisolución o a la desactivación del catalizador provocada por los depósitos. Se consideró que en esta reacción el paso limitante es el reductivo, lo cual explica la fuerte inhibición por oxígeno en medio ácido y neutro, pero no en un pH básico.

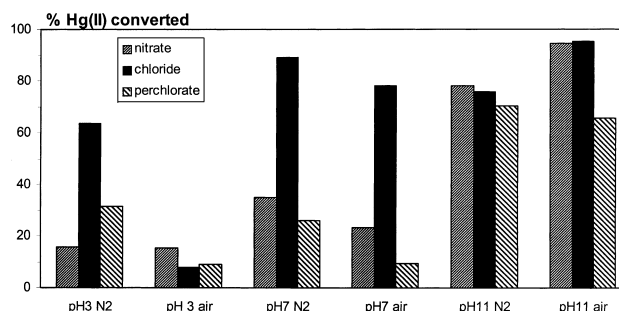
El funcionamiento fotocatalítico desarrollado en el estudio realizado por Botta et. al., fue llevado a cabo en una celda Pirex cilíndrica termostata a  $25^\circ\text{C}$ , con un voltaje de 3 V y un amperaje de 0,33 A <sup>[12]</sup>. En todos los casos una solución de

0,5 mM ( $20 \text{ cm}^3$ ) de la correspondiente sal de Hg(II) fue ajustada al pH indicado, el catalizador ( $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) fue suspendido en la solución, y la suspensión tuvo un tratamiento en un baño ultrasónico por 2 min. Esta concentración del catalizador asegura casi una completa saturación de la tasa fotocatalítica, de acuerdo a la referencia <sup>[12]</sup>. La reacción fue conducida con el reactor abierto al aire o bajo una corriente de agua saturada con nitrógeno ( $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) burbujeada en la suspensión a través del experimento. Antes de la irradiación, las suspensiones fueron guardadas en la oscuridad y agitadas por 30 min, un tiempo suficiente para asegurar el equilibrio entre la superficie y el sustrato <sup>[2-5, 12]</sup>.

De los datos experimentales, después del equilibrio en la oscuridad, se llegó a la conclusión que el Hg(II) presenta una buena afinidad para  $\text{TiO}_2$  en todas las condiciones experimentales consideradas (pH 3, 7 y 11), con porcentajes de adsorción de alrededor de 15-35%.

En la Fig. 1, se presenta el grado de conversión fotocatalítica del Hg(II) después de 60 min de irradiación para cada experimento. El gráfico indica una importante influencia de la naturaleza de la sal y del pH. La conversión fue acompañada por una disminución del pH inicial, las conversiones más altas se presentaron en medio alcalino. A excepción del pH 11, las conversiones fueron generalmente inferiores en presencia de oxígeno, sobre todo a pH 3. La conversión más rápida se llevó a cabo a pH 11, aunque también se alcanzaron buenas conversiones en los sistemas de  $\text{HgCl}_2/\text{pH } 7$  (aire y  $\text{N}_2$ ) y de  $\text{HgCl}_2/\text{pH } 3/\text{N}_2$ . Los sistemas de perclorato alcanzaron conversiones en general ligeramente inferiores.

**Figura 1.** Porcentaje de remoción de mercurio mediante fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  en polvo a partir de soluciones acuosas preparadas con diferentes precursores de  $\text{Hg(II)}$  y pHs iniciales, en presencia de nitrógeno o aire, después de 60 min de iluminación.



**Fuente:** BOTTA et. al. Features of the transformation of  $\text{Hg(II)}$  by heterogeneous photocatalysis over  $\text{TiO}_2$ ; Catalysis Today.2002.

Debido al problema que se presenta en la fotocatalisis al no ser posible separar las áreas anódicas de las catódicas, surge la necesidad de utilizar el fotocatalizador en forma de depósitos de películas delgadas sobre un sustrato fijo; según Doménech, et al. <sup>[13]</sup>, las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos inertes se usan como fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, para ser empleados en la fotoelectrólisis.

Se han llevado a cabo estudios aplicando fotoelectrólisis para la remoción de metales pesados tales como, la reducción de  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(0)}$  <sup>[14]</sup> y la reducción de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag(0)}$  obteniéndose buenos resultados <sup>[15]</sup>. En escala piloto, se han desarrollado dos tipos de reactores que usan iluminación solar <sup>[16, 17]</sup> y con lámparas <sup>[18]</sup>. En ambos reactores la solución a descontaminar recircula por el mismo, pero la geometría (acorde con el tipo de iluminación escogido), el volumen y el tipo de electrodos difieren apreciablemente <sup>[19]</sup>.

Particularmente, la Universidad Industrial de Santander no es ajena a los estudios de la utilización de la fotoelectrólisis para la remoción de contaminantes. Esto se refleja en el trabajo de estudiantes de pregrado realizado en el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA-UIS <sup>[20]</sup>, el cuál enfoca su investigación en el Sintetizado de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método “dip-coating” y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas, en donde se prepararon las películas utilizando isopropóxido de titanio(IV) como precursor del TiO<sub>2</sub>, 2-propanol como solvente y Acetilacetona como agente estabilizante.

Lo que se propone en el presente trabajo es sinterizar películas de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel, mediante la técnica de “dip-coating” (soportadas sobre acero inoxidable AISI-SAE 304) y evaluar su potencialidad a través de un proceso fotoelectrolítico de reducción de mercurio en soluciones cianuradas y un efluente minero, con el propósito de analizar la eficiencia del proceso.

## **1.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA ACTIVIDAD MINERA**

El aporte de mercurio al ambiente por parte de la actividad minera (Ver Anexo B) está directamente asociado con los residuos de los procesos de amalgamación y disposición atmosférica del mercurio emitido por la quema de la amalgama oro-mercurio. Los residuos sólidos están sujetos a lixiviación por acción de la intemperie o por parte de drenajes de lluvias locales, siendo una fuente potencial de contaminación. El mercurio se encuentra predominantemente en forma metálica, pero por procesos de oxidación puede transformarse a la forma iónica Hg<sup>+2</sup>, que luego, por reacciones de metilación puede producir los compuestos órgano-mercurizados CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> (metilmercurio).

El mecanismo de metilación aún no es comprendido a pesar de su evidente relevancia toxicológica. Se cree que el mercurio  $Hg^{+2}$  es el directo precursor del metilmercurio. Por tanto, los sitios con alto metabolismo bacterial son favorables para la metilación del mercurio puesto que la presencia de materia orgánica en descomposición como fuente de energía de los microorganismos en la interfase agua-sedimento es muy importante; esto puede resultar en problemas medioambientales extremadamente serios (Ver Anexo C) <sup>[21]</sup>.

En los municipios de Vetas y California la actividad minera produce grandes problemas de contaminación del aire, suelos y agua; ocasionados principalmente por la emisión atmosférica de vapores de mercurio y por soluciones con concentraciones elevadas de cianuro y mercurio, impregnando las arenas y efluentes que son arrojados a la quebrada La Baja y al río Vetas, los cuales se incorporan al río Suratá, de donde posteriormente se capta el agua cruda para su tratamiento y consumo humano en la ciudad de Bucaramanga (Ver Anexo D).

Las cantidades de cianuro enviadas al agua, por efecto de las descargas de arenas, se ha controlado en gran parte con el fraccionamiento de los residuos de cada empresa como resultado del programa establecido por la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga – CDMB. Los mineros hacen sus descargas de residuos bajo un plan programado, evitando que en un mismo día varias minas hagan sus descargas, que eleva la concentración de cianuro e inhabilita el agua para su tratamiento. A pesar de ello, la situación del mercurio no se ha podido controlar y se han encontrado niveles de mercurio que representan un riesgo potencial para la población ribereña, y en especial para el mayor usuario del río, el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga <sup>[22]</sup>.

### 1.3. MÉTODOS PARA REMOVER MERCURIO

Para minimizar las emisiones de mercurio al ambiente, se han desarrollado diferentes métodos enfocados en atacar los residuos del proceso minero, como se indica en la Cuadro 1 (Ver Anexo E).

**Tabla 1.** Métodos para la remoción de mercurio del agua.

VARIABLE		Concentración	Adición de Químicos	Costo	Posibilidad de reutilizar el metal
MÉTODO	Precipitación Química	Baja	Si	Alto	No
	Adsorción con Carbón Activado	Baja	No	Bajo	No
	Intercambio Iónico	Baja	No	Alto	No
	Biodegradación	Alta	No	Bajo	No
	Fotocatálisis	Media	No	Bajo	No
	Fotoelectrólisis	Alta	No	Bajo	Si

**Fuente:** Autoras del proyecto

### 1.4. REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS POR ELECTRÓLISIS, FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTRÓLISIS

La remoción electrolítica de iones metálicos es técnicamente eficiente, pero su aplicación en la limpieza de efluentes industriales no es viable por su alto consumo energético. Se ha propuesto la utilización de energías renovables para la generación de la electricidad necesaria en la electrólisis; sin embargo, esta solución no resulta muy rentable actualmente ya que las eficiencias de las tecnologías renovables son muy bajas y reducen en gran medida la eficiencia global de la electrólisis. Adicionalmente, estas tecnologías renovables resultan muy caras lo que incrementa los costos de la electrólisis<sup>[23]</sup>.

Los tratamientos fotocatalíticos desactivan compuestos, empleando un semiconductor y luz UV, ofreciendo ventajas significativas frente a otras técnicas, como bajo costo, estabilidad química del catalizador y la posibilidad de eliminar la

presencia de contaminantes altamente tóxicos. Empleando la fotocatalisis se puede convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles.

Entre los semiconductores estudiados, el  $\text{TiO}_2$  (presente en la naturaleza como: rutilo, anatasa y broquita) es el material más comúnmente usado en fotocatalisis, debido a su poder de oxidación bajo iluminación UV, su gran estabilidad y no toxicidad, lo que lo postula como el catalizador de mayor potencial para la purificación ambiental. El  $\text{TiO}_2$  tiene una banda prohibida ancha de 3,2 eV (Ver Anexo F); cuando un fotón con energía suficiente, incide sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  se genera un par electrón–hueco que puede dar lugar a reacciones de oxidación-reducción.

Esta propiedad es la base fundamental del fenómeno de la fotocatalisis. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semireacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón. Teniendo en cuenta el potencial de reducción del mercurio ( $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} = +0.8V$ ), el  $\text{TiO}_2$  es capaz de reducir fotocatalíticamente los iones de mercurio, los cuales pueden ser recuperados luego por medio de un tratamiento con agua regia (Ver Anexo F) <sup>[24]</sup>.

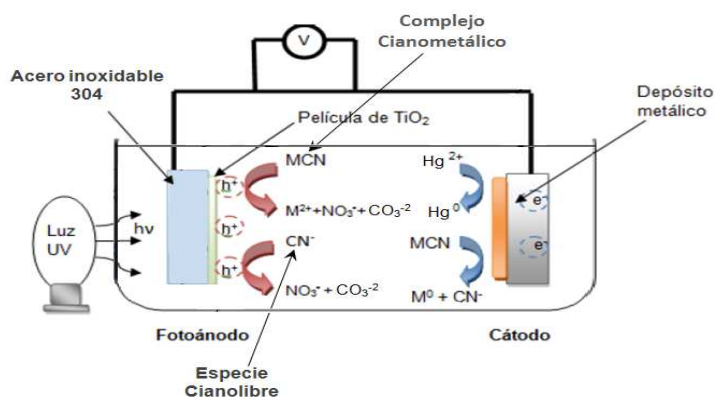
Debido a que en la fotocatalisis se utiliza el catalizador en polvo, este proceso resulta ineficiente, ya que las zonas anódicas como las catódicas se ubican sobre la superficie del semiconductor, y por tanto, el metal reducido se deposita sobre la superficie del catalizador, lo cual limita la continuación de las reacciones redox. Por ello, se hace necesario separar las áreas anódicas y catódicas del sistema, como ocurre en un proceso electrolítico.

Las soluciones a estos problemas convergen en un proceso que combine la fotocatalisis con la electrólisis, es decir la fotoelectrólisis (electrólisis fotoasistida), en la cual se usa un fotoánodo (como  $\text{TiO}_2$  soportado sobre una superficie conductora) y un cátodo apropiado (acero, grafito, etc.), que en contacto con el electrolito, forman el circuito eléctrico a través del cual pasa la corriente que permite la reducción del metal. La corriente neta, en este proceso, está formada por la generada al aplicar un potencial externo y por la fotogenerada al irradiar luz UV sobre el catalizador.

La electrólisis fotoasistida se considera como una tecnología promisoría en la purificación de aguas contaminadas con residuos industriales, sin generación de subproductos tóxicos al medio ambiente; utilizando como fotoánodo un catalizador de  $\text{TiO}_2$ , con propiedades redox favorables para la oxidación de cianuro y para la reducción de metales como el  $\text{Hg(II)}$ . En este proceso es necesario el uso de agentes de sacrificio que consuman los huecos fotogenerados para aumentar la velocidad de reducción de los iones metálicos. En este sentido, el cianuro puede actuar como agente de sacrificio, al aceptar huecos fotogenerados; favoreciendo el proceso fotocatalítico de remoción de  $\text{Hg(II)}$ , lográndose no sólo la reducción del metal, sino también la oxidación del cianuro<sup>[20]</sup>.

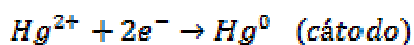
La Fig. 2. muestra las reacciones conceptuales de óxido-reducción de cianuros metálicos en una celda fotoelectrolítica. Los huecos generados en la banda de valencia oxidan los complejos ciano-metálicos ( $\text{MCN}$ ) a  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{M}_2^+$  y las especies  $\text{CN}^-$  libres a  $\text{CO}_3^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$ . En el cátodo los electrones generados en la banda de conducción, reducen los complejos  $\text{MCN}$  a  $\text{M(0)}$  y liberan los iones  $\text{CN}^-$ . El proceso puede ser resumido en dos pasos: adsorción de los complejos de cianuro presentes en la solución en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , seguido por la oxidación de  $\text{CN}^-$  con reducción de  $\text{Hg(II)}$  y deposición de  $\text{Hg(0)}$  en el cátodo.

**Figura. 2.** Esquema de la celda fotoelectrolítica empleada para la reducción de Hg(II) y oxidación de cianuros.



**Fuente:** Autoras del proyecto

Las reacciones que ocurren sobre los electrodos son dependientes del pH. En medio básico las reacciones que se presentan son las siguientes:



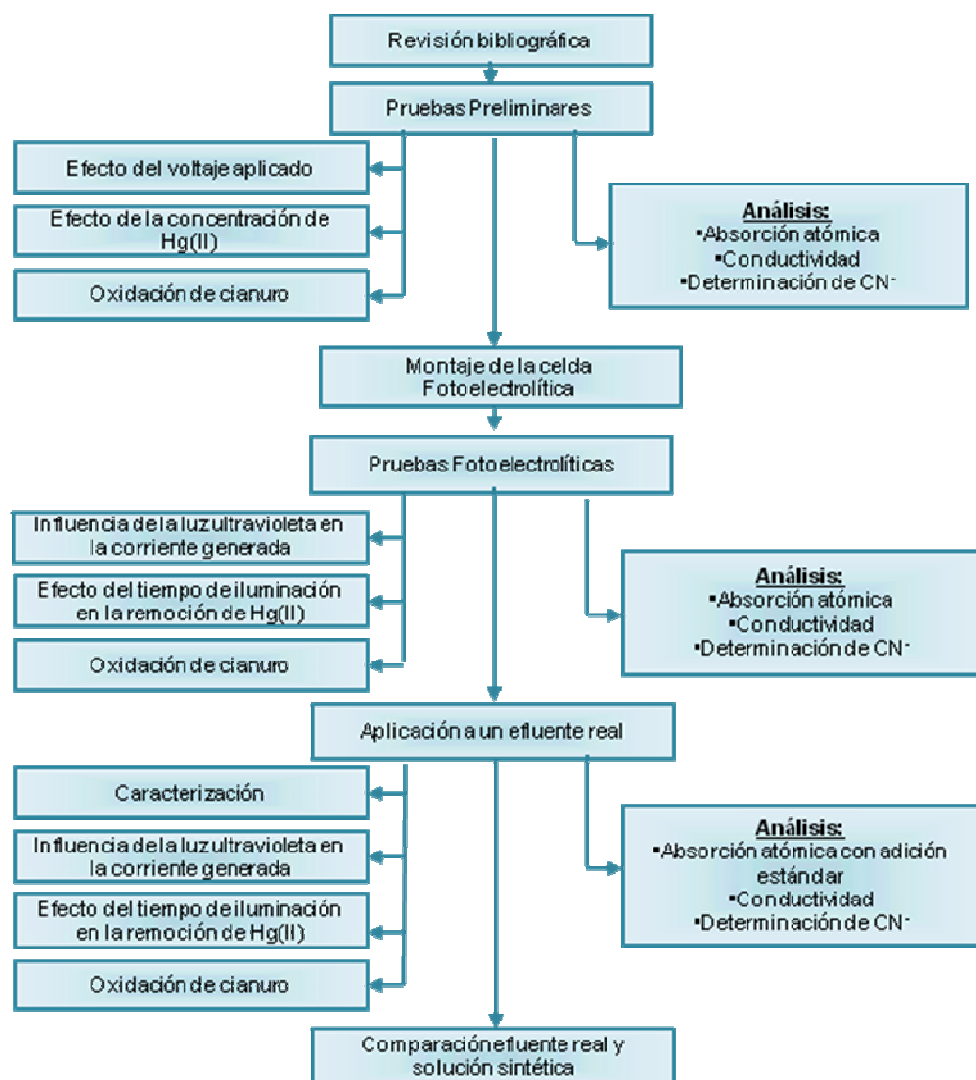
Para el proceso electrolítico y fotoelectrolítico aplicado a una solución cianurada de mercurio se tiene la siguiente ecuación general:



## 2. DISEÑO METODOLÓGICO

La investigación incluyó el desarrollo de seis etapas experimentales (Ver Anexo G), tal como lo muestra el esquema de la Fig. 3.

Figura 3. Desarrollo metodológico.



Fuente: Autoras del proyecto

## **2.1. PRUEBAS PRELIMINARES**

El proceso se inició con la realización de pruebas preliminares empleando un proceso electrolítico a soluciones sintéticas (Ver Anexo H) utilizando un fotoánodo con catalizador de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre un sustrato de acero inoxidable AISI-SAE 304 y como cátodo el mismo sustrato (Ver Anexo I), con el fin de determinar las mejores condiciones teniendo como variables el voltaje y la concentración de  $\text{Hg(II)}$ . Esta última fue tomada de datos de los efluentes mineros de los distritos de Vetas y California (Santander) en los años comprendidos entre 2000 y 2008, suministrados por la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, CDMB (Ver Anexo J).

Para llevar a cabo dichas pruebas se utilizaron 50 mL de una solución de mercurio cianurada, teniendo como base la preparación de una solución cianurada de 255 ppm  $\text{CN}^-$  a pH 11 y en presencia de oxígeno tomando en cuenta estudios realizados acerca de la relación entre el pH y la inhibición causada por el  $\text{O}_2$  <sup>[12]</sup> se agregó un volumen determinado de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  como precursor de mercurio para obtener el electrolito que semejara las condiciones del efluente real.

Posteriormente, se procedió a cuantificar la cantidad de mercurio removido utilizando la técnica analítica de espectroscopía de absorción atómica (AA) (Ver Anexo K).

## **2.2. MONTAJE DE LA CELDA FOTOELECTROLÍTICA**

En las pruebas fotoelectrolíticas para la remoción de  $\text{Hg(II)}$  se utilizó una celda de 60 mL empleando un fotoánodo con catalizador de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre un sustrato de acero inoxidable AISI-SAE 304 y como cátodo el mismo sustrato, en donde se evaluó el tiempo de iluminación y la concentración de  $\text{Hg(II)}$  y su influencia en la remoción. Para el montaje de la celda se empleó una lámpara de

mercurio de 125 W usada como fuente de radiación UV, ubicada a 2 cm del reactor y una distancia entre electrodos de 2,5 cm (Ver Anexo L).

### **2.3. PRUEBAS FOTOELECTROLÍTICAS**

Se implementó como constante en el proceso fotoelectrolítico el voltaje que presentó el mejor comportamiento de corriente en las pruebas preliminares, y como variables el tiempo de iluminación y la concentración de Hg(II) en las soluciones sintéticas (Ver Anexo M). Al igual que en las pruebas preliminares se empleó absorción atómica para cuantificar la cantidad de mercurio removido.

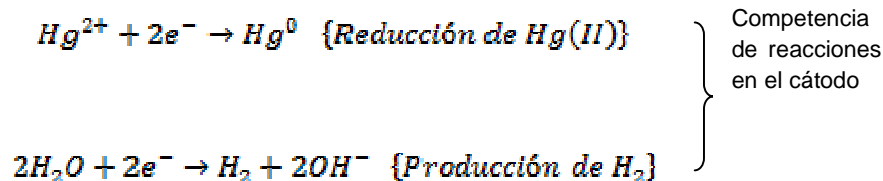
### **2.4. APLICACIÓN A UN EFLUENTE REAL**

Empleando como variable el tiempo de iluminación se procedió a evaluar la cantidad de mercurio presente inicialmente en el efluente y la removida mediante mediciones por absorción atómica utilizando el método de adición estándar (Ver Anexo N).

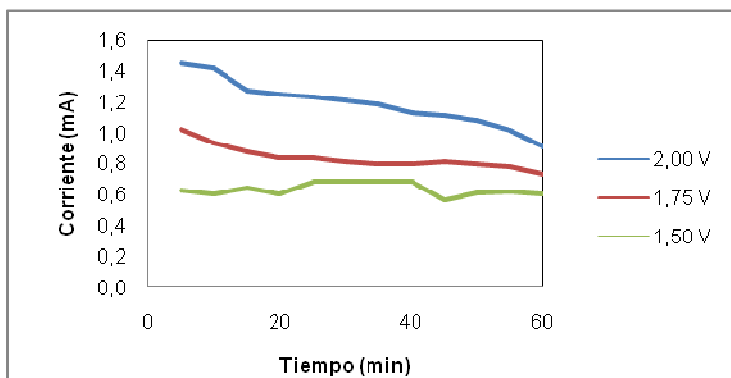
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. PRUEBAS PRELIMINARES

**3.1.1. Efecto del voltaje aplicado** La Fig. 4 (curva t vs. I obtenida mediante electrólisis) permite observar la influencia que tiene el voltaje aplicado a una solución de concentración de 500 ppm de mercurio (Ver Anexo O), llegando a valores elevados de corriente empleando un potencial de 2,00 V, lo cual debe implicar una alta reducción de Hg(II), debido a que existe una mayor generación de corriente. El potencial no debe ser superior a 2,00 V, con el fin de evitar que la producción de hidrógeno entre a competir con la reducción de mercurio, lo cual se evidencia mediante la formación de burbujas en el cátodo.

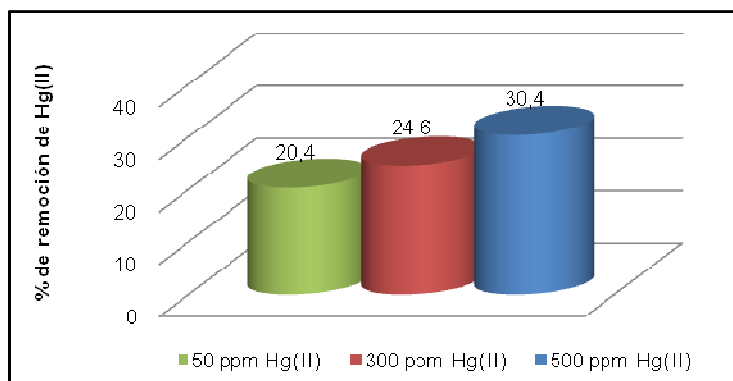


**Figura 4.** Corrientes obtenidas en la electrólisis a diferentes potenciales de una solución con 500 ppm de Hg(II).



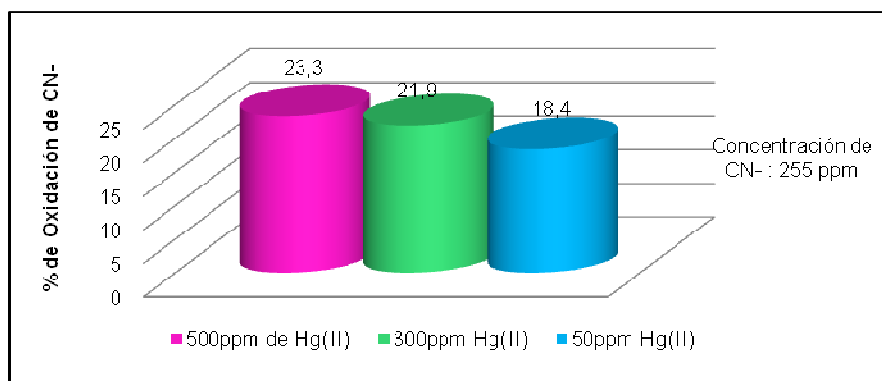
**3.1.2. Efecto de la concentración de Hg(II).** La Fig. 5 permite observar el porcentaje de remoción de mercurio al aplicar un proceso electrolítico con las mismas condiciones de voltaje y tiempo (2,00 V y 2 h) a soluciones que contenían diferente concentración de mercurio (50, 300 y 500 ppm), evidenciando un mayor porcentaje de remoción de Hg(II) para la concentración más alta de mercurio. Esto se puede atribuir a que presentaba una elevada cantidad de metal que le otorga a la solución electrolítica mayor concentración iónica, que sumada al voltaje aplicado permite mayores adiciones del metal al cátodo (Ver Anexo P y Q).

**Figura 5.** Porcentaje de remoción de Hg(II) mediante electrólisis a partir de soluciones con diferentes concentraciones a un potencial de 2,00 V.



**3.1.3. Oxidación del cianuro.** La Fig. 6 permite observar el porcentaje de oxidación de cianuro (Ver Anexo R) al emplear el proceso electrolítico (2,00 V y 2 h) a soluciones de diferentes concentraciones de Hg(II) y en cada una de ellas utilizando la misma concentración de cianuro libre (255 ppm), notando que el mayor porcentaje de oxidación de cianuro tuvo lugar a la concentración más alta de mercurio, debido a la relación estequiométrica que debe existir entre el mercurio reducido y el cianuro oxidado (reacciones conjugadas) en el proceso electrolítico.

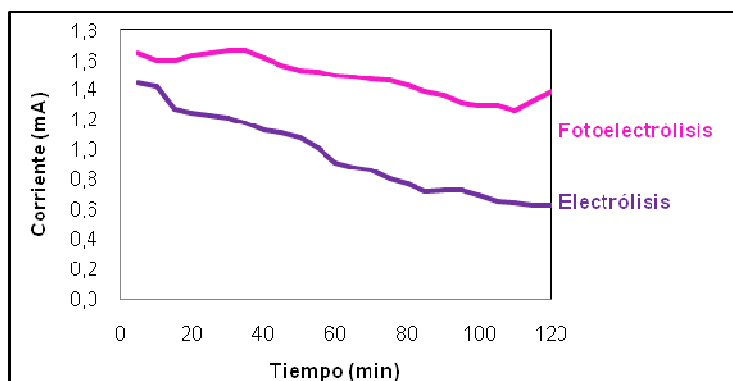
**Figura 6.** Porcentajes de oxidación de cianuro mediante electrólisis a partir de soluciones con 255 ppm de  $\text{CN}^-$  y diferentes concentraciones de  $\text{Hg(II)}$  a un potencial de 2,00 V y 2 horas.



### 3.2. PRUEBAS FOTOELECTROLÍTICAS.

**3.2.1. Influencia de la luz ultravioleta en la corriente generada.** Según las condiciones obtenidas en las pruebas preliminares (potencial aplicado y concentración), se procedió a evaluarlas mediante un proceso fotoelectrolítico, para ser comparado con el proceso electrolítico (Ver Anexo S) como se puede observar en la Fig. 7.

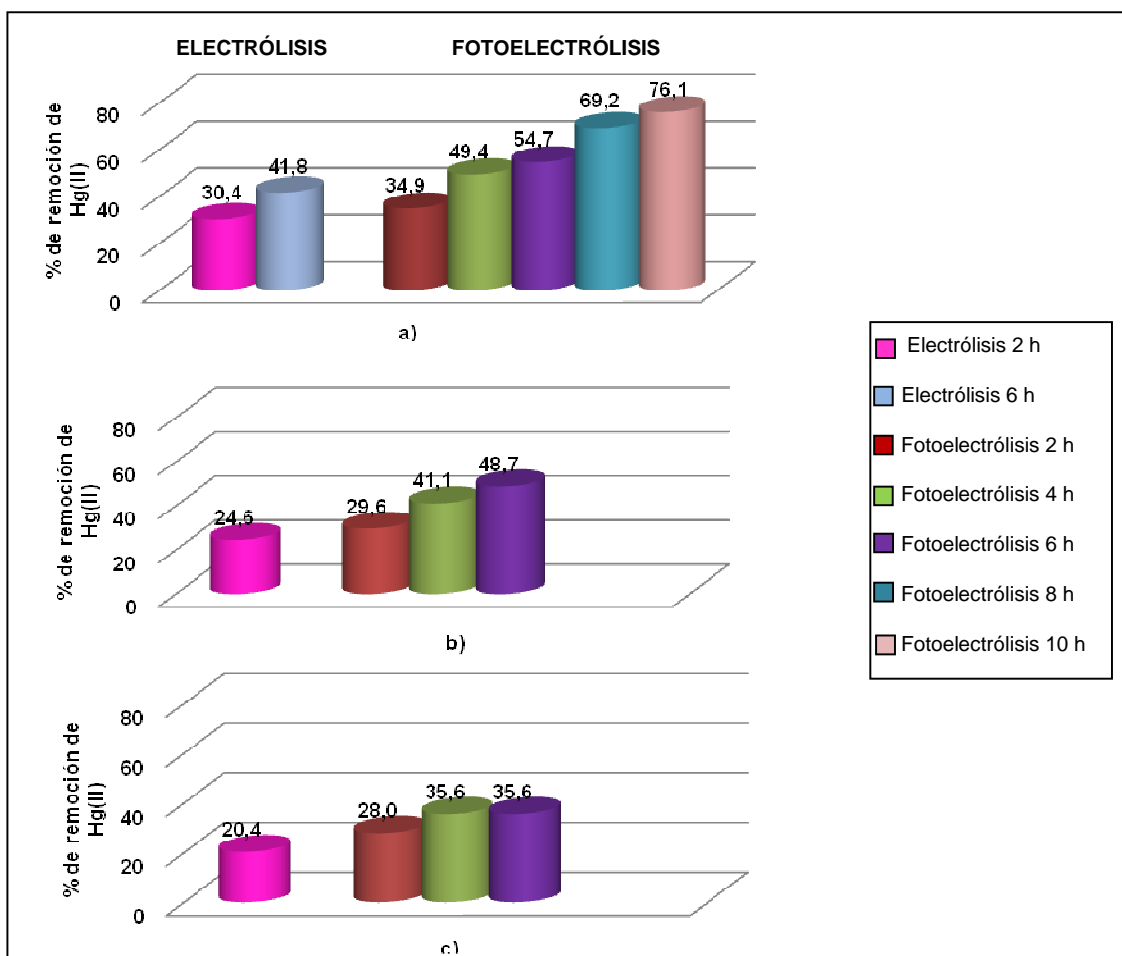
**Figura 7.** Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de una solución con 500 ppm de  $\text{Hg(II)}$  a un potencial de 2,00 V.



En la Fig. 7 es notable la disminución de corriente a medida que transcurre el tiempo de prueba. Esto puede atribuirse a la deposición del metal en el cátodo. Adicionalmente, el fotoánodo se vio favorecido por la iluminación, lo cual se refleja en el aumento de la corriente generada en el proceso fotoelectrolítico.

**3.2.2. Efecto del tiempo de iluminación en la remoción de Hg(II)** En la Fig. 8 se evaluó la influencia del tiempo de iluminación para cada concentración de mercurio por medio del porcentaje de remoción de Hg(II), teniendo en cuenta los resultados obtenidos por AA (Ver Anexo T).

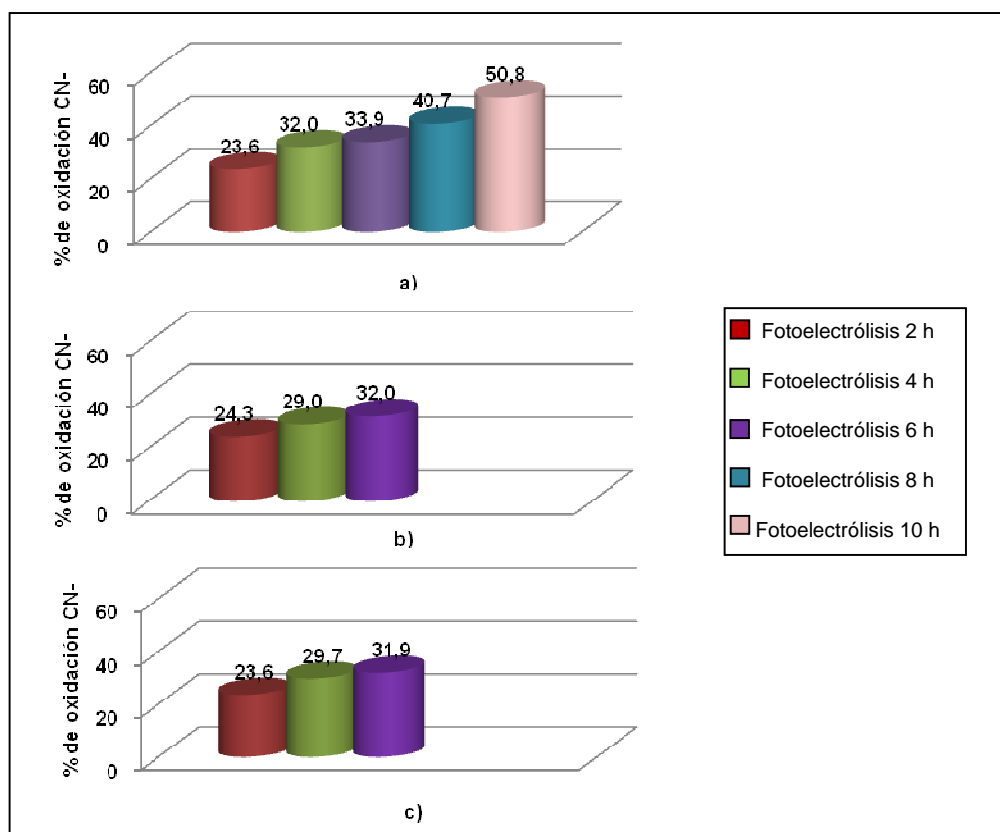
**Figura 8.** Influencia del tiempo de iluminación sobre el porcentaje de remoción de mercurio a partir de soluciones con (a) 500 ppm, (b) 300 ppm y (c) 50 ppm de Hg(II) a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.



Observando la anterior figura, como era de esperarse, se puede observar que al emplear largos tiempos de prueba en un proceso fotoelectrolítico, se obtienen mayores porcentajes de remoción, pero cabe destacar que en soluciones menos concentradas de mercurio no es viable aumentar el tiempo de prueba debido a que existe menor cantidad de metal presente en el electrolito, lo cual limita la transferencia de masa hacia el cátodo alcanzando porcentajes de remoción poco significativos.

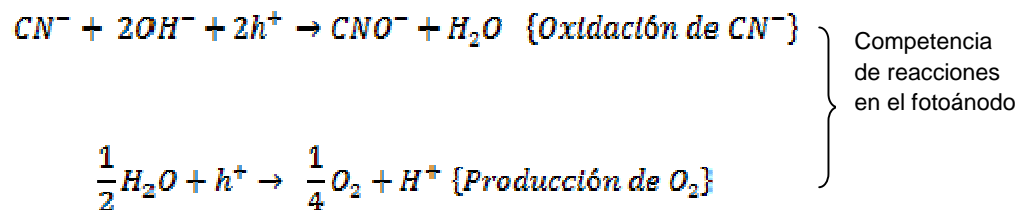
**3.2.3. Oxidación de cianuro.** La Fig. 9 muestra la influencia del tiempo de prueba en la oxidación de cianuro en el ánodo, aplicando el proceso fotoelectrolítico a soluciones de diferente concentración de Hg(II), pero con la misma concentración de cianuro: 255 ppm de CN<sup>-</sup> (Ver Anexo U).

**Figura 9.** Porcentajes de oxidación de cianuro mediante fotoelectrólisis a partir de una solución con 255 ppm de CN<sup>-</sup> y (a) 500 ppm, (b) 300 ppm, (c) 50 ppm de Hg(II) a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.



En todos los casos se observa que el tiempo influye en la oxidación de  $CN^-$ . Esto se refleja en los porcentajes de oxidación que son directamente proporcionales al tiempo de prueba.

Al comparar los porcentajes de remoción de  $Hg(II)$  y de oxidación de cianuro, se puede observar que los mayores porcentajes son los de remoción de  $Hg(II)$ . Una muestra de ello son los valores registrados al aplicar un proceso fotoelectrolítico a una solución de 500 ppm de  $Hg(II)$  con tiempo de prueba de 10 horas (76.1% de remoción de  $Hg(II)$  y 50.8% de oxidación de  $CN^-$ ), debido a que en el fotoánodo se observó la presencia de pequeñas burbujas, evidenciando la competencia entre la producción de  $O_2$  (oxidación del agua en medio alcalino) y la oxidación de  $CN^-$ , tal como se observa en las siguientes reacciones:



### 3.3. APLICACIÓN A UN EFLUENTE REAL

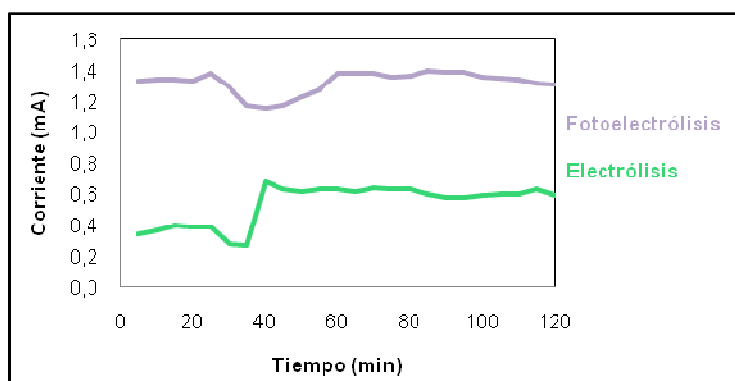
Se tomaron muestras en el municipio de Vetás, Santander, del efluente que contiene las soluciones de cianuración provenientes de las colas de amalgamación, el cual fue sometido tanto a un proceso electrolítico como fotoelectrolítico.

**3.3.1. Caracterización.** Usualmente los metales presentes en un efluente minero son  $Hg$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Au$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ , entre otros, todos ellos en concentraciones variables. Antes de emplear los tratamientos electrolítico y fotoelectrolítico, el

efluente real fue filtrado para eliminar los sólidos suspendidos, posteriormente se realizó una medición de pH, que dio como resultado un valor de 11.86, evidenciando un pH básico, tal como se trabajó en la solución sintética (pH 11).

**3.3.2. Influencia de la luz ultravioleta en la corriente generada.** La influencia de la iluminación del fotoánodo (Ver Anexo V) en la corriente generada se puede observar en la Fig. 10.

**Figura 10.** Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de un efluente real, 94 ppm de Hg(II) y 1580 ppm CN<sup>-</sup>, a un potencial de 2,00 V.

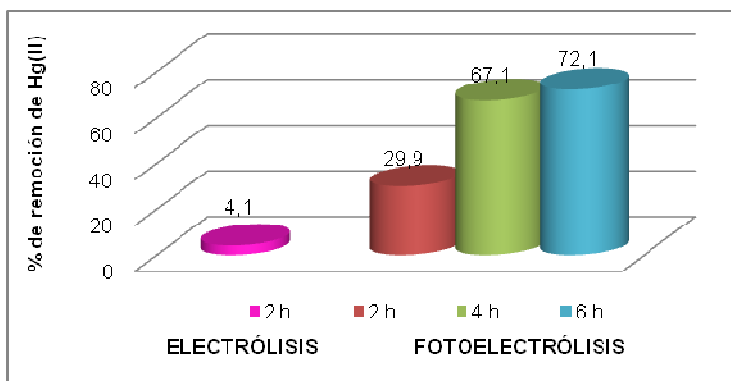


En la Fig. 10 es evidente la diferencia entre la aplicación de un proceso electrofítico y uno fotoelectrolítico, debido a que se vio favorecida la generación de corriente al aplicar luz UV al fotoánodo. El electrolito del efluente real posee otros metales que benefician la transferencia de corriente, pero también se presentan algunas interferencias que son visibles en los picos de corriente de la figura.

A diferencia de la Fig. 7 en la Fig. 10 la corriente tiende a permanecer constante, debido a la presencia de otros metales que no permiten que disminuya notoriamente la conductividad, lo cual no podría ocurrir en la soluciones sintéticas porque únicamente se presentaba el Hg(II) en solución.

**3.3.3. Efecto del tiempo de iluminación en la remoción de Hg(II)** En la Fig. 11 se evaluó la influencia del tiempo de iluminación para el efluente real por medio del porcentaje de remoción de mercurio (Ver Anexo W), teniendo en cuenta los resultados obtenidos por AA con adición estándar.

**Figura 11.** Influencia del tiempo de iluminación sobre el porcentaje de remoción de mercurio a partir de un efluente real, 94 ppm de Hg(II) y 1580 ppm  $\text{CN}^-$ , a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.

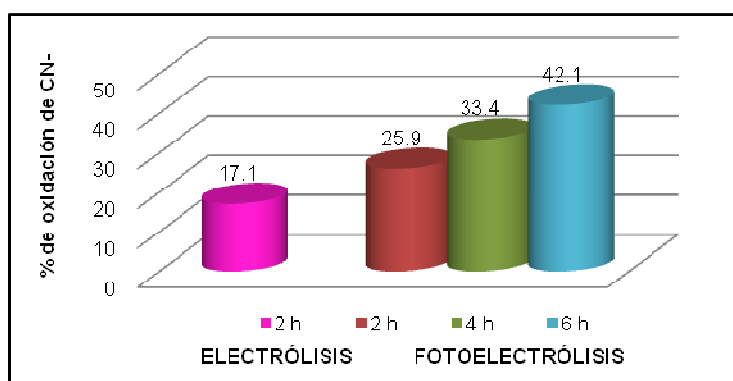


Se observa en la figura que al aplicar un proceso electrolítico al efluente real hay una competencia en el proceso de reducción con los otros metales presentes en el electrolito, presentando bajos porcentajes de remoción de Hg(II).

También se muestra una notable diferencia en el porcentaje de remoción de mercurio al aplicar el proceso fotoelectrolítico debido al efecto estimulante que tiene la iluminación UV del fotoánodo. Adicionalmente, la remoción de Hg(II) se vio favorecida porque el potencial redox del Hg(II) es mayor que el de los otros metales presentes en el efluente real, con relación a los niveles de energía de las respectivas bandas del  $\text{TiO}_2$ . La presencia de otros metales en el efluente real brindan una alta conductividad al electrolito que se manifiesta en una mayor reducción de mercurio.

**3.3.4. Oxidación de cianuro.** La Fig. 12 muestra el porcentaje de oxidación de cianuro tanto para un proceso electrolítico como fotoelectrolítico aplicado a un efluente real (Ver Anexo X).

**Figura 12.** Porcentajes de oxidación de cianuro mediante fotoelectrólisis a partir de un efluente real, 94 ppm de Hg(II) y 1580 ppm CN<sup>-</sup>, a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.

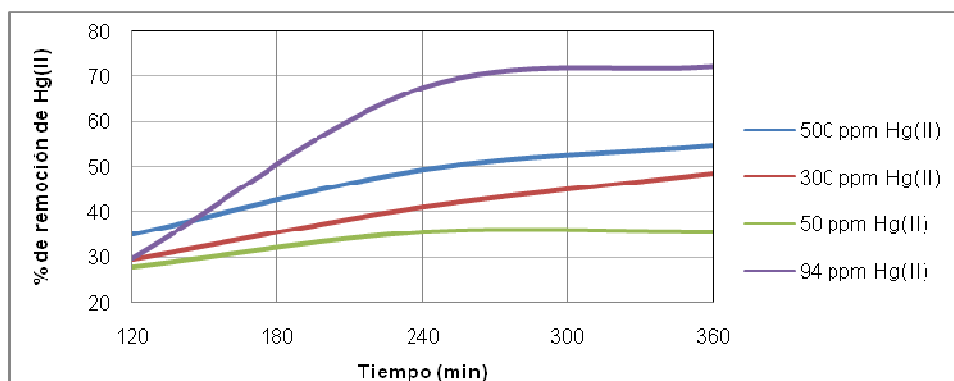


Se puede observar en la anterior figura la influencia del tiempo de iluminación en el porcentaje de oxidación de cianuro, ya que presenta un mayor porcentaje el proceso que recibe la irradiación de la luz UV en el fotoánodo, porcentaje que aumenta progresivamente con el tiempo.

### 3.4. COMPARACIÓN EFLUENTE REAL Y SOLUCIÓN SINTÉTICA.

La Fig. 13 muestra la influencia del tiempo de iluminación en el porcentaje de remoción de mercurio en la solución sintética y el efluente real.

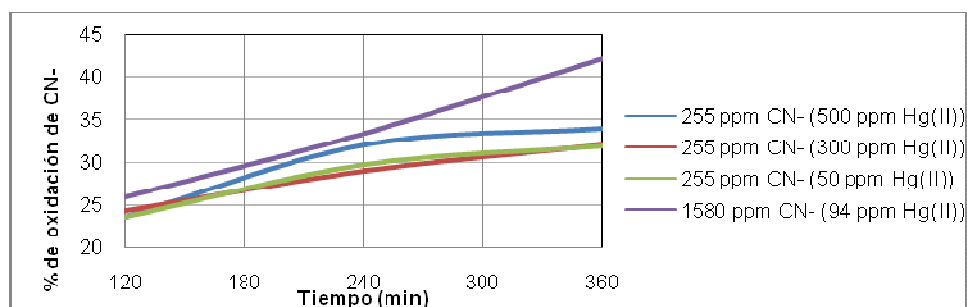
**Figura 13.** Comparación entre los porcentajes de remoción de mercurio obtenidos mediante fotoelectrólisis a partir de soluciones sintéticas y un efluente real a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.



Se observa en la figura que el mayor porcentaje de remoción de mercurio sin importar el tiempo de iluminación, se obtiene a concentraciones altas para una solución sintética y aunque el efluente real presentaba una concentración alrededor de 94 ppm de Hg(II), se logran los mejores porcentajes de remoción de mercurio, presumiblemente por el aumento de la conductividad debido a la presencia de otros electrolitos en solución. Cabe destacar que se realizaron pruebas adicionales con la solución sintética de 500 ppm de Hg(II) en donde se aumentó el tiempo de iluminación hasta 10 horas obteniéndose porcentajes de remoción de 76.1%, similar al obtenido con el efluente real para un tiempo de iluminación de 6 horas (72.1%) (Ver Anexo Y).

La Fig. 14 muestra la influencia del tiempo de iluminación en el porcentaje de oxidación de  $\text{CN}^-$  en la solución sintética y el efluente real.

**Figura 14.** Comparación entre los porcentajes de oxidación de cianuro obtenidos mediante fotoelectrólisis a partir de soluciones sintéticas y un efluente real a un potencial de 2,00 V y empleando una lámpara UV-VIS de 125 W.



En el efluente real al realizar pruebas de fotoelectrólisis a diferentes horas se registran los mejores porcentajes de oxidación de cianuro, en comparación a los registrados por la solución sintética, esto debido a que la concentración inicial del efluente real (1580 ppm de  $\text{CN}^-$ ) es mayor que la solución sintética (255 ppm  $\text{CN}^-$ ). Por consiguiente, hay más presencia de cianuro que puede ser oxidado. Adicionalmente, se realizaron pruebas fotoelectrolíticas a la solución que contenía 255 ppm de  $\text{CN}^-$  (500 ppm  $\text{Hg(II)}$ ) aumentando el tiempo de iluminación hasta 10 horas obteniéndose un porcentaje de oxidación de  $\text{CN}^-$  (50,76%), similar al presentado en un tiempo de 6 horas para el efluente real (42,10%).

La oxidación de cianuro es menos sensible a la conductividad del electrolito que la reducción de mercurio, presumiblemente esto se deba a limitaciones por la baja adsorción de  $\text{CN}^-$  sobre  $\text{TiO}_2$  [25].

Como se puede observar en las figs. 13 y 14 el balance molar entre el mercurio reducido y el cianuro oxidado no cierra con precisión, probablemente debido a que en el ánodo se presenta una reacción de oxidación simultánea del agua esto fue detectado por la formación de pequeñas burbujas en el fotoánodo (Ver Anexo Z).

#### 4. CONCLUSIONES

Al aumentar el potencial aplicado de 1,50 V a 2,00 V se obtuvo un incremento de la corriente del 53,1% (a un tiempo de 2 h) en el proceso electrolítico de remoción de mercurio, lo cual debe implicar una mayor reducción de mercurio.

La iluminación del fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  condujo a un incremento del 62,0% de la corriente censada para la solución sintética, aplicando las mismas condiciones de trabajo (tiempo de 2 h, 2,00 V, 500 ppm  $\text{Hg(II)}$  y 255 ppm  $\text{CN}^-$ ).

La iluminación del fotoánodo influyó notablemente en los porcentajes de óxido-reducción en la solución sintética, debido a que se obtuvo un incremento del 12,9% en el porcentaje de remoción de  $\text{Hg(II)}$  y del 1,2% en el porcentaje de oxidación de  $\text{CN}^-$  aplicando las mismas condiciones (6 h, 2,00 V, 500 ppm  $\text{Hg(II)}$  y 255 ppm  $\text{CN}^-$ ).

La aplicación de luz UV-VIS tuvo un efecto positivo en los porcentajes de óxido-reducción en el efluente real, debido a que se obtuvo un incremento del 25,8% en el porcentaje de remoción de  $\text{Hg(II)}$  y del 8,8% en el porcentaje de oxidación de  $\text{CN}^-$  bajo las mismas condiciones (2 h, 2,00 V, 94 ppm  $\text{Hg(II)}$  y 1580 ppm  $\text{CN}^-$ ).

Por medio de la experimentación tanto con las soluciones sintéticas como con el efluente real, se determinó que la conductividad juega un papel importante en la remoción de  $\text{Hg(II)}$ , pero no en la oxidación de  $\text{CN}^-$  debido a la baja adsorción de los iones de cianuro en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

Teniendo en cuenta la importancia de purificar los efluentes mineros y de emplear un proceso económico para ello, la fotoelectrólisis representa una disminución de

contaminantes, energía y de costos debido a la utilización de la luz solar como fuente energética en el proceso fotoelectrolítico.

## 5. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio minucioso de los parámetros de diseño de la celda fotoelectrolítica: tipo e intensidad de la fuente de iluminación, geometría de la celda, para la optimización del proceso.

Aumentar el área de los electrodos (aumentar la relación área electrodo/volumen electrolito) para obtener una mayor remoción de Hg(II).

Evaluar el efecto de la adición de un electrolito que contribuya a mejorar la conductividad de la solución (por ejemplo, NaCl) en el proceso de reducción de Hg(II).

Desarrollar un sistema de escalonamiento, en donde se comience con una celda con varios electrodos y continuar con la escala de banco y posteriormente la escala piloto.

Usar un buffer que mantenga el pH básico en la solución electrolítica.

Para disminuir la baja adsorción de cianuro sobre la superficie del fotoánodo se puede implementar un dopaje de la película de TiO<sub>2</sub> con algún metal de transición.

Estudiar la influencia de la adición de un agente de sacrificio como el EDTA y algunos alcoholes en la oxidación de cianuro, para evitar que se presente la competencia en el fotoánodo dada por la oxidación simultánea del agua.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. HERRERA, Gladys y RODRIGUEZ, Fabiola. Prevención de la Contaminación del Río Suratá por Mercurio, Sales de Cianuro y Cianuro Libre Provenientes de los Distritos Mineros de Vetas y California. Proyecto de pregrado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1986.
- [2]. PRAIRIE, M.R, EVANS, L.R. y MARTÍNEZ, S.L., Chem. Oxid., 2, 428-441. 1992.
- [3]. PRAIRIE, M.R, y STANGE, B.M., AIChE Symp. Ser., 89, 460-465. 1993.
- [4]. PRAIRIE, M.R, EVANS, L.R., STANGE, B.M y MARTÍNEZ, S.L., Environ. Sci. Technol., 27, 1776-1782. 1993.
- [5]. PRAIRIE, M.R, STANGE, B.M y EVANS, L.R., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V. Amsterdam, Holanda, 1993.
- [6]. RADER, W.S., SOLUJIC, L., MILOSAVLJEVIC, E.B., HENDRIX, J.L y NELSON, J.H. Solar Energy Eng., 116, 125-129. 1994.
- [7] SERPONE, N., BORGARELLO, E. y PELIZZETTI, E., Photocatalysis and Environment, M. Schiavello Editor, Kluwer Academic Publishers, 527-565. Dordrecht, Holanda, 1988.

[8]. SERPONE, N., AH-YOU, Y.K., TRAN, T.P., HARRIS, R., PELIZZETTI, E.y HIDAKA, H., Sol. Energy, 39, 491-498. 1987.

[9]. CLECHET, P., MARTELET, C., MARTIN, J.R. y OLIER, R. C.R. Sci., Paris, Ser. B, 287, 405-407. 1978.

[10] CHEN, D. y RAY, A.K., Chem. Eng. Sci., 56, 1561-1570. 2001.

[11]. LAU, L.D., RODRÍGUEZ, R., HENERY, S. y MANUEL, D., Environ. Sci. Technol., 32, 670-675. 1998.

[12]. BOTTA, Silvia G. RODRIGUEZ, Diana J. LEYVA, Ana G. LITTER, Marta I. Features of the transformation of Hg(II) by heterogeneous photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. Catalysis Today, Argentina .2002.

[13]. DOMÈNECH, Xavier, LITTER, Marta I y MANSILLA, Héctor D. Remoción de contaminantes metálicos. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Cap. 6. Editores M.A. Blesa; B. Sánchez. pp.121. Madrid, 2004.

[14].R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, Advanced Oxidation Techniques Workshop, AOTs-5 and TiO<sub>2</sub> 4<sup>th</sup> Conference, Albuquerque, new Mexico, USA, mayo 1999.

[15].J.A. Byne, B. Eiggins y W. Byres, Advanced Oxidation Techniques Workshop, AOTs-6 and TiO<sub>2</sub> 5<sup>th</sup> Conference, London, Ontario, Canadá, Junio 2000.

[16]. P. Fernandez-Ibañez, S. Malato y O. Enea, *Catalysis Today*, 54, 329-339 (1999)

[17]. O. Enea, J. Blanco, S. Malato y M.I. Maldonado, *J. Phys. IV France*, 9 (Pr3), - 301 (1999).

[18]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3443-3451 (2000).

[19]. BILMES, S.A, CANDAL, R.J, ARANCIBIA, A., LOEB, B. y RODRIGUEZ, J., *Fotocatálisis asistida por potencial*. Cap. 8. Editores M.A. Blesa; B. Sánchez. pp.168-181. Madrid, 2004.

[20]. ALVARADO J., Edna M. y VESGA P., Bibiana M. *Síntesis de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método de "dip-coating" y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas*. Proyecto de pregrado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2008.

[21]. WOLFF, Erwin. *Entrada y circuito del mercurio en el ecosistema debido a la minería aurífera caso río Suratá, Santander (Colombia)*. Proyecto de especialización en Ingeniería Ambiental, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2000.

[22]. RODRIGUEZ, Martín. *Estudio electroquímico del proceso de electrolixiviación para la recuperación de mercurio a partir de residuos sólidos mineros*. Proyecto de posgrado en Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2002.

[23]. DE LEON MELENDEZ, Ignacio. Producción de hidrógeno. [en línea] <[www.iit.upcomillas.es/pfc/resumenes/42bbbcdb46fcc.pdf](http://www.iit.upcomillas.es/pfc/resumenes/42bbbcdb46fcc.pdf)>, citada el 11 de junio de 2010

[24]. LITTER, Marta. Remoción de contaminantes metálicos. Cap. 12. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina, 2004.

[25]. J. A. Pedraza Avella (E. A. Páez Mozo, J. R. Gómez Romero y F. Martínez Ortega, Dirs.), Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio(IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel. Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2009.

## GLOSARIO

**Actividades antrópicas:** Procesamiento de mercurio en labores de beneficio del mineral de oro, en procesos industriales o por el uso de combustibles fósiles.

**Agentes de sacrificio o agentes reductores:** Sustancias fácilmente oxidables. Para aumentar la eficiencia de la reducción se agregan los agentes reductores ya que ellos mismos se degradan, debido a que existe un efecto sinérgico entre la oxidación de los mismos y la reducción de los iones metálicos.

**Agua regia:** Es una solución altamente corrosiva y de color amarillo, formada por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado generalmente en la proporción 1:3. Es uno de los pocos reactivos que son capaces de disolver el oro, el platino y el resto de los metales. El agua regia no es muy estable, por lo que debe ser preparada justo antes de ser utilizada.

**Analito:** Es el componente de interés analítico de una muestra, cuya presencia o concentración se desea conocer. El analito es una especie química que puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química.

**Banda prohibida:** Band gap, limitada por las bandas de valencia y conducción.

**Batea:** Recipiente en donde se almacena el mercurio recuperado en el proceso de amalgamación.

**Calomel:** El cloruro mercurioso, también llamado calomel o cloruro de mercurio (I) es un compuesto inorgánico de fórmula  $Hg_2Cl_2$ .

**EDTA:** El ácido etilendiaminotetraacético o EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante, tiene la valiosa propiedad química de combinarse con iones metálicos en solución acuosa para formar complejos solubles en agua y virtualmente no disociables. A estos complejos se les conoce como quelatos.

**Electrolito:** Solución a limpiar de iones metálicos.

**Filón:** Relleno mineral o rocoso de una grieta.

**Hidrólisis:** Es una reacción química entre agua y otra sustancia, como sales. Al ser disueltas en agua, sus iones constituyentes se combinan con los iones hidronio o bien con los iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , o ambos. Dichos iones proceden de la disociación del agua. Esto produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH.

**Lixiviación:** También conocido como extracción sólido-líquido, es un proceso en el que un disolvente líquido se pone en contacto con un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno de los componentes del sólido.

**Metilación:** Es la adición de un grupo metilo ( $\text{CH}_3^-$ ) a una molécula

**Oligómeros:** Es un número finito de monómeros.

**Percolación:** Paso lento de las aguas a través de los materiales porosos-filtración.

**Polarización:** Es el proceso por el cual en un conjunto se establecen características o rasgos distintivos que determinan la aparición en él de dos o más zonas mutuamente excluyentes llamadas polos.

**Policondensación:** Mecanismo que se desarrolla a través de grupos funcionales en reacciones comunes de esterificación o amidación principalmente, se efectúa

con eliminación de una molécula que generalmente es de agua, pero puede ser hidrácido o amoniaco.

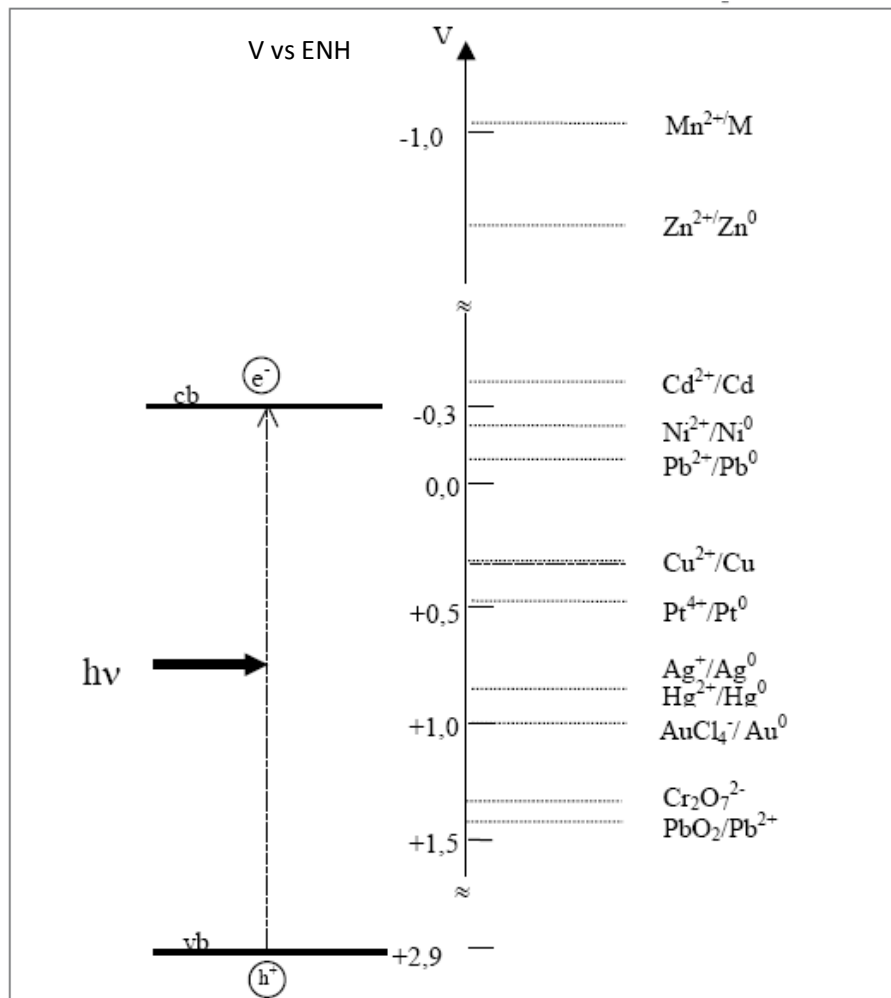
**Potencial característico:** El potencial al cual se convierte en su ión más estable es característico de cada metal y puede usarse para identificarlos.

**Reacciones de deshidroxilación:** Reacciones en las que ocurre la eliminación del ión hidroxilo  $\text{OH}^-$  en un compuesto, usualmente tratadas a temperaturas altas.

,

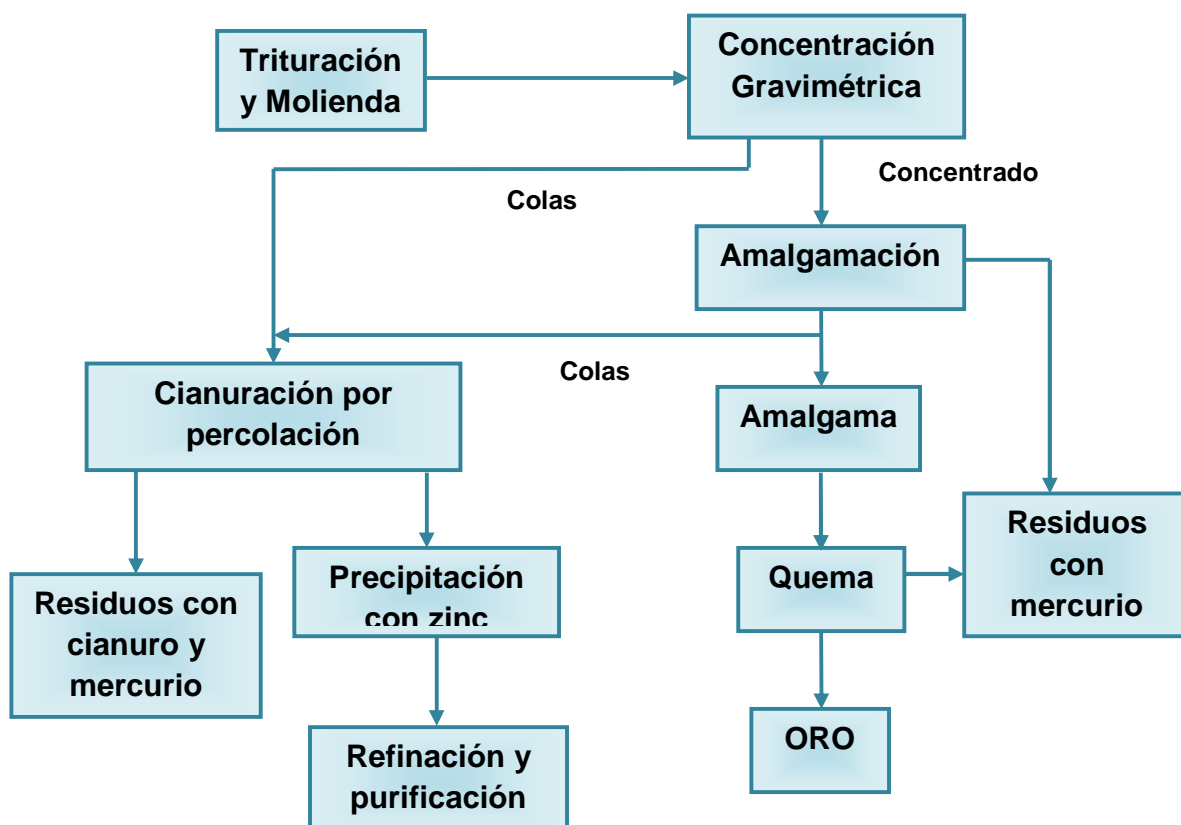
## ANEXOS

### Anexo A. Potenciales redox de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 a pH 0.



**Fuente:** LITTER, Marta. Remoción de contaminantes metálicos. Cap. 12. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina, 2004.

**Anexo B. Proceso de extracción de oro a pequeña escala en el Distrito Minero de Vetas y California.**



**Fuente:** WOLFF, Erwin. Entrada y circuito del mercurio en el ecosistema debido a la minería aurífera caso río Suratá, Santander (Colombia). Proyecto de especialización en Ingeniería Ambiental, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2000.

En el departamento de Santander, los municipios de Vetas y California poseen un alto predominio de la actividad minera, su economía se sustenta básicamente en la extracción de oro, pues cuentan con grandes reservas auríferas.

Su explotación es de manera artesanal en la mayoría de los casos y de tipo filoniano, proceso en donde se utiliza frecuentemente el mercurio, y que comienza con la trituración de forma manual seguido de la molienda en donde se utilizan

molinos de pisonos o, en algunos casos, de bolas. Para recuperar el oro grueso, el material se hace pasar por un conducto cubierto por paños fabricados en la región; posteriormente la pulpa, conocida como concentrado, inmediatamente se pasa por mesas concentradoras donde las colas finales son llevadas a procesos de amalgamación, la cual consiste en agregar mercurio (azogue) al material explotado o procesado, cuando éste entra en contacto con el oro libre lo atrapa formando una aleación oro – mercurio (amalgama) blanca, brillante y viscosa; dicha operación se lleva a cabo en barriles a los que se agrega mercurio con la finalidad de atrapar el oro libre, En esta parte específica del proceso quedan las arenas contaminadas por las partículas ultrafinas de mercurio, las cuales pasan directamente a contaminar el ambiente.

La amalgama formada, conocida como pelusa, es quemada al aire libre sin ninguna protección. El residuo final suele ser incorporado al proceso de cianuración por percolación. El mercurio recuperado en bateas es almacenado y reutilizado sin ningún proceso de reactivación.

Las colas obtenidas, después de removerse los finos en pozos de decantación y adicionársele cal, se introducen por 20 días en tinas de cianuración por percolación. En todos los casos las colas son vertidas a las corrientes de agua más cercanas atendiendo la programación de descargas controladas por la CDMB.

**Fuente:** JIMENEZ, Jazmín R. y ZAMORA, Stella P. Descontaminación de Residuos Sólidos Mineros que Contienen Mercurio. Proyecto de pregrado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2000.

### Anexo C. Bioacumulación de mercurio.



**Fuente:** VIDALÓN, José. Aspectos ambientales de la minería artesanal. I convención regional de productores mineros artesanales del sur medio. Ayacucho. 2002



La precipitación química de un metal en solución mediante un reactivo adecuado esta determinado principalmente por los siguientes factores:

- La cinética del proceso
- La composición del efluente
- El flujo de efluente a tratar

La cinética del proceso de precipitación química a su vez depende de variables como la concentración, temperatura. Además de Las condiciones del proceso como la dosificación del reactivo precipitante y la agitación del sistema para lograr reacción uniforme en toda la masa reaccionante.

La cinética del proceso permite deducir el tiempo de residencia necesario para que un volumen de efluente igual al volumen del recipiente reaccione a producto hasta una determinada fracción convertida.

La composición del efluente influye en el proceso debido a que diferentes metales disueltos necesitaran diferente concentración de reactivo precipitante conforme a su producto de solubilidad haciendo que no todos precipiten uniformemente.

La precipitación química puede ser un proceso eficiente hasta ciertos valores de la concentración remanente y para seguir precipitando se necesitaría de otra etapa de precipitación con lo que se incrementan los costos y el tiempo de procesamiento, se plantea entonces una operación de adsorción para la solución remanente que permita lograr el objetivo propuesto.

**Fuente:** <http://www.scielo.org.pe/pdf/iigeo/v5n9/a10v5n9.pdf>. Citada el 5 de Abril de 2010.

**Adsorción con carbón activado:** El Carbón activado granular es un material que se utiliza para filtrar químicos y microorganismos nocivos del suelo y el agua contaminados. A medida que el agua fluye a través de un filtro de carbón activado granular, los químicos se adsorben o se adhieren a la superficie y dentro de los millones de microporos de los gránulos del carbón activado. Los filtros de carbón activado se utilizan siempre como parte de un sistema de extracción y tratamiento para limpiar aguas subterráneas, de río, lago, pozo, manantial, aguas municipales, generalmente como segunda etapa después de un filtro multimedia. Un filtro de carbón activado consiste en un recipiente o columna empacada o rellena de gránulos. Su estructura y propiedades le permiten adsorber específicamente aquellos químicos peligrosos que se encuentran en el agua a tratar.

El tratamiento con carbón activado proporciona excelentes resultados al eliminar ciertos tipos de metales como plomo, cadmio o mercurio, siempre que los metales pesados se encuentren presentes en pequeñas cantidades.

**Fuente:** <http://www.neocorpwater.com/filtros-de-carbon-activado.html>. Citada 23 de marzo de 2010.

**Intercambio iónico:** El Intercambio Iónico es un proceso de separación basado en la preferencia del intercambiador por determinado ion presente en la fase líquida. La práctica sobre la utilización de intercambio iónico como proceso de separación en sus diferentes modos de contacto (Batch, Lecho Fijo, Lecho Fluidizado o Lecho Móvil) ha tenido mayor desarrollo que las teorías sobre equilibrio, cinética y diseño de unidades de transferencia de intercambio.

Las aplicaciones de intercambio iónico están relacionadas con la Ingeniería Ambiental como tratamiento terciario. Sin embargo cada día se amplía su utilización para la separación, concentración y purificación de mezclas líquidas

acuosas u orgánicas en las diferentes industrias petroquímica, metalúrgica, farmacéutica, entre otros.

En la última década, se ha incrementado el interés por investigar la calidad de los cuerpos de agua a nivel mundial, debido principalmente a su utilización inadecuada como depósito final de residuos líquidos y sólidos provenientes de actividades industriales agrícolas y domésticas, las cuales llevan gran cantidad de sustancias tóxicas incluyendo metales pesados. Los metales pesados a diferencia de otros agentes causan problemas, pues tienen la capacidad de acumularse en los organismos: humanos, animales, vegetales, cuerpos de agua, entre otros, además de no ser biodegradables.

Los investigadores ambientales han visto la necesidad de desarrollar nuevas metodologías mediante las cuales sea posible diferenciar y determinar las formas químicas de metales pesados (especialmente metales pesados tóxicos, tales como el cadmio y el mercurio) en cuerpos de agua para niveles extremadamente diluidos, en el orden de trazas (concentraciones de 10<sup>-9</sup> g/l). Sin embargo, cuando la concentración es muy baja resulta prácticamente imposible su determinación.

**Fuente:** [http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/VE04187\\_Yabroudi.pdf](http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/VE04187_Yabroudi.pdf). Citada el 5 de abril de 2010.

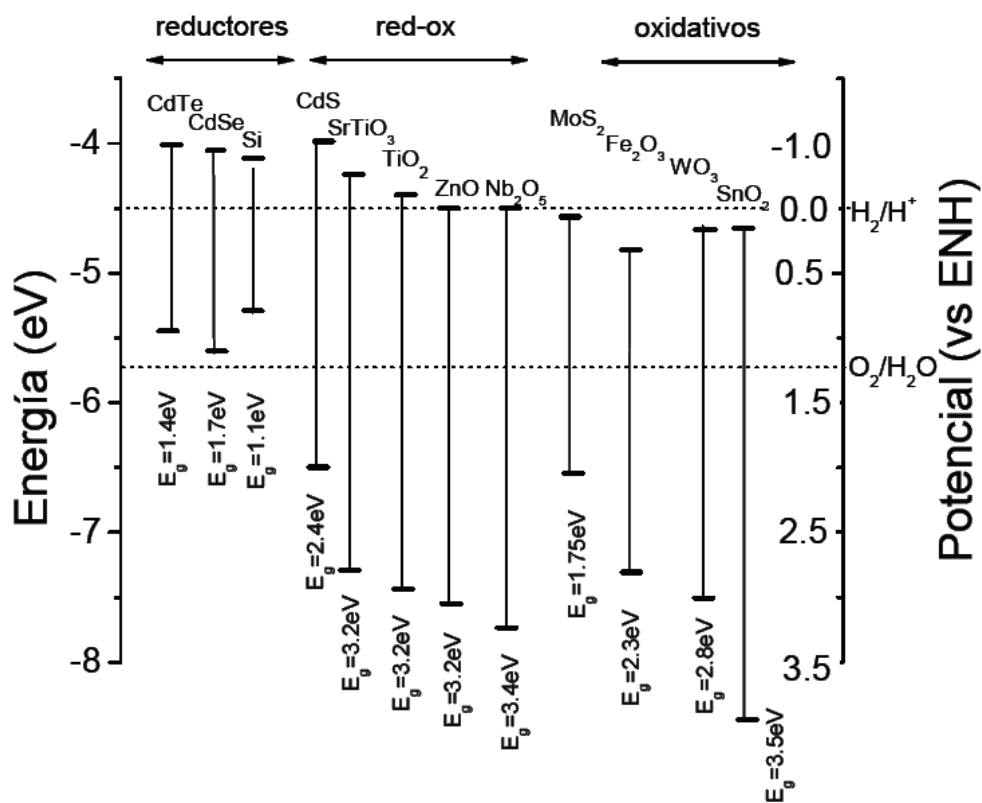
**Biodegradación:** La fitoremediación es el uso de plantas para limpiar ambientes contaminados. Aunque se encuentra en desarrollo, constituye una estrategia muy interesante, debido a la capacidad que tienen algunas especies vegetales de absorber, acumular y/o tolerar altas concentraciones de contaminantes como metales pesados, compuestos orgánicos y radioactivos, etc. Las ventajas que ofrece la fitorremediación son el bajo costo y la rapidez con que pueden llevarse a cabo ciertos procesos degradativos.

Según la planta y el agente contaminante, la fitoremediación puede producirse por:

- Acumulación del contaminante en las partes aéreas de la planta (por ej., metales pesados).
- Absorción, precipitación y concentración del contaminante en raíces (por ej. metales pesados, isótopos radioactivos).
- Reducción de la movilidad del contaminante para impedir la contaminación de aguas subterráneas o del aire (por ej. lagunas de desecho de yacimientos mineros).
- Captación y modificación del contaminante para luego liberarlo a la atmósfera con la transpiración (por ej. mercurio, selenio y metales clorados).

**Fuente:** <http://www.argenbio.org/index.php?action=novedades&note=202>. Citada el 23 de marzo de 2010.

**Anexo F. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de diferentes semiconductores.**



**ENH (potencial del electrodo normal de hidrógeno)**

**Fuente:** RODRIGUEZ, Juan, CANDAL, Roberto, SOLIS; José, ESTRADA, Walter y BLESÁ, Miguel. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Cap. 9. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina, 2004.

## Anexo G. Reactivos y equipos.

**Tabla G.1. Reactivos químicos empleados.**

REACTIVO	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES
Hidróxido de sodio	NaOH	97% ; Carlo Erba Reagents
Agua destilada	H <sub>2</sub> O	
Cianuro de sodio	NaCN	99%
Nitrato de mercurio ( <b>Precursor de Hg</b> )	Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 N 1L;
Isopropóxido de titanio (IV) ( <b>Precursor de Ti</b> )	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	97% Aldrich
2-propanol ( <b>Solvente</b> )	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	99,5%; Merck
Acetilacetona ( <b>Agente estabilizante</b> )	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	99%; Aldrich
Acido acético (Ajuste pH)	CH <sub>3</sub> COOH	100%; Merck
Sustrato		Acero 304 pulido

**Tabla G.2. Equipos empleados.**

EQUIPO	APLICACIÓN
Balanza digital Sartorius	Peso de reactivos
Agitador magnético	Agitación solución cianurada y del sol.
Baño ultrasónico. Elma E30H "Elmasonic"	Limpieza de los soportes (Acero 304)
Dispositivo de inmersión-extracción "dip-coating"	Elaboración de los recubrimientos
Horno. Modelo 0.8, serie 2094 " Industrias Terrigeno"	Calcinación de películas
pH-metro Thermo Scientific (Orión 3 Star)	Determinación de pH
Celda fotoelectrolítica de 50 ml	Remoción de Hg(II)
Fuente reguladora de Voltaje	Suministro de potencial regulado
Multímetro UNI-T (UT33-SERIES)	Medición de corrientes eléctricas
Lámpara de mercurio de alta presión, (General Electric 125 W)	Activación del fotocatalizador en la remoción de Hg(II)
YSI Model 35. Conductance Meter	Medición conductividad de la solución

EQUIPO	APLICACIÓN
Perkin-Elmer 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer	Determinación de la concentración de mercurio en solución.
Titulador automático Metrohm 751 GDP TITRINO	Determinación de la concentración de CN <sup>-</sup> en solución.

**Fuente:** Autoras del proyecto

### Anexo H. Condiciones iniciales y finales empleando soluciones sintéticas y aplicando el proceso electrolítico.

**Tabla H.1. Condiciones iniciales.**

Tiempo prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Voltaje (v)	Conductividad inicial (mmho/cm)	Peso ánodo inicial (g)	Peso cátodo inicial (g)
2	500	2	32,2		
6	500	2	31,1	1,9107	1,9567
2	300	2	27,7	1,6131	1,6818
2	50	2	25,2	1,7345	1,5224

**Tabla H.2. Condiciones finales.**

Tiempo prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Conductividad final (mmho/cm)	Peso ánodo final (g)	Peso cátodo final (g)
2	500	31,9		
6	500	29,2	1,9112	1,9625
2	300	26,8	1,6438	1,6822
2	50	24,7	1,7345	1,5224

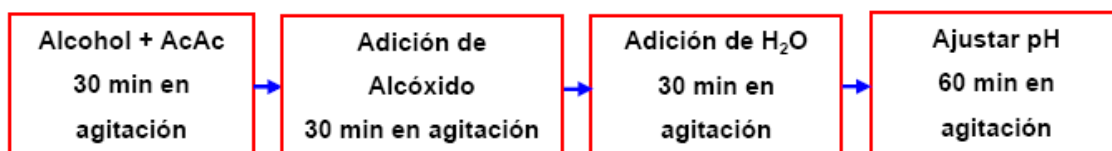
**Tabla H.3. Incertidumbre.**

Tiempo de Prueba (h)	CONCENTRACIÓN(ppm)	INCERTIDUMBRE	PROMEDIO
2	500	0,05	0,04
6	500	0,03	
2	300	0,07	0,07
2	50	0,02	0,02

**Fuente:** Autoras del proyecto.

## Anexo I. Procedimiento de preparación de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable.

### 1. Preparación del sol:



Teniendo en cuenta las variables que influyen en los procesos de hidrólisis, condensación y polimerización, el proceso a seguir es el siguiente:

Los soles fueron preparados a pH de 4, con agitación constante y continua.

### 2. Dip-coating:

Esta técnica combinada con el proceso de preparación del sol conforman un método efectivo para depositar TiO<sub>2</sub> sobre Acero inoxidable AISI-SAE 304 con las siguientes dimensiones 2,5 cm x 1,5 cm, logrando recubrimientos estables, resistentes a las condiciones de uso y con buenas propiedades estructurales y ópticas.

Según la tesis de pregrado, “Síntesis de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método de “dip-coating” y su evaluación en la remoción foto electroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas”, se determinaron las mejores condiciones para la obtención de recubrimientos con buena actividad fotocatalítica las cuales fueron:

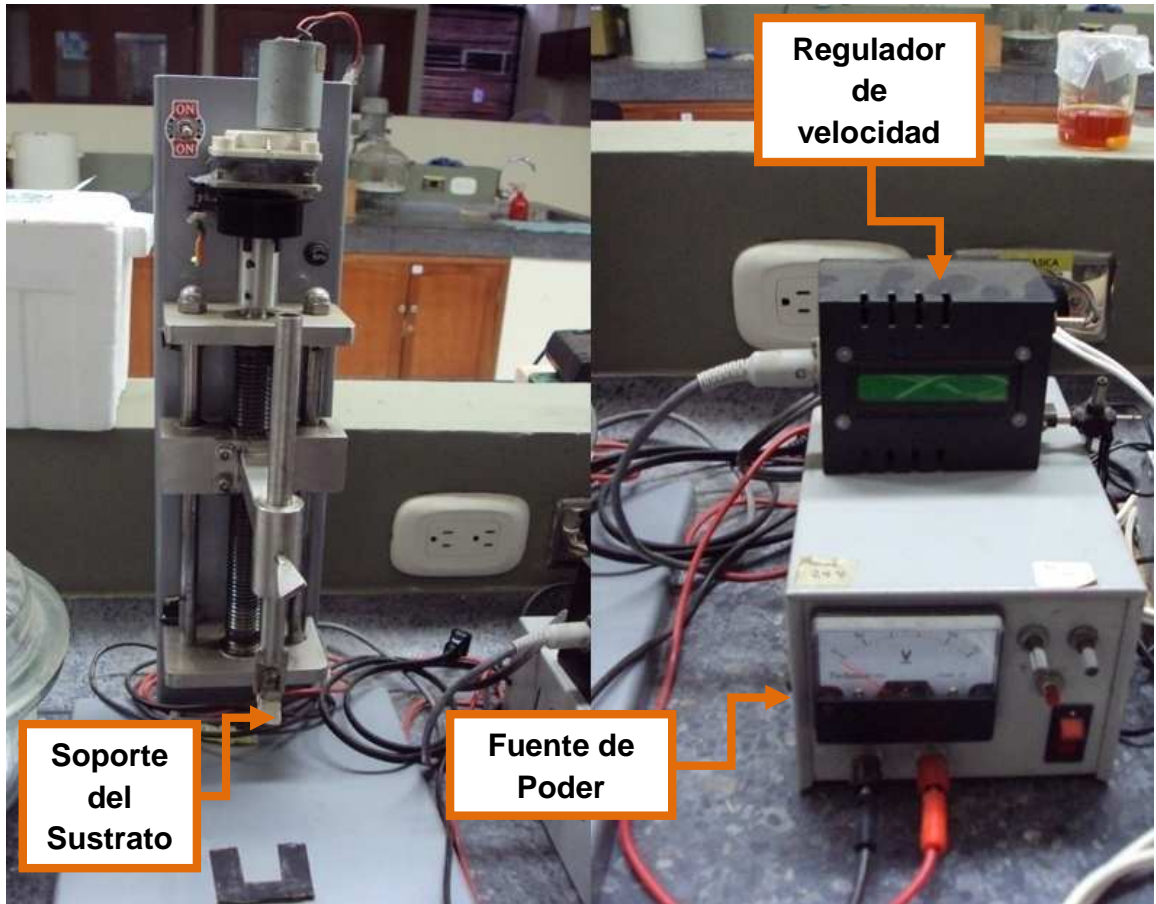
Relación molar TIPT:H2O	1:8
Relación molar TIPT:ALCOHOL	1:2,5
Relación molar TIPT:AcAc	1:1,5
Velocidad de agitación	300 rpm
Viscosidad del sol	3,2 cp.
Tiempo de añejamiento	1 h
Velocidad de inmersión-extracción	10 cm/min
Velocidad de sinterización	5 °C/min
Temperatura sinterización	500 °C
Tiempo de sinterización	4 h
Capas	1
Número de películas	12

\*TIPT: Tetraisopropóxido de titanio. \*AcAc: Acetil acetona. \* Alcohol: 2-propanol.

Antes de su recubrimiento, los sustratos deben ser lavados con 2-propanol durante 1 hora en un baño ultrasónico y posteriormente secados con un flujo de aire a temperatura ambiente.

Con los soles previamente preparados y mediante la técnica de “dip-coating”, se obtienen los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> a una velocidad de inmersión de 10 cm/min, posteriormente las películas se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente durante una hora para luego pasar al proceso de calcinación

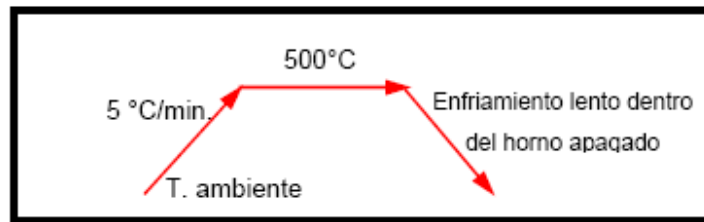
## Equipo de inmersión-extracción.



Fuente: Autoras del proyecto

### 3. Sinterización:

Para desarrollar la sinterización se necesita un tiempo de 4 h a 500°C, pasado este tiempo se corto el suministro de energía al horno y las muestras se dejaron enfriar naturalmente dentro del mismo, este proceso se realiza siguiendo el presente ciclo:



### Películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable 304.



Sustrato de acero inoxidable 304 sin película de TiO<sub>2</sub>.

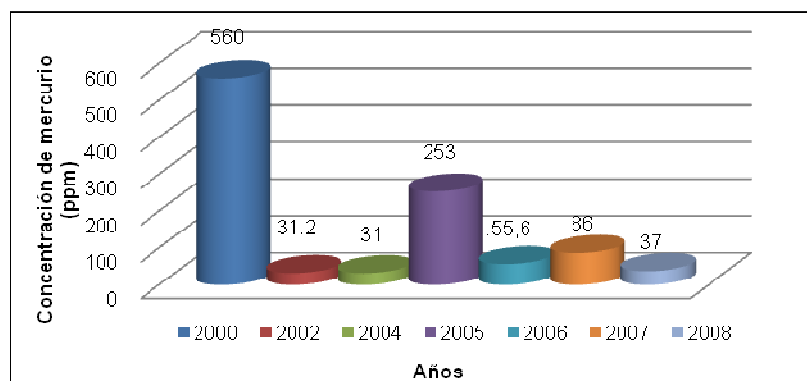


Sustrato de acero inoxidable 304 con película de TiO<sub>2</sub>.

**Fuente:** Autoras del proyecto

**Fuente:** ALVARADO, Edna. y VESGA, Bibiana. Síntesis de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método de “dip-coating” y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas. Proyecto de pregrado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2008.

**Anexo J. Concentraciones de mercurio en los efluentes mineros  
provenientes del Distrito Minero de Vetas y California entre los años 2000 y  
2008.**



**Fuente:** Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB).

**Anexo K. Método de espectroscopía de absorción atómica para la  
determinación de mercurio en solución acuosa.**

La espectroscopia de absorción atómica (a menudo llamada AA) es un método instrumental de la Química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos.

Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida (253.7 para mercurio) ya sea por una Lámpara de Cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL).

En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra. Debido a su buena sensibilidad y selectividad, sigue siendo un método de análisis comúnmente usado para ciertos elementos traza en muestras acuosas (y otros líquidos).

Para el análisis de las muestras se utilizó AA con atomización con llama, en éste, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego, la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico.

#### Tipos de llama

Combustible	Oxidante	Temperatura	Vel. de Combustión
Gas LP	Aire	1700-1900	39-43
Gas LP	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
<b>Acetileno</b>	<b>Aire</b>	<b>2100-2400</b>	<b>158-266</b>
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

En la espectroscopía de absorción atómica resultan adecuadas las curvas de calibración y el método de adición de un patrón debido a que a menudo se presentan desviaciones con respecto a la linealidad. El método de la adición de patrón tiene la ventaja que tiende a compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra.

**Método de la adición de un patrón.** En este caso, se transfieren dos o más alícuotas de la muestra a matraces aforados. Se diluye una de las muestras al

volumen previsto y se obtiene la absorbancia de la solución. A la segunda, se agrega una cantidad conocida del analito y luego de diluir al mismo volumen que la anterior, se mide su absorbancia. También se pueden obtener datos para otras adiciones de concentraciones conocidas del analito. Si existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración (lo que debe establecerse por medio de varias adiciones de concentraciones conocidas de analito), se aplica la siguiente relación:

$$A_x = kC_x \qquad A_T = k(C_s + C_x)$$

Donde  $C_x$ , es la concentración del analito en la muestra diluida y  $C_s$  es la contribución a la concentración del analito agregado como patrón;  $A_x$  y  $A_T$  son las dos absorbancias medidas. La combinación de las dos ecuaciones da

$$C_x = C_s * \frac{A_x}{A_T - A_x}$$

Si se realizan varias adiciones, se puede graficar  $A_T$  en función de  $C_s$ .

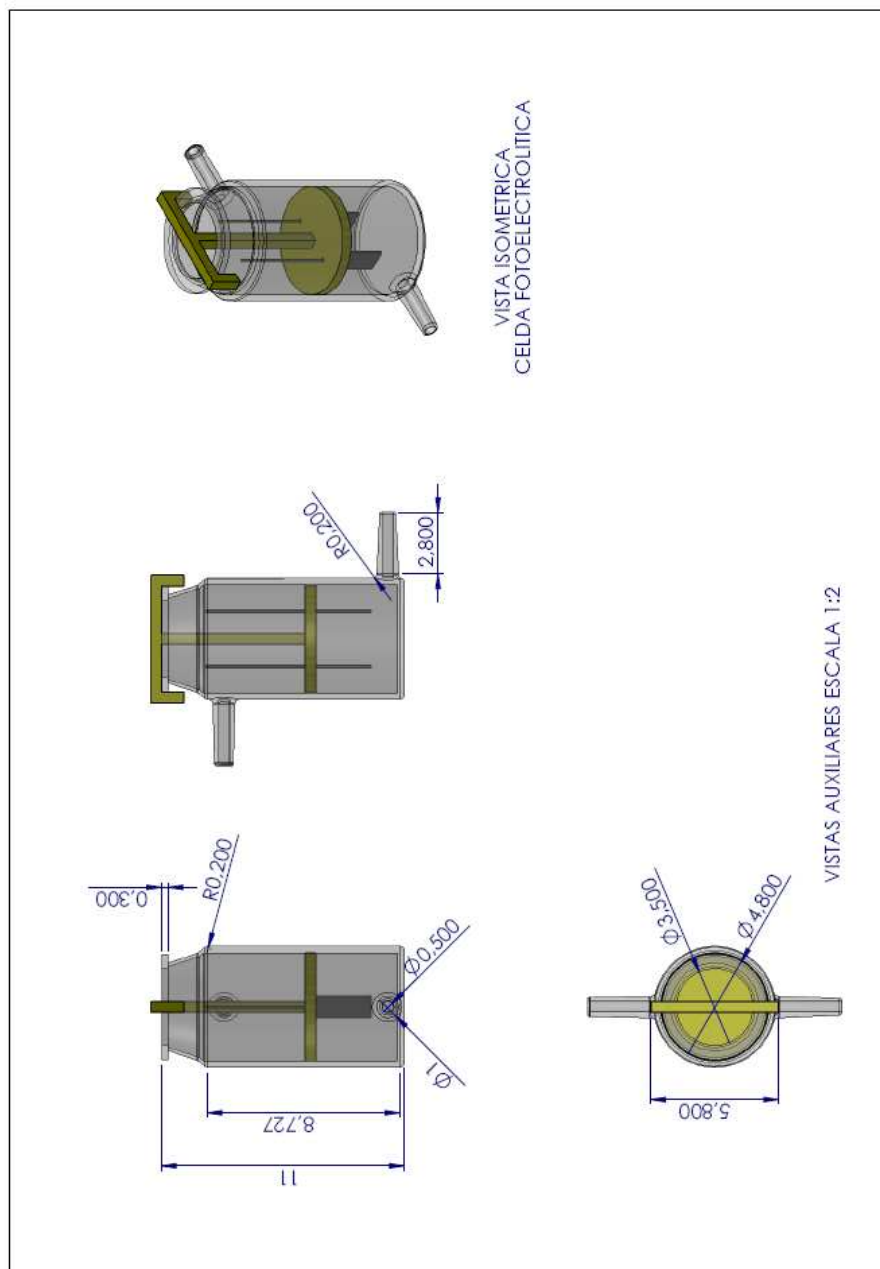


**Espectrofotómetro de absorción atómica**

**Fuente:** [http://www.es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_de\\_absorci3n\\_at3mica\\_\(AA\)](http://www.es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorci3n_at3mica_(AA)).citada el 23 de Junio de 2010

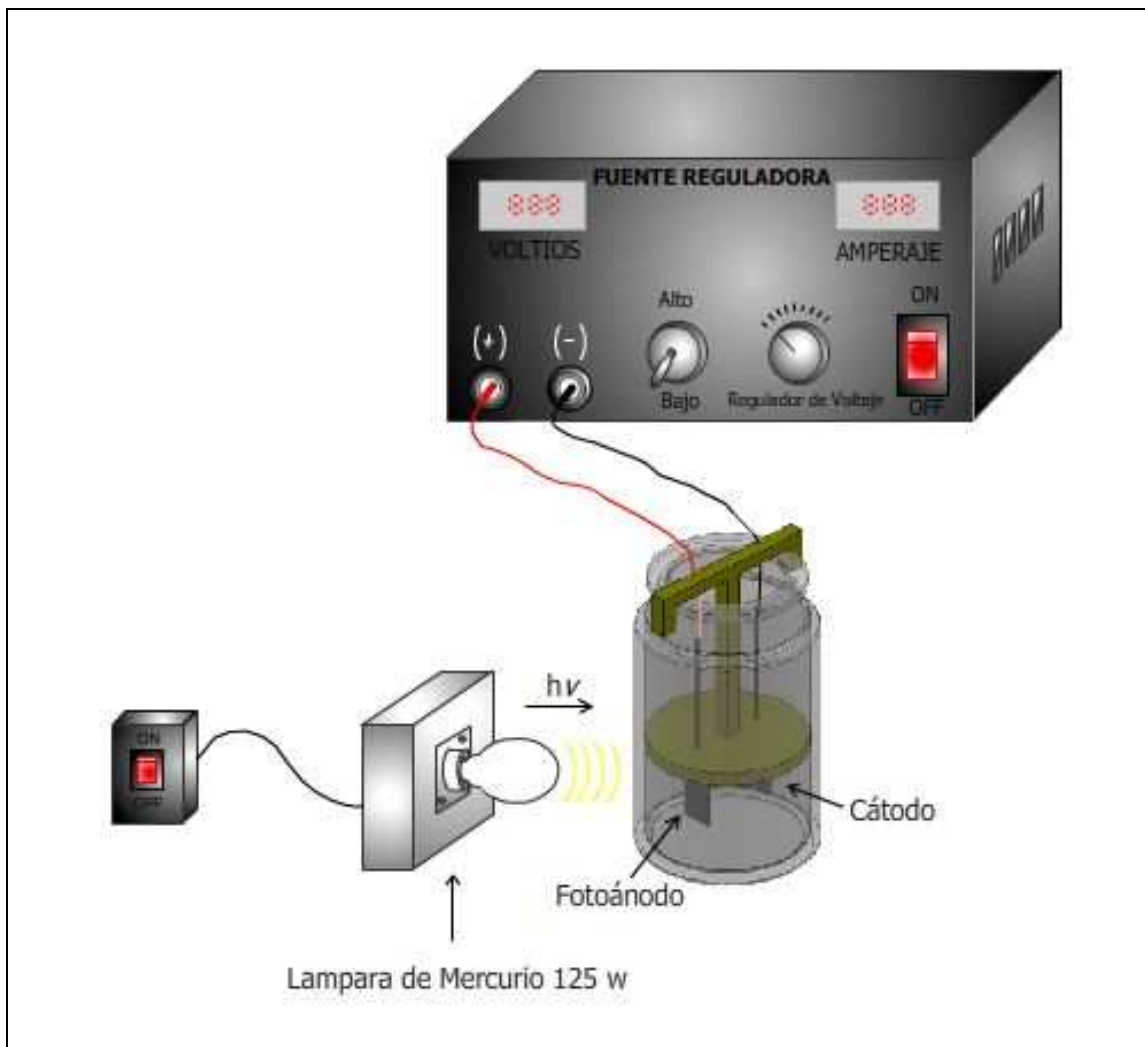
### Anexo L. Montaje de la celda y el proceso fotoelectrol3tico.

#### Celda fotoelectrol3tica



**Fuente:** Autoras del proyecto

**Montaje del proceso.**



**Fuente:** Autoras del proyecto

**Anexo M. Condiciones iniciales y finales empleando soluciones sintéticas y aplicando el proceso fotoelectrolítico.**

**Tabla M.1. Condiciones iniciales.**

Tiempo de prueba(h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Voltaje (v)	Conductividad inicial (mmho/cm)	Peso ánodo inicial (g)	Peso cátodo inicial (g)
2	500	2	31,2	1,9708	1,8643
4	500	2	32,3	2,0817	1,9305
6	500	2	32,5	1,8598	1,984
8	500	2	32,1	1,8145	1,6859
10	500	2	31,6	2,0738	2,0919
2	300	2	28,1	1,7589	1,7194
4	300	2	28,3	1,6274	1,6924
6	300	2	27,6	1,8381	1,7275
2	50	2	26,2	1,8589	1,948
4	50	2	24,7	1,7952	1,8187
6	50	2	23,6	1,7156	1,7674

**Tabla M.2. Condiciones finales.**

Tiempo de prueba(h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Conductividad final (mmho/cm)	Peso ánodo final (g)	Peso cátodo final (g)
2	500	30,9	1,9709	1,8666
4	500	30,8	2,0820	1,9376
6	500	30,6	1,8608	1,9883
8	500	30,4	1,8152	1,6866
10	500	30,2	2,0740	2,1040
2	300	27,2	1,7590	1,7201
4	300	26,6	1,6274	1,6946
6	300	24,2	1,8385	1,7324
2	50	22,4	1,8590	1,9482
4	50	20,0	1,7953	1,8189
6	50	15,1	1,7156	1,7681

**Tabla M.3. Incertidumbre.**

Tiempo de Prueba (h)	CONCENTRACIÓN(ppm)	INCERTIDUMBRE	PROMEDIO
2	500	0,03	0,03
4	500	0,04	
6	500	0,01	
8	500	0,03	
10	500	0,03	
2	300	0,01	0,02
4	300	0,02	
6	300	0,02	
2	50	0,01	0,02
4	50	0,02	
6	50	0,01	

**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo N. Condiciones iniciales y finales empleando un efluente real y aplicando los procesos electrolítico y fotoelectrolítico.**

**Tabla N.1. Condiciones iniciales.**

Tiempo de prueba(h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Voltaje (v)	Conductividad inicial (mmho/cm)	Peso ánodo inicial (g)	Peso cátodo inicial (g)
2	94	2	97,8	1,6901	1,6631
2	94	2	98,7	1,9789	2,0116
4	94	2	100	1,8762	1,8882
6	94	2	103,2	1,9002	1,8194

**Tabla N.2. Condiciones finales.**

Tiempo de prueba(h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Conductividad final (mmho/cm)	Peso ánodo final (g)	Peso cátodo final (g)
2	94	97,5	1,6901	1,6633
2	94	96,5	1,9792	2,0124

4	94	93,4	1,8762	1,8885
6	94	92,3	1,9005	1,8199

**Tabla N.3. Incertidumbre.**

Prueba	CONCENTRACIÓN(ppm)	Tiempo de Prueba (h)	INCERTIDUMBRE	PROMEDIO
14	94	2	0,03	0,02
17	94	2	0,01	
18	94	4	0,02	
19	94	6	0,01	

Electrólisis
Fotoelectrólisis

Conociendo que el efluente real es de concentración desconocida y además posee una matriz compleja ya que tiene otros metales que provienen del efluente minero fue conveniente emplear la técnica de absorción atómica teniendo como complemento el método de la adición de un patrón o adición estándar, el cual tiene la ventaja que tiende a compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra. En la Tabla N.1 se muestran los resultados obtenidos mediante este método.

**Tabla N.4. Determinación concentración inicial efluente real.**

Prueba	Ax	AT	Cs (ppm)	Cx (ppm)	Cx prom (ppm)	Concentración real (ppm)
ER 0	0,006	0,006	0		18,76	93,81
ER 2	0,006	0,013	20	17,14		
ER 4	0,006	0,017	40	21,82		
ER 6	0,006	0,025	60	18,95		
ER 8	0,006	0,034	80	17,14		

**Fuente:** Autoras del proyecto

**Anexo O. Corrientes obtenidas en el tiempo a diferentes potenciales empleando una solución de 500ppm de Hg(II) y aplicando un proceso electrolítico.**

t [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
I [mA] (2,00 V)	1,45	1,42	1,27	1,25	1,23	1,21	1,18	1,13	1,11	1,08	1,01	0,91
I [mA] (1,75 V)	1,02	0,93	0,88	0,84	0,84	0,81	0,80	0,80	0,81	0,80	0,78	0,73
I [mA] (1,50 V)	0,63	0,60	0,64	0,60	0,68	0,68	0,68	0,68	0,56	0,61	0,62	0,60

**Fuente:** Autoras del proyecto

**Anexo P. Curva de calibración para la determinación de mercurio en solución acuosa por espectroscopia de absorción atómica.**

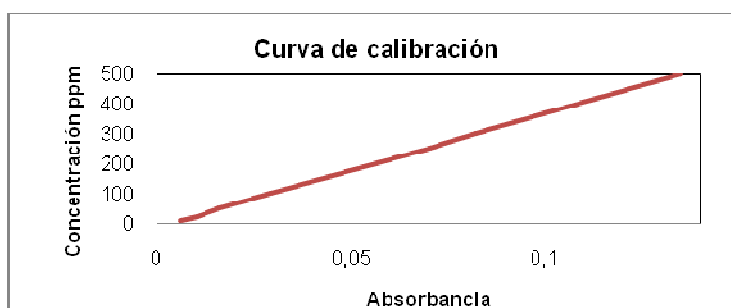
Se prepararon soluciones patrón de 10, 20, 50, 100, 250 y 300 ppm de Hg(II), teniendo en cuenta que el rango de calibración para mercurio en el Espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer está entre 10 ppm – 300 ppm de Hg(II), además se empleó una solución cianurada de 255 ppm de CN<sup>-</sup> utilizada como blanco, debido a que las soluciones en general partieron de dicha concentración de cianuro. La siguiente Tabla muestra los datos obtenidos para las soluciones patrón.

**Tabla P.1. Datos soluciones patrón.**

Concentración (ppm Hg(II))	Absorbancia (u. a.)
10	0,006
20	0,010
50	0,016
100	0,029
250	0,070
300	0,082

Tomando como base la diferencia en el haz de electrones, es decir la absorbancia registrada en dicho equipo, se procedió a elaborar una curva de calibración que permitiera establecer la concentración de las soluciones a analizar. La siguiente figura muestra dicha curva de calibración.

**Figura P.1. Curva de calibración.**



$$y = 2,627038e-4 x + 3,5377092e-3$$

$$r = 0,999685$$

Tomando los datos de la tabla, se halló la ecuación de la curva de calibración por medio de regresión lineal y se determinó el valor correspondiente a 500 ppm de Hg(II).

Las soluciones sintéticas de cada prueba fueron analizadas por el equipo el cual arrojó los valores de absorbancia, y utilizando la ecuación de la curva de calibración se procedió a determinar la concentración de mercurio en cada una de ellas, para finalmente calcular el porcentaje de remoción como se puede visualizar en el siguiente cuadro.

**Anexo Q. Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica después del proceso electrolítico empleando soluciones sintéticas.**

**Tabla Q.1. Resultados porcentaje de remoción de la solución sintética.**

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Absorbancia (u. a.)	Concentración final de Hg(II) (ppm)	Porcentaje de remoción de Hg(II)(%)
2	500	0,095	348,16	30,37
2	300	0,063	226,35	24,55
2	50	0,014	39,83	20,35
6	500	0,080	291,06	41,79

**Fuente:** Autoras del proyecto.

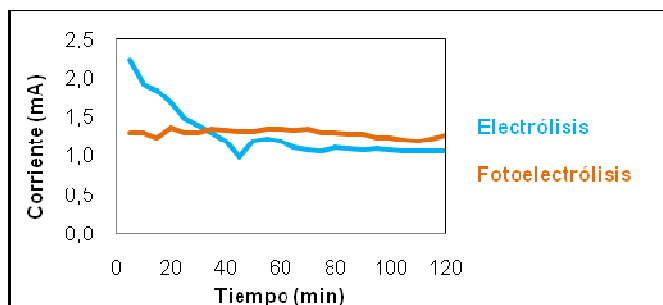
**Anexo R. Análisis de cianuro por titulación potenciométrica después del proceso electrolítico empleando soluciones sintéticas.**

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	CN <sup>-</sup> inicial (ppm)	CN <sup>-</sup> final (ppm)	% CN <sup>-</sup> (ppm)
2	500	254,59	195,19	23,33
2	300	254,59	171,39	32,68
2	50	254,59	198,79	21,92
6	500	254,59	207,79	18,38

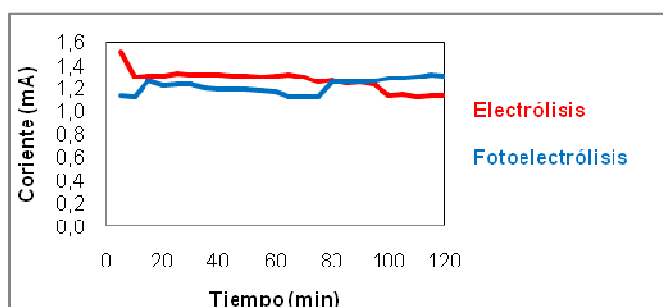
**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo S. Comparación entre los procesos de electrólisis y fotoelectrólisis a partir de una solución con (a) 300 ppm y (b) 50 ppm de Hg(II) a un potencial de 2,00 V.**

**Gráfica 300 ppm Hg(II).**



**Gráfica 50 ppm Hg(II).**



**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo T. Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica después del proceso fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas.**

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Absorbancia (u. a.)	Concentración final de Hg(II) (ppm)	Porcentaje de remoción de Hg(II) (%)
2	500	0,089	325,32	34,94
4	500	0,070	252,99	49,40
6	500	0,063	226,35	54,73
2	300	0,059	211,12	29,63

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	Absorbancia (u. a.)	Concentración final de Hg(II) (ppm)	Porcentaje de remoción de Hg(II) (%)
4	300	0,05	176,86	41,05
6	300	0,044	154,02	48,66
2	50	0,013	36,02	27,96
4	50	0,012	32,21	35,58
6	50	0,012	32,21	35,58
8	500	0,044	154,02	69,20
10	500	0,035	119,76	76,05

**Fuente:** Autoras del proyecto.

### Anexo U. Análisis de cianuro por titulación potenciométrica después del proceso fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas.

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	CN <sup>-</sup> inicial (ppm)	CN <sup>-</sup> final (ppm)	% CN <sup>-</sup> (ppm)
2	500	254,59	194,48	23,61
4	500	254,59	173,16	31,98
6	500	254,59	168,31	33,89
2	300	254,59	192,67	24,32
4	300	254,59	180,86	28,96
6	300	254,59	173,16	31,98
2	50	254,59	194,48	23,61
4	50	254,59	178,92	29,72
6	50	254,59	173,39	31,89
8	500	254,59	150,92	40,72
10	500	254,59	125,37	50,76

**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo V. Fotografías del cátodo antes y después de tratamiento fotoelectrolítico empleando el efluente real.**



Cátodo de acero inoxidable 304 sin tratamiento fotoelectrolítico.



Cátodo de acero inoxidable 304 después del tratamiento fotoelectrolítico.

**Fuente:** Autoras del proyecto

**Anexo W. Análisis de mercurio por espectroscopia de absorción atómica utilizando el método de adición estándar después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando un efluente real.**

Prueba	Ax	AT	Cs (ppm)	Cx (ppm)	Cx prom (ppm)	Concentración real de Hg(II) (ppm)	Porcentaje de remoción de Hg(II) (%)
14 0	0,006	0,006	0		17,99	89,93	4,13
14 2	0,006	0,013	20	17,14			
14 4	0,006	0,019	40	18,46			
14 6	0,006	0,027	60	17,14			
14 8	0,006	0,031	80	19,20			
17 0	0,004	0,006	0		13,16	65,78	29,87
17 2	0,004	0,010	20	13,33			
17 4	0,004	0,016	40	13,33			
17 6	0,004	0,023	60	12,63			

Prueba	Ax	AT	Cs (ppm)	Cx (ppm)	Cx prom (ppm)	Concentración real de Hg(II) (ppm)	Porcentaje de remoción de Hg(II) (%)
17 8	0,004	0,028	80	13,33			
18 0	0,002	0,006	0,		6,12	30,57	67,40
18 2	0,002	0,009	20	5,71			
18 4	0,002	0,015	40	6,15			
18 6	0,002	0,020	60	6,67			
18 8	0,002	0,029	80	5,93			
19 0	0,002	0,006	0		5,23	26,16	72,11
19 2	0,002	0,010	20	5,00			
19 4	0,002	0,018	40	5,00			
19 6	0,002	0,025	60	5,22			
19 8	0,002	0,030	80	5,71			

Electrólisis
Fotoelectrólisis

**Fuente:** Autoras del proyecto.

### Anexo X. Análisis cianuro por titulación potenciométrica después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando un efluente real.

Tiempo de prueba (h)	Concentración inicial de Hg(II) (ppm)	CN <sup>-</sup> inicial (ppm)	CN <sup>-</sup> final (ppm)	% CN <sup>-</sup> (ppm)
2	94	1580,33	1310,35	17,08
2	94	1580,33	1170,48	25,93
4	94	1580,33	1052,58	33,39
6	94	1580,33	914,94	42,10

Electrólisis
Fotoelectrólisis

**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo Y. Balance de masa para el mercurio después de los procesos  
electrolítico y fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas y un efluente  
real.**

Tiempo de prueba (h)	Hg inicial (g)	Hg final (g)	Peso cátodo inicial (g)	Peso cátodo final (g)
2	0,0250	0,01740		
2	0,0150	0,0113	1,6818	1,6822
2	0,0025	0,0019	1,5224	1,5224
2	0,0250	0,0162	1,8643	1,8666
4	0,0250	0,0126	1,9305	1,9376
6	0,0250	0,0113	1,9840	1,9883
2	0,0150	0,0105	1,7194	1,7201
4	0,0150	0,0088	1,6924	1,6946
6	0,0150	0,0077	1,7275	1,7324
2	0,0025	0,0018	1,9480	1,9482
4	0,0025	0,0016	1,8187	1,8189
6	0,0025	0,0016	1,7674	1,7681
6	0,0250	0,0145	1,9567	1,9625
2	0,0047	0,0044	1,6631	1,6633
8	0,0250	0,0077	1,6859	1,6866
10	0,0250	0,0059	2,0919	2,1040
2	0,0047	0,0032	2,0116	2,0124
4	0,0047	0,0015	1,8882	1,8885
6	0,0047	0,0013	1,8194	1,8199

Electrólisis
Fotoelectrólisis
<b>Efluente Real</b>

**Fuente:** Autoras del proyecto.

**Anexo Z. Balance molar para el mercurio y el cianuro después de los procesos electrolítico y fotoelectrolítico empleando soluciones sintéticas y un efluente real.**

Tiempo de prueba (h)	Moles de mercurio reducido	Moles de CN oxidado	Diferencia molar
2	3,78E-05	1,14E-04	7,64E-05
2	1,84E-05	1,07E-04	8,89E-05
2	2,54E-06	9,00E-05	8,75E-05
2	4,35E-05	1,16E-04	7,21E-05
4	6,16E-05	1,57E-04	9,50E-05
6	6,82E-05	1,66E-04	9,77E-05
2	2,22E-05	1,19E-04	9,69E-05
4	3,07E-05	1,42E-04	1,11E-04
6	3,64E-05	1,57E-04	1,20E-04
2	3,48E-06	1,16E-04	1,12E-04
4	4,43E-06	1,45E-04	1,41E-04
6	4,43E-06	1,56E-04	1,52E-04
6	5,21E-05	1,60E-04	1,09E-04
2	9,67E-07	5,19E-04	5,18E-04
8	8,62E-05	1,99E-04	1,13E-04
10	9,47E-05	2,48E-04	1,54E-04
2	6,98E-06	7,88E-04	7,81E-04
4	1,58E-05	1,01E-03	9,99E-04
6	1,69E-05	1,28E-03	1,26E-03

Electrólisis
Fotoelectrólisis
Efluente Real

**Fuente:** Autoras del proyecto.