



Revista Boliviana de Química 40 años

ISSN 0250-5460 Rev. Bol. Quim. Paper edition
ISSN 2078-3949 Rev. boliv. quim. Electronic edition
Received 12 16 2022 Accepted 04 25 2023 Published 04 30 2023
Vol. 40, No.1, pp. 21-40, Ene./Abr.2023, Revista Boliviana de Química
Vol. 40, Issue 1, 21-40, Jan./Apr. 2023, Bolivian Journal of Chemistry
DOI: <https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.1.3>

DISEÑO DE UN REACTOR CILINDRO-PARABÓLICO COMPUESTO (CPC) PARA LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO

Original article

Peer-reviewed

Alejandro Uberhuaga^{1,*}, Juan C. Santelices¹, Miguel Velásquez², Saúl Cabrera^{1†}, Luis Lopez¹

- ¹ Área Ciencia de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Carrera de Ciencias Químicas, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Ciudad Universitaria, Cota Cota, La Paz, Bolivia, <http://iiq.umsa.bo/>
- ² Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos IIDEPROQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Calle 30 s/n, Ciudad Universitaria, Cota Cota, La Paz, Bolivia, Tel. 591 22774412

Keywords: Compound Parabolic-Cylindrical (CPC), Photocatalysis, Cyanide, Titanium Dioxide, Langmuir-Hinshelwood. **Palabras clave:** Cilindro-parabólico Compuesto (CPC), Fotocatálisis, Cianuro, Dióxido de Titanio, Langmuir-Hinshelwood

ABSTRACT

Compound parabolic concentrator (CPC) development for the photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous medium. A Compound Parabolic Concentrator (CPC) reactor was developed based on a kinetic study to establish parameters for cyanide removal by heterogeneous photocatalysis, at laboratory scale. In the kinetic verification test, the k_{CN} value obtained had a variation of 18.52% with respect to the value estimated by the mathematical model ($k_{CN}=0.0367 \text{ min}^{-1}$). An accumulated energy per unit volume of 39.76 kJ/L was required to remove cyanide up to a concentration equivalent to the permissible limit for daily discharges according to RASIM and RMCH of Law No. 1333 on the environment. The dimensions of the pilot scale CPC reactor are: 0.553 m² of total area and 20 liters of treatment capacity. The solar collectors have a dimension of: 12.29 cm wide, 5.26 cm high, 1.35 cm peak height and 39.11 mm external diameter of receiver tube. A time of 264.98 minutes was determined for the system to reduce cyanide concentrations from 10 mg/L to a minimum of 0.20 mg/L present in water. The maximum temperature reached by the system was 26.28 °C at UV-A radiation of 49.98 W/m², and 31.55 °C when the latter

was increased to 51.3 W/m². An optical efficiency of 86.36% was calculated, which favored the incidence of UV solar rays until reaching the heart of the circulating liquid. The power needed to transport the fluid through the system was 8.20 W (0.011 HP) to ensure a full turbulent regime.

*Correspondent autor: alenwo@gmail.com

RESUMEN

Se diseñó un reactor Cilindro-parabólico Compuesto (CPC) en base a un estudio cinético para establecer parámetros para la eliminación de cianuro por fotocatalisis heterogénea, a escala de laboratorio. En la prueba cinética de verificación el valor de k_{CN} obtenido tuvo una variación del 18.52% con respecto al valor estimado por el modelo matemático ($k_{CN}=0.0367 \text{ min}^{-1}$). Se requirió de una energía acumulada por unidad de volumen de 39.76 kJ/L para eliminar cianuro hasta una concentración equivalente al límite permisible para descargas diarias según el RASIM y el RMCH de la Ley N°1333 de medio ambiente. Las dimensiones del reactor CPC a escala piloto son: 0.553 m² de área total y 20 litros

de capacidad de tratamiento. Los colectores solares tienen una dimensión de: 12.29 cm de ancho, 5.26 cm de alto, 1.35 cm de altura de pico y 39.11 mm de diámetro externo de tubo receptor. Se determinó un tiempo de 264.98 minutos para que el sistema pueda reducir las concentraciones de cianuro de 10 mg/L hasta un mínimo de 0.20 mg/L presentes en agua. La temperatura máxima que alcanzó el sistema fue de 26.28 °C a una radiación

UV-A de 49.98 W/m², y de 31.55 °C cuando ésta última fue incrementada a 51.3 W/m². Se calculó una eficiencia óptica del 86.36%, la cual favoreció la incidencia de rayos solares UV hasta llegar al seno del líquido en circulación. La potencia necesaria para transportar el fluido a través del sistema fue de 8.20 W (0.011 HP) para asegurar un régimen turbulento pleno.

INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de cianuro en el medio ambiente resulta de fuentes industriales tales como la galvanoplastia, altos hornos, plantas productoras de coque y plantas de gas, siendo el mayor generador de volumen de este gas, las operaciones de minería de metales preciosos [1]. Por razones técnicas y económicas, el cianuro es la sustancia química elegida para la extracción del oro del mineral [2].

La eliminación de los compuestos de cianuro en medios acuosos puede realizarse por métodos físicos, químicos o biológicos. Los métodos físicos se basan en el intercambio de iones, adsorción (principalmente sobre carbón activado) y separación por flotación con espuma [3]. Los tratamientos biológicos implican la biodegradación mediante microorganismos, pero solamente a bajas concentraciones de cianuro [3]. Los métodos químicos típicamente implican la oxidación de cianuro por reactivos tales como SO₂-Aire, cloro, permanganato, peróxido de hidrógeno, aire y/u ozono [3]. La urgencia de contar con nuevos procesos de tratamiento se ve exacerbada aún más por el hecho de que ninguno de los métodos disponibles comercialmente para eliminar y/o destruir el cianuro son capaces de detoxificar completamente cianuro de ciertos ciano-complejos termodinámicamente estables [1].

Los métodos tradicionales son las prácticas más comunes utilizadas en la industria para la eliminación del cianuro, los cuales presentan algunas de las siguientes desventajas [2]:

- Formación y volatilización del ácido cianhídrico (HCN).
- Presentan una cinética muy lenta, teniendo que emplearse tiempos de degradación mayores a ocho horas.
- Procesos costosos debido a los requerimientos de tratamientos adicionales que se necesitan posteriormente (métodos de tratamiento como los de remediación o biorremediación donde se aprovechan la capacidad de degradación de ciertos grupos de microorganismos.)
- No disociación de algunos complejos cianurados, retardando el proceso de eliminación.

Por eso, hay una necesidad urgente de encontrar técnicas económicas y no agresivas con el medio ambiente de detoxificación/estabilización para manejar grandes volúmenes de desechos que contienen cianuro [1].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) [4]. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH. Al mismo tiempo, éste es capaz de activarse por adsorción de luz en el ultravioleta cercano, UV-A [4]. La Figura 1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con radiación suficientemente energética [4]. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [4].

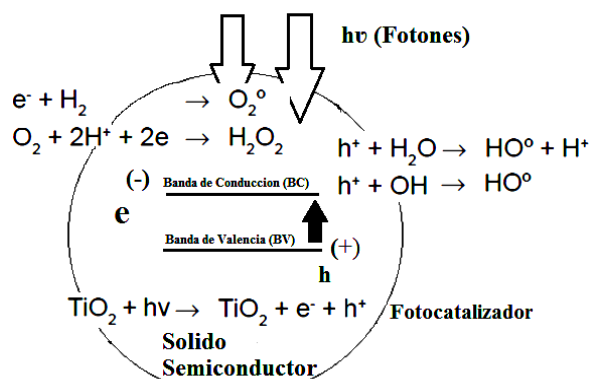
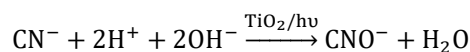


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación

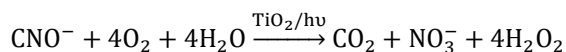
En las reacciones de oxidación fotocatalítica influyen variables como: la cantidad del catalizador, la concentración de contaminante, el pH, presencia de especies inorgánicas, oxidantes adicionales, etc. [7]. Normalmente, la velocidad de reacción sigue la cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H), la cual, presenta dos constantes: una de equilibrio de adsorción “K” y una constante cinética “k”. La constante cinética k incluye implícitamente la contribución a la velocidad de reacción de las variables mencionadas anteriormente [7].

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = \frac{-kKC}{1+KC} \quad \text{Ec. 1}$$

Esta expresión (Ec. 1) se usa para describir la cinética del proceso fotocatalítico [5]. Donde $(dC/dt)_{\text{inicial}}$ es la velocidad de reacción y C es la concentración del contaminante. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que ocurre un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta [5]. Los factores discutidos anteriormente influyen sobre los valores de k y K [5]. Según bibliografía [1,5,6] la oxidación fotocatalítica conduce a una transformación cuantitativa del cianuro a cianato (CN^- a CNO^-) de acuerdo con la siguiente reacción. Conviene señalar que el cianato es un compuesto 1000 veces menos tóxico que el cianuro de partida con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción [5].



Una vez lograda esta conversión, el CNO^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- :



En los últimos años se ha tenido un importante desarrollo en el diseño de reactores para tratamiento de aguas, particularmente para el caso de dispositivos con utilización de luz solar [5]. Entre ellas, una interesante combinación, la cual supone una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas, se denomina reactor tipo Cilindro-parabólico Compuestos (CPC). Estos reactores son colectores solares estáticos, ampliamente utilizados para tubos de vacío y están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico [5], ver Figura 2.

En estos sistemas estáticos, casi toda la radiación (A) que llega al área de apertura del colector (C), (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico [8]. Esto quiere decir que cualquier fotón (D) que llegue al plano de apertura del colector (C), sea cual sea su dirección, va a ser aprovechado en el reactor [8]. Además, la forma tubular del reactor (B) permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación (ver Figura 3). Los reflectores CPC están generalmente hechos de aluminio pulido y la estructura de soporte puede ser un simple marco de soporte del fotorreactor con tubos conectados [5].

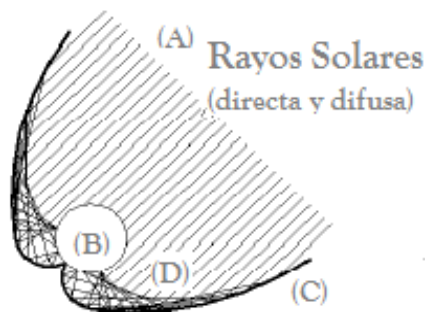


Figura 2. Reflexión solar en un colector cilindro-parabólico compuesto (CPC) [5]

La presente investigación propone el diseño de un reactor Cilindro-parabólico Compuesto (CPC) para el tratamiento de cianuro (CN^-) presente en medios acuosos, empleando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador. Se buscó determinar y calcular las principales variables de diseño para el dimensionamiento del reactor bajo las condiciones ambientales de la ciudad de La Paz.

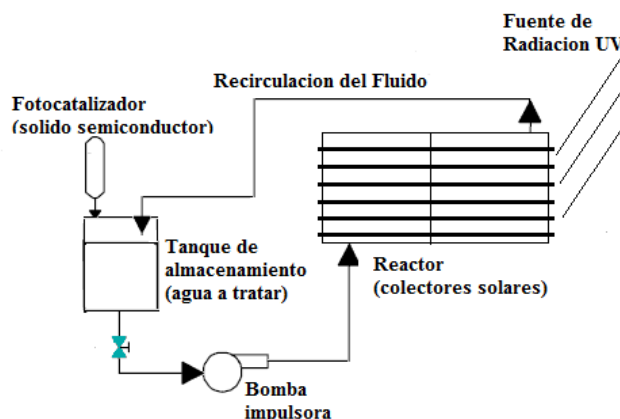


Figura 3. Esquema típico de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua [5]

En una primera etapa, se realizó el estudio de la cinética de la oxidación fotocatalítica del cianuro a nivel laboratorio. Para el proceso de eliminación de cianuro en soluciones acuosas se utilizaron lámparas de luz negra como fuente de radiación UV. Se prepararon diferentes soluciones sintéticas de cianuro (CN^-) a diferentes concentraciones. Estas soluciones se trataron bajo diferentes condiciones de concentración de dióxido de titanio (TiO_2) en suspensión (fotocatalizador), pH y temperatura. Con esto, se estimó la constante de velocidad cinética de eliminación de cianuro “k” y la energía acumulada por unidad de volumen de reactor “ E_{UV} ” en las mejores condiciones de operación. Cabe resaltar que los datos generados en la parte cinética se evaluaron estadísticamente con el software DESIGN EXPERT.

En una segunda etapa, los valores obtenidos en el estudio cinético (k y E_{UV}) se utilizaron para realizar el diseño del prototipo de reactor CPC. Se plantearon balances máxicos a todo el sistema, y por volumen de control, para calcular el área total de los colectores y su capacidad de tratamiento (volumen del sistema). El dimensionamiento geométrico permitió encontrar: el diámetro tubular, la longitud, el número de tubos, el ancho, altura y ángulo de apertura de cada colector. Por otro lado, se estableció el régimen de circulación que tendrá el prototipo, y se calculó el caudal del sistema y el tiempo de residencia. Con el diseño óptico se determinó la eficiencia que tendrá el sistema para direccionar y reflejar los rayos UV incidentes hacia los tubos de vidrio. Con el diseño hidrodinámico se calculó la potencia de la bomba para impulsar el fluido a través del sistema. Finalmente, con el balance de energía se estimó el perfil de temperatura de calentamiento que tendría el sistema cuando se encuentre en funcionamiento.

EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

La determinación cuantitativa de cianuro libre presente en las soluciones sintéticas a nivel laboratorio se realizó con un medidor de sobremesa de pH/ORP/ISE meter modelo HANNA instruments, conectado a un electrodo de ion selectivo combinado de CN^- (HI 4109).

El monitoreo de pH se midió con un pH-metro OAKTON pH 11 series y la temperatura con el termómetro digital con termopares Extech 421502 Type J/K dual input Thermometer.

Los reactivos químicos utilizados para las pruebas experimentales: Hidróxido de sodio (NaOH) marca JT Baker con 97.1 % de pureza, cianuro de potasio (KCN) marca Scharlau con 99 % de pureza y el dióxido de titanio (TiO_2) p.a., suministrado por Fluka-Chemika, calcinado a 500°C (fase anatasa)

Fotorreactor de laboratorio

La configuración experimental para las pruebas de oxidación fotocatalítica está representada en la Figura 4, que consiste en un reactor rectangular tipo batch de 28.6 cm de largo y 19.7 cm de ancho. El fotorreactor de bandeja muy similar a un depósito tipo balsa con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor de agua existente [8], permitiendo aprovechar toda la radiación UV disponible.



Figura 4. Configuración del sistema de oxidación fotocatalítica a nivel laboratorio

La iluminación se efectúa utilizando una lámpara de luz negra SANKYO DENKI 6M (1198 mm de longitud y 32.5 mm de diámetro) blacklight blue 352 nm, que ofrece 8.1 W de potencia de radiación UV-A nominal. El valor cuantitativo de irradiación es de 4.03 mW/cm² en promedio medido a 352 nm; determinado por el radiómetro portátil medidor de radiación PCE – UV34 de longitud de onda entre 260-390 nm.

La velocidad de agitación del fluido se establece por encima de 2500 rpm (revoluciones por minuto) para asegurar buenas condiciones de mezcla del sistema.

Procedimiento experimental

Las pruebas de oxidación fotocatalítica de cianuro se realizaron preparando soluciones de cianuro de potasio (KCN) en matraces aforados de 500 ml a las concentraciones de 3 y 10 mg/L. Se ajustó previamente el pH del medio con hidróxido de sodio (NaOH) para evitar que los iones CN⁻ presentes en la solución puedan volatilizarse y convertirse en HCN gaseoso. Dichas soluciones se vertieron a los fotorreactores tipo bandeja conjuntamente con el fotocatalizador en polvo (TiO₂). Se agitaron hasta homogeneizar y permitir la suspensión del sólido en el medio acuoso. Esta operación se realizó sin encender las lámparas UV.

Durante la fotocatalisis se tomaron muestras de la solución cada 20 minutos. Luego, se filtraron las muestras utilizando membranas de MILLIPORE H6 FM de políester de celulosa de 0.45 μm de poro y 25 mm de diámetro para separar el fotocatalizador. Posteriormente se realizaron mediciones de iones cianuro, pH temperatura. El resultado presentado de cada medición es el promedio de tres mediciones independientes para asegurar la significancia estadística de los resultados analíticos obtenidos. Todo este procedimiento se repite por el lapso de 2 horas de operación.

Diseño Experimental

Llevar a cabo series de experimentos para determinar la influencia de las principales variables en el proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro utilizando el método de diseño experimental “2^K factorial”, el cual permite definir las condiciones óptimas del proceso mediante un análisis de varianza.

Las variables estudiadas en esta etapa son:

pH: Se selecciona un rango de trabajo entre 11 y 13.08 para evitar la posibilidad de volatilización del cianuro. Cuando el pH es menor a 9.3, el proceso se ve afectado causando la no eliminación de cianuro sino, la emisión del mismo al ambiente en forma de HCN(g)[6]. Cuando se trabaja en el rango mencionado existe cierta uniformidad en el cambio de concentración del cianuro. En cambio, a pH mayor a 13.08, la remoción de cianuro ya deja de ser favorecida [9].

Concentración inicial de cianuro CN⁻: Para el estudio cinético se estableció trabajar en el rango de 3 a 10 mg/L de cianuro en agua.

Concentración de catalizador TiO₂: En pruebas experimentales realizadas con lámpara de luz ultravioleta se determinó que para eliminar el 99.6% de cianuro acuoso en un tiempo de una hora eran necesarios 0.6 g/L de catalizador [6]. Se establece trabajar en un intervalo entre 600 y 1000 mg/L de concentración de catalizador para evidenciar dicho rendimiento, y estudiar el comportamiento del sistema cuando se trabaja a concentraciones mayores.

Temperatura del sistema: Se determinó trabajar en un rango de 20 y 35°C debido a que en publicaciones anteriores se señala que el rendimiento del proceso fotocatalítico de foto-oxidación de cianuro aumenta cuando se incrementa la temperatura [3]. El bloque de experimentos realizados se muestra en la Tabla N°1.

**Tabla 1.** Número de pruebas experimentales determinado por el diseño 2^k factorial

N° de Prueba	pH	CN ^{-*}	TiO ₂ [£]	T [°C]
P1	11.00	3	600	20
P2	13.08	3	600	20
P3	11.00	10	600	20
P4	13.08	10	600	20
P5	11.00	3	1000	20
P6	13.08	3	1000	20
P7	11.00	10	1000	20
P8	13.08	10	1000	20
P9	11.00	3	600	35
P10	13.08	3	600	35
P11	11.00	10	600	35
P12	13.08	10	600	35
P13	11.00	3	1000	35
P14	13.08	3	1000	35
P15	11.00	10	1000	35
P16	13.08	10	1000	35

* [mg/L]_{inicial}; £ [mg/L]

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Parte I: Determinación de la velocidad cinética para la oxidación fotocatalítica de cianuro a nivel laboratorio

Velocidad cinética de eliminación de cianuro “k”

El efecto de la concentración a través del tiempo de operación para cada prueba se observa en la Figura 5. Se tomó como dato de comparación el efecto del pH y de la concentración de óxido de titanio (TiO₂) sobre las otras variables. Cabe resaltar que, en todos los experimentos, la desaparición de cianuros a través del tiempo se ajusta al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 1) linealizada, ver Tabla 2.

Tabla 2. Ajuste de los valores obtenidos experimentalmente al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

N° Prueba	Ctte cinética k ₁ [mg/L-min]	Ctte de adsorción K ₂ [L/mg]	Coefficiente de Correlación [R ²] (ajuste modelo)	Porcentaje de eliminación CN ⁻ [%]	Velocidad de reacción k _{CN} [min ⁻¹]
1	0.109	0.252	0.945	94.1	0.0274
2	0.0911	0.099	0.876	72.9	0.0091
3	11.3	0.002	0.957	87.5	0.0196
4	1.076	0.006	0.879	52.7	0.0067
5	0.109	0.227	0.966	95.0	0.0249
6	0.102	0.356	0.957	97.2	0.0365
7	6.99	0.0028	0.978	93.7	0.0198
8	0.168	0.080	0.893	87.2	0.0135
9	0.0085	2.72	0.867	98.6	0.0233
10	0.109	0.267	0.914	97.5	0.0292
11	0.0606	0.484	0.916	99.0	0.0294
12	0.408	0.0487	0.957	89.3	0.0199
13	0.0185	1.28	0.803	97.7	0.0238
14	0.0958	0.530	0.924	99.1	0.0508
15	0.076	0.388	0.899	98.9	0.0295
16	0.137	0.309	0.877	99.0	0.0423

Los resultados obtenidos para cada prueba se analizaron en función de los porcentajes de eliminación obtenidos para un tiempo de 2 horas de exposición y la determinación de la velocidad de reacción fotocatalítica (k₁ x K₂). La Tabla 2 resume los valores obtenidos de oxidación fotocatalítica de cianuro a nivel laboratorio.

Una vez obtenidos los resultados de la variable respuesta, “velocidad de reacción fotocatalítica k_{CN} ”, se realizó el análisis estadístico de datos mediante un análisis de varianza ANOVA (ver tabla N°3), por lo que se obtuvo un ajuste de 0.9814 lo cual indica que el modelo puede explicar el 98.14 de las variaciones de la velocidad cinética k_{CN} , minimizando las causas de error a 1.86% restantes.

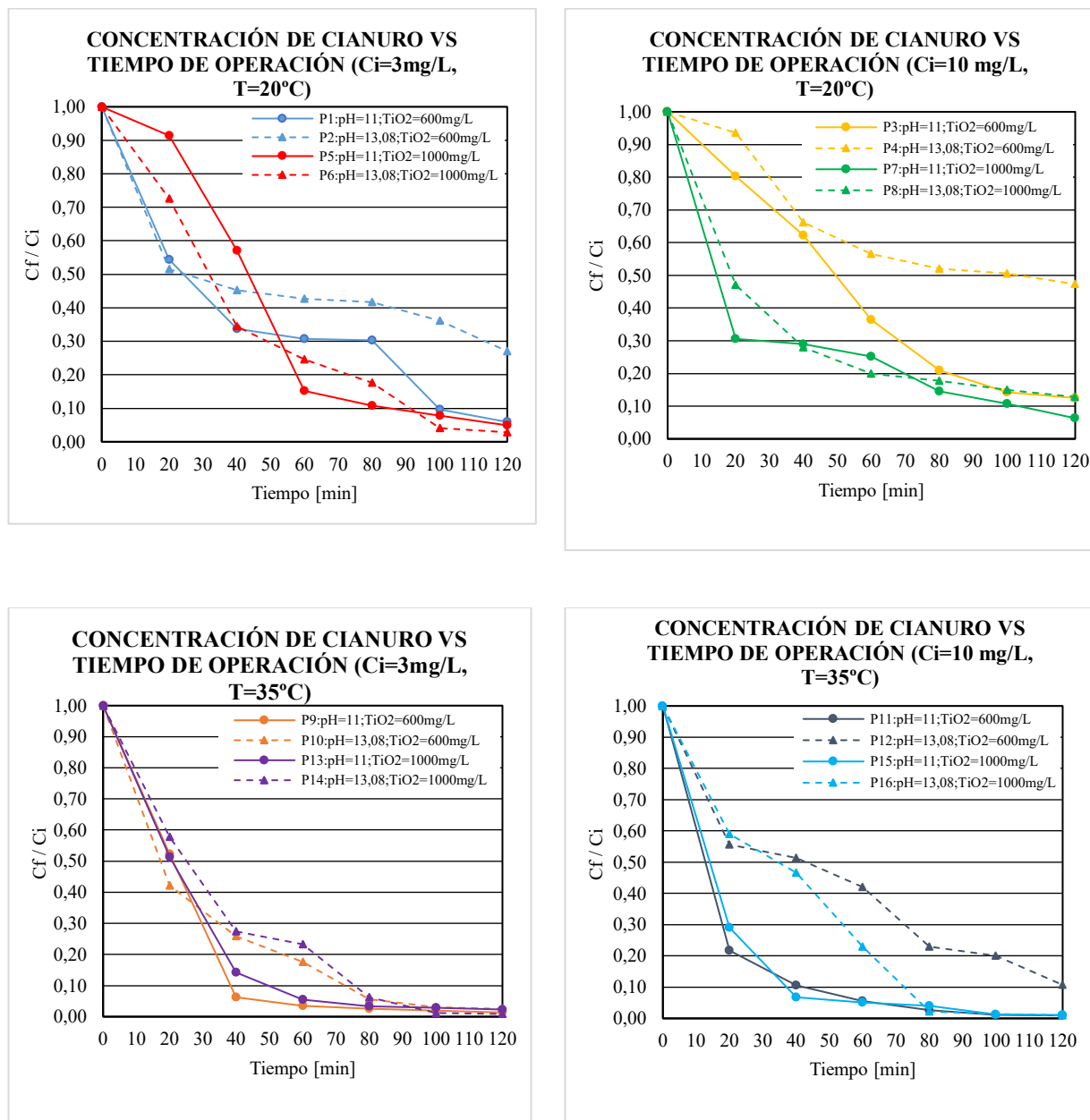


Figura 5. Curvas de oxidación fotocatalítica de cianuro en el tiempo (C_i es la concentración inicial de cianuro y C_f es la concentración de cianuro medida a través del tiempo)

Este análisis indica que un cambio de temperatura tiene un efecto más relevante que cualquier cambio de otra variable (Relación-F=188.32), siendo la variable más importante en el control del proceso. Factores como la concentración de TiO_2 (Relación-F=160.21) y otras interacciones son variables medianamente significativas que afectan el proceso de eliminación del cianuro.

Por otro lado, en la Figura 6 se muestra el “diagrama de Pareto” que explica que todo efecto que sobrepase la línea roja ($t\text{-value} = 3.43$ o efecto estandarizado de 0.004) será de considerable significancia para el proceso

fotocatalítico. En este diagrama se observa visiblemente que los factores más influyentes sobre el proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro son: la temperatura, la concentración de fotocatalizador, las interacciones: pH-concentración de fotocatalizador, pH-temperatura, la concentración de cianuro, pH-concentración de cianuro, entre otros (valor- $p < 0.0001$ de la Tabla 3), en ese orden.

Tabla 3. Análisis de varianza para el diseño 2k factorial

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
pH	2.62E-05	1	2.62E-05	4.61	0.0486
CN [mg/L]	3.15E-04	1	3.15E-04	55.28	< 0.0001
TiO ₂ [mg/L]	9.12E-04	1	9.12E-04	160.21	< 0.0001
T [°C]	1.07E-03	1	1.07E-03	188.32	< 0.0001
pH*CN	2.01E-04	1	2.01E-04	35.37	< 0.0001
pH*TiO ₂	8.92E-04	1	8.92E-04	156.66	< 0.0001
pH*T	6.12E-04	1	6.12E-04	107.51	< 0.0001
CN*TiO ₂	4.45E-05	1	4.45E-05	7.82	0.0135
CN*T	1.45E-04	1	1.45E-04	25.52	0.0001
TiO ₂ *T	1.83E-05	1	1.83E-05	3.21	0.0933
pH*CN*TiO ₂	5.56E-05	1	5.56E-05	9.76	0.0070
pH*CN*T	3.17E-05	1	3.17E-05	5.57	0.0323
pH*TiO ₂ *T	1.60E-05	1	1.60E-05	2.81	0.1141
CN*TiO ₂ *T	3.94E-05	1	3.94E-05	6.92	0.0189
pH*CN*TiO ₂ *T	1.30E-04	1	1.30E-04	22.84	0.0002
Error total	8.54E-05	15			

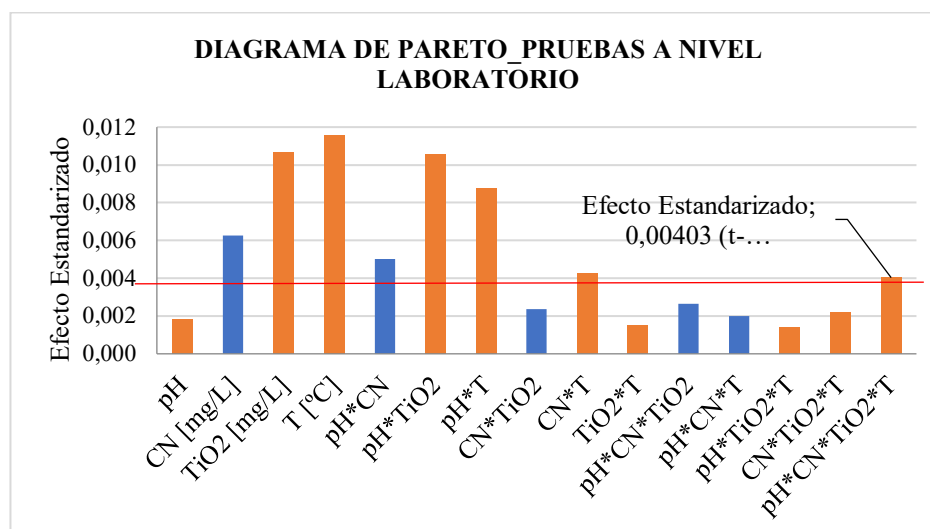


Figura 6. Diagrama de Pareto (significancia de variables en el proceso de eliminación de cianuro)

Con las consideraciones expuestas anteriormente, el software define un modelo matemático que explica el comportamiento de la velocidad de reacción fotocatalítica k_{CN} en función de las variables de entrada estudiadas, el cual se muestra a continuación:



$$k_{CN} = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \text{CN} + d \cdot \text{TiO}_2 + e \cdot T + f \cdot \text{pH} \cdot \text{CN} + g \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 + h \cdot \text{pH} \cdot T + i \cdot \text{CN} \cdot \text{TiO}_2 + j \cdot \text{CN} \cdot T + k \cdot \text{TiO}_2 \cdot T + m \cdot \text{pH} \cdot \text{CN} \cdot \text{TiO}_2 + n \cdot \text{pH} \cdot \text{CN} \cdot T + p \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 \cdot T + q \cdot \text{CN} \cdot \text{TiO}_2 \cdot T + r \cdot \text{pH} \cdot \text{CN} \cdot \text{TiO}_2 \cdot T$$

Ecuación para la Oxidación Fotocatalítica de Cianuro en medio acuoso

Donde:

Constante	Valor	Constante	Valor	Constante	Valor
a	1.049	g	9.07x10 ⁻⁵	n	-3.32x10 ⁻⁴
b	-0.089	h	2.36x10 ⁻³	p	-1.95x10 ⁻⁶
c	-0.116	i	1.37x10 ⁻⁴	q	-4.23x10 ⁻⁶
d	-1.03x10 ⁻³	j	3.91x10 ⁻³	r	3.69x10 ⁻⁷
e	-0.0274	k	2.26x10 ⁻⁵		
f	9.89x10 ⁻³	m	-1.20x10 ⁻⁵		

En la Figura 7 se observa las superficies de respuesta obtenidas por el modelo matemático a las condiciones óptimas del proceso (ver Tabla 4). A partir de éstas, se puede evidenciar que en la interacción pH-concentración de CN⁻, a valores bajos de concentración de cianuro (cerca de 3 mg/L) y valores altos de pH (cerca de 13.08), se consiguen las máximas velocidades cinéticas de eliminación de cianuro. En la gráfica de interacción de pH y concentración de fotocatalizador, se maximiza la variable de respuesta a valores altos de pH (cerca de 13.08) y TiO₂ (cerca de 1000 mg/L). En resumen, esta tendencia también se repite en las demás interacciones: pH (altos) y temperatura (altas); CN (bajos) y TiO₂ (altos); CN (bajos) y T (altas); TiO₂ (altos) y T (altas).

Tabla 4. Condiciones “optimizadas” de operación determinadas por el modelo matemático para la oxidación fotocatalítica de cianuro

Factor	Valor Bajo	Valor Alto	Valor Optimo
pH	11	13.08	11.91
CN ⁻ [mg/L]	3	10	7.01
TiO ₂ [mg/L]	600	1000	762.32
Relación molar [mol TiO ₂ /mol CN ⁻]	32.54	65.08	35.39
T [°C]	20	35	33.06

El modelo matemático estima un valor máximo de k_{CN} igual a 0.0367 min⁻¹ determinado utilizando las condiciones óptimas de operación. Los valores obtenidos en la Tabla 4 se encuentran en un rango intermedio, ubicados en las regiones de mayor rendimiento de remoción de cianuro. En este intervalo se asegura que las soluciones sintéticas tengan una buena mezcla y suspensión del fotocatalizador. Un incremento sustancial de la relación molar (moles de TiO₂/moles de CN⁻) produciría un efecto de "apantallamiento" en la solución cuando la concentración de TiO₂ es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución (incremento de la concentración de fotocatalizador), que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine [8].

Con los datos de las condiciones óptimas se efectuó una prueba en blanco (sin fotocatalizador), y una prueba cinética de eliminación de cianuro. Estas pruebas se realizaron con el objetivo de verificar si los valores obtenidos por el modelo corresponden a las mejores condiciones de operación previamente establecidas, y para ver el efecto que tiene la “fotólisis” sobre el sistema. Para ambas situaciones se trabajó con una concentración inicial de cianuro igual a 10 mg/L, ver Figura 8.

Haciendo el ajuste de los datos al modelo de L-H (ver Figura N°8) se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 5. Velocidad de reacción fotocatalítica de cianuro obtenido en el fotorreactor de laboratorio

Prueba	Porcentaje de eliminación CN ⁻ [%]	Ctte cinética k ₁ [mg/L-min]	Ctte de adsorción K ₂ [L/mg]	k _{CN} [min ⁻¹]	“a” [mg ^{0.046} /L ^{0.046} -min]	Orden de la reacción “b”
Cinética	97.5	0.9054	0.0331	0.0299	0.0258	0.954

El valor obtenido en la prueba cinética tiene una variación del 18.52% respecto del valor estimado por el modelo matemático, el cual es aceptable ya que, el valor de la velocidad de reacción fotocatalítica obtenida asegura que el grado de remoción de cianuro sea mayor al 95%.

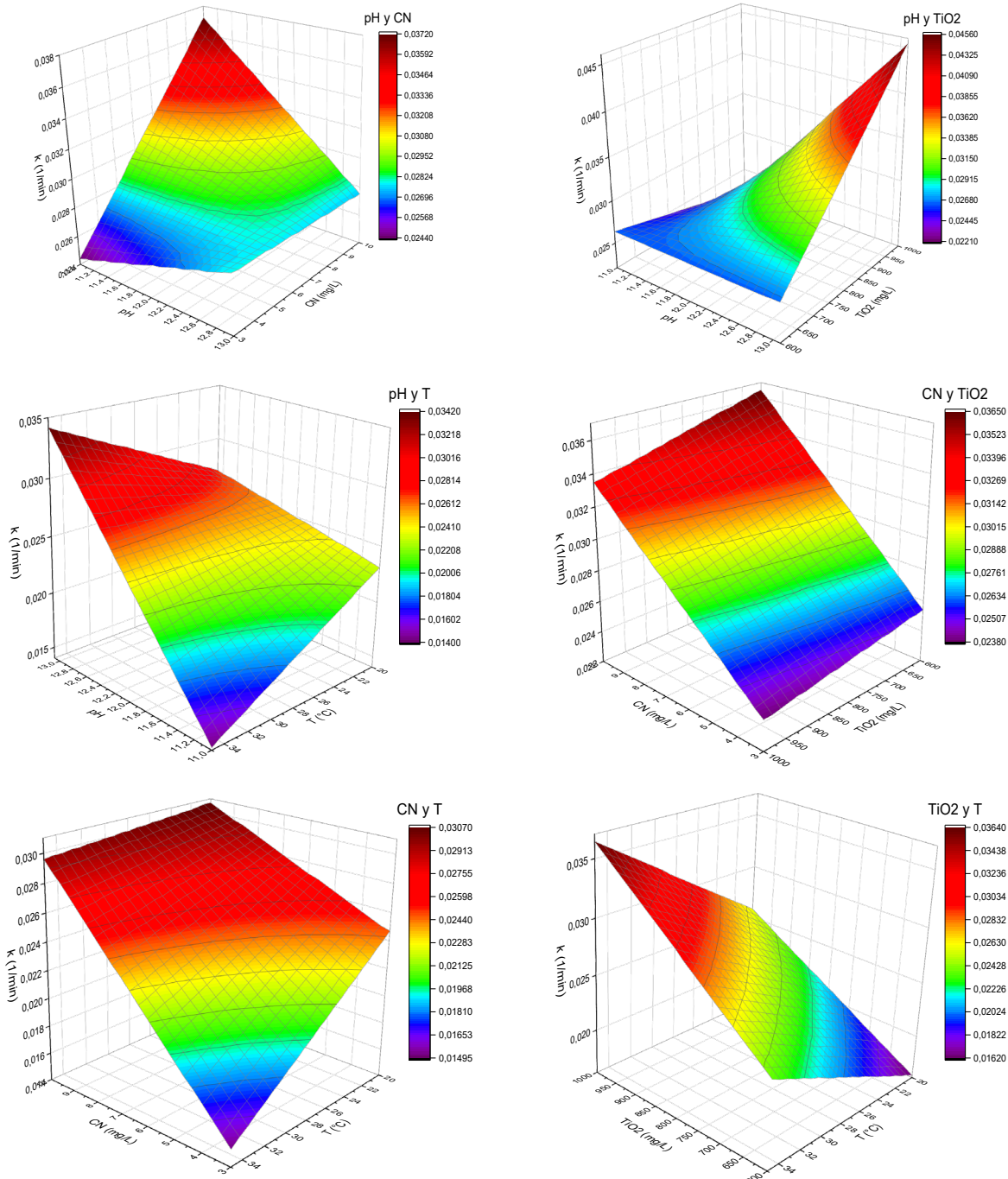


Figura 7. Superficies de respuesta de las diferentes interacciones entre los factores correspondientes al modelo matemático de oxidación fotocatalítica de cianuro

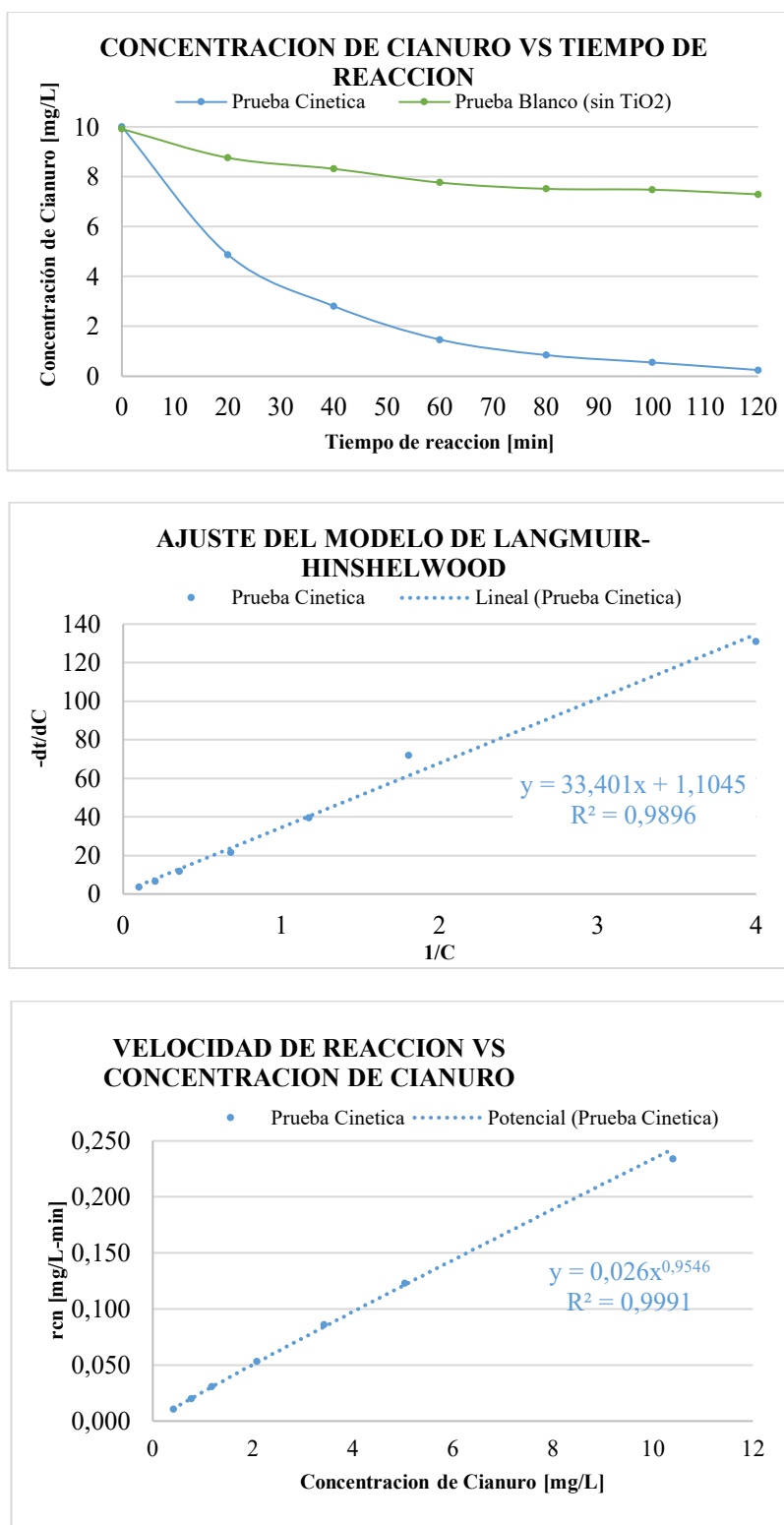


Figura 8. Variación de la concentración de cianuro respecto del tiempo de reacción. Ajuste de los datos obtenidos al modelo de Langmuir-Hinshelwood, siendo $(-dt/dC)$ el valor inverso de la velocidad de reacción y $(1/C)$ el valor inverso de la concentración de cianuro; y ajuste de los datos en función de la velocidad de reacción (r_{CN})



Energía acumulada por unidad de volumen de reactor “EUV”

Por otro lado, se calcula la “Energía útil acumulable” en el fotorreactor de laboratorio, utilizando la expresión que integra los principales parámetros del sistema (Ec.2):

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot UV_{G,n} \cdot \frac{A_R}{V_{tot}} \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

$E_{UV,n}$: Energía acumulada por unidad de volumen de reactor, para la muestra n del proceso fotocatalítico.

$UV_{G,n}$: Radiación media útil incidente (W_{UV}/m^2) sobre la superficie del reactor en el intervalo de tiempo.

Δt_n : Intervalo de tiempo entre dos muestras experimentales consecutivas.

A_R : Superficie exterior del reactor.

V_{tot} : Volumen total del reactor.

La utilización de esta relación permite describir la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía acumulada por el reactor (por unidad de volumen) y, por lo tanto, permite comparar la eficiencia intrínseca de diferentes foto-reactores [10].

La Figura 9 muestra la disminución de la concentración de cianuro en función de los valores de E_{UV} generados por el reactor para cada tiempo de operación. Se obtiene un valor de 39.76 kJ/L de energía acumulada por unidad de volumen para eliminar el cianuro hasta una concentración mínima de 0.20 mg/L, que es equivalente a una reducción de cianuro del 97.5% según las pruebas cinéticas en el fotorreactor de laboratorio.

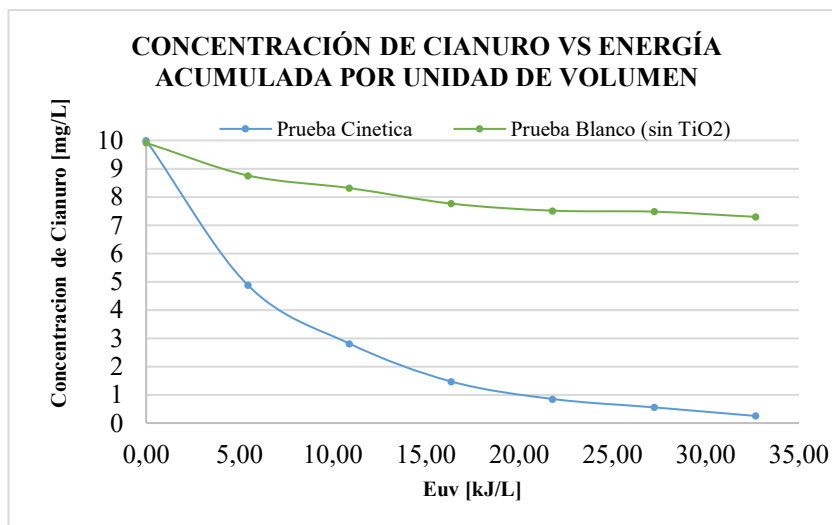


Figura 9. Variación de la concentración de cianuro con respecto a la energía acumulada en el fotorreactor de laboratorio

Con todo este análisis de resultados, los parámetros cinéticos determinados en el fotorreactor de laboratorio (la velocidad de reacción, el tiempo de operación, la energía acumulada, etc.) son considerados para el diseño de un reactor a mayor escala. Éste pretende replicar y/o mejorar los rendimientos de remoción de cianuro en fase acuosa y maximizar la velocidad de reacción fotocatalítica a las condiciones locales que se tiene.

Parte II: Diseño del reactor Cilindro-parabólico Compuesto (CPC) a escala bench

La Figura 10 muestra un esquema simplificado del sistema tipo batch, donde el agua contaminada es almacenada y bombeada a través del reactor, el cual, es iluminado por el sol u otra fuente de luz. El agua parcialmente tratada sale del reactor y es mezclada con el agua del tanque de almacenamiento. El proceso continúa hasta que el agua del tanque alcanza un nivel de concentración de cianuro aceptable (o límite permisible) [11].

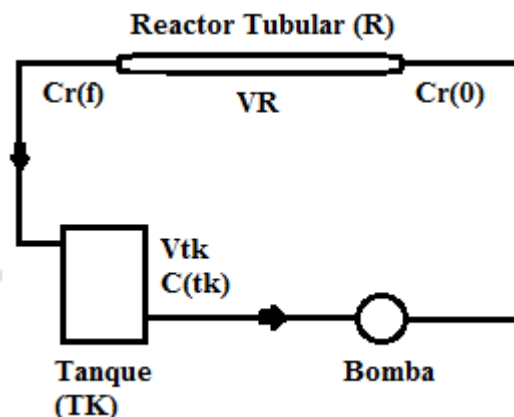


Figura 10. Diagrama simplificado del esquema de detoxificación solar tipo batch [12]

El proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro puede representarse a partir de los balances de masa en el tanque de almacenamiento, (Ec.3), suponiendo que: *i)* el sistema es de régimen homogéneo; *ii)* No hay limitaciones en la transferencia de masa; *iii)* la conversión por paso en el reactor es diferencial; y *iv)* no hay reacciones oscuras paralelas [12]. No existen flujos entrantes ni salientes de masa y de generación porque no se produce ninguna sustancia ni compuesto en el sistema.

$$\left\langle \frac{dC_{CN}(t)}{dt} \right\rangle_{V_{TK}} = - \frac{V_R}{V_{TOTAL}} \cdot \langle r_{CN} \rangle_{V_R} \quad \text{Ec.3}$$

$$V_R = -Q \cdot \int_{C_{CN0}}^{C_{CNf}} \frac{dC_{CN}}{\langle r_{CN} \rangle_{V_R}} \quad \text{Ec.4}$$

$$Q \cdot (C_{CNf} - C_{CNm}) = V_{tk} \cdot \frac{dC_{CNm}}{dt} \quad \text{Ec.5}$$

En la Ec.3 V_{TK} es el volumen del tanque (TK), V_R el volumen del reactor (R) y V_{total} es el volumen total; “ t ” denota el tiempo de reacción; y $\langle r_{CN} \rangle_{V_R}$ es la velocidad de reacción de cianuro promediado sobre el volumen del reactor (V_R), el cual se puede estimar a partir de la variación de la concentración de cianuro con el tiempo de reacción [12] determinado anteriormente de forma experimental. También se aplican balances máxicos a cada unidad de volumen del sistema tipo batch, considerando un reactor de flujo pistón PFR continuo (Ec.4) y un tanque de almacenamiento de mezcla perfecta (Ec.5), donde Q es el caudal circulante a través del sistema, C_{CN0} es la concentración de contaminante a la entrada del reactor tubular, C_{CNf} es la concentración de contaminante a la salida del reactor tubular, C_{CNm} es la concentración de contaminante a la salida del tanque de alimentación.

El diseño de un reactor fotocatalítico requiere la resolución de los balances de masa planteados para predecir la conversión macroscópica de los reactivos y evaluar la velocidad de reacción bajo condiciones específicas de operación [13]. Se considera un tiempo de irradiación de 8 horas como base de cálculo para resolver la ecuación 3 y establecer el coeficiente gamma “ γ ” (relación entre el volumen del reactor y el volumen del tanque de almacenamiento). Adicionalmente, se calcula el área total de los colectores del sistema CPC a partir de la ecuación 2, donde la intensidad UV global se obtiene a partir de los valores promedio que reporta el “Mapa Solar de Bolivia”. La irradiancia global utilizada fue de 5.55 KW·h/m²-día (49.8 W_{UV}/m²) para las condiciones de la ciudad de La Paz. Las constantes a y b corresponden a la velocidad inicial de reacción para el sistema CN/UV/TiO₂ y al orden que tiene la reacción, respectivamente.

$$\gamma = \frac{1}{\frac{a \cdot (1-b) \cdot t_{irr}}{C_{CN0}^{1-b} - C_{CNf}^{1-b}} - 1} = \frac{1}{\frac{0.0258 \frac{mg^{0.046}}{L^{0.046} \cdot min} \cdot (1 - 0.954) \cdot 480min}{\left(10 \frac{mg}{L}\right)^{1-0.954} - \left(0.2 \frac{mg}{L}\right)^{1-0.954}} - 1} \Rightarrow \gamma = 0.475$$

$$A_{CPC} = \frac{E_{UV} \cdot V_{total}}{UV_A \cdot t_{irr}} = \frac{39755.35 \frac{J}{L} \cdot 20L}{49.8 \frac{W}{m^2} \cdot 28800s} \Rightarrow A_{CPC} = 0.553m^2$$

Diseño Geométrico

En esta parte, la forma geométrica del reactor adoptada para el sistema CPC es tubular debido a su practicidad para el manejo de aguas con sustancias tóxicas y susceptibles a evaporarse al medio ambiente. Se calcularon las dimensiones características como el diámetro del tubo (0.0391 m), y la longitud del tubo (5.36 m) mediante geometría básica. Así mismo, fue calculado el ancho del “colector CPC” (0.103 m) donde se sujetan el reactor tubular y la superficie reflectante. Para fines prácticos, se establece dividir la longitud total del reactor tubular en varias partes para calcular el “Numero de tubos” necesarios para el sistema CPC. Los resultados muestran que para un tubo de 0.70 m de largo se necesitan 8 tubos, como se muestra en la Figura 11.

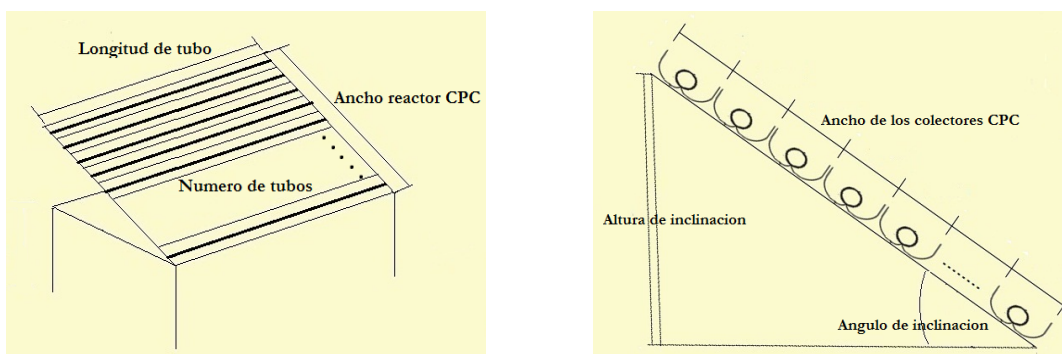


Figura 11. Bosquejo general del sistema CPC para el diseño geométrico

Las coordenadas geográficas del lugar (latitud 16.54°S y longitud 68.07°W, para la ciudad de La Paz) indican el “ángulo de inclinación” respecto a la horizontal, en el cual, deben estar colocados los colectores solares para aprovechar la máxima intensidad de radiación disponible. La altura de inclinación, h_{CPC} , (Figura 11) se determina con la siguiente ecuación:

$$h_{CPC} = a_{CPC} \cdot N_{TUBOS} \cdot \sin \alpha = 0.103m \cdot 8 \cdot \sin 16.54^\circ \Rightarrow h_{CPC} = 0.231m$$

Para aplicaciones fotocatalíticas se han desarrollado varios tipos de reactores denominados “sin concentración”, los cuales no concentran luz solar en sus sistemas de captación alcanzando una razón de concentración (RC) igual a 1. Esto permite obtener una relación lineal entre la velocidad de reacción y la intensidad de radiación incidente, y contribuye a un excelente funcionamiento de los colectores CPC en las aplicaciones fotocatalíticas solares [8,10]. Por lo tanto, la Razón de Concentración (RC) se establece como la relación entre el área del colector, $A_{colector}$, y el área de recepción del tubo, A_{tubo} , (ver ecuación 6):

$$RC = \frac{A_{colector}}{A_{tubo}} \quad Ec.6$$

Para el diseño del colector del sistema CPC es importante determinar el ángulo de aceptación, θ_a . Este ángulo es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes en el plano de apertura del colector van a incidir directamente sobre el reactor, o bien a ser reflejados sobre él, sin necesidad de mover todo el conjunto (ver Figura 12a). La obtención de la forma geométrica del CPC viene dada por dos porciones separadas, una involuta ordinaria para la curva AB (ecuación 7) y una porción exterior para la curva que va desde B a C (ecuación 8) [8]:

$$\rho = r\theta \quad \text{Para} \quad \theta \leq \theta_a + \frac{\pi}{2} \quad \text{parte AB de la curva} \quad Ec.7$$

$$\rho = r \left[\frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \quad \text{Para} \quad \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{parte BC} \quad Ec.8$$

La Tabla 6 muestra los parámetros calculados para el diseño geométrico de los colectores solares para el sistema, el cual está representado en la Figura 12b:

Tabla 6. Dimensiones de los colectores solares del sistema CPC

Parámetro	Valor
Razón de concentración RC	1.00
Ángulo de apertura θ_a	87.80°
Ancho de cada colector C_{COLEC}	12.29 cm
Altura de cada colector H_{COLEC}	5.26 cm
Altura de pico de colector h_{PICO}	1.35 cm
Longitud de curva de colector L_{COLEC}	24.05 cm

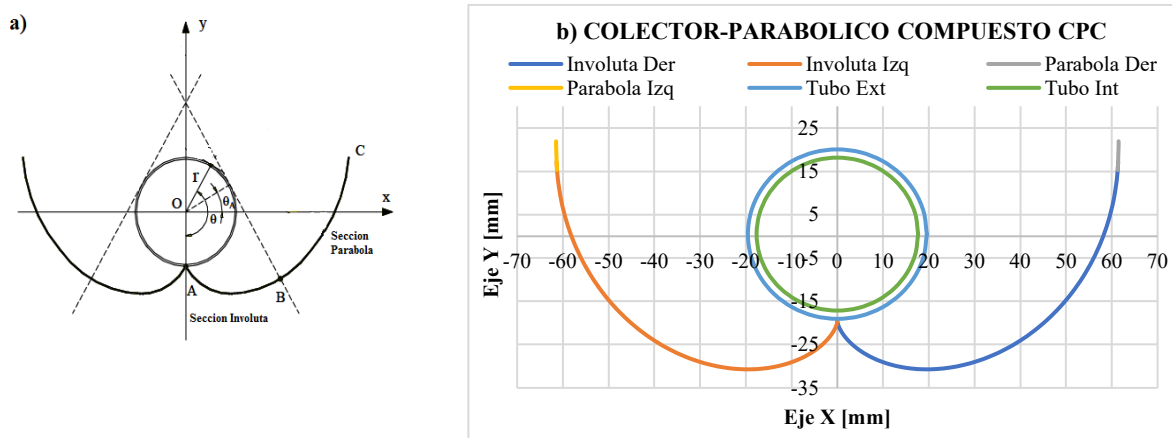


Figura 12. a) Configuración de los colectores solares para el sistema CPC [8]; b) Diseño geométrico (perfil) del reactor Cilindro-parabólico Compuesto (CPC)

Con las dimensiones del reactor tubular (el diámetro y la longitud) se pudo establecer las condiciones de flujo que adoptaría el líquido al atravesar el sistema en recirculación (tanque-reactor-tanque). En primer lugar se calcula la velocidad del fluido (0.451 m/s) considerando que existe una “ semejanza dinámica ” entre las condiciones del fotorreactor a nivel laboratorio y el reactor CPC, siendo que las fuerzas que actúan sobre el fluido en el “ prototipo ” es equivalente en el “ modelo ” [13] a nivel experimental. En otras palabras, el grado de agitación que existe en el fotorreactor debe ser similar al régimen que alcanza el fluido en circulación (régimen turbulento). Por lo tanto, el caudal del sistema se calcula con la siguiente ecuación:

$$Q = v_{\text{fluido}} \cdot A_{i(\text{tubo})} = 0.451 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\pi}{4} (0.353\text{m})^2 \Rightarrow Q = 0.0442 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 26.5 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

Con el caudal estimado de forma teórica se resuelven las ecuaciones 4 y 5 pertenecientes a los balances másicos para cada componente del sistema (tanque y reactores tubulares), considerando que los tiempos de residencia se exceden notablemente debido a la serie de ciclos sucesivos que tiene el fluido a través del sistema de recirculación. Se calculan tiempos de 0.51 minutos (30.7 segundos) para el tanque de almacenamiento y 0.24 minutos (14.6 segundos) para el tramo de reactores tubulares, por el cual, el fluido pasará una sola vez. Para un número de pasos, n, el tiempo de residencia se multiplica en n-veces, el tiempo por donde suceden las reacciones de oxidación fotocatalítica de cianuro.

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales se puede representar en la Figura 13, donde el tiempo de mezclado en el tanque de almacenamiento adquiere un valor de 0.35 minutos (21 segundos), calculado según Okita y Oyama (1963) [14].

Utilizando el número de pasos como unidad de referencia, se calcula que para disminuir la concentración de cianuro hasta 0.20 mg/L, el fluido debe recircular 1090 veces por el sistema. Esto es equivalente a un tiempo de operación de 264.98 minutos (4.5 horas aproximadamente) bajo las condiciones establecidas anteriormente.

Diseño Óptico

La superficie del reflector o reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir el máximo aprovechamiento de éste y evitar pérdidas innecesarias. Por tanto, la superficie debe estar compuesta por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta [8]. El reactor CPC prevé utilizar como superficie reflectante el aluminio con una reflectancia del 97%.

Para el reactor tubular se da la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación en las paredes externas [8] como requisito principal para su utilización. En el reactor CPC se prevé utilizar tubos de vidrio de borosilicato por su alta transparencia y capacidad para captar radiación UV. Su transmitancia global será de 0.499 en el rango UV-B y 0.886 en el rango UV-A.

Para estimar la cantidad de luz incidente en los reactores tubulares es necesario conocer las propiedades ópticas de los materiales que se mencionaron anteriormente, como la transmitancia, reflectancia, absorbancia y emitancia. Esto debido a que cada uno de estos factores va a afectar (globalmente disminuir) la cantidad de luz que llegue al absorbedor. La ecuación 9 muestra el cálculo de la eficiencia óptica, el cual, expresa la cantidad de energía que llega al absorbedor. Note que el sufijo en las variables corresponde al componente a-absorbedor y r-reflector [15].

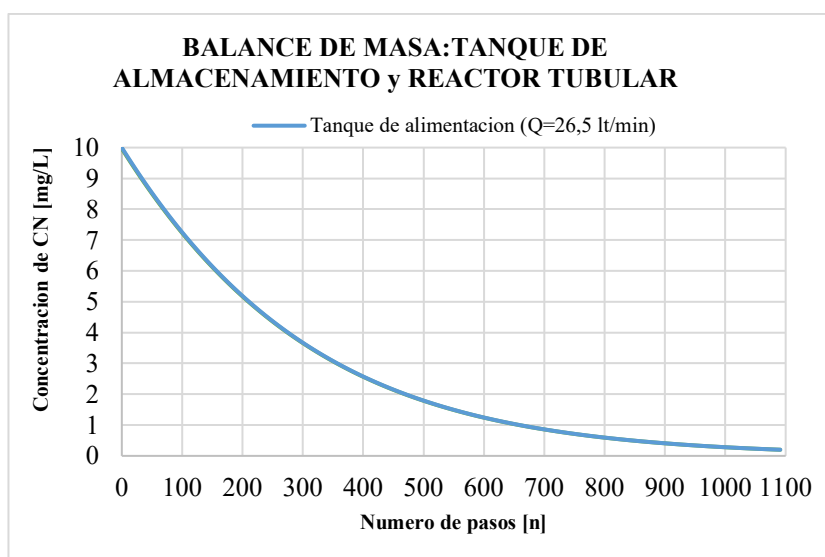


Figura 13. Proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro en función de cada paso de fluido a través del sistema CPC

$$n_0 = r^n \tau_{\text{tubo}} \alpha_a f_c \quad \text{Ec.9}$$

Tabla 7. Parámetros ópticos utilizados para el diseño del reactor CPC

Parámetro	Valor
Número de reflexiones, n_{REF}	0.766
Factor de corrección entre tubo y superficie reflectante, f_c	0.996
Reflectividad de aluminio, r^n	0.977
Transmitancia de tubos, τ_{TUBO}	0.887
Eficiencia óptica del tubo, n_0	0.863

La eficiencia óptica indica que el 86.3% de los rayos solares incidentes llegarían al seno del líquido que pasa por los reactores tubulares.

Diseño hidrodinámico

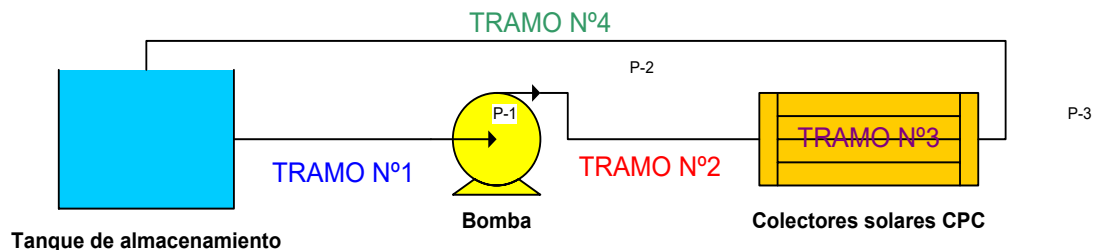
El sistema hidráulico del reactor CPC se segmentó en cuatro partes. El **tramo N°1** comprende desde la altura de líquido del tanque de almacenamiento hasta el punto de succión de la bomba centrífuga. El **tramo N°2** desde el punto de descarga de la bomba hasta la entrada de los colectores solares. El **tramo N°3** comprende toda la sección de los

reactores tubulares (zona de reacción fotocatalítica). Finalmente, el **tramo N°4** es el que va desde la salida del último colector hasta la altura del líquido del tanque de almacenamiento (retorno), ver Figura 14.

Según el esquema mostrado, se plantea el balance de energía mecánica o hidrodinámica entre el nivel de agua o altura del líquido en el tanque (estado inicial) y la salida del líquido o retorno al tanque de alimentación (estado final):

$$\frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + Z_1 + H_b = \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + Z_2 + H_{LT} \quad \text{Ec.10}$$

La Tabla 8 muestra los valores de la velocidad, el número de “Reynolds”, las pérdidas de carga en tubería (H_L) y por accesorios (H_{ACCE}) obtenidos donde se verifica que las condiciones del fluido al atravesar el sistema adoptan un régimen turbulento ($Re > 4000$) completamente desarrollado.



Lista de accesorios				
Tramo	Descripción	Longitud de la línea	Espesor de la línea	Tipo de accesorio
1	Tanque-succión	0,80 m	1,8 mm	1 valvula de bola esférica y 1 codo de 90°
2	Descarga-Entrada CPC	1,48 m	1,8 mm	2 valvulas de bola esférica, 3 codos de 90°, 2 Te's, 1 Caudalimetro y 1 expansor
3	Entrada-Salida CPC	5,36 m	3,8 mm	14 codos de 90° de 1,5 plg
4	Salida CPC-Retorno tanque	1,04 m	1,8 mm	1 contractor y 2 codos de 90°

Figura 14. Esquema del sistema CPC divida por tramos para el diseño hidrodinámico

Tabla N°8. Parámetros hidrodinámicos para cada tramo del sistema CPC

Tramo	v [m/s]	Re	Factor de fricción	H _L [m]	H _{ACCE} [m]
Tanque - Punto de succión	1.01	23670.8	0.0249	0.044	0.043
Punto de descarga – Entrada de tubos	1.01	23670.8	0.0249	0.081	1.405
Entrada - Salida de tubos	0.45	15820.1	0.0275	0.043	0.190
Salida - Punto de retorno	1.01	23670.8	0.0249	0.056	0.090
Total				0.225	1.729

A partir de las pérdidas de carga totales obtenidas se pudo estimar una caída de presión de 19.11 kPa. Esta diferencia de presión asegura que el fluido se transporta sin ningún inconveniente a través del sistema hidráulico. La altura de la bomba (1.90 m) se calcula con la ecuación 10. Por lo tanto, la potencia P_b requerida de la bomba se determina con la siguiente expresión:

$$P_b = \gamma \cdot Q \cdot H_b = 998.2 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} * 9.79 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} * 4.4 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} * 1.90\text{m} \Rightarrow P_b = 8.203\text{W} = 0.011\text{HP}$$

El valor de potencia calculado es muy bajo, lo que indica que el consumo de energía también será mínimo. Suponiendo que para un tiempo de funcionamiento del reactor de 4.5 horas, la bomba solamente consumiría un equivalente de 0,036 kW·h de energía eléctrica.

Balance de Energía

En esta parte, se planteó un balance de energía global del sistema semi-continuo considerando los siguientes aspectos: **i)** el fluido circulante se calienta parcialmente; **ii)** el fluido es transportado por un mecanismo de impulsión externo

(trabajo de eje); **iii**) el sistema no es adiabático. No existen flujos de energía y de generación entrantes ni salientes, por lo tanto, la ecuación es:

$$\langle -r_{CN} \rangle_{V_R} V_R \Delta H_r + q - W_e = \frac{dH}{dt} = \rho_m V_{tk} C_{e_m} \left\langle \frac{dT}{dt} \right\rangle_{V_{tk}} \quad \text{Ec.11}$$

Donde ΔH_r es la entalpía de reacción fotocatalítica del sistema en estudio, “q” es el calor entrante al sistema proveniente de la luz solar, “ W_e ” es el trabajo de eje proporcionado por la acción de una bomba, “ ρ_m ” es la densidad de la solución en suspensión, “ C_{p_m} ” es el calor específico de la solución y T es la temperatura.

Utilizando las propiedades termodinámicas de cada elemento y compuesto que intervienen en el proceso, se calcula la entalpía de reacción, la densidad y la capacidad calorífica de la solución en suspensión a la temperatura de trabajo, ver Tabla 9.

Tabla 9. Valores termodinámicos determinados a partir de propiedades fisicoquímicas de los compuestos que están presentes en el sistema de reacción fotocatalítica

Parámetro	Valor
Entalpía de reacción estándar (25°C) ΔH°	-184.16 kJ/mol
Entalpía de reacción ΔH_r	-77.44 J/mg
Densidad de la mezcla ρ_m	1000830.17 mg/L
Capacidad calorífica de la mezcla C_{e_m}	0.0042 J/mg°C

La resolución de la ecuación 11 predice el comportamiento de la temperatura del sistema a través del tiempo de operación, mostrado en la Figura 15, asumiendo una irradiancia global promedio para la ciudad de La Paz de 5.55 kW·h/m²-día.

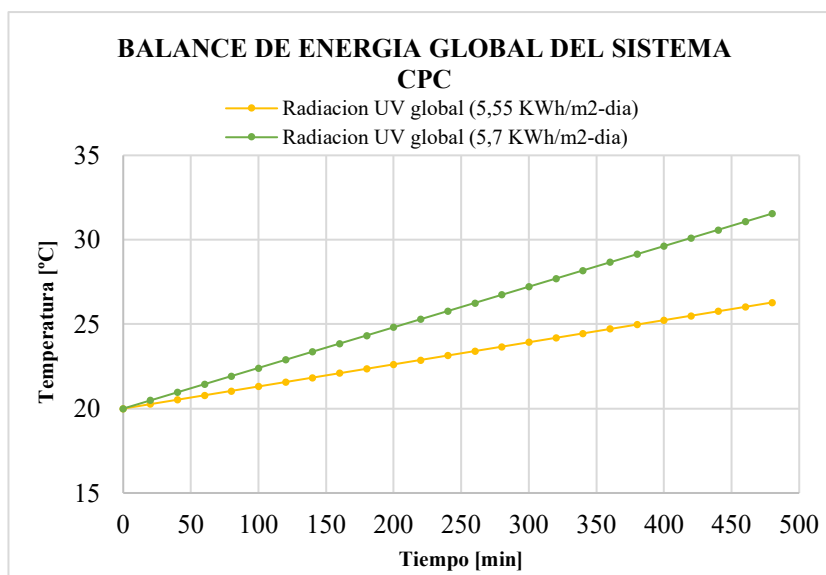


Figura 15. Variación de la temperatura del sistema CPC en función del tiempo de operación

Se observa que la variación de la temperatura es lineal en función del tiempo de operación. Tomando como base de cálculo un tiempo de 8 horas de operación y una temperatura inicial de 20°C, el sistema en recirculación no superaría los 30°C. No obstante, al incrementar la irradiancia a 5.70 kW·h/m²-día (valor máximo para la ciudad de La Paz), el líquido en recirculación alcanzaría una temperatura de 32°C aproximadamente. Esto está sujeto a las condiciones climáticas del lugar al momento en que el sistema se encuentre en funcionamiento, ya que la intensidad de radiación UV es cambiante a través del día, temporada y estación.

CONCLUSIÓN



En relación a la primera parte “Determinación de la velocidad cinética para la oxidación fotocatalítica de cianuro a nivel laboratorio”:

- Según el diseño experimental de 2 niveles y 4 variables de entrada, se explica que la eliminación de cianuro se ve favorecida para las pruebas P14, P16, P6 y P15, en ese orden. Obteniéndose mejores velocidades cinéticas y rendimientos de remoción del 99% a los 120 minutos de reacción.
- El análisis de varianza “ANOVA” determina que la temperatura (T) es una variable significativa para el proceso, teniendo un efecto positivo sobre la variable respuesta (k_{CN}), lo que significa a su vez, que a valores altos de T, se obtienen las mejores velocidades de reacción.
- Las condiciones óptimas (pH=11.91, CN^- =7.01mg/L, TiO_2 =762.32mg/L y $T=33.06^\circ C$) permitieron que en la “prueba cinética” se obtuviera un 97.5% de eliminación de cianuro, con un valor de k_{CN} igual a de 0.0299 min^{-1} , ajustado por el modelo L-H.
- Se calculó una energía acumulada E_{UV} de 39.76 KJ/L absorbida por el sistema, cuantificando la evolución de un proceso fotocatalítico a nivel de laboratorio. Este último es importante para hacer el diseño del reactor CPC.

En relación a la segunda parte “Diseño del reactor Cilindro-parabólico Compuesto (CPC) a escala bench”:

- Las dimensiones principales del reactor CPC resultaron: $V_{total}=20$ L y $A_{CPC}=0.553$ m², a partir de ellos se pueden calcular el diámetro (0.0391 m), la longitud (5.36 m), el ancho (0.103 m) de los tubos, la altura de inclinación (0.213 m) y la configuración geométrica de los colectores solares CPC (razón de concentración de 1).
- Se calculó un caudal “teórico” de 26.5 L/min, por consiguiente, se estiman los tiempos de residencia para cada volumen de control: para el tanque (0.51 min) y para el reactor tubular (0.24 min). Para que el fluido pueda recircular 1090 veces por el sistema de recirculación se necesita un tiempo de operación total de 264.98 minutos. Este tiempo permitirá reducir la concentración de cianuro de 10 mg/L a 0.2 mg/L (requisito mínimo según la norma).
- El diseño óptico permitió elegir el tipo de material que debe tener la superficie reflectante (reflectividad del aluminio de 0.977) y el reactor tubular (transmitancia del tubo de vidrio de borosilicato de 0.887), el cual permitió calcular una efectividad óptica del 86.3%, aceptable para que los rayos solares incidentes lleguen al seno del líquido en circulación.
- El diseño hidrodinámico establece que el sistema trabaje a un régimen turbulento completamente desarrollado (número de Reynolds de 15820.1) y se requiera una potencia de bomba de 0.011 HP, para asegurar un consumo de energía eléctrica (0,036 kW·h) mínimo.
- En el perfil de temperatura se observa que la temperatura final alcanzada por el sistema es de 26.3°C a condiciones de radiación UV global de 5.55 kW·h/m²-día (valor promedio para la ciudad de La Paz). No obstante, si la radiación solar aumenta a 5.70 kW·h/m²-día (valor máximo para la ciudad de La Paz), la temperatura alcanzaría un valor de 31.6 °C, que favorece a la reacción de eliminación de cianuro.
- Los valores de diseño obtenidos para el reactor CPC permiten predecir el comportamiento que tendrá el proceso de fotocatalisis (estudiado a nivel laboratorio) a mayor escala, involucrando criterios ingenieriles como el dimensionamiento de equipos, elección de materiales, funcionamiento de sistemas en recirculación y estimación de parámetros para prevenir situaciones que puedan desfavorecer el rendimiento de la reacción.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al proyecto con financiamiento IDH-UMSA, “Investigación de la degradación de cianuro de aguas residuales de la empresa Exportadores Bolivianos SRL La Paz”, desarrollado en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales (FCPN-UMSA).

REFERENCIAS

1. Rader, W.S., Solujic, L., Milosavljevic, E.B., Hendrix, J.L., Nelson, J.H. 1995, Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents, *Environmental Pollution*, 90(3), 331-334. DOI: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00020-R](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00020-R)
2. Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T.I., El manejo del cianuro en la extracción de oro, Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente, 2001, Ottawa, Ontario, Canadá.



3. Dąbrowskia, B., Zaleska, A., Janczarek, M., Hupka, J., Miller, J.D. **2002**, Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *151*(1-3), 201-205. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00151-X)
4. Domènech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I., 1. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, Plataforma Solar de Almería, Proyecto CNEA-CAC-UAQ, 2001, Almería, España.
5. Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, T., 3. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte, Plataforma Solar de Almería, Proyecto CNEA-CAC-UAQ, **2014**, Almería, España.
6. Quispe, L., Arteaga, M.C., Cárdenas, E., López, L., Santelices, C., Palenque, E., Cabrera, S. **2011**, Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂, *Revista Boliviana de Química*, *28*(2), 113-118.
7. Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A.E., Alfano, O.M. **2008**, Intrinsic Kinetic Modeling with Explicit Radiation Absorption Effects of the Photocatalytic Oxidation of Cyanide with TiO₂ and Silica-Supported TiO₂ Suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, *85*(1-2), 48-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.026>
8. Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Peral, J., Sánchez, B., Cardona, A.I., 11. Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones, Plataforma Solar de Almería, Proyecto CNEA-CAC-UAQ, 2015, Almería, España.
9. Lopez Nina, L. **2008**, Síntesis de óxido de titanio por el proceso sol-gel para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de CN⁻ y Cr (VI) en medio acuoso, (BSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
10. Blanco Gálvez, J., El Reactor Fotocatalítico: Estado del Arte, *Solar Safe Water*, **2005**, La Plata, Argentina.
11. Goswami, D.Y., Kreith, F., Kreider, J. F., Principles of solar engineering, George H. Buchanan Co., **2000**, Philadelphia, United States.
12. Marugan, J., van Grieken, R., Cassano, A.E., Alfano, O.M. **2009**, Scaling-Up Of Slurry Reactors For The Photocatalytic Oxidation Of Cyanide With TiO₂ And Silica-Supported TiO₂ Suspensions, *Catalysis Today*, *144*(1-2), 87-93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.026>
13. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3296/53989-7.pdf>, Access date: 04-23-23.
14. Lain, S., Cruz, C.H., Valencia, Y., Torres, P., Montoya, C. **2011**, Determinación del tiempo de mezcla en un tanque de almacenamiento para agua potable mediante dinámica de fluidos computacional –CFD–, *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, *10*(19), 55-66.
15. Aguayo, D., Velásquez, N., Ojeda, S. **2009**, septiembre. Desarrollo de un sistema de Calentamiento solar y acoplamiento a un digestor anaeróbico, Paper presented at the II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos, Barranquilla. Recuperado de <https://docplayer.es/48362479-Desarrollo-de-un-sistema-de-calentamiento-solar-y-acoplamiento-a-un-digestor-anaerobico.html>