



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA CON ÓXIDO DE TITANIO (IV) PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE CIANURO EN LA EMPRESA MINERA ORENAS

WILSON PATRICIO LEÓN CUEVA

Trabajo de Titulación modalidad: Proyectos de Investigación y Desarrollo, presentado ante el Instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH, como requisito parcial para la obtención del grado de:

MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA

Riobamba – Ecuador

FEBRERO 2022

©2022, Wilson Patricio León Cueva

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

CERTIFICACIÓN

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado: **DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA CON ÓXIDO DE TITANIO (IV) PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE CIANURO EN LA EMPRESA MINERA ORENAS**, de responsabilidad del señor Wilson Patricio León Cueva ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Ing. Luis Eduardo Hidalgo Almeida; Ph. D.

PRESIDENTE

LUIS EDUARDO
HIDALGO
ALMEIDA

Firmado digitalmente por LUIS EDUARDO HIDALGO ALMEIDA
Nombre de reconocimiento (DN): cn=EC, ou=BANCO CENTRAL DEL ECUADOR, ou=ENTIDAD DE CERTIFICACION DE INFORMACION-ECIBCE, l=QUITO, serialNumber=0000445780, cn=LUIS EDUARDO HIDALGO ALMEIDA
Fecha: 2022.02.16 05:21:00 -05'00'

Ing. Daniel Antonio Chuquin Vasco, Mag.

TUTOR



Firmado electrónicamente por:
**DANIEL ANTONIO
CHUQUIN VASCO**

Ing. Mabel Mariela Parada Rivera, Mag.

MIEMBRO



Firmado electrónicamente por:
**MABEL MARIELA
PARADA RIVERA**

Ing. Linda Mariuxi Flores Fiallos, Mag.

MIEMBRO

LINDA MARIUXI
FLORES
FIALLOS

Firmado digitalmente por LINDA MARIUXI FLORES FIALLOS
DN: cn=LINDA MARIUXI FLORES FIALLOS, c=EC, cn=SECURITY DATA S.A. l=ENTIDAD DE CERTIFICACION DE INFORMACION
Módulo: Soy el autor de este documento
Ubicación:
Fecha: 2022-02-16 16:27:05:00

Riobamba, febrero, 2022

DERECHOS INTELECTUALES

Yo, Wilson Patricio León Cueva, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

WILSON PATRICIO LEON CUEVA  Firmado digitalmente
por WILSON PATRICIO
LEON CUEVA

Wilson Patricio León Cueva


C.I.: 0705216943

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Wilson Patricio León Cueva, declaro que el presente **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como Autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este proyecto de investigación de maestría.

WILSON
PATRICIO
LEON CUEVA



Firmado
digitalmente por
WILSON PATRICIO
LEON CUEVA

Wilson Patricio León Cueva

C.I.: 0705216943

DEDICATORIA

A Dios por darme la fuerza necesaria para culminar esta etapa en mi vida profesional, mis hijos Nicole, Jeremy y Samuel, mi esposa Jessica y en especial a mis padres Wilson y María que me han apoyado en todas las circunstancias; sin ellos no lo hubiera logrado este triunfo es de ustedes.

A mis Hermanos Miguel, Jesús y en especial a Ricardo por brindar sus conocimientos en la elaboración de esta investigación.

A todos los amigos, compañeros y profesores ya que de una u otra manera han contribuido en la realización de este trabajo de tesis.

Wilson

AGRADECIMIENTO

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo expreso mi agradecimiento el cual ha brindado la oportunidad de realizar de este proyecto, de manera especial a los miembros de mi tribunal de titulación que de una u otra forma me han guiado con sus conocimientos.

A mi querida familia por aquellas palabras de aliento que me hicieron fuerte para poder cumplir este objetivo en mi vida.

Wilson

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Problema de investigación	2
1.1.1. Planteamiento del problema	2
1.1.2. Formulación del problema.....	3
1.1.3. Preguntas directrices	4
1.2. Justificación de la investigación.....	4
1.2.1. Justificación Teórica.....	4
1.2.2. Justificación Práctica.....	5
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivo General.....	6
1.3.2. Objetivos específicos.....	6
1.4. Hipótesis.....	6

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Antecedentes del problema	7
2.2 Fotocatálisis	9
2.3 Dióxido de titanio.....	11
2.4 Modificación de fotocatalizadores de TiO ₂	13
2.5 Mecanismo degradación de contaminantes orgánicos utilizando fotocatalizador de TiO ₂ ...	13
2.6 Modificación de TiO ₂ con metales de tierras raras	14
2.7 Producción y caracterización de aguas residuales con cianuro.....	15
2.8 Remoción de cianuro.....	16
2.8.1 Remoción de cianuro con TIO ₂	16
2.9 Cinética de reacción	18

2.9.1	<i>La importancia de la cinética de reacción química</i>	18
2.9.2	<i>Estudios de la cinética de reacción</i>	19
2.10	Modelado cinético.....	19
2.10.1	<i>Isotermas de absorción</i>	20
2.10.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	20
2.10.3	<i>Isoterma de Langmuir</i>	21
2.10.4	<i>Modelo cinético pseudo- primer orden</i>	22
2.10.5	<i>Modelo cinético pseudo- segundo orden</i>	22
2.11	Modelo matemático.....	22
2.12	Software informático GNU Octave.....	23

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	25
3.1	Tipo y diseño de investigación.....	25
3.2	Método de investigación	25
3.3	Enfoque de la investigación	27
3.4	Alcance de la investigación.....	28
3.5	Población de estudio	28
3.6	Unidad de análisis	29
3.7	Selección y tamaño de la muestra	29
3.8	Técnica de recolección de datos.....	29
3.9	Instrumentos para procesar datos recopilados.....	30

CAPÍTULO IV

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
4.1.	Desarrollo del Modelo Matemático	31
4.2.	Resultados del Modelo Matemático.....	34
4.2.1.	<i>Resultados del Modelo Matemático Cloruro de lantano (III) Heptahidratado</i>	35
4.2.2.	<i>Resultados del Modelo Matemático Cloruro de Cerio (III) heptahidratado</i>	38
4.2.3.	<i>Resultados del Modelo Matemático Nitrato de europio (III) pentahidratado</i>	41
4.2.4.	<i>Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con H₂O₂</i>	44
4.2.5.	<i>Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con Zeolita Impregnada</i>	54

4.2.6.	<i>Resultados Modelo Matemático Muestra Potenciada con Zeolita Impregnada y H₂O₂.....</i>	58
4.2.7.	<i>Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con Radiación Ultra Violeta</i>	62
4.3.	Validación del modelo	67

CAPÍTULO V

5.	PROPUESTA.....	70
	CONCLUSIONES	76
	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-4: Porcentaje de Concentración de TiO_2 en el tiempo	32
Tabla 2-4: Porcentaje de Concentración de TiO_2 y H_2O_2 en el tiempo	32
Tabla 3-4: Porcentaje de Concentración de TiO_2 y Zeolita Impregnada en el tiempo	33
Tabla 4-4: Porcentaje de Concentración de TiO_2 , H_2O_2 y Zeolita Impregnada en el tiempo	33
Tabla 5-4: Porcentaje de Concentración de TiO_2 y Radiación Ultravioleta impregnada.....	33
Tabla 6-4: Porcentaje de Remoción de CN^-	67
Tabla 7-4: Porcentaje de Remoción de CN^- de otros autores	68
Tabla 8-4: Comparación con otros autores	69
Tabla 9-4: Análisis de Varianza	69
Tabla 1-5: Ecuaciones de los Modelos Matemáticos Obtenidos.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2. Fotocatalizador con base en la presencia de sitios activos	10
Figura 2-2. Mecanismo fotocatalítico en una partícula de TiO_2	14
Figura 3-2. Esquema fotocatalítico de cianuro libre en una partícula de TiO_2	17
Figura 1-5. Comparación de las reacciones obtenidas con TiO_2 y Tierras Raras.....	71
Figura 2-5. Comparación de las reacciones obtenidas con TiO_2 más H_2O_2 y Tierras Raras.....	72
Figura 3-5. Comparación de las reacciones obtenidas de TiO_2 más Zeolita y Tierras Raras.....	73
Figura 4-5. Comparación de las reacciones obtenidas FAU más TiO_2 y Tierras Raras.....	74

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3 Porcentaje remoción de cianuro mediante TiO ₂ impregnado en zeolita FAU.....	26
Gráfico 1-4 Reacción de TiO ₂ y la muestra problema	34
Gráfico 2-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1% y la muestra problema.....	35
Gráfico 3-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,5% y la muestra problema	36
Gráfico 4-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,25% y la muestra problema.....	37
Gráfico 5-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 1% y la muestra problema.....	38
Gráfico 6-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,5% y la muestra problema.....	39
Gráfico 7-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,25% y la muestra problema	40
Gráfico 8-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 1% y la muestra problema.....	41
Gráfico 9-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,5% y la muestra problema	42
Gráfico 10-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,25% y la muestra problema.....	43
Gráfico 11-4 Reacción de TiO ₂ , H ₂ O ₂ y la muestra problema	44
Gráfico 12-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	45
Gráfico 13-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,5%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	46
Gráfico 14-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,25%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	47
Gráfico 15-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 1%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	48
Gráfico 16-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,5%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	49
Gráfico 17-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,25%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	50

Gráfico 18-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 1%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	51
Gráfico 19-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,5%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	52
Gráfico 20-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,25%, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	53
Gráfico 21-4 Reacción de TiO ₂ , Zeolita y la muestra problema	54
Gráfico 22-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, Zeolita y la muestra problema.....	55
Gráfico 23-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, Zeolita y la muestra problema	56
Gráfico 24-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado, Zeolita y la muestra problema	57
Gráfico 25-4 Reacción de TiO ₂ , Zeolita, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	58
Gráfico 26-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, Zeolita, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	59
Gráfico 27-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, Zeolita, H ₂ O ₂ y la muestra problema.....	60
Gráfico 28-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado, Zeolita y la muestra problema	61
Gráfico 29-4 Reacción de FAU y la muestra problema	62
Gráfico 30-4 Reacción de TiO ₂ , FAU y la muestra problema	63
Gráfico 31-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, FAU y la muestra problema	64
Gráfico 32-4 Reacción de TiO ₂ , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, FAU y la muestra problema.....	65
Gráfico 33-4 Reacción de TiO ₂ , Nitrato de europio (III) pentahidratado, FAU y la muestra problema.....	61

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. Funcionamiento del Software GNU Octave

ANEXO B. Script del Modelo Matemática

ABSTRACT

The objective of this research project is to develop a mathematical model of the photocatalytic reaction with titanium oxide (IV) for the evaluation of the cyanide removal efficiency in the Orenas mining company. The mathematical modeling it was obtained through kinetic evaluation of the Photocatalic reaction of a test substance mixed with titanium oxide (IV) at a concentration of 1 g/L enhanced with three rare types of soil: Europium (III) nitrate pentahydrate, Lanthanum (III) Chloride Heptahydrate and Cerium (III) Chloride heptahydrate. In addition, a combined system with hydrogen peroxide was used to increase photooxidation. The mathematical model was developed with the GNU Octave program through the parameters of the Langmuir-Hinshelwood equation. According to the mathematical models developed, the most convenient proposal was selected to treat the contaminant, where the treatment of titanium oxide (IV) plus lanthanum chloride (III) Heptahydrate at 95.8% presents the highest efficiency in removing cyanide present. as a contaminant in the test substance. Finally, the validation of the proposal was carried out with statistical analysis with the results of other studies established in several bibliographic sources, resulting in the model not presenting significant variation compared to other models, so it can be indicated that the model is valid. The model had an average deviation of 16% compared to other authors; so it is considered acceptable.

Keywords: <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <REMEDICATION>, <CYANIDE>, <MINING>, <PHOTOCATALYTICS>, <EFFICIENCY>.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del ser humano en un ámbito de consumo de bienes y servicios ha ocasionado la degradación del medio ambiente, esto debido a la extracción de materias primas, la refinación de las mismas y la producción de bienes de consumo. La contaminación que generamos por cada actividad antropogénica compromete la calidad ambiental del planeta (García, 2019).

Una de las matrices ambientales más afectadas por la contaminación del ser humano, es la calidad del agua; esta, se encuentra cada vez más presente en nuestro día a día, mostrándonos las consecuencias de la contaminación de ríos, lagos, lagunas, mares y océanos (UNESCO, 2017).

En el Ecuador, el panorama no es distinto, debido a la explotación de materia prima, la extracción y producción industrial se ha producido contaminación de los cuerpos hídricos; ocasionado por la descarga de aguas residuales sin tratamiento previo a cuerpos hídricos, conformándose una problemática pendiente a ser resuelta (ETAPA, 2018).

La actividad minera ha sido una de los más grandes contaminantes en el país; la actividad no se encuentra regulada y la minería ilegal es cada vez más grande en el país. Lo que provoca que se contaminen las fuentes hídricas, mismas que son necesarias tratarlas previo a la descarga en el ambiente (Vilela, Espinosa, & Bravo, 2020).

Es por ello que, en la actualidad, una de las mayores preocupaciones para la sociedad es el cuidado del medio ambiente; en este sentido, se ha buscado durante las últimas décadas técnicas, tecnologías y métodos para prevenir, remediar o remediar el daño ambiental provocado por el desarrollo de las actividades humanas.

El presente trabajo tiene como objetivo, desarrollar un modelo matemático de la reacción fotocatalítica con óxido de titanio (IV) para la evaluación de la eficiencia de remoción de cianuro en la empresa minera Orenas.

En el capítulo I, se presenta el planteamiento, justificación, formulación y objetivos de la investigación. En el capítulo II, se presenta una revisión del estado del arte; es decir, el marco teórico referente a la investigación. En el capítulo III se presenta la metodología de trabajo que se empleó para el desarrollo de la modelación matemática. En el capítulo IV se muestran los resultados del desarrollo de la modelación matemática y la discusión con la información recopilada. En el capítulo V se presenta la propuesta, las conclusiones y recomendaciones de la presente investigación.

Para el desarrollo del modelo de reacción fotocatalítica del óxido de titanio se consideró como base, estudios relacionados con la producción de Energía eléctrica con un Ciclo Orgánico residual híbrido activado con Calor residual y Energía solar, descritos por Christos, Evangelos, & Kimon (2016) y Xu, y otros (2015), mientras que para el modelo matemático se consideró el estudio de Bellos & Tzivanidis (2018).

1.1. Problema de investigación

1.1.1. Planteamiento del problema

Desde los años setenta, se ha dedicado un trabajo considerable a comprender el principio de la reacción fotocatalítica con dióxido de titanio (TiO_2) y sus aplicaciones en el campo de la reducción de la contaminación del agua Zekri y Colbeau, (2013), en la actualidad se considera como una de las tecnologías ecológicas más importantes para la purificación del agua (Sannino, D., y cols., 2013). Por tanto, es apreciada como una estrategia prometedora para lograr objetivos como la remediación ambiental (p. ej., tratamiento de agua y purificación de aire) y energía renovable (p. ej., producción de hidrógeno y conversión de dióxido de carbono en metano e hidrocarburos ligeros) (Li, K., Peng, B., y Peng, 2016).

Las ventajas del óxido de titanio (IV), como la no toxicidad, alta estabilidad química, costo relativamente bajo y buen poder oxidante, ha llamado la atención en este campo. Además, el proceso fotocatalítico no selectivo genera al óxido de titanio (IV) la capacidad de destruir contaminantes con una amplia gama de estructuras y grupos funcionales (Zulfiqar, y cols., 2019). En comparación con

las tecnologías catalíticas tradicionales, la tecnología fotocatalítica tiene muchas ventajas; como por ejemplo las condiciones de reacción como la luz solar, la temperatura ambiente y la presión atmosférica normal son comunes y fáciles de obtener; los procesos de degradación y los productos de la descomposición catalítica están libres de contaminación, lo que se ajusta a los requisitos de protección del medio ambiente con bajas emisiones de carbono; las características de no tóxico, estable, de bajo costo y reciclable promueven aún más el desarrollo (Xu, y cols., 2017).

Se han realizado muchos estudios sobre fotocátalisis, que se pueden dividir en tres campos principales: desarrollo de nuevos fotocatalizadores, estudios fundamentales sobre fotocátalisis y diseño de reactores fotocatalíticos (Sundar, K., y Kanmani, S., 2020). Esta multiplicidad de estudios, implica la necesidad de un enfoque más sistemático para la gestión de los datos experimentales, dado que a pesar del número constantemente creciente de estudios de investigación en fotocátalisis y algunas aplicaciones exitosas, existe una brecha entre la investigación y la comercialización (Janczarek, M., y Kowalska, E., 2021).

Para iniciar la reacción de fotodegradación, se irradia TiO_2 con fotones que tienen una energía superior a la banda prohibida del semiconductor. Los electrones se excitan y pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un agujero vacío en la banda de valencia. Se crean pares de electrones / huecos. Si estos últimos no se recombinan, en agua, la reacción puede resultar en la creación de radicales con alta capacidad oxidativa (OH , HO^2 , O_2) que atacan al primario contaminante y los intermedios sucesivamente hasta la mineralización completa (Zekri, M., y Colbeau, C., 2013).

Las investigaciones previas han demostrado que el óxido de titanio (IV) puede degradar efectivamente el cianuro (CN^-) (Mena, y cols., 2017); considerando que el cianuro constituye una problemática ambiental de la industria minera, asociada a la generación de aguas residuales contaminadas con este elemento que afecta la calidad de agua; es por ello, que es indispensable disponer de tratamientos de aguas residuales de la industria minera, a fin de mitigar los posibles impactos ambientales y riesgos a la salud (Luque, V., Moreno, C., y Roldán, M., 2016).

1.1.2. Formulación del problema

Los lixiviados contaminados con cianuro son un problema ambiental complejo, por lo que, es necesario efectuar un modelado matemático del proceso fotocatalítico utilizado para la remoción de

esta sustancia, con el fin de deducir el comportamiento de la reacción sin necesidad de efectuar experimentos físicos y poder evaluar su aplicabilidad en diferentes condiciones reales.

1.1.3. Preguntas directrices

¿Cuáles ecuaciones matemáticas describen el comportamiento cinético de la reacción fotocatalítica de la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras?

¿La ecuación de Langmuir - Hinshelwood describe el comportamiento matemático de la reacción fotocatalítica de la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras?

¿Cómo se relaciona los resultados experimentales previos con el modelo matemático propuesto para la reacción fotocatalítica?

1.2. Justificación de la investigación

1.2.1. Justificación Teórica

A través del modelado matemático de la reacción se podrá mejorar la comprensión del rendimiento fotocatalítico, analizando el comportamiento de los parámetros cinéticos intrínsecos que permitirán la ampliación o el rediseño de sistemas más eficientes a gran escala. Conjuntamente, el alto volumen de experimentos físicos realizados en el entorno de laboratorio a lo largo de los años en relación a las reacciones fotocatalíticas, genera un entorno más complejo para analizar cada experimento, además, estos están limitados por el diseño mecánico del equipo o la incapacidad de simular ciertas condiciones específicas como alta temperatura, presión, humedad, entre otros. Por lo que, para comprender mejor los fenómenos subyacentes, es muy importante representar matemáticamente el experimento para obtener un mayor control sobre los parámetros experimentales.

Aun cuando a la actualidad se encuentran disponibles modelos que pueden describir fenómenos específicos como el transporte de radiación, la transferencia de masa o la velocidad de las reacciones fotocatalíticas; para obtener verdaderos parámetros cinéticos, la reacción debe ser analizada y modelada considerando la influencia del campo de radiación, concentración de contaminante, transferencia de masa y dinámica de fluidos dentro del reactor (Vezzoli, 2012). De esta manera, los parámetros obtenidos serán independientes del tamaño y la configuración del reactor y podrán ser utilizados posteriormente para propósitos de escalado o para el desarrollo de diseños de reactores completamente nuevos.

1.2.2. Justificación Práctica

El modelo predictivo a desarrollar permitirá pronosticar las constantes de velocidad de fotodegradación de contaminantes orgánicos en presencia de nanopartículas de óxido de titanio (IV) e irradiación ultravioleta en solución acuosa, considerando una variedad de factores que afectan el rendimiento de la fotodegradación, como la intensidad ultravioleta, óxido de titanio (IV) dosis, tipo de contaminante orgánico y concentración inicial en agua, y pH inicial de la solución. Además, permitirá proporcionar mayor fiabilidad al proceso fotocatalítico como control de la contaminación del agua industrial en el futuro, dado que el modelado matemático facilitará la predicción del desempeño de remoción de mercurio de un reactor o dispositivo fotocatalítico.

Por esta razón, el presente estudio se ha centrado en el desarrollo de un modelo matemático de la cinética de reacción fotocatalítica para la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras en la empresa minera Orenas, que permitirá conducir a la predicción de condiciones que están limitadas por varias restricciones como el diseño mecánico, el medio ambiente, entre otros.

Con un modelo de este tipo, los experimentos pueden verificarse, modificarse o revisarse antes de que se realicen experimentos reales, dado que proporcionan una descripción cuantitativa con el propósito de representar y predecir un fenómeno de interés, jugando un papel importante en la optimización y el control de procesos. Además, es importante conocer el comportamiento cinético para diseñar adecuadamente un reactor fotocatalítico, que sea eficaz en el tratamiento de lixiviados contaminados con cianuro en condiciones de funcionamiento muy diferentes y que permita futuras construcciones de plantas de tratamiento de aguas considerando los métodos utilizados en esta investigación.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Desarrollar un modelo matemático de la reacción fotocatalítica con óxido de titanio (IV) para la evaluación de la eficiencia de remoción de cianuro en la empresa minera Orenas

1.3.2. Objetivos específicos

- Revisar los modelos matemáticos para la reacción fotocatalítica de la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras.
- Identificar las principales variables relacionadas a la cinética de reacción fotocatalítica para la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras.
- Proponer un modelo matemático para la reacción fotocatalítica de la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras.
- Validar el modelo matemático para la reacción fotocatalítica con resultados experimentales a través del análisis de metadatos.
- Determinar la eficiencia de remoción de cianuro en la empresa minera Orenas a través del modelo matemático propuesto.

1.4. Hipótesis

El desarrollo de un modelo matemático de la reacción fotocatalítica con óxido de titanio (IV) permitirá evaluar la eficiencia de remoción de cianuro en la empresa minera Orenas.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes del problema

Leon (2019) evaluó las propiedades fotocatalíticas en la remoción de cianuro a partir de sistemas acuosos donde procedió a sintetizarlo mediante el método Sol-gel a partir de Etóxido de Titanio y también se impregnaron con tres tierras raras: Lantano (La), Cerio (Ce) y Europio (Eu). Las pruebas de remoción de cianuro se realizaron en 120 minutos de reacción, tomando muestras cada 20 minutos. La determinación espectrofotométrica UV-Vis de la concentración remanente de cianuro se efectuó mediante reacción con Picrato sódico a una longitud de onda de 550 nm.

Lin, X., y cols., (2018) construyeron un enfoque fácil para desarrollar fotocatalisis de óxido de titanio (IV) inducida por luz visible mediante modificación con nanopartículas de Eu y Au. El catalizador se evaluó utilizando la fotodegradación como reacción modelo y demostró que este Au/Eu-TiO₂ exhibió una mejor actividad fotocatalítica, y también exhibió una buena capacidad de reutilización para la reacción dirigida, donde este rendimiento notablemente mejorado de Au/Eu-TiO₂ podría atribuirse al efecto sinérgico de la decoración de Eu y Au.

Sheydaei, M., y cols., (2020) revelaron la capacidad del nano compuesto de Dy₂O₃/TiO₂/grafito/Ti en la decoloración de las aguas residuales de teñido textil mediante el proceso de ozonización fotocatalítica asistida por luz visible, desarrollaron con éxito un modelo matemático del proceso de ozonización fotocatalítica con luz visible. El proceso de ozonización fotocatalítica fue más eficaz que los procesos de fotólisis, sorción, ozonización y fotocatalisis en solitario. Finalmente, el Dy₂O₃/TiO₂/grafito/nano compuesto de Ti puede ser un catalizador ideal para usos industriales debido a su estabilidad y fotoactividad de la luz visible.

Jiang, Z., y cols., (2020) desarrollaron un modelo predictivo generalizado para la predicción de las constantes de velocidad de fotodegradación de contaminantes orgánicos en presencia de

nanopartículas de óxido de titanio (IV) e irradiación ultravioleta en solución acuosa. Este modelo matemático combina con una variedad de factores que afectan el rendimiento de la fotodegradación, es decir, la intensidad ultravioleta, óxido de titanio (IV) dosis, tipo de contaminante orgánico y concentración inicial en agua, y pH inicial de la solución. Se recopiló un conjunto de datos de 446 puntos de datos para entrenamiento y pruebas de la literatura.

Dutta, S., y *cols.* (2010) propusieron un modelo matemático para la predicción de la eficiencia de adsorción y fotocatalisis del fotocatalizador de óxido de titanio (IV) donde se requiere un modelo simulado por computadora para interrelacionar los parámetros de entrada y salida de la planta de tratamiento de aguas residuales, el modelo utiliza los datos experimentales obtenidos a diferentes pH con diferentes óxidos de titanio (IV) dosis y concentración inicial. Estos modelos predicen eficientemente la eficiencia de adsorción (% de eliminación), la capacidad de adsorción (carga) y la eficiencia fotocatalítica del proceso. Se estudió el efecto de diferentes parámetros operativos sobre la eficiencia del proceso.

Athanasekou, C.P., Likodimos, V., y Falaras, P., (2018) establecieron que las nanoestructuras avanzadas de dióxido de titanio se investigan intensamente para proteger el medio ambiente. La presencia de un fotocatalizador de óxido de titanio (IV) en la superficie asimétrica de la membrana y los poros asegura la retención y fotodegradación simultáneas de contaminantes, lo que permite un funcionamiento continuo a largo plazo del dispositivo sin ensuciamiento, ausencia práctica de concentrado retenido y producción rentable de agua limpia. La presente investigación explora nuevas tendencias y perspectivas actuales de la fotocatalisis de óxido de titanio (IV) dentro y fuera de los marcos bien establecidos de los procesos de oxidación avanzados, ampliando las fronteras del campo al incluir procesos de reducción avanzada y aplicaciones tecnológicas relacionadas.

Telegang Chekem, C., y *cols.*, (2019) establecieron un modelo numérico para conocer el mecanismo de eliminación de fenol del agua mediante el proceso dual de adsorción / fotodegradación sobre catalizadores compuestos de Titania de carbón activado (AC-TiO₂). Establecieron un nuevo enfoque matemático para tener en cuenta de manera integral la tasa de difusión a granel/por/superficial del contaminante antes de la adsorción dentro del catalizador microporoso y luego la fotodegradación intrínseca. En diferentes condiciones experimentales y utilizando catalizadores de diferentes contenidos de Titania, la cinética simulada se ajusta fácilmente a los perfiles experimentales.

Rueda-Marquez, J., y cols., (2020) en su investigación reunieron y discutieron críticamente estudios recientes relacionados con la desintoxicación fotocatalítica de aguas residuales industriales y municipales reales, donde consideraron cuestiones tales como los desafíos para la aplicación de la desintoxicación fotocatalítica de aguas residuales, la viabilidad de varias pruebas de toxicidad, la reutilización de fotocatalizadores, la estimación de costos. Los procesos de oxidación avanzados como la fotocatalisis se estudian ampliamente para la degradación de contaminantes orgánicos de contaminantes de preocupación emergente.

2.2 Fotocatálisis

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) son una técnica respetuosa con el medio ambiente para la eliminación de varios tipos de contaminantes: contaminantes del aire, contaminantes del agua como aromáticos, contenido a base de petróleo, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos clorados, pesticidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles (COV), tintes y otros materiales orgánicos (Zhang, T., Wang, X., y Zhang, X. 2014).

Los AOP se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno como radicales hidroxilos con un electrón desapareado, y debido a esto, poseen una vida útil corta. Por lo tanto, reaccionan activa y fácilmente con una serie de especies químicas, que de otra manera serían muy difíciles de degradar y por lo tanto, son comparativamente mejores que otros métodos convencionales porque generan productos de oxidación termodinámicamente estables como dióxido de carbono, agua y orgánicos biodegradables. Los AOP incluyen el proceso de fotocatalisis, que juega un papel importante en la captación de la luz solar mediante un fotocatalizador (Samadi, S., Yousefi, M., y Khalilian, F., 2015).

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: foto relacionada con el fotón y catalizador, que es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia. Por tanto, son materiales que cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. Este fenómeno se conoce como fotocatalisis. La fotocatalisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor, el sustrato que absorbe la luz y actúa como catalizador de reacciones químicas se conoce como fotocatalizador (Zhan, X., y cols., 2020).

Todos los fotocatalizadores son básicamente semiconductores, por lo que, la fotocátalisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz. Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos según la apariencia del estado físico de los reactivos (Samadi, S., Yousefi, M., y Khalilian, F., 2015):

- Homogénea fotocátalisis: cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido, dichas reacciones fotocatalíticas se denominan fotocátalisis homogénea.
- Fotocátalisis heterogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en fases diferentes.

Los semiconductores son capaces de conducir electricidad incluso a temperatura ambiente en presencia de luz y por lo tanto, funcionan como fotocatalizadores. Cuando un fotocatalizador se expone a la luz de la longitud de onda deseada (energía suficiente), la energía de los fotones es absorbida por un electrón (e_2) de la banda de valencia y se excita a la banda de conducción. En este proceso se crea un agujero (h_1) en la banda de valencia. Este proceso conduce a la formación de un estado de fotoexcitación y se genera el par e_2 y h_1 . Este electrón excitado se usa para reducir un aceptor en el que se usa un agujero para la oxidación de moléculas donantes. La importancia de la fotocátalisis radica en el hecho de que un fotocatalizador proporciona tanto un entorno de oxidación como un entorno de reducción y eso también, simultáneamente. El destino del electrón excitado y el agujero se decide por las posiciones relativas de las bandas de conducción y valencia del semiconductor y los niveles redox del sustrato (Ameta, R., y cols., 2018). En la Figura 1-2 se muestra el procedimiento de la fotocatalización con base en la presencia de sitios activos:

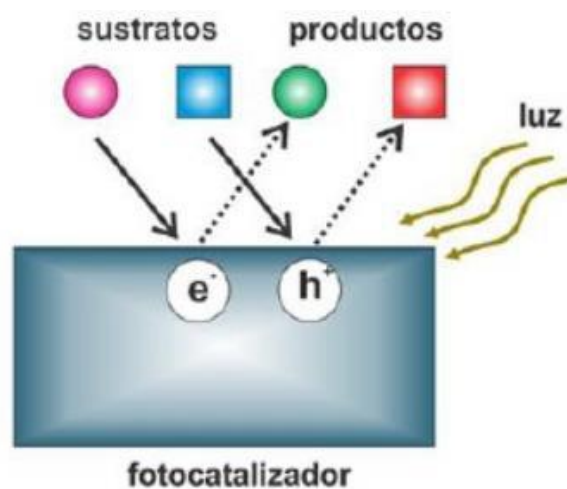


Figura 1-2. Fotocatalizador con base en la presencia de sitios activos

Fuente: Nevárez, M., y cols., 2017

Los fotocatalizadores se pueden utilizar para anti incrustantes, anti-empañamiento, conservación y almacenamiento de energía, desodorización, esterilización, autolimpieza, purificación de aire, tratamiento de aguas residuales, etc. Los semiconductores actúan como sensibilizadores de los procesos fotoredox debido a su estructura electrónica. Algunos semiconductores pueden fotocatalizar la mineralización completa de muchos contaminantes orgánicos como aromáticos, halohidrocarburos, insecticidas, pesticidas, tintes y tensioactivos (Ameta, R., y cols., 2018).

Los óxidos metálicos tienen una amplia gama de aplicaciones para resolver problemas ambientales y en electrónica debido a su capacidad para formar portadores de carga cuando se exponen a la luz. Los óxidos metálicos tienen propiedades como (Wang, H., y cols., 2014)

- Estructura electrónica requerida
- Propiedades de absorción de luz
- Características de transporte de carga

Shen, S., y cols., (2011) categorizaron el fotocatalizador en tres categorías:

- Dióxido de titanio,
- Óxido de zinc y
- Otros óxidos metálicos como óxido de molibdeno, óxido de vanadio, óxido de indio, óxido de tungsteno y óxido de cerio.

La heteroestructura jerárquica junto con la morfología, composición específica y funcionalidades es uno de los factores importantes que determinan la aplicabilidad de una muestra, dado que una estructura de este tipo aumenta la capacidad de absorción y la separación superior de los pares de electrones y huecos fotogenerados. Como resultado, el rendimiento fotocatalítico también mejora (Liu y cols., 2017). La actividad del TiO_2 se ha incrementado recubriéndolo sobre un sustrato de sílice incrustado con Agnanopartículas (compuestos TiO_2 SiO_2 -Ag) con la ayuda de la técnica de implantación de iones (Xu, J., y cols., 2013).

2.3 Dióxido de titanio

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 , Entre otras cosas, es utilizado en procesos de oxidación avanzada fotocatalizada. Además, se usa como

pigmento blanco. El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico (Medina Sierra, 2014)

- Fórmula: TiO_2
- Densidad: $4,23 \text{ g/cm}^3$
- Masa molar: $79,866 \text{ g/mol}$
- Punto de fusión: $1.843 \text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de ebullición: $2.972 \text{ }^\circ\text{C}$

Magalhães, P., y cols., (2017), describe la división del agua con un fotoelectrodo de TiO_2 y los hallazgos obtenidos llamaron la atención de varios grupos de investigación en este campo y rápidamente el TiO_2 se convirtió en el semiconductor más utilizado para la fotocatalisis. El dióxido de titanio exhibe tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. El rutilo es la estructura cristalina más estable termodinámicamente del dióxido de titanio, pero la anatasa es la forma preferida para la fotocatalisis porque presenta una mayor actividad fotocatalítica y es más fácil de preparar. La brookita es la fase menos estable y normalmente no se usa en fotocatalisis

Existen estudios que indican los beneficios de mezclar diferentes fases cristalinas de TiO_2 para obtener una mayor fotoactividad. Cuando se acoplan diferentes fases cristalinas, la mayoría de las veces se cree que se produce el movimiento de electrones de la fase rutilo a la fase anatasa, lo que provoca una separación e^- / h^+ más eficiente y, en consecuencia, un aumento de la actividad fotocatalítica (Paola, A., Bellardita, M., y Palmisano, L., 2013).

Cuando el titanio se irradia con luz de suficiente energía, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, dejando una deficiencia o hueco de electrones, h^+ , en la banda de valencia y un exceso de carga negativa en la banda de conducción. Los electrones libres en la banda de conducción son buenos agentes reductores, mientras que los agujeros resultantes en la banda de valencia son agentes oxidantes fuertes y ambos pueden participar en reacciones redox (Moma, J., y Baloyi, J., 2018).

2.4 Modificación de fotocatalizadores de TiO₂

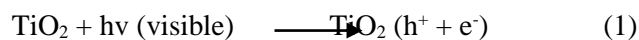
Se ha publicado una gran cantidad de trabajos de investigación sobre la modificación del TiO₂ para mejorar sus propiedades fotocatalíticas dirigidas principalmente a reducir la recombinación de los huecos de electrones y desplazar la longitud de onda de absorción a la región visible deseada ($\lambda > 400$ nm), para lo cual, se han realizado varias modificaciones selectivas de la superficie, incluido dopaje metálico y no metálico, sensibilización con colorantes, modificación de superficies, fabricación de materiales compuestos con otros materiales e inmovilización y estabilización en estructuras de soporte. Las propiedades del TiO₂ modificado son siempre intrínsecamente diferentes del puro en lo que respecta a la absorción de luz, la separación de cargas, la adsorción de contaminantes orgánicos, la estabilización y la facilidad de separación de las partículas de TiO₂ (Moma, J., y Baloyi, J., 2018).

2.5 Mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos utilizando fotocatalizador de TiO₂

La degradación de contaminantes orgánicos a través del proceso fotocatalítico implica la generación de pares e^- (CB) y h^+ (VB). El agujero positivo (h^+) reaccionará además con las moléculas de H₂O en un medio acuoso para formar grupos \cdot OH. Los grupos \cdot OH formados se adsorberán en la superficie del TiO₂ y producirán radicales hidroxilos (\cdot OH). En general, se ha encontrado que la función de trabajo (Φ) de los metales lantánidos es menor que la del titanio mismo, que puede definirse como la medida de la energía mínima requerida para extraer un electrón de la superficie limpia de un sólido que tiene una estructura de cara monocristalina (Saqib, N., Adnan, R., y Shah, I., 2016).

Por lo tanto, al dopar de TiO₂, los electrones (e^-) son profundamente atraídos por los dopantes debido a la diferencia en su función de trabajo con el semiconductor de TiO₂, lo que resulta en la tasa de recombinación de pares reducidos e^- y h^+ (Sangpour, P., Hashemi, F., y Moshfegh, A., 2010). El dopado metálico en la superficie de TiO₂ aumenta la separación de carga al actuar como captadores de electrones y, en consecuencia, produce más electrones (e^-) para la reacción en la superficie del catalizador. Sin embargo, el aumento de la cantidad de dopantes metálicos en la superficie bloquea la superficie activa del fotocatalizador de TiO₂, lo que eventualmente conducirá a la disminución de la eficiencia del fotocatalizador hacia la degradación de contaminantes al reducir el rendimiento de

pares fotoinducidos y h^+ . La reacción redox fotoinducida de metales dopantes en presencia de TiO_2 ocurre de la siguiente manera (Saqib, N., Adnan, R., y Shah, I., 2016):



El fotogenerado de e^- (Ec. 1) migra a la banda de conducción (CB), mientras que el fotogenerado h^+ permanece en la banda de valencia (VB) que oxida el H_2O (Ec. 2). Los radicales $\cdot OH$ formados (Ec. 2) por oxidación de h^+ fotogenerado, atacan además los contaminantes orgánicos como los tintes, lo que resulta en la descomposición de contaminantes orgánicos en productos inocuos (Saqib, N., Adnan, R., y Shah, I., 2016). La Figura 2-2 muestra el mecanismo fotocatalítico en una partícula de TiO_2 .

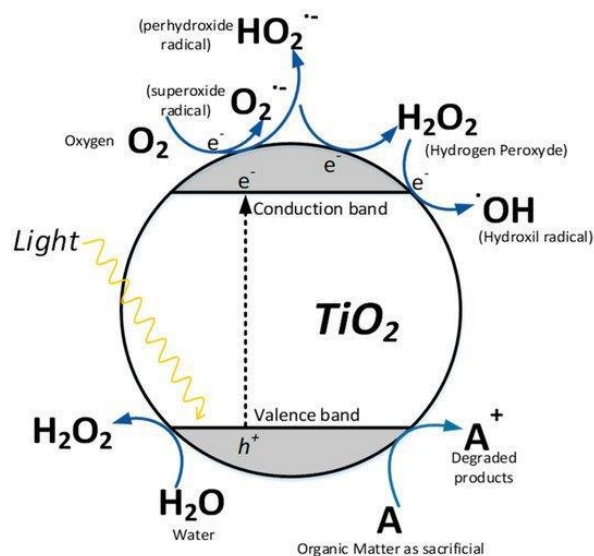


Figura 2-2. Mecanismo fotocatalítico en una partícula de TiO_2

Fuente: Betancourt, L., y cols., 2019.

2.6 Modificación de TiO_2 con metales de tierras raras

Los lantánidos (del griego Lanthaneien) o tierras raras nombre que proviene del hecho que estas sustancias se descubrieron originalmente como óxidos en minerales raros, es el conjunto de elementos

químicos que siguen al lantano en el grupo tres de la tabla periódica y corresponden al sexto periodo. La serie está integrada por 15 elementos Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprocio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb), Lutecio (Lu) (Sun, Yuan y Zhang 2020). Muchos científicos incluyen al Lantano ($Z=57$) en la serie ya que tiene propiedades similares a los lantánidos, pero este elemento no tiene electrones en el subnivel 4f, a menudo se utiliza el símbolo para hacer referencia genérica a los elementos que van desde el Lantano hasta el Lutecio. Los lantánidos se parecen bastante entre sí, mucho más que los integrantes de una serie d (Medina Sierra, 2014).

Las modificaciones con lantánidos (La (III)) pueden cambiar significativamente las propiedades eléctricas, físicas y químicas del fotocatalizador de TiO_2 . La configuración electrónica de las características 4f, 5d de los iones metálicos lantánidos altera las propiedades ópticas y catalíticas del TiO_2 al producir vacantes lábiles de oxígeno con una movilidad de cargas bastante alta y por acoplamiento redox de $\text{Lan}^+/\text{La} (n-1)^+$ que las especies de oxígeno a granel de Celosía de TiO_2 , dado que los radios iónicos de los metales de tierras raras (RE) son más grandes que el ion Ti^{4+} , se depositan en la superficie, lo que aumenta la superficie efectiva del fotocatalizador de TiO_2 (Li, R., Li, T., y Zhou, Q., 2020).

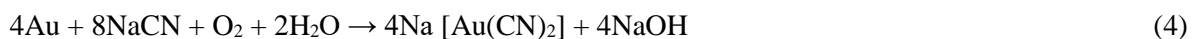
Investigaciones anteriores sobre TiO_2 prepararon iones de metales de tierras raras (La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) - método de viasol-gel de nanopartículas de TiO_2 dopado y observaron un desplazamiento hacia una longitud de onda más larga con el aumento en las tasas de transferencia de electrones interfaciales, que redujeron la tasa de recombinación del par electrón-hueco. Se aplicó un fotocatalizador de TiO_2 dopado con metales de tierras raras para la descomposición del NO_2 y se encontró que era más eficaz que el TiO_2 puro (Saqib, N., Adnan, R., y Shah, I., 2016).

2.7 Producción y caracterización de aguas residuales con cianuro

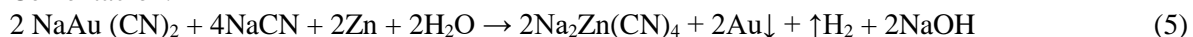
La cianuración se utiliza cuando el oro está en forma de piritita y no se puede extraer mediante métodos de separación física. Este proceso se lleva a cabo mediante el uso de cianuro de sodio en la fase alcalina y con un exceso de oxígeno, como se muestra en la ecuación (Ec. 4) (Malloch, K., y Craw, D., 2017). Una vez que se extrae Au de los minerales, el oro se precipita agregando Zn (cementación), reemplazando el oro del ion aurocianuro con cianuro de zinc y precipitándolo en forma metálica, como se indica en la ecuación (Ec. 5). Aunque la eficiencia del proceso es del orden del 99%, las

aguas residuales tienen cianocomplejos metálicos disociables de ácidos fuertes (SAD), como hierro, cobre y cobalto, así como ácidos débiles disociables (WAD), como níquel, plata, zinc y arsénico (Betancourt, L., y cols., 2019).

Lixiviación o cianuración:



Cementación:



2.8 Remoción de cianuro

El cianuro es un anión con carga negativa compuesto por un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno con un triple enlace. Inicialmente, el cianuro se produce como gas de cianuro de hidrógeno y luego se convierte en compuestos de cianuro líquidos y sólidos (por ejemplo, cianuro de sodio) (Ijadpanah, H., y cols., 2014). La producción mundial anual de cianuro se estima en 1,4 millones de toneladas, siendo su principal aplicación la minería de oro. En consecuencia, parte del cianuro utilizado en la industria ingresa al medio ambiente, destacando que es altamente tóxico y su LD50 es de 1 miligramo en 1 kilogramo en el cuerpo humano (Manar, R., y cols., 2011).

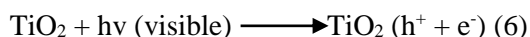
Hasta la fecha, se han empleado varios enfoques para la eliminación de cianuro, como un proceso de alcalinización, cloración, oxidación química y biológica, ósmosis inversa y electrodiálisis. Sin embargo, estos enfoques requieren mucho tiempo, son complicados e ineficientes (Ijadpanah, Safari, Khodadadi, & Rezaei, 2014). En respuesta a la limitación de estos enfoques, se han propuesto soluciones utilizando técnicas novedosas como el proceso fotocatalítico que utiliza dióxido de titanio (Parga, J., y cols., 2012).

2.8.1 Remoción de cianuro con TiO_2

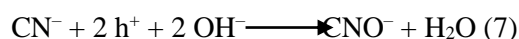
En los últimos años, se ha descubierto que la fotocatalisis mediante semiconductores policristalinos irradiados por luz ultravioleta cercana es eficaz para oxidar ciertos contaminantes orgánicos e inorgánicos a especies menos peligrosas en condiciones de reacción suaves. Este método resultó ser adecuado para la oxidación de cianuros libres y complejos disueltos en aguas residuales. El proceso

funciona exponiendo las aguas residuales a las fuerzas combinadas de la luz solar y el catalizador semiconductor de dióxido de titanio (TiO₂), el cual puede mezclarse con el agua, creando una lechada, o fijarse a una estructura de tipo rejilla por donde fluye el agua (Parga, J., y cols., 2012). Las reacciones químicas que representan este proceso de oxidación de cianuro son las siguientes:

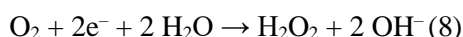
Formación de espacios con luz ultravioleta (luz solar o fuente artificial)



Reacción de los espacios de las bandas de valencia (h) con el ion cianuro



Finalmente, la reducción de oxígeno consume los electrones generados por la reacción (6)



Se considera que la oxidación del radical hidroxilo es el mecanismo principal para la destrucción del ion cianuro. Los rayos UV necesarios para los procesos fotocatalíticos pueden provenir de una fuente artificial o del sol (Parga, J., y cols., 2012). La degradación fotocatalítica del cianuro libre se describe en la Figura 3-2. En el que, la oxidación se lleva a cabo por diferentes vías: oxidación por huecos (h⁺), oxidación por superóxido (O₂^{•-}) y oxidación por radicales hidroxilos (•OH). La reacción del CN⁻ con los radicales lo transforma en cianato (CNO⁻), amonio (NH₄⁺), nitratos (NO₂⁻, NO₃⁻) y carbonatos (HCO₃⁻, CO₃²⁻) (Betancourt, L., y cols., 2019). En la Figura 3-2 se muestra el esquema fotocatalítico de cianuro libre en una partícula de TiO₂:

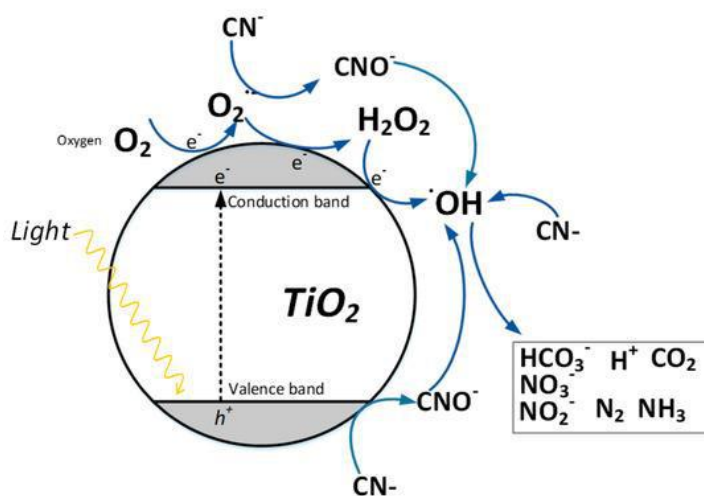


Figura 3-2. Esquema fotocatalítico de cianuro libre en una partícula de TiO₂

Fuente: Betancourt, L., y cols., 2019

2.9 Cinética de reacción

La cinética de reacción química, también conocida como cinética de reacción, proporciona una medición cuantitativa de la velocidad de las reacciones. Los estudios cinéticos de reacción proporcionan información sobre la dependencia de estas velocidades en variables, como la concentración, la temperatura, la presión, la presencia de catalizadores o el estado físico de los reactivos. Dado que las reacciones químicas dependen de la concentración de las moléculas de reactivo y de las condiciones en las que permiten su colisión, comprender el efecto de las variables en estas interacciones es fundamental para controlar la reacción y lograr un resultado exitoso (Seoud, E., Baader, W., y Basto, E., 2017).

La información proporcionada por las mediciones de la cinética de la reacción puede corroborar o contradecir los mecanismos de reacción postulados y respaldar el modelado matemático de la reacción. La medición experimental del progreso de una reacción en función del tiempo produce las velocidades de reacción y, a partir de estos datos, se derivan las leyes de velocidad, las constantes de velocidad, las energías de activación y otros parámetros cinéticos (Ptack, P., Opravil, T., y Soukal, F., 2018).

2.9.1 *La importancia de la cinética de reacción química*

La cinética de reacción proporciona una medida de las velocidades de reacción, los factores que afectan la velocidad de una reacción química y una idea de los mecanismos de reacción. Comprender la cinética de una reacción es fundamental para poder controlar una reacción y dirigir el resultado deseado de la reacción. Al probar e identificar cómo las variables afectan la velocidad de una reacción, los productos se optimizan y los subproductos se reducen, por lo que, a partir de la investigación de la cinética de la reacción, se determinan tanto los órdenes individuales de los pasos elementales en una reacción como el orden general de la reacción (Ptack, P., Opravil, T., y Soukal, F., 2018).

Es importante conocer el orden de una reacción porque define la relación entre la concentración de reactivos y la velocidad de reacción. Por ejemplo, si una reacción es de segundo orden, significa que la velocidad de reacción aumenta al cuadrado de la concentración de los reactivos. El orden de los

reactivos individuales se determina y refleja cuánto acelera o ralentiza la concentración de un reactivo individual (Seoud, E., Baader, W., y Basto, E., 2017).

2.9.2 Estudios de la cinética de reacción

Los estudios cinéticos de reacción investigan la velocidad a la que los reactivos desaparecen o se forman productos. La tasa instantánea es el cambio en el reactivo o producto en un momento dado y se determina examinando la pendiente de la curva en el gráfico de concentración frente al tiempo (Ptack, P., Opravil, T., y Soukal, F., 2018):

- Para el reactivo A, como ejemplo, esto se representa como tasa = $-dA / dt$. La ley de velocidad para una reacción se mide experimentalmente y si la velocidad depende de una especie específica, A, la ley de velocidad se describe como velocidad = $k [A]^n$ donde k es la constante de velocidad para la reacción, A es la concentración molar de la especie de reacción específica y n es el orden de reacción.
- Para una reacción de orden cero (la reacción es independiente de la concentración), al representar la concentración frente al tiempo se obtiene una línea recta; para una reacción de primer orden, una gráfica de $\ln [A]$ frente al tiempo dará una línea recta y la pendiente de esa línea es la constante de velocidad, k, y para un segundo orden, la pendiente de la gráfica de $1 / [A]$ frente a t cederá, k.

2.10 Modelado cinético

El desarrollo de un modelo cinético requiere mediciones en un reactor ideal a escala de laboratorio. Para mantener razonable el número total de experimentos y realizar los experimentos bien adaptados a la sensibilidad del sistema considerado, las mediciones se organizan a través de métodos estadísticos en un "Diseño de Experimentos" (DoE). Tomando los datos recopilados como base, los enfoques cinéticos adecuados que se basan en supuestos mecanicistas (de diferente nivel de detalle) con un curso cualitativamente similar de puntos de datos se seleccionan para el modelado cinético (Ganzer, G., y Freund, H., 2019).

Además de las variables de estado (por ejemplo, concentración o temperatura), los enfoques cinéticos contienen parámetros de ajuste, que pueden variarse para adaptar el resultado del enfoque matemático a los valores medidos (por ejemplo, energía de activación, factor preexponencial). Para identificar el enfoque cinético más adecuado y confiable para cada paso de reacción, los resultados del ajuste se evalúan mediante análisis estadístico (intervalos de confianza, coeficientes de correlación, residuos, etc.). En consecuencia, el resultado final del modelado cinético es un modelo completamente parametrizado para describir cada paso de reacción de la red de reacción (Ganzer, G., y Freund, H., 2019).

2.10.1 Isotermas de absorción

Una isoterma de adsorción relaciona la concentración de la solución con la concentración de las partículas de adsorbente a una determinada temperatura, se puede aplicar diferentes modelos de carácter termodinámico y semiempírico que permiten describir a las isotermas (Zulfiqar, M., Samsudin, M., y Sufian, S., 2019).

2.10.2 Isoterma de Freundlich

Existen intercambios entre las moléculas del adsorbato, y que existe una división exponencial de energías de adsorción. Esta isoterma determina la existencia de varios sitios que adsorben simultáneamente con diferente energía de adsorción, y se le atribuye una adsorción de tipo física (Karim, I., y cols., 2020). La ecuación 9 se aplica para este modelo:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

Dónde: Q_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto adsorbido por el sólido en el equilibrio,
 K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción,
 $1/n$ es una constante menor a uno que está relacionada con la densidad de adsorción y
 C_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de adsorbato en el equilibrio.

La forma lineal de la ecuación anterior, da como resultado la siguiente ecuación:

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (10)$$

En dónde y es $\ln Q_{eq}$, x es $\ln C_{eq}$,

m es $1/n$,

b es $\ln K_F$.

Esta ecuación permite determinar de forma sencilla K_F , que vendría a ser el número de Napier (e) elevado al valor del intersección.

2.10.3 *Isoterma de Langmuir*

Modelo termodinámico de la presunción máxima adsorción correspondiente a la monocapa saturada, y no considera una distribución de energías sobre la superficie del material adsorbente. No toma en cuenta los fenómenos de migración superficial de las moléculas adsorbidas en el interior de los poros del adsorbente. A diferencia de Freundlich, esta isoterma considera una monocapa, es decir que el adsorbente tiene sitios específicos en donde se produce adsorción de tipo química (Karim, I., y cols., 2020).

La siguiente ecuación describe a este modelo:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (11)$$

Dónde: Q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción

K_L ($L \cdot mg^{-1}$) es una constante empírica que es una medida de la afinidad del adsorbato para el adsorbente.

En su forma lineal se puede reescribir dando como resultado la siguiente ecuación:

$$\frac{Q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \quad (12)$$

2.10.4 Modelo cinético pseudo- primer orden

Describe la cinética de adsorción de una especie determinada en una partícula adsorbente mediante la siguiente ecuación (Karim, I., y cols., 2020):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_{eq} - Q_t) \quad (13)$$

Dónde: Q_t es la concentración de la fase adsorbida de la especie,

Q_{eq} es la concentración final de la fase adsorbida en el equilibrio con la fase fluida,

t es el tiempo,

K_1 es la constante cinética expresada en s^{-1} .

2.10.5 Modelo cinético pseudo- segundo orden

Este modelo no se establece una interpretación física uniforme de la constante cinética. Se encuentra expresado por una ecuación diferencial, de segundo orden, donde K_2 se expresa en $g \cdot (mg \cdot s)^{-1}$ (Karim, I., y cols., 2020):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (14)$$

Se integra y se usan condiciones de contorno quedando expresada la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (15)$$

2.11 Modelo matemático

Según Velten (2009), los modelos matemáticos juegan un papel importante en la optimización y el control de procesos y pueden definirse como una tríada de 1) el sistema observado, 2) una pregunta relacionada con el sistema y 3) un conjunto de enunciados matemáticos, que responden a la pregunta. El objetivo de un modelo matemático es proporcionar una descripción cuantitativa con el propósito de representar y predecir un fenómeno de interés dentro de un sistema confinado.

La formulación del modelo depende del enfoque elegido y puede incluir elementos estadísticos, mecanicistas y empíricos. Una noción importante es que el término modelos opuestos a la ley implica que la descripción no es exacta, sino aproximada por naturaleza. En consecuencia, la validación y la verificación son uno de los pasos principales del proceso de modelado. La validación conceptual tiene como objetivo determinar si el modelo conceptual proporciona un nivel aceptable de acuerdo para el dominio de la aplicación prevista, mientras que la verificación del modelo computarizado se refiere a la justificación de que el modelo computarizado representa el modelo conceptual. La validación operativa denota la justificación de que el modelo computarizado es suficientemente preciso para la aplicación prevista (Visuri, 2017).

La modelización matemática en relación con los problemas de cinética química tiene como objetivo establecer el tipo de dependencias según las cuales ocurren las reacciones investigadas. En este caso, son posibles dos situaciones fundamentalmente diferentes. El primero surge cuando se conoce el mecanismo de una reacción química, pero para escribir las ecuaciones es necesario conocer ciertos parámetros (por ejemplo, las constantes de velocidad de reacción). La segunda situación corresponde al caso en el que el mecanismo de reacción no se comprende completamente. Por lo tanto, en primer lugar, es necesario identificar exactamente qué reactivos están reaccionando y en qué cantidad, para establecer el número de variables del modelo y luego determinar los valores de los parámetros correspondientes. La primera de las situaciones descritas es un ejemplo del problema de identificación en sentido estricto (o el problema de identificación paramétrica), y la segunda en sentido amplio (Spivak, S., y Kantor, O., 2019).

2.12 Software informático GNU Octave

GNU Octave ha estado disponible durante casi dos décadas. Durante ese tiempo, el alcance del proyecto ha crecido de una interfaz simple a herramientas numéricas diseñadas para uso en el aula a un sistema capaz con cientos de miles de usuarios en todo el mundo, es un sistema de software libre ampliamente utilizado para cálculos numéricos, es ideal para realizar investigaciones reproducibles y otras herramientas se pueden combinar para realizar una investigación reproducible (Eaton, 2012).

Dragonfly es un kit de herramientas de software de código abierto y gratuito que permite crear un entorno de colaboración paralelo entre instancias de MATLAB y / u Octave, lo que nos permite tener un sistema robusto, flexible, transparente e interoperable. Para distribuir la carga de trabajo, cuenta

con un sistema flexible, donde los programadores pueden seleccionar los recursos computacionales, crear clusters y asignar pesos para equilibrar adecuadamente las tareas en todo el entorno distribuido con diferente potencia computacional. Estas funcionalidades permiten obtener buenas métricas de desempeño como: tiempo de ejecución, escalabilidad y eficiencia. Esta validación generalizada en el campo permitió mostrar buenos rendimientos no solo en aceleración sino también en eficiencia usando Dragonfly (Azzini, I., Muresano, R., y Ratto, M., 2018).

GNU FESTUNG (Finite Element Simulation Toolbox de la ONU estructurado Grids) es una caja de herramientas de código abierto donde proponen diseñar una herramienta de software fácil de usar, orientada a la investigación, pero computacionalmente eficiente para resolver ecuaciones diferenciales parciales, se ha utilizado activamente con fines de investigación y enseñanza, como el diseño de nuevos algoritmos y esquemas de discretización, estudios de referencia o simplemente para proporcionar a los estudiantes un paquete de software fácil de aprender para estudiar técnicas numéricas avanzadas y buenas prácticas de programación, además, presenta aplicaciones seleccionadas que ya son compatibles con FESTUNG, incluidos los solucionadores para las ecuaciones bidimensionales de aguas poco profundas, la ecuación de Cahn-Hilliard y un modelo multifísicos acoplado de superficie libre/flujo subterráneo (Jaust, A., y cols., 2017).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Tipo y diseño de investigación

Esta investigación es exploratoria puesto que se fundamenta en la modelación matemática de la cinética de reacción en la remoción de cianuro, con la aplicación de Óxido de Titanio (IV) impregnado con tierras raras, en base a la revisión bibliográfica y levantamiento de datos sobre el comportamiento de las variables cinéticas obtenidas en experimentos efectuados en diferentes entornos.

Descriptivo, dado que se detallará el comportamiento de las variables intervinientes en la cinética de reacción fotocatalítica analizando su relación la efectividad con la remoción de cianuro.

3.2 Método de investigación

Se considera al método sistémico, porque se verificará el comportamiento de la cinética de reacción a través de un modelo matemático. El procedimiento para el desarrollo del proyecto comprenderá las siguientes etapas:

Obtención de los datos para el modelo matemático:

El modelo matemático se sustentará en el trabajo desarrollado por León (2019), titulado Síntesis de partículas de Óxido de Titanio (IV) para la remoción de Cianuro a partir de Sistemas Acuosa, en el que se evaluó las propiedades fotocatalíticas en la remoción de cianuro a partir de sistemas acuosa; para lo cual, se procedió a sintetizarlo mediante el método Sol – gel a partir de Etóxido de Titanio utilizado como precursor orgánico del Oxido de Titanio (IV); y además para potenciar sus propiedades se lo dopó con tres tierras raras: Nitrato de europio (III) pentahidratado, Cloruro de

lantano (III) Heptahidratado y Cloruro de Cerio (III) heptahidratado todos de la marca SIGMA – ALDRICH.

El procedimiento para la evaluación cinética, de la actividad fotocatalítica, consistió en aplicar una dosis 1 g/L del TiO_2 dopado en la solución problema, la mezcla se colocó en el reactor de flujo continuo dotado de una lámpara UV OPP – 625 en el cual se procedió a irradiar con Luz UV la solución durante 2 horas a flujo continuo y cada 20 minutos se procedió a tomar una muestra de la solución problema para su análisis y así verificar la remoción de CN^- con ayuda de un espectrofotómetro UV, destacado que además se empleó un sistema combinado con H_2O_2 para aumentar la fotoxidación. Los resultados que se observan en el Gráfico 1-3 serán analizados para la elaboración del modelo matemático:

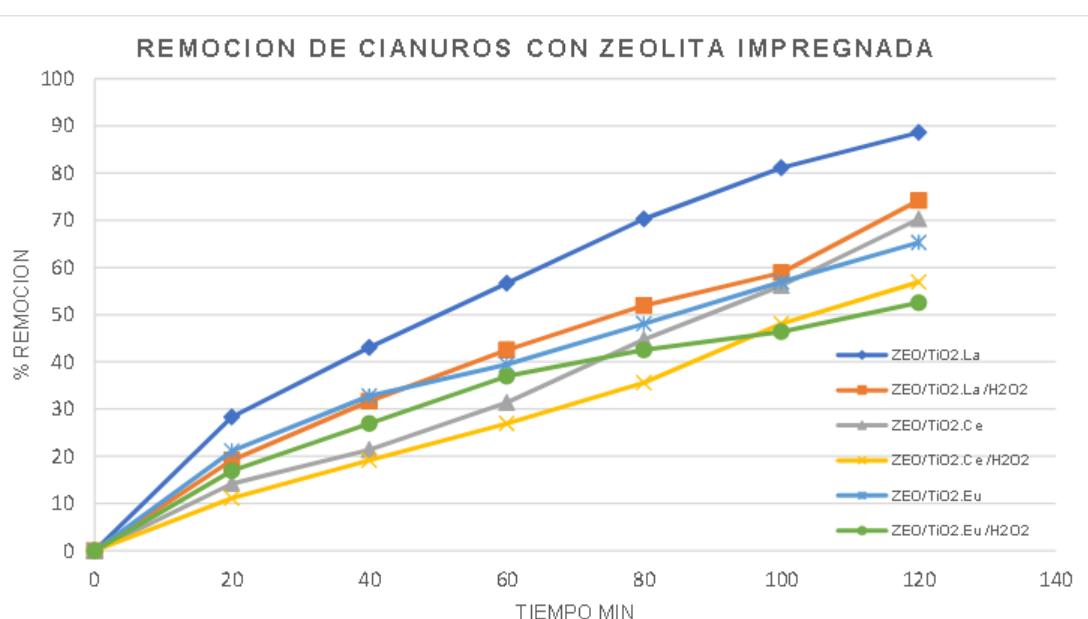


Gráfico 1-3. Porcentaje de remoción de cianuro mediante TiO_2 x impregnado en zeolita FAU

Fuente: León, R. 2019

Obtención del modelo matemático: El modelo matemático se desarrollará en el programa GNU Octave, en el que se incluirá la información recolectada sobre la cinética del proceso de fotocatalisis heterogénea el cual se describe a través de ecuación de Langmuir-Hinshelwood, que es una de las ecuaciones más usadas y recomendadas para describir la cinética del TiO_2 . El objetivo del modelado matemático es establecer los parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para predecir el comportamiento de la velocidad de reacción, como la constante k que representa la constante cinética de la reacción, K la constante de equilibrio de adsorción de cianuro y C la concentración de cianuro.

Una vez obtenido el modelo matemático, se procede a validar el mismo a través de estudios efectuados con las mismas características.

Recopilación de la información: Consiste en una extensa revisión bibliográfica de publicaciones científicas referidas a la cinética de reacción en la remoción de cianuro, eventos y hechos referentes a la aplicación de una zeolita de Óxido de Titanio (IV) impregnado con tierras raras. Para realizar una evaluación estadística conjunta de la información reportada, será necesario acotar mediante criterios de búsqueda, las variables y modelos más representativos que explican el fenómeno en estudio, por lo que, la recopilación de información se realiza a través de buscadores especializados en base de datos como SienceDirect, Scopus, entre otros. La búsqueda se establece a partir del estado de arte referido al tema de estudio y se define criterios de inclusión y exclusión como palabras claves (modelo matemático, cinética de reacción, proceso fotocatalítico, remoción de cianuro, oxido de titanio (IV) impregnados con lantano, cerio, europio), fecha de publicación, pertinencia, entre otros. Para efectuar la recopilación de información se desarrolla una ficha de recolección de datos.

Selección de estudios y extracción de datos: En esta fase se elabora una base de datos con los artículos seleccionados considerando las variables identificadas, los coeficientes de la ecuación en los modelos, los valores óptimos de las variables y el ajuste de cada uno de los modelos.

Realización del meta-análisis: Para poder efectuar el análisis y comparación de las investigaciones seleccionadas, se elabora tablas con valores codificados y no codificados y se utilizando el software estadístico SPSS o similar.

Validación del modelo matemático: El objetivo de esta fase es generar confianza en el modelo. Se verifica la sintaxis y la coherencia dimensional del conjunto de ecuaciones y se valida en base a la data analizada en otras investigaciones.

3.3 Enfoque de la investigación

Se establece un enfoque cuantitativo, tomando los datos de la síntesis y caracterización de León (2019) para desarrollar el modelo matemático.

3.4 Alcance de la investigación

Se considera un alcance correlacional, ya que está dirigido a verificar a través de un modelo matemático lo que ocurre en realidad en la experimentación del proceso fotocatalítico, así como establecer la cinética de reacción del consumo del contaminante cianuro. La investigación analiza la generación de estudios referentes a la utilización de software computacionales como alternativas a la solución de problemas.

3.5 Población de estudio

La población de estudio corresponde a las investigaciones que cumplan con los criterios de inclusión establecidos. En este contexto, el trabajo se realiza en base a la técnica de exploración documental, considerando según su naturaleza tres parámetros principales; la intervención, que incluye todo tipo de investigaciones referidas a la cinética de reacción en la remoción de cianuro, con la aplicación de una zeolita de Óxido de Titanio (IV) impregnado con tierras raras, la comparación: en el que se considera cualquier experimento reconocido académicamente y los resultados, que se refieren al % o eficiencia de remoción según el tipo de proceso y material utilizado.

La recolección de información se sustenta en una estrategia de búsqueda en bases de datos públicos en inglés y español, además, se utiliza los siguientes descriptores: “Óxido de Titanio (IV)” y "remoción de cianuro" O "tierras raras " O “cinética de reacción”, “fotocatálisis”, lo cual permite compilar investigaciones o estudios que reflejen resultados cuantitativos y cualitativos y finalmente para la selección de los estudios se definirán los siguientes criterios de inclusión y exclusión:

- Criterios de inclusión: Se incluye estudios de investigación sobre remoción de cianuro mediante fotocátalisis utilizando Óxido de Titanio (IV) impregnado en tierras raras, que se encuentran publicadas en artículos de revista y revisiones sistemáticas en idioma inglés o español, a texto completo, en un periodo de diez años (2010-2020), que presentan validez científica y un nivel académico elevado, así como calidad en los procedimientos utilizados y métodos de medición apropiados, además de claridad en la redacción y presentación de resultados.

- **Criterios de exclusión:** Se excluye investigaciones que se encuentren fuera del periodo de estudio y en un idioma diferente al inglés o al español, que no tengan el nivel académico requerido, o cuyos hallazgos no se encuentren claramente expuestos, o que los métodos utilizados para la remoción del cianuro no sean ejecutados adecuadamente, además se excluyeron aquellos que no fueron originales o que tuvieran pertinencia.

En base a lo expuesto, la población está compuesta por el conjunto de estudios que cumplan con las características establecidas y que superen como mínimo 15 trabajos, con el fin de incorporar información suficiente que permita validar el modelo matemático propuesto.

3.6 Unidad de análisis

La unidad de análisis o estudio corresponde a todos los artículos y documentos científicos publicados en las diferentes bases de datos relacionados con la cinética de reacción de fotocatalisis en la remoción de cianuro mediante la aplicación de una zeolita de Óxido de Titanio (IV) impregnado con tierras raras. Mientras, que para desarrollar el modelo matemático en el programa GNU Octave, se considera la ecuación de Langmuir-Hinshelwood por ser la más aplicada y recomendada para describir la cinética del TiO_2 en el proceso fotocatalítico.

3.7 Selección y tamaño de la muestra

Considerando que se desconoce el volumen de información y documentación que puede ser obtenido en el meta-análisis, se toma como muestra la población total. La selección de la muestra se sustenta en los criterios de inclusión y exclusión que se establece para la extracción y procesamiento de la información.

3.8 Técnica de recolección de datos

La técnica de recolección de información corresponde a la observación directa que permite la recolección de datos mediante la revisión bibliográfica de artículos, libros y revistas científicas, que

permite compilar una base de datos sobre la cual se desarrollará el modelo cinético computacional en base al modelo Langmuir-Hinshelwood con el programa GNU Octave, y con el objetivo de predecir el comportamiento de la velocidad de reacción que pueden influir en la remoción de cianuro.

3.9 Instrumentos para procesar datos recopilados

Los instrumentos que se empleará para la recolección de datos, corresponden a la ficha de registro de información diseñada para la compilación ordenada y estructurada de los datos, mientras que para procesar los datos recopilados se utiliza el software estadístico, GNU Octave y Excel.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Desarrollo del Modelo Matemático

Como se ha presentado la información en la metodología de la presente investigación y una vez procesados los datos obtenidos de las reacciones fotocatalíticas para el modelo matemático; se ha procesado para realizar la predicción del comportamiento cinético de la reacción. Mediante estos modelos matemáticos se puede realizar una medición de la eficiencia de la remoción del cianuro.

Para esto se realiza un script en el programa de uso libre Octave. Este Script permite obtener los datos tabulados desde Excel, y posteriormente utilizarlos para obtener el modelo matemático de mejor ajuste para cada uno de los casos.

Esto se logra mediante la utilización de dos librerías, IO y OPTIM. IO es la librería de entrada y salida de datos, con la cual podremos realizar la obtención de los datos desde Excel. Estos datos serán almacenados en una matriz. Se crearán cinco matrices, en cada una se almacenará los datos de cada hoja de datos de Excel.

En la tabla 1-4 se puede apreciar la reacción de la muestra problema con óxido de titanio y su potenciación con tierras raras, donde La corresponde a Cloruro de lantano (III) Heptahidratado; Ce equivale a Cloruro de Cerio (III) heptahidratado y Eu corresponde a Nitrato de europio (III) pentahidratado; todos medidos en concentración mol/L, a concentración de 1%, 0,5% y 0,25%

En la tabla 2-4 se encuentra la reacción de la muestra problema con óxido de titanio, peróxido de hidrógeno y su potenciación de tierras raras, medidos en concentración mol/L, a concentración de 1%, 0,5% y 0,25%.

Tabla 1-4: Porcentaje de Concentración de TiO₂ en el tiempo

TIEMPO (min)	TiO ₂	TiO ₂ .La 1 %	TiO ₂ .La 0.5%	TiO ₂ .La 0.25%	TiO ₂ .Ce 1 %	TiO ₂ .Ce 0.5%	TiO ₂ .Ce 0.25%	TiO ₂ .Eu 1 %	TiO ₂ .Eu 0.5%	TiO ₂ .Eu 0.25%
0	40,448	39,84	39,64	39,49	39,59	39,24	40,45	41,67	41,78	41,56
20	29,414	21,57	29,30	26,41	30,97	32,26	35,28	36,89	35,78	36,89
40	24,414	15,53	21,80	19,22	26,48	23,64	31,31	31,11	30,78	31,00
60	19,241	11,48	15,66	15,57	20,79	19,76	24,76	25,11	24,44	27,44
80	16,052	7,60	9,98	12,59	15,79	16,83	15,71	17,89	18,44	20,67
100	12,172	5,79	7,25	11,38	10,97	12,86	11,31	13,33	11,89	14,89
120	8,379	4,84	6,23	8,54	7,43	7,43	7,60	7,89	8,33	12,78

Fuente: León, R. 2019

Tabla 2-4: Porcentaje de Concentración de TiO₂ y H₂O₂ en el tiempo

TIEMPO (min)	TiO ₂ / H ₂ O ₂	TiO ₂ .La 1 %	TiO ₂ .La 0.5%	TiO ₂ .La 0.25%	TiO ₂ .Ce 1 %	TiO ₂ .Ce 0.5%	TiO ₂ .Ce 0.25%	TiO ₂ .Eu 1 %	TiO ₂ .Eu 0.5%	TiO ₂ .Eu 0.25%
0	40,793	40,205	39,636	39,486	39,948	40,448	40,534	41,667	41,778	41,667
20	27,948	20,545	23,273	21,108	22,862	37,172	36,138	33,556	29,778	36,519
40	21,138	15,091	18,159	16,514	17,345	31,569	28,466	24,444	27,889	30,963
60	17,517	10,432	6,909	10,162	13,810	20,707	18,983	19,778	18,889	25,667
80	13,379	5,318	2,364	8,000	11,052	11,138	9,586	13,444	14,000	19,000
100	10,879	2,705	2,364	6,378	7,086	6,569	5,448	10,444	10,778	13,370
120	7,086	1,795	1,682	4,757	5,276	6,224	3,983	6,778	5,778	9,667

Fuente: León, R. 2019

En las tablas 3-4 y 4-4 se detalla la reacción de la muestra problema con óxido de titanio, zeolita impregnada y su potenciación de tierras raras, medidos en concentración mol/L, a concentración de 1%, 0,5% y 0,25%; así mismo se muestra el experimento incluyendo peróxido de hidrógeno.

Tabla 3-4: Porcentaje de Concentración de TiO₂ y Zeolita Impregnada en el tiempo

TIEMPO (min)	ZEO/TiO ₂	ZEO/TiO ₂ .La	ZEO/TiO ₂ .Ce	ZEO/TiO ₂ .Eu
0	40,00	40,00	40,00	40,00
20	29,78	28,67	34,33	31,56
40	26,22	22,78	31,45	26,89
60	22,78	17,33	27,44	24,22
80	19,11	11,89	22,11	20,78
100	15,33	7,56	17,56	17,22
120	14,67	4,56	11,89	13,89

Fuente: León, R. 2019

Tabla 4-4: Porcentaje de Concentración de TiO₂, H₂O₂ y Zeolita Impregnada en el tiempo

TIEMPO (min)	ZEO/TiO ₂	ZEO/TiO ₂ .La	ZEO/TiO ₂ .Ce	ZEO/TiO ₂ .Eu
0	40,00	40,00	40,00	40,00
20	29,78	28,67	34,33	31,56
40	26,22	22,78	31,45	26,89
60	22,78	17,33	27,44	24,22
80	19,11	11,89	22,11	20,78
100	15,33	7,56	17,56	17,22
120	14,67	4,56	11,89	13,89

Fuente: León, R. 2019

En la tabla 5-4 se encuentra la reacción de la muestra problema con óxido de titanio, y radiación ultravioleta (FAU) y su potenciación de tierras raras, medidos en concentración mol/L, a concentración de 1%, 0,5% y 0,25%.

Tabla 5-4: Porcentaje de Concentración de TiO₂ y Radiación Ultravioleta Impregnada en el tiempo

TIEMPO (min)	FAU	FAU/TiO ₂	FAU/TiO ₂ .La	FAU/TiO ₂ .Ce
0	39,558	39,750	39,558	39,558
20	30,327	26,096	18,788	27,731
40	23,981	16,673	8,885	12,731
60	21,962	11,962	8,404	10,327
80	21,000	11,577	8,115	10,038
100	20,615	11,192	7,731	9,654
120	20,423	11,000	7,442	9,365

Fuente: León, R. 2019

4.2. Resultados del Modelo Matemático

La información fue procesada por el software, dando los siguientes resultados, en el cual se encuentra dentro de los círculos de color rojo de las gráficas los datos obtenidos, mientras que la línea de color verde, representa el modelo ajustado.

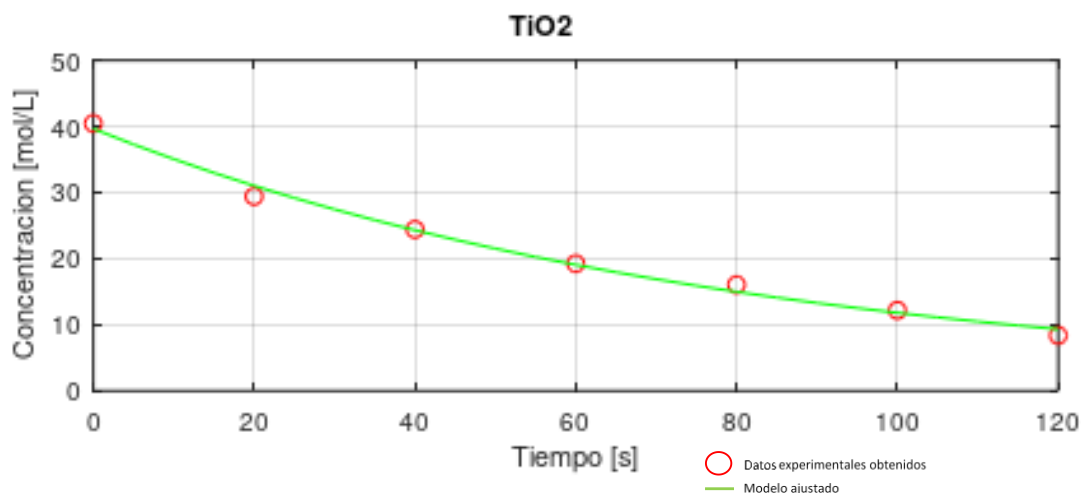


Gráfico 1-4 Reacción de TiO_2 y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 1-4 se obtuvo la ecuación 16 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 39.086 * e^{\frac{-t}{80.245}} + 0.55669 \quad (16)$$

La ecuación 16 representa el comportamiento de la concentración de cianuro con el tiempo a la reacción con óxido de titanio como compuesto capaz de remover el cianuro de la muestra problema. Se puede apreciar que a medida que el tiempo aumenta, disminuye la concentración de cianuro, lo que quiere decir que se requiere de un tiempo establecido para la remoción requerida del contaminante de una muestra problema.

4.2.1. Resultados del Modelo Matemático Cloruro de lantano (III) Heptahidratado

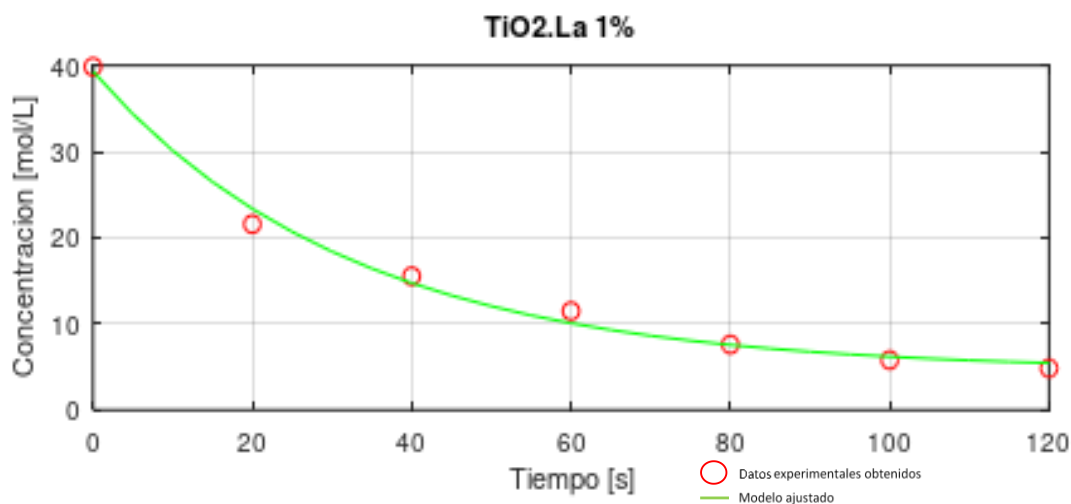


Gráfico 2-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1% y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

De la Gráfico 2-4 se obtuvo la ecuación 17 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 34.717 * e^{\frac{-t}{32.532}} + 4.5853 \quad (17)$$

Se puede apreciar que añadir la tierra rara de lantano aumenta la remoción de cianuro, a diferencia de la reacción únicamente con el óxido de titanio. Se aprecia que a los 20 minutos la concentración se encuentra en 21,57 mol/L, a diferencia de las 29,41 mol/L obtenidos en la reacción únicamente con TiO_2 ; teniendo una diferencia de 27%, a medida que el tiempo de reacción aumenta, esta diferencia incrementa hasta llegar cerca del 50% a los 120 minutos; teniendo una concentración final de TiO_2 .La 1% de 4,84 mol/L y de TiO_2 de 8,38 mol/L.

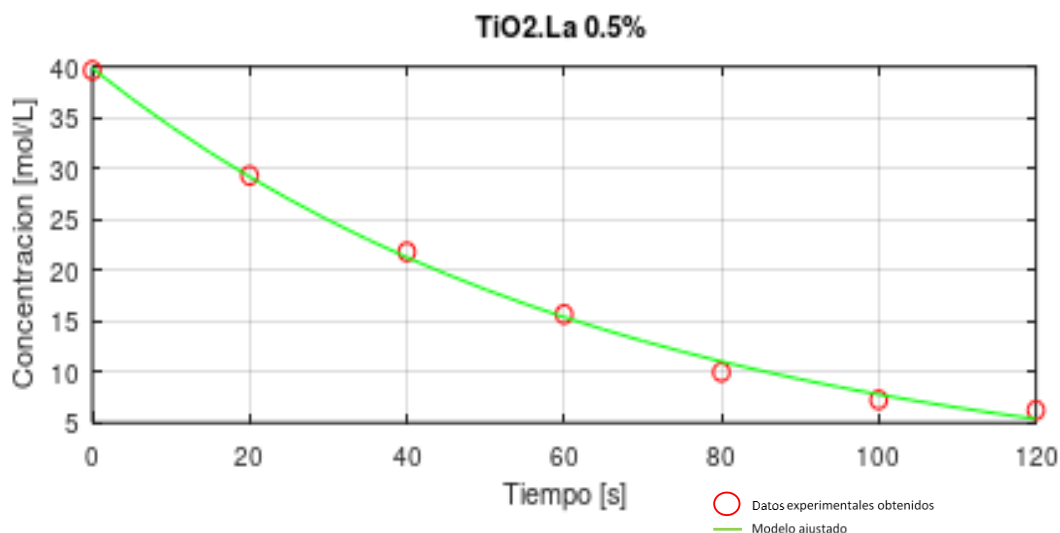


Gráfico 3-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,5% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 3-4 se obtuvo la ecuación 18 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 41.382 * e^{\frac{-t}{67.118}} - 1.5437 \quad (18)$$

Se puede verificar que, al disminuir la concentración de la tierra rara del lantano, disminuye la eficiencia de la remoción del cianuro. Sin embargo, aún se puede evidenciar una diferencia del 26% en la concentración final a los 120 min; teniendo 6,23 mol/L de cianuro con la reacción de TiO_2 .La al 0,25%; a diferencia de la concentración de 8,38 mol/L de la reacción de TiO_2 .

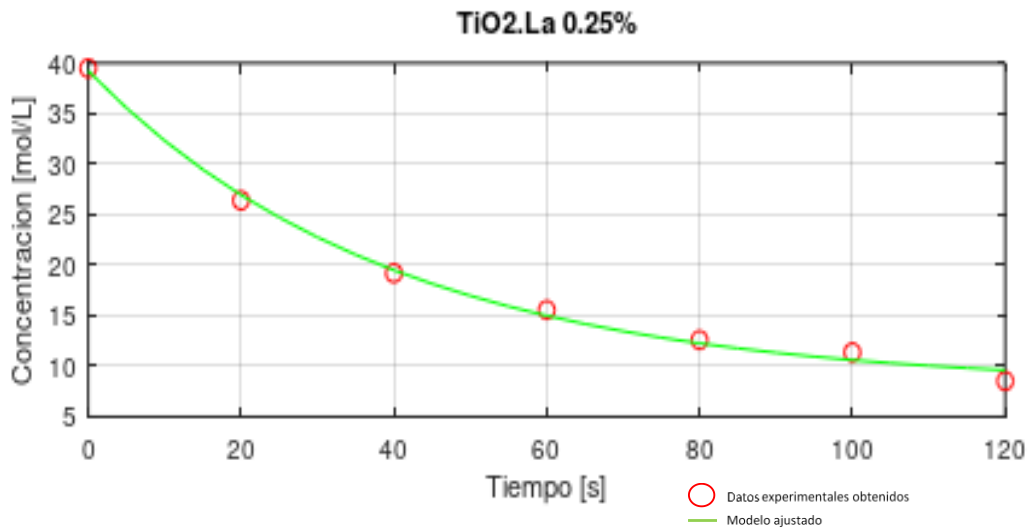


Gráfico 4-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,25% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

De la Gráfico 4-4 se obtuvo la ecuación 19 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 31.155 * e^{\frac{-t}{39.914}} + 8.0725 \quad (19)$$

Se evidencia que al disminuir la concentración de la tierra rara de lantánido a 0,25%, no se aprecia diferencia en la concentración final obtenida entre la reacción únicamente con óxido de titanio y la reacción del óxido de titanio potenciado con la tierra rara; teniendo concentraciones de 8,38 mol/L y 8,54 mol/L, respectivamente.

Con esto se puede indicar que para mejorar la eficiencia de reacción se puede potenciar al óxido de titanio con Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1%; esto aumentaría la eficiencia en al menos 50%.

4.2.2. Resultados del Modelo Matemático Cloruro de Cerio (III) heptahidratado

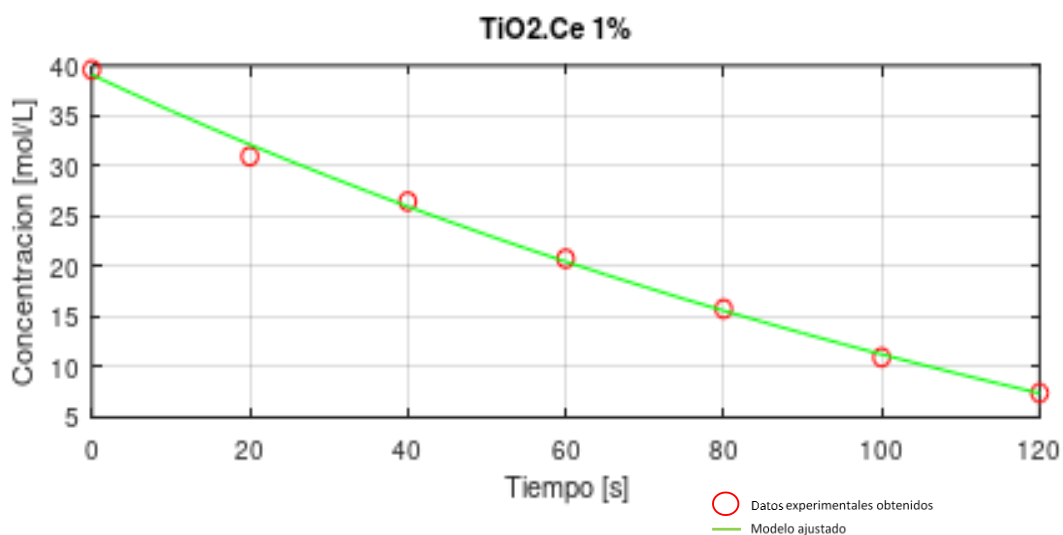


Gráfico 5-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 1% y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 5-4 se obtuvo la ecuación 20 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 62.852 * e^{\frac{-t}{171.18}} - 23.77 \quad (20)$$

Se puede apreciar que el comportamiento de la reacción del óxido de titanio con la tierra rara de cerio, otorga un comportamiento semejante a la linealidad. Sin embargo, no se presenta una diferencia de remoción significativa respecto a la reacción con el óxido de titanio. Para el presente modelo se obtuvo una concentración final de 7,43 mol/L a los 120 min; mientras que la reacción únicamente de TiO_2 fue de 8,38 mol/L, teniendo una diferencia del 11%.

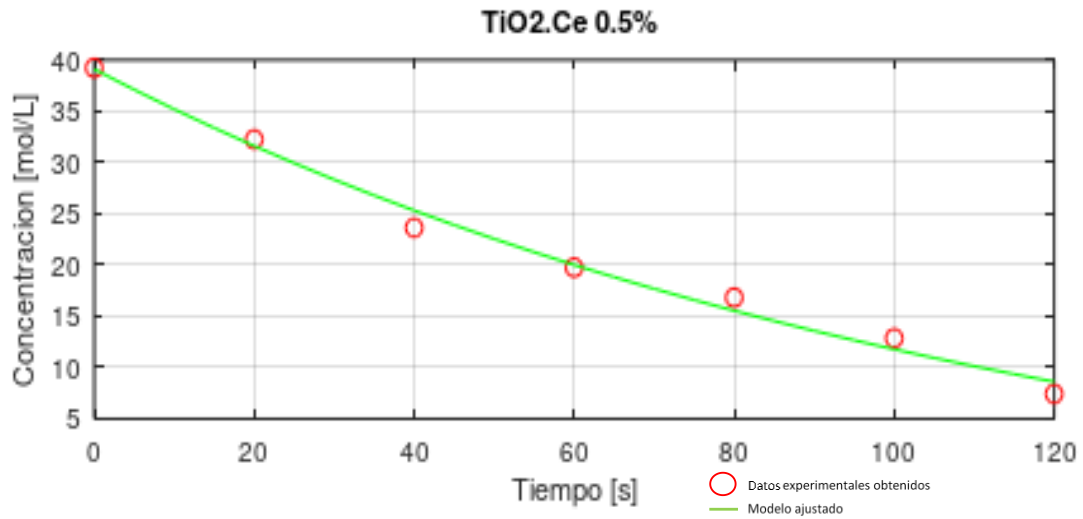


Gráfico 6-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,5% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 6-4 se obtuvo la ecuación 21 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 47.375 * e^{\frac{-t}{116.33}} - 8.2692 \quad (21)$$

En el mismo caso de la tierra rara del cerio al 1%, no se presenta diferencia o un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro. Presentando una concentración final igual que a la reacción con cloruro de cerio (III) heptahidratado al 1%.

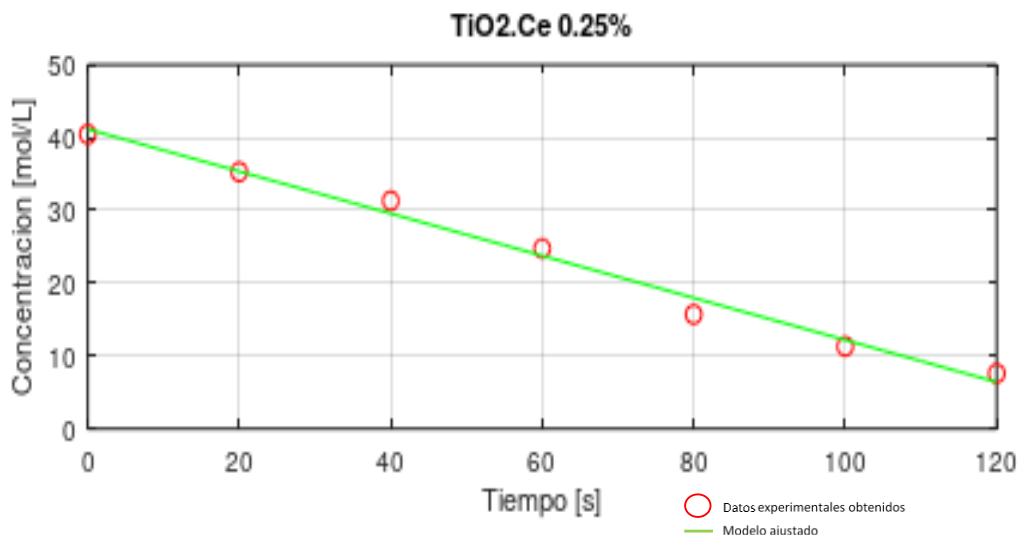


Gráfico 7-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,25% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 7-4 se obtuvo la ecuación 22 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 9081.6 * e^{\frac{-t}{31320}} - 9040.4 \quad (22)$$

Al disminuir la concentración de la tierra rara de cerio, al igual que en los casos anteriores, no se presenta un aumento de la eficiencia en la remoción de cianuro. Al contrario, se indica que la concentración del compuesto de cerio al 0,25% tiene un rendimiento menor respecto a las concentraciones de 0,5% y 1%.

En comparación con la tierra rara de lantano, se evidencia que disminuye la eficiencia de la reacción; dejando como una mejor opción la utilización del compuesto de lantano para conseguir la máxima remoción de cianuro posible.

4.2.3. Resultados del Modelo Matemático Nitrato de europio (III) pentahidratado

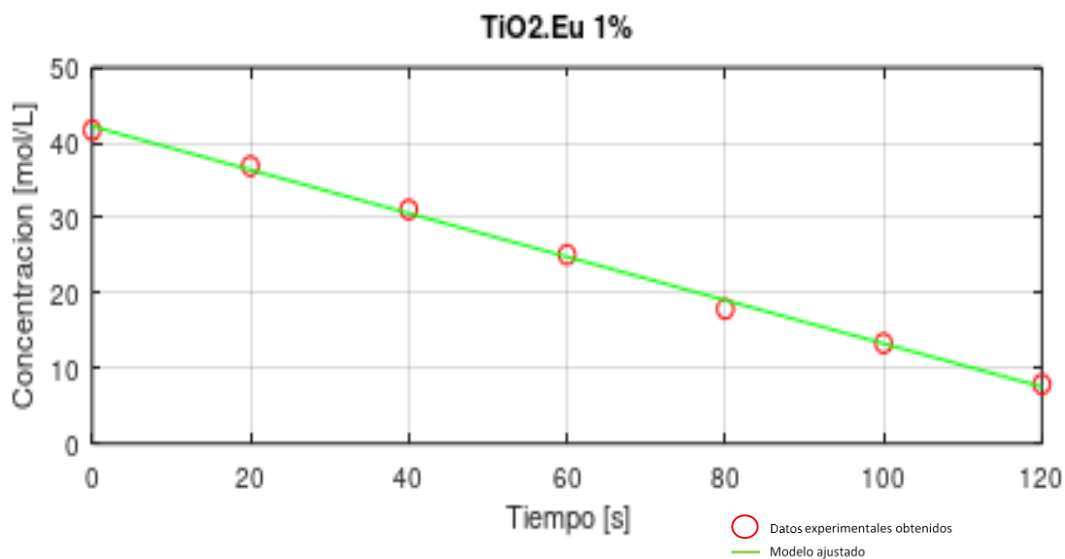


Gráfico 8-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 1% y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 8-4 se obtuvo la ecuación 23 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 4425.7 * e^{\frac{-t}{15270}} - 4383.5 \quad (23)$$

La eficiencia de la reacción, no presenta la misma eficiencia de la reacción con únicamente TiO_2 ; demostrado con la concentración final de cianuro de 7,89 mol/L en la reacción de TiO_2 potenciado con la tierra rara de europio al 1%; con una diferencia del 6% de la concentración de la reacción solo de TiO_2 , de una concentración de 8,34 mol/L.

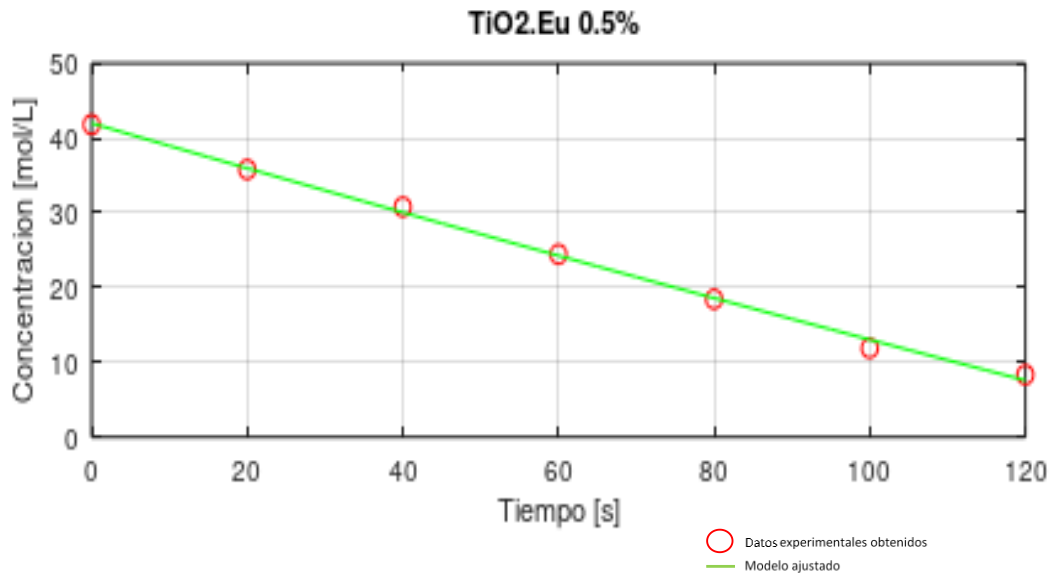


Gráfico 9-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,5% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 9-4 se obtuvo la ecuación 24 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 299.76 * e^{\frac{-t}{984.87}} - 257.78 \quad (24)$$

La concentración final presenta una diferencia del 5% respecto a la concentración de la reacción únicamente de óxido de titanio. En el caso del modelo presentado se obtuvo una concentración final de 8,33 mol/L; mientras que la reacción de TiO_2 obtuvo una concentración final de 8,38 mol/L.

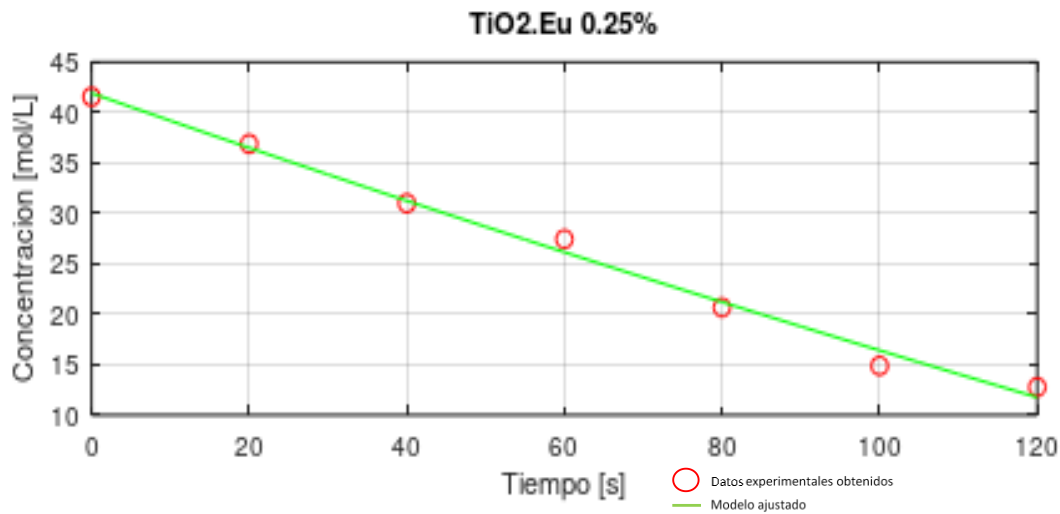


Gráfico 10-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,25% y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 10-4 se obtuvo la ecuación del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 179.72 * e^{\frac{-t}{653.39}} - 137.8 \quad (25)$$

Al disminuir la concentración de europio al 0,25%, se puede apreciar una disminución en el rendimiento de la remoción de cianuro. La reacción de TiO_2 presentó una concentración de 8,24 mol/L de cianuro; mientras que el TiO_2 potenciado con nitrato de europio (III) obtuvo 12,78 mol/L de cianuro.

Se puede apreciar que tanto la tierra rara de cerio, como la de europio, no se presenta como alternativas en la mejora de la eficiencia de la remoción de cianuro. Dejando únicamente al compuesto de lantano como opción viable para disminuir la concentración del contaminante.

4.2.4. Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con H₂O₂

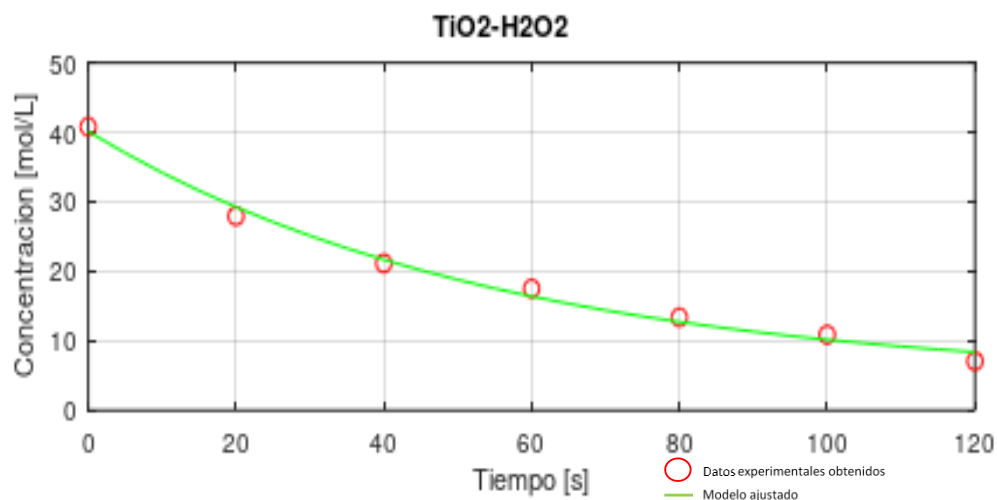


Gráfico 11-4 Reacción de TiO₂, H₂O₂ y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 11-4 se obtuvo la ecuación 26 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 35.822 * e^{\frac{-t}{55.29}} + 4.3003 \quad (26)$$

Con el fin de mejorar la eficiencia de la remoción de cianuro, se presenta la reacción de óxido de titanio con un agente oxidante (peróxido de hidrógeno). El comportamiento del modelo es similar a la reacción del TiO₂ sin ningún otro componente; sin embargo, se puede apreciar un aumento en la eficiencia de remoción del 15%, teniendo en este modelo, una concentración final, a los 120 min., de 7,09 mol/L; mientras que el modelo únicamente de TiO₂, se obtuvo 8,34 mol/L de cianuro.

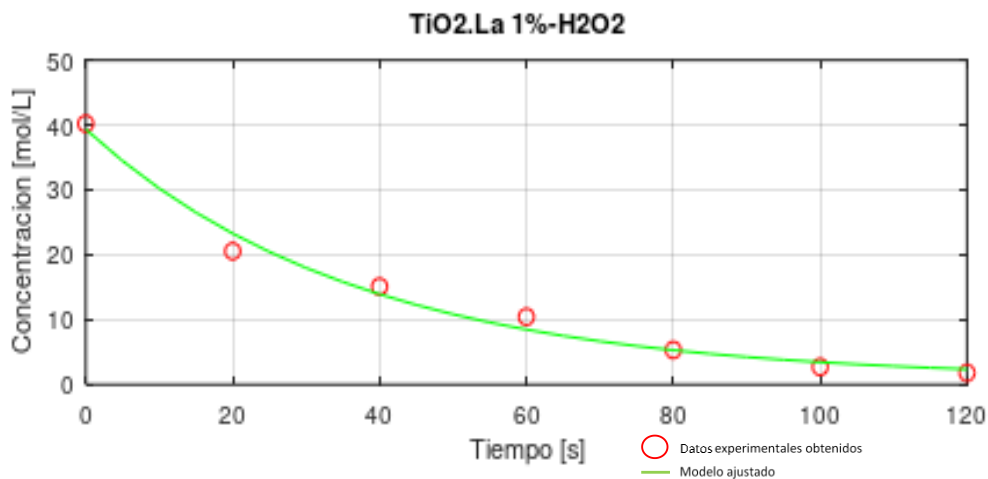


Gráfico 12-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1%, H_2O_2 y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 12-4 se obtuvo la ecuación 27 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 38.475 * e^{\frac{-t}{37.04}} + 0.85456 \quad (27)$$

El comportamiento de la reacción se puede ver que aumenta la eficiencia de la reacción. Se puede observar el 75% de aumento de la eficiencia de la remoción de cianuro; la reacción de TiO_2 , potenciada con peróxido de hidrógeno y cloruro de lantano (III) presentó una concentración de 1,80 mol/L de cianuro, en comparación de la concentración de 7,09 mol/L de la reacción de TiO_2 potenciada con peróxido de hidrógeno.

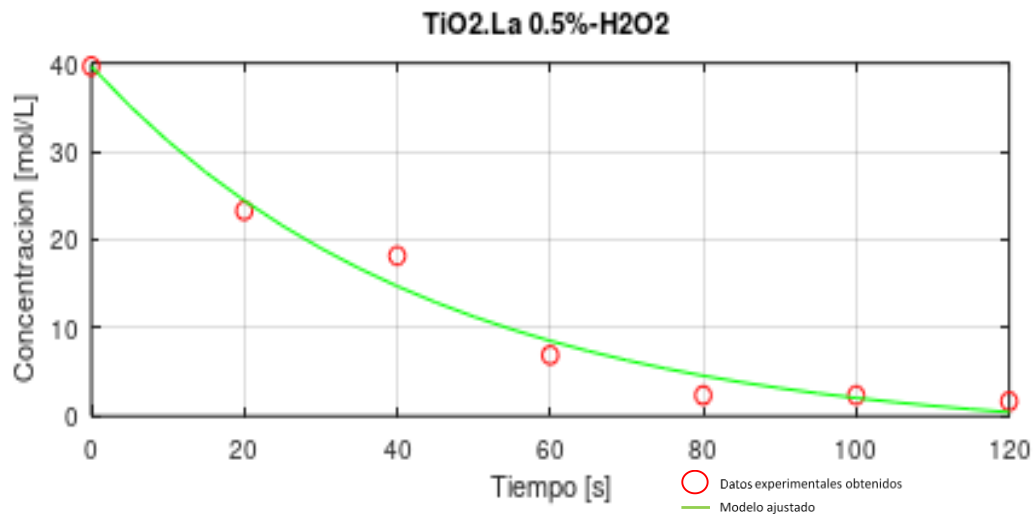


Gráfico 13-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,5%, H₂O₂ y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 13-4 se obtuvo la ecuación 28 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 42.012 * e^{\frac{-t}{44.492}} - 2.38 \quad (28)$$

El comportamiento de la reacción se asemeja a la concentración al 1% del compuesto de lantano y peróxido de hidrógeno; se presentó un aumento de la eficiencia de la reacción del 76%, con una concentración final de 1,68 mol/L.

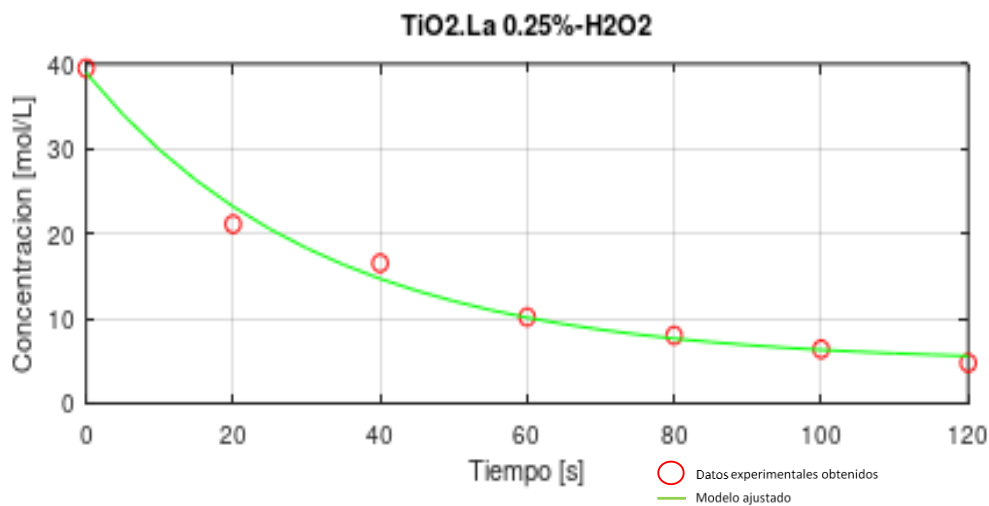


Gráfico 14-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 0,25%, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 14-4 se obtuvo la ecuación 29 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 34.184 * e^{\frac{-t}{32.367}} + 4.7462 \quad (29)$$

La disminución de la concentración del compuesto de lantano al 0,25%, no presenta un aumento en la eficiencia de la reacción; sin embargo, tiene el 33% de aumento en la reducción de cianuro respecto a la concentración de TiO₂-H₂O₂.

En este sentido, se presentan como una mejor alternativa la utilización de la tierra rara de lantano y peróxido de hidrógeno para llegar a una eficiencia de la remoción del 95,8% de cianuro de la muestra problema.

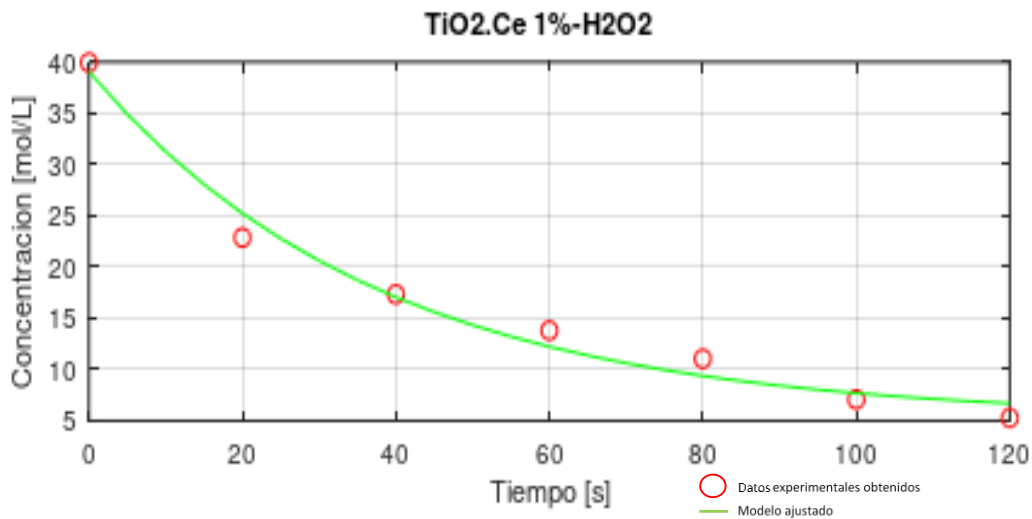


Gráfico 15-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 1%, H_2O_2 y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 15-4 se obtuvo la ecuación 30 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 33.807 * e^{\frac{-t}{38.008}} + 5.2615 \quad (30)$$

El empleo del compuesto de cerio presenta un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro del 26%, por lo que, a pesar de aumentar la remoción del cianuro, no se acerca a la eficiencia de la tierra rara de lantano. La concentración final de este modelo es de 5,28 mol/L, lo que representa una concentración mayor comparada con las presentadas anteriormente con el compuesto de lantano.

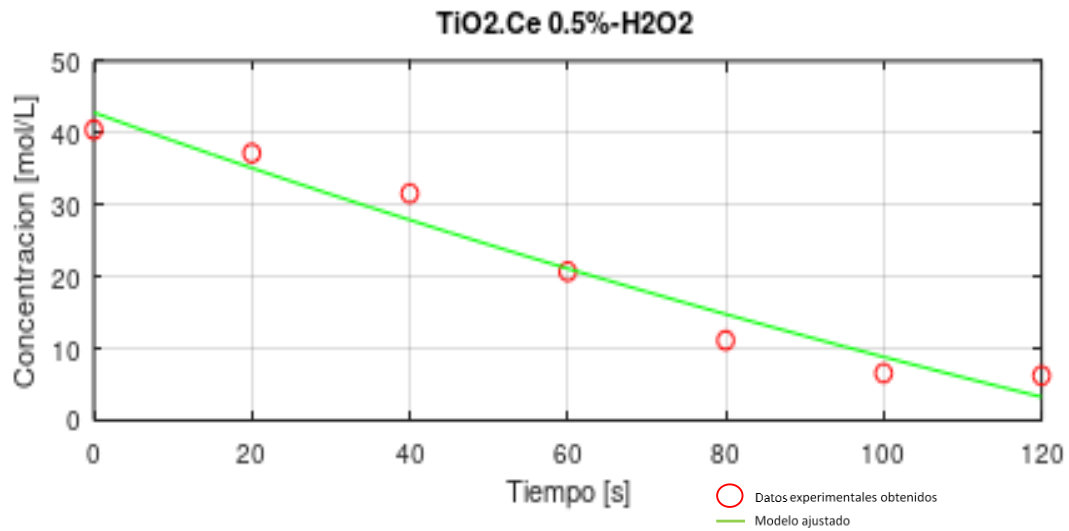


Gráfico 16-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,5%, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 16-4 se obtuvo la ecuación 31 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 122.27 * e^{\frac{-t}{306.94}} - 79.443 \quad (31)$$

El comportamiento de la reacción presenta una eficiencia del 12%, siendo el mismo que al tener la tierra rara de cerio al 1%. El modelo indica aún una eficiencia inferior que la tierra rara de lantano.

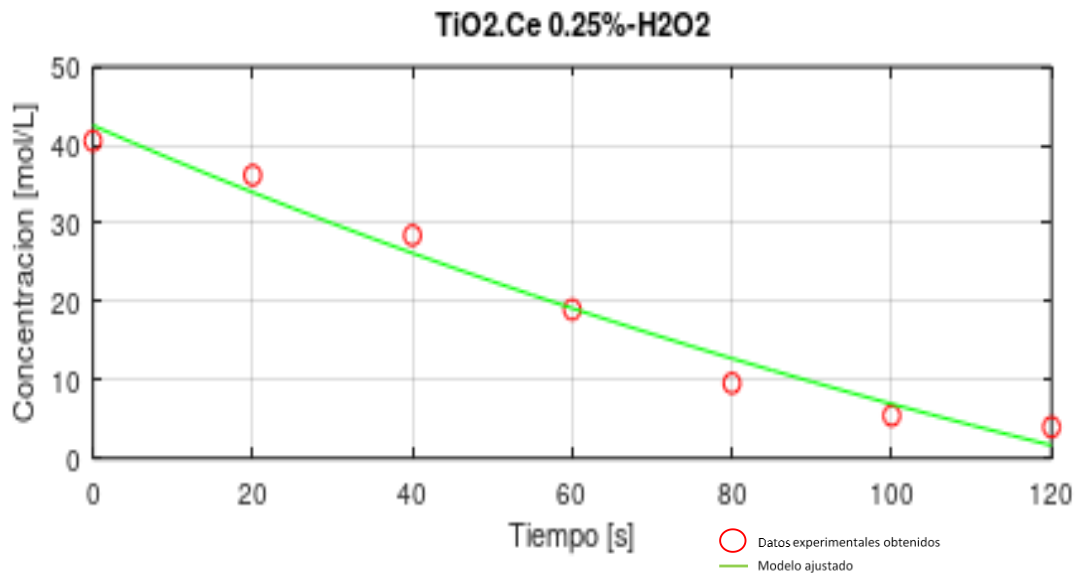


Gráfico 17-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de Cerio (III) heptahidratado al 0,25%, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 17-4 se obtuvo la ecuación (32) del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 93.146 * e^{\frac{-t}{207.9}} - 50.647 \quad (32)$$

Se presenta un efecto al disminuir la concentración de cerio, en el cual la eficiencia de la remoción de cianuro aumenta en 44% respecto a la eficiencia de la reacción únicamente de TiO₂ y peróxido de hidrógeno. Esto puede deberse a que el compuesto de cerio actúa como un inhibidor de la acción del óxido de titanio y peróxido de hidrógeno; al disminuir la concentración, aumenta la eficiencia de la remoción de cianuro.

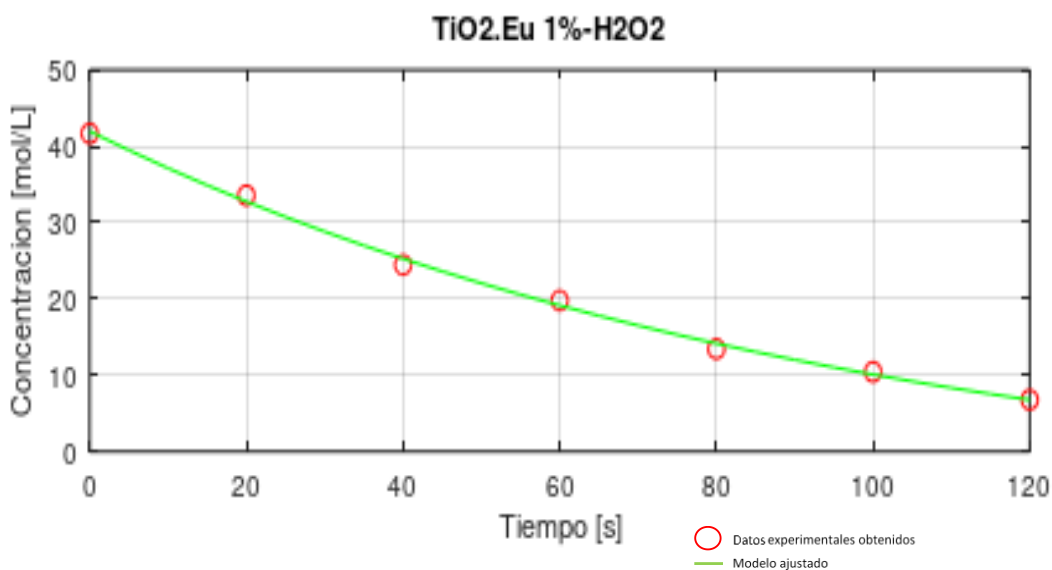


Gráfico 18-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 1%, H_2O_2 y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 18-4 se obtuvo la ecuación (33) del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 49.815 * e^{\frac{-t}{98.032}} - 7.871 \quad (33)$$

El comportamiento de la tierra rara de europio potenciada con peróxido de hidrógeno se comporta de manera similar que sin el peróxido; es decir que el compuesto de europio no mejora la eficiencia en la remoción de cianuro. En el modelo presentado en la Gráfico 4-18, la concentración final es de 6,78 mol/L, teniendo un aumento de la eficiencia del 5%.

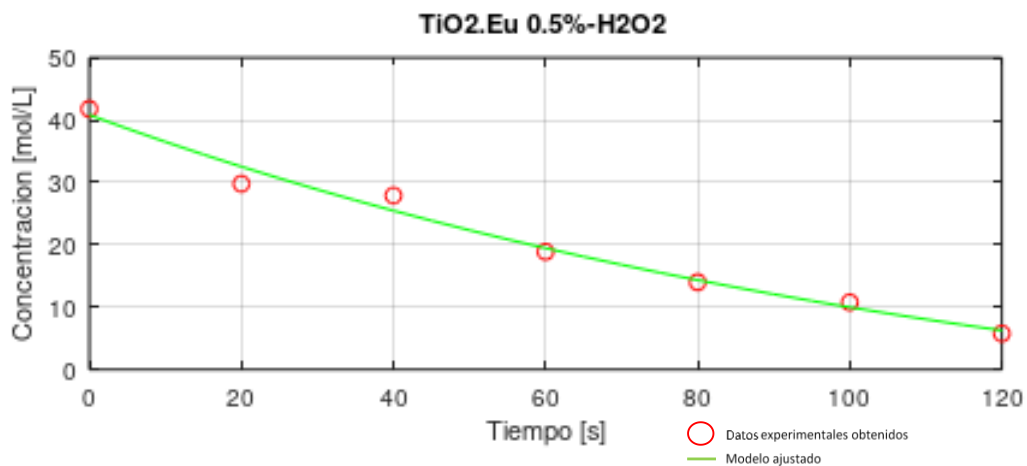


Gráfico 19-4 Reacción de TiO₂, Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,5%, H₂O₂ y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 19-4 se obtuvo la ecuación 34 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 55.817 * e^{\frac{-t}{124.43}} - 15.001 \quad (34)$$

La disminución de la concentración de cerio, presenta una mayor eficiencia de la remoción respecto a la concentración al 1% del compuesto de cerio. La concentración final fue de 5,78 mol/L y un aumento del 28% de la eficiencia de la remoción de cianuro.

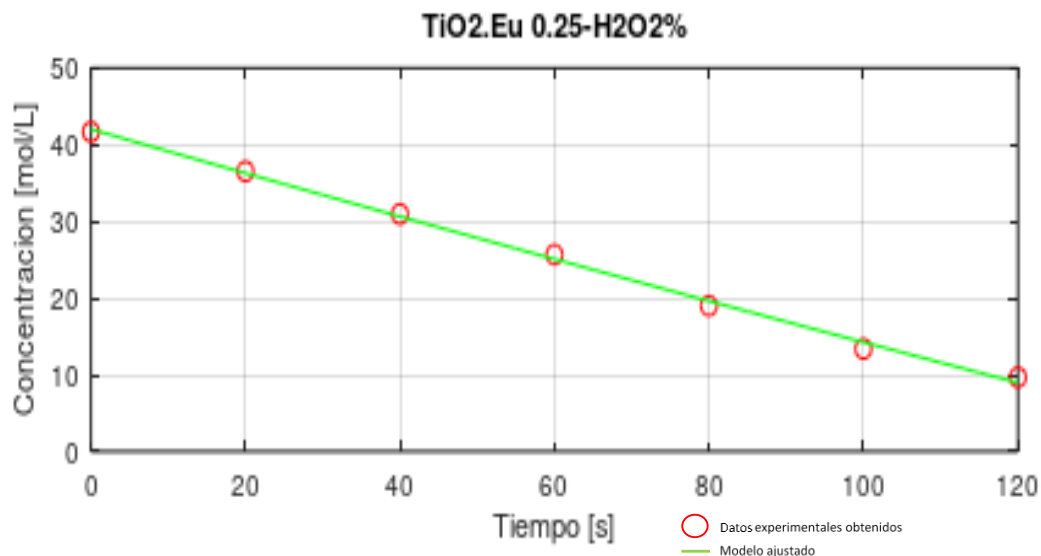


Gráfico 20-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado al 0,25%, H_2O_2 y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 20-4 se obtuvo la ecuación 35 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 343.54 * e^{\frac{-t}{1186}} - 301.51 \quad (35)$$

No se evidencia un aumento en la remoción de cianuro, respecto a los resultados obtenidos de la reacción únicamente de TiO_2 y peróxido de hidrógeno. Para este caso se obtuvo 9,67 mol/L de cianuro.

Esto demuestra, una vez más, que el nitrato de europio (III) no es viable como un agente potenciador para la reducción de cianuro en compuestos contaminantes.

4.2.5. Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con Zeolita Impregnada

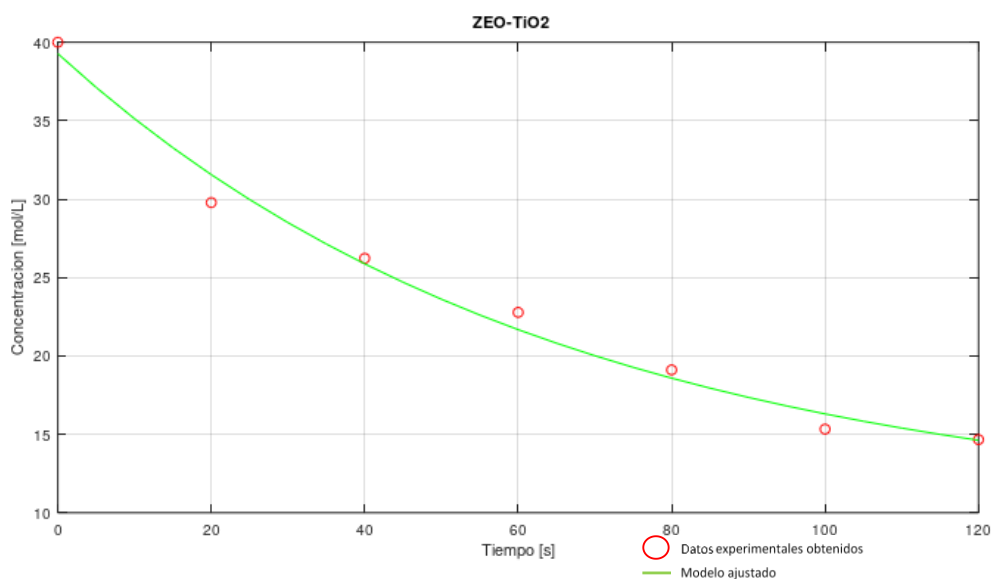


Gráfico 21-4 Reacción de TiO_2 , Zeolita y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 21-4 se obtuvo la ecuación 36 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 29.366 * e^{\frac{-t}{65.631}} + 9.9055 \quad (36)$$

La utilización de zeolita impregnada como agente potenciador, al igual que el peróxido de hidrógeno en los casos anteriores, presentó un aumento de eficiencia. Sin embargo, no se alcanzó la remoción de la tierra rara de lantano. En este caso se puede observar que la concentración final de 14,67 mol/L; considerando que la reacción de TiO_2 y peróxido de hidrógeno, obtuvo una concentración final de 7,09 mol/L, no presenta una mejora como potenciar en la remoción de cianuro.

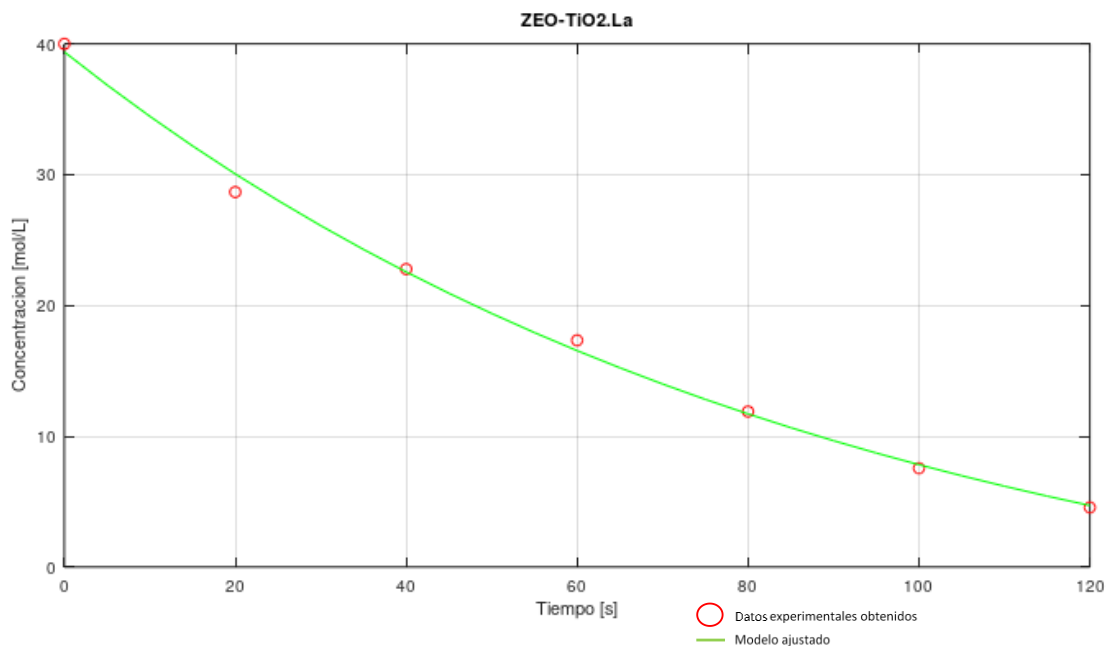


Gráfico 22-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, Zeolita y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 22-4 se obtuvo la ecuación 37 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 47.412 * e^{\frac{-t}{91.307}} - 8.0326 \quad (37)$$

En el modelo de la ecuación 37, se evidencia que la tierra rara de lantano aumenta la eficiencia de la remoción en 70%, teniendo una concentración final de 4,56 mol/L de cianuro. Esto refuerza los resultados obtenidos, en los cuales se presenta al compuesto de lantano como mejor potenciador de la eficiencia de la remoción de cianuro.

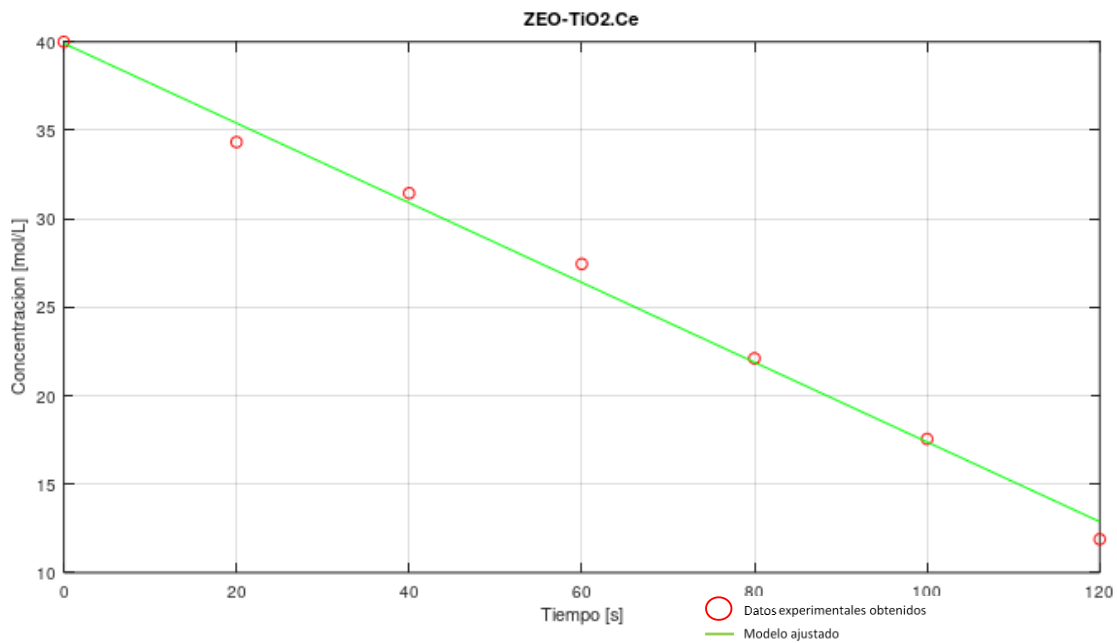


Gráfico 23-4 Reacción de TiO_2 , Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, Zeolita y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 23-4 se obtuvo la ecuación 38 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 9.3287 * 10^8 * e^{\frac{-t}{4.1416 * 10^9}} - 9.3287 * 10^8 \quad (38)$$

El comportamiento de la zeolita como potenciador de la reacción de TiO_2 y cloruro de cerio (III), no presenta un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro. Al igual que los resultados de los demás experimentos en los que se usó la tierra rara de cerio. Para este caso se obtuvo una eficiencia del 19%; sin embargo, esto representa una concentración final de 11,89 mol/L de cianuro.

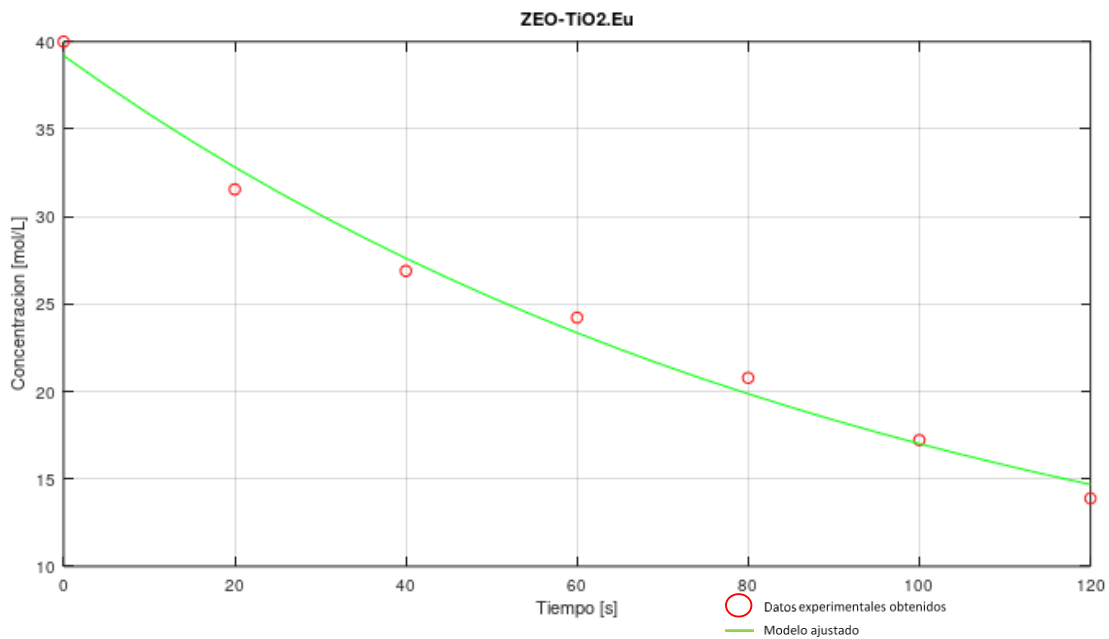


Gráfico 24-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado, Zeolita y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 24-4 se obtuvo la ecuación 39 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 34.983 * e^{\frac{-t}{99.471}} + 4.2144 \quad (39)$$

El comportamiento de la zeolita como potenciador de la reacción de TiO_2 y nitrato de europio (III), no presenta un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro. Al igual que los resultados de los demás experimentos en los que se usó la tierra rara de europio. Para este caso se obtuvo una eficiencia del 5%; esto representa una concentración final de 13,89 mol/L de cianuro.

4.2.6. Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con Zeolita Impregnada y H₂O₂

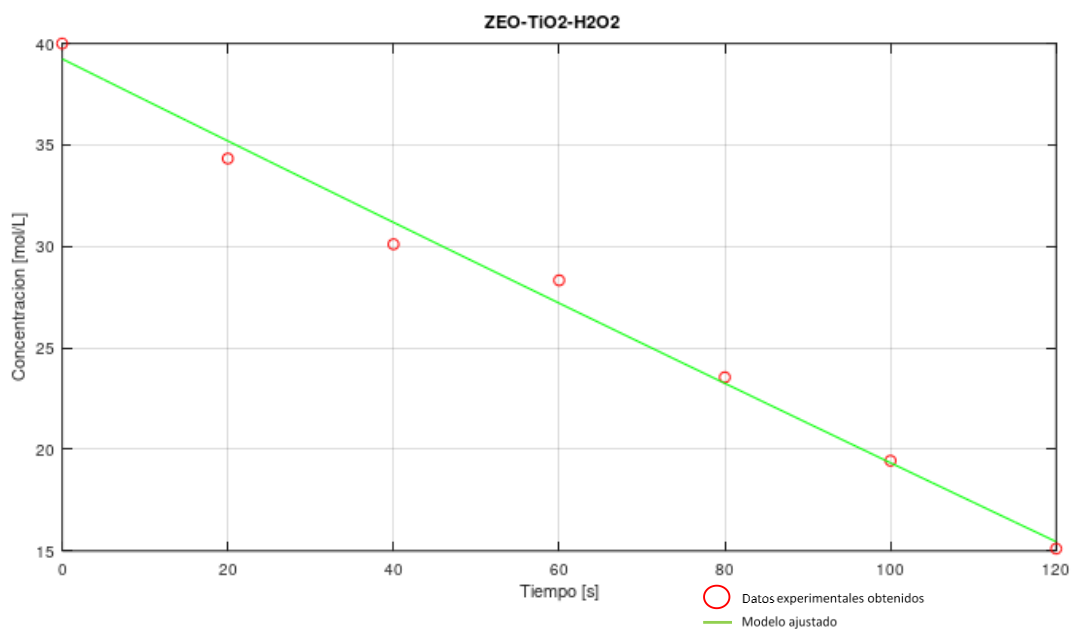


Gráfico 25-4 Reacción de TiO₂, Zeolita, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 25-4 se obtuvo la ecuación 40 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 507.22 * e^{\frac{-t}{2498.4}} - 467.98 \quad (40)$$

El comportamiento de la zeolita, peróxido de hidrógeno y óxido de titanio presentó una eficiencia de reacción del 62,2%, teniendo una concentración final de 15,11 mol/L de cianuro. Comparándolo con la reacción únicamente con TiO₂, no presenta una mejora en la eficiencia, al igual que en los casos anteriores de zeolita impregnada y tierras raras. Por lo que puede indicarse, que la zeolita no funciona como potenciar y no mejora la eficiencia en la remoción de cianuro.

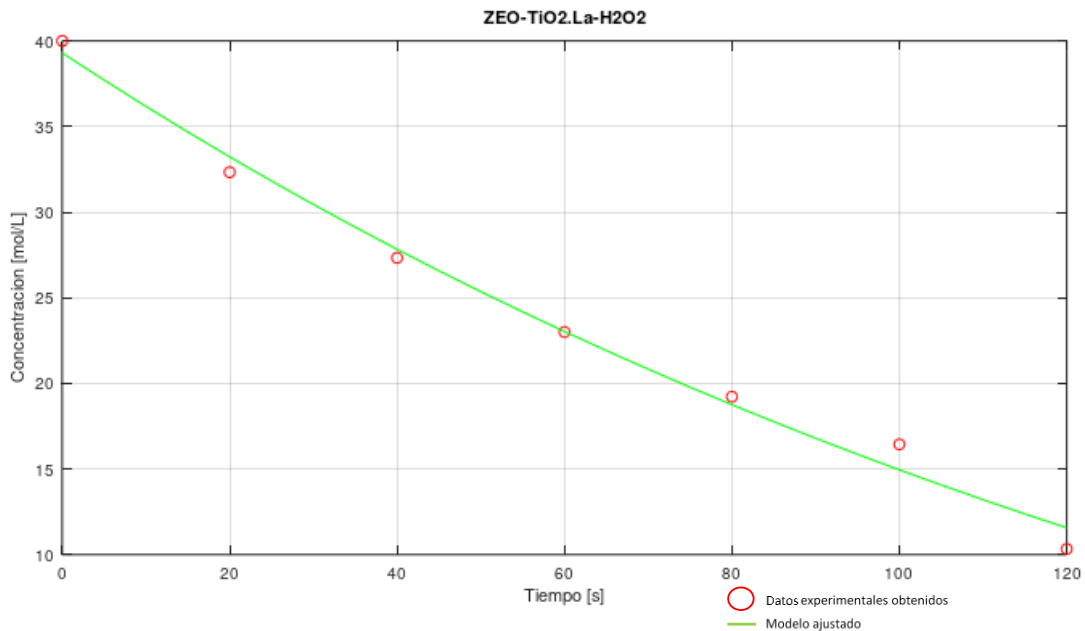


Gráfico 26-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, Zeolita, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 26-4 se obtuvo la siguiente ecuación del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 55.072 * e^{\frac{-t}{171.39}} - 15.775 \quad (41)$$

La tierra rara de lantano, demuestra ser un potenciar de la eficiencia en la remoción de cianuro, al presentar un aumento de la eficiencia del 32%, teniendo una concentración final de 10,33 mol/L, respecto a la concentración de 15,11 mol/L del tratamiento base de zeolita, oxido de titanio y peróxido de hidrógeno.

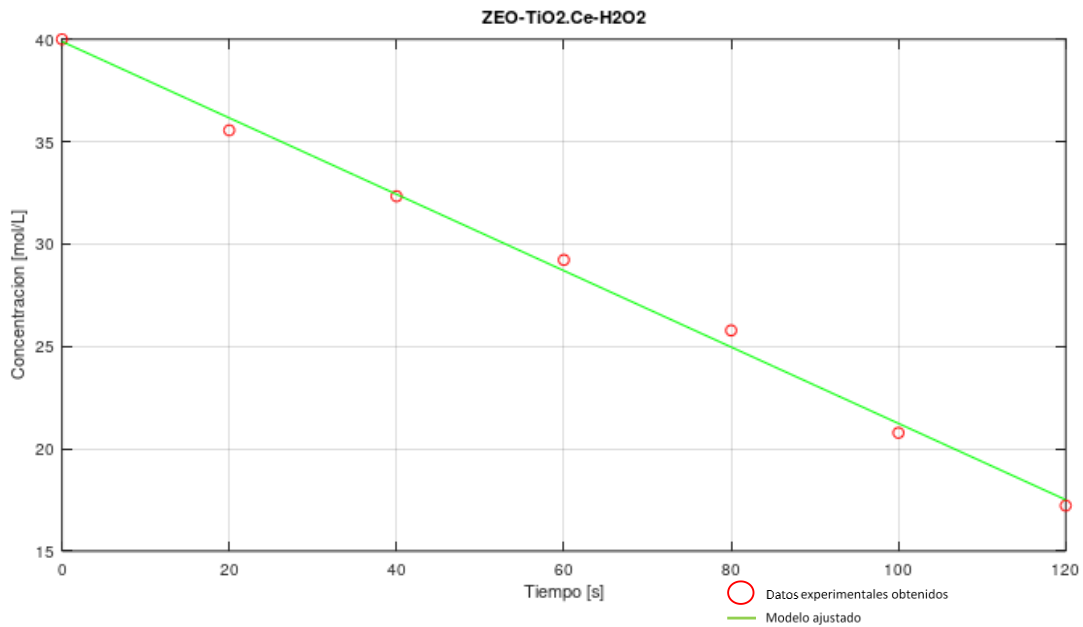


Gráfico 27-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, Zeolita, H₂O₂ y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 27-4 se obtuvo la ecuación 42 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 2.2322 * 10^7 * e^{\frac{-t}{1.1968 * 10^8}} - 2.2322 * 10^7 \quad (42)$$

El comportamiento de la zeolita como potenciador de la reacción de TiO₂, cloruro de cerio (III) y peróxido de hidrógeno, no presenta un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro. Al igual que los resultados de los demás experimentos en los que se usó la tierra rara de cerio. Para este caso no se obtuvo una eficiencia mayor que el caso base; con una concentración final de 17,22 mol/L de cianuro.

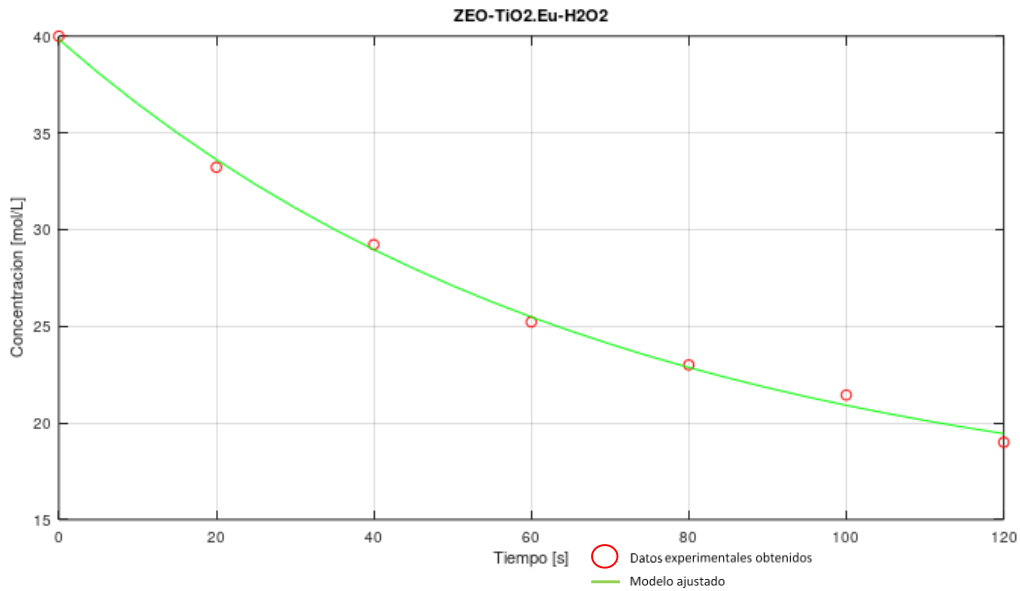


Gráfico 28-4 Reacción de TiO₂, Nitrato de europio (III) pentahidratado, Zeolita y la muestra problema
 Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 28-4 se obtuvo la ecuación 43 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 24.756 * e^{\frac{-t}{69.192}} + 15.076 \quad (43)$$

El comportamiento de la zeolita como potenciador de la reacción de TiO₂, nitrato de europio (III) y peróxido de hidrógeno, no presenta un aumento en la eficiencia de la remoción de cianuro. Al igual que los resultados de los demás experimentos en los que se usó la tierra rara de europio. Para este caso no se obtuvo una eficiencia mayor que el caso base; con una concentración final de 19,00 mol/L de cianuro.

4.2.7. Resultados del Modelo Matemático Muestra Potenciada con Radiación Ultra Violeta

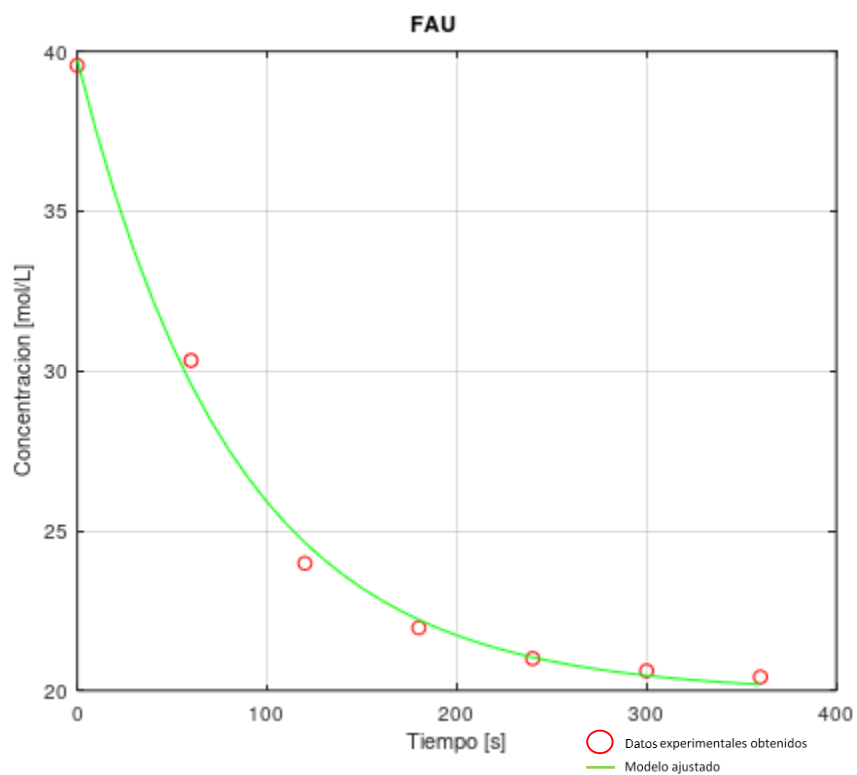


Gráfico 29-4 Reacción de FAU y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 29-4 se obtuvo la ecuación 44 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 19.819 * e^{\frac{-t}{83.393}} + 19.926 \quad (44)$$

Se puede evidenciar que se requiere de mayor tiempo de reacción para que se alcancen concentraciones similares a las obtenidas con el óxido de titanio. La eficiencia de remoción fue del 48,4%, siendo menor que las anteriores presentadas.

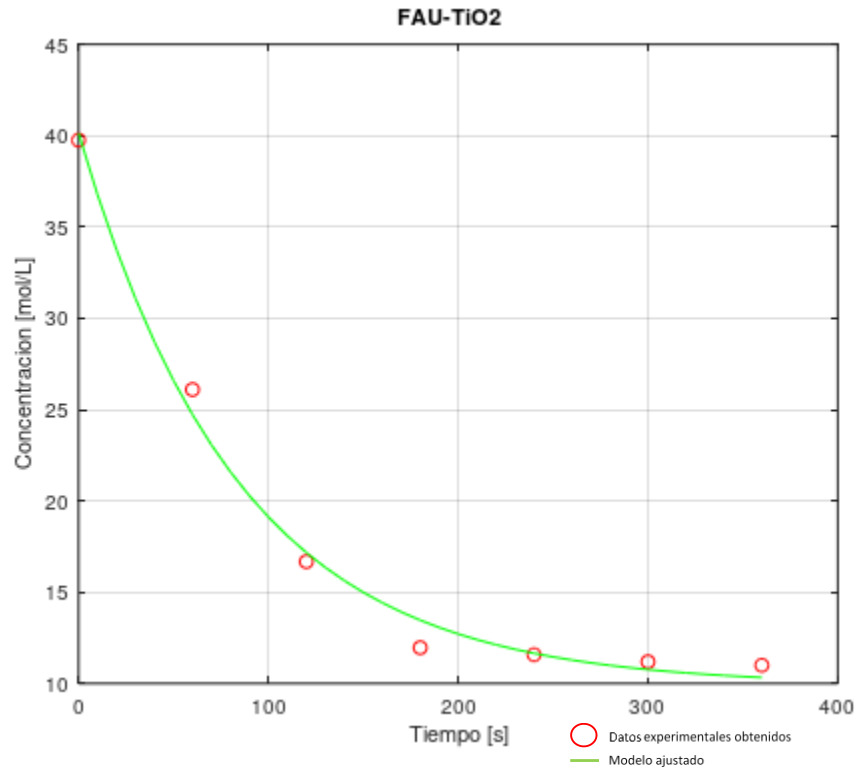


Gráfico 30-4 Reacción de TiO₂, FAU y la muestra problema
Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 30-4 se obtuvo la ecuación 45 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 30.234 * e^{\frac{-t}{84.119}} + 9.9093 \quad (45)$$

Se puede verificar que, al aplicar el óxido de titanio como agente de remediación de cianuro, la eficiencia de remoción aumenta. Para este caso en 46% respecto a la reacción únicamente con radiación ultravioleta.

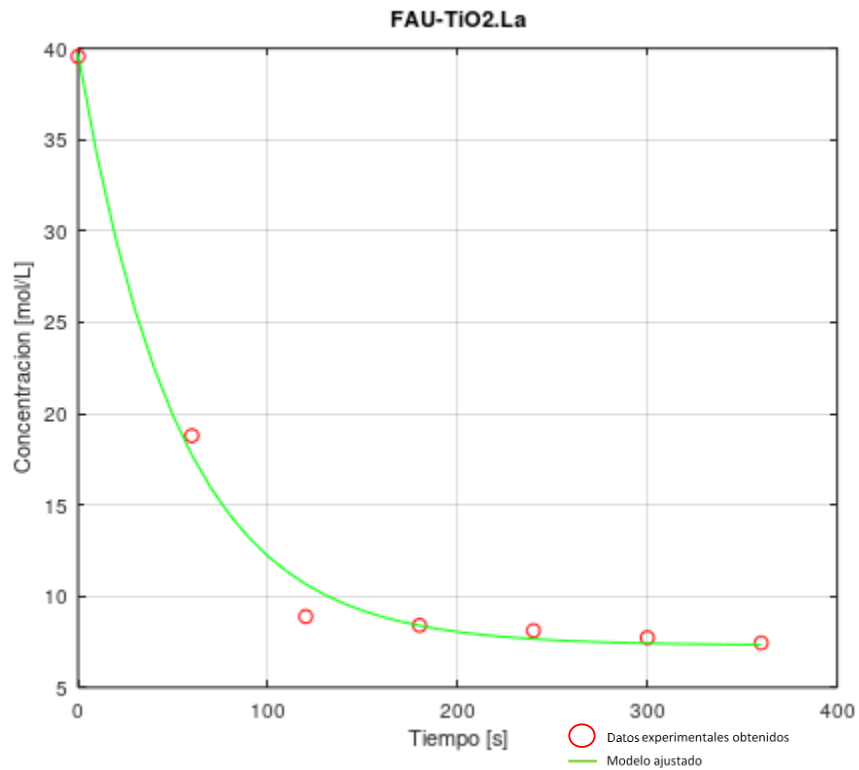


Gráfico 31-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, FAU y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 31-4 se obtuvo la ecuación 46 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 32.41 * e^{\frac{-t}{52.88}} + 7.3099 \quad (46)$$

Se puede verificar que, al aplicar el óxido de titanio como agente de remediación de cianuro, la eficiencia de remoción aumenta. Para este caso, incluyendo la tierra rara de lantano, en 64% respecto a la reacción únicamente con radiación ultravioleta.

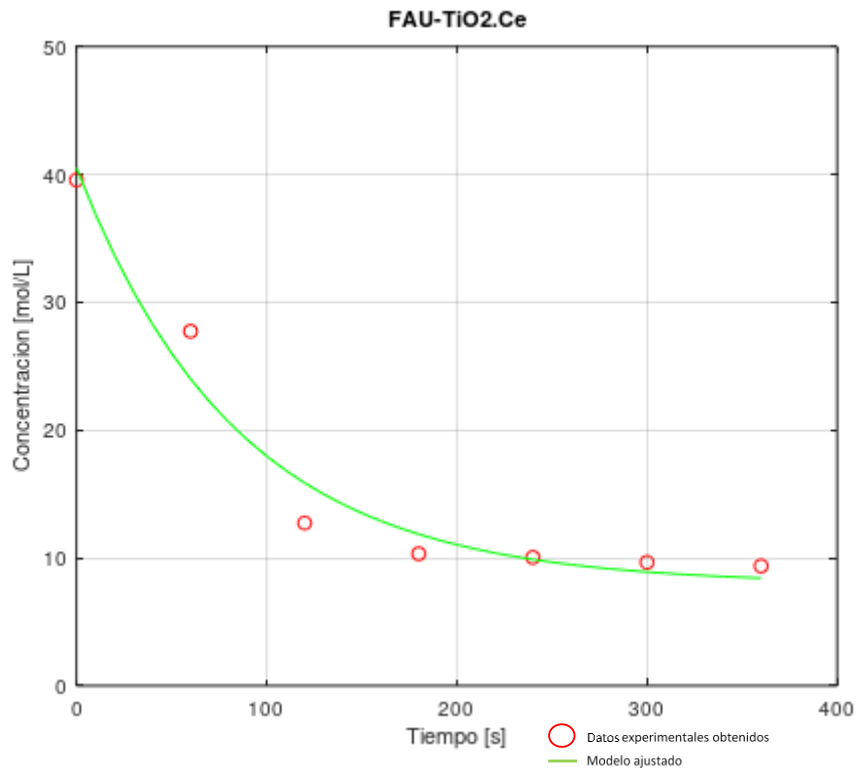


Gráfico 32-4 Reacción de TiO₂, Cloruro de Cerio (III) heptahidratado, FAU y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 32-4 se obtuvo la ecuación 47 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 32.548 * e^{\frac{-t}{84.836}} + 7.9516 \quad (47)$$

Se puede verificar que, al aplicar el óxido de titanio como agente de remediación de cianuro, la eficiencia de remoción aumenta. Para este caso, incluyendo la tierra rara de cerio, en 54% respecto a la reacción únicamente con radiación ultravioleta.

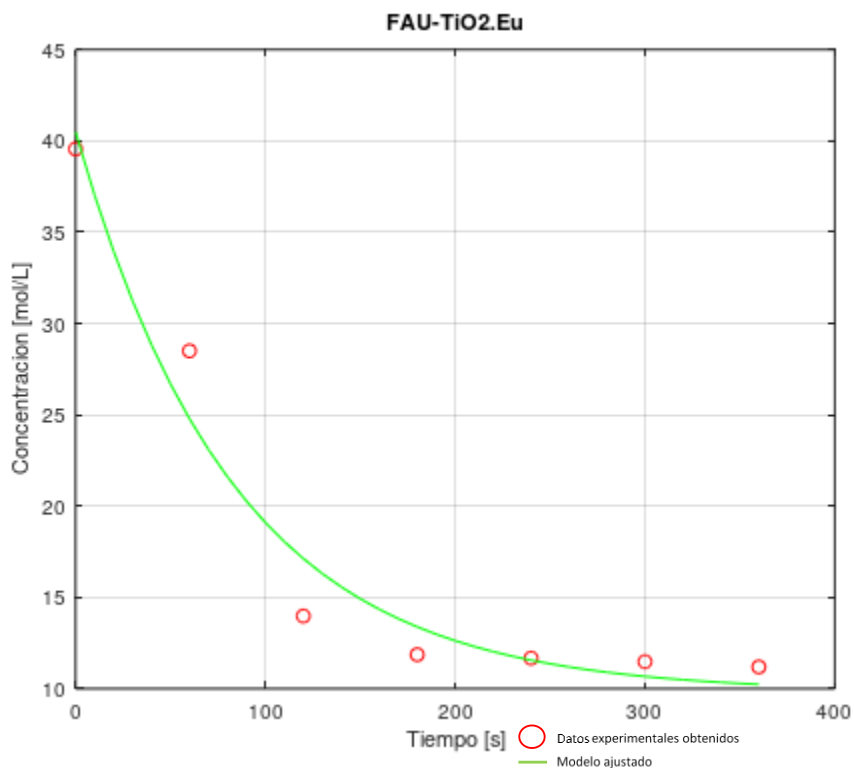


Gráfico 33-4 Reacción de TiO_2 , Nitrato de europio (III) pentahidratado, FAU y la muestra problema

Elaborado por: León, W., 2022

Del Gráfico 33-4 se obtuvo la ecuación 48 del modelo:

$$\text{Concentración Cianuro} = 30.665 * e^{\frac{-t}{83.631}} + 9.822 \quad (48)$$

Se puede verificar que, al aplicar el óxido de titanio como agente de remediación de cianuro, la eficiencia de remoción aumenta. Para este caso, incluyendo la tierra rara de europio, en 45% respecto a la reacción únicamente con radiación ultravioleta.

4.3. Validación del modelo

Se ha analizado en primera instancia la desviación que se tiene entre las muestras experimentales tomadas y el modelo más eficiente de acuerdo al tipo de reacción obtenida en el laboratorio. Se presenta a continuación los porcentajes de remoción.

Tabla 6-4: Porcentaje de Remoción de CN-

Tratamiento	Modelo	Porcentaje de Remoción Experimental
TiO₂ + Tierras Raras	TiO ₂	79,3%
	TiO ₂ .La 1 %	87,8%
	TiO ₂ .La 0.5%	84,3%
	TiO ₂ .La 0.25%	78,4%
	TiO ₂ .Ce 1 %	81,2%
	TiO ₂ .Ce 0.5%	81,1%
	TiO ₂ .Ce 0.25%	81,2%
	TiO ₂ .Eu 1 %	81,1%
	TiO ₂ .Eu 0.5%	80,1%
	TiO ₂ .Eu 0.25%	69,3%
TiO₂ + H₂O₂ + Tierras Raras	TiO ₂ /H ₂ O ₂	82,6%
	TiO ₂ .La 1 %	95,5%
	TiO ₂ .La 0.5%	95,8%
	TiO ₂ .La 0.25%	88,0%
	TiO ₂ .Ce 1 %	86,8%
	TiO ₂ .Ce 0.5%	84,6%
	TiO ₂ .Ce 0.25%	90,2%
	TiO ₂ .Eu 1 %	83,7%
	TiO ₂ .Eu 0.5%	86,2%
	TiO ₂ .Eu 0.25%	76,8%
TiO₂ + Zeolita + Tierras Raras	ZEO/TiO ₂	63,3%
	ZEO/TiO ₂ .La	88,6%
	ZEO/TiO ₂ .Ce	70,3%
	ZEO/TiO ₂ .Eu	65,3%
TiO₂ + Zeolita + H₂O₂ + Tierras Raras	ZEO/TiO ₂ / H ₂ O ₂	62,2%
	ZEO/TiO ₂ .La /H ₂ O ₂	74,2%
	ZEO/TiO ₂ .Ce /H ₂ O ₂	56,9%
	ZEO/TiO ₂ .Eu /H ₂ O ₂	52,5%

Tratamiento	Modelo	Porcentaje de Remoción Experimental
TiO₂ + FAU + Tierras Raras	FAU	48,4%
	FAU/TiO ₂	72,3%
	FAU/TiO ₂ .La	81,2%
	FAU/TiO ₂ .Ce	76,3%
	FAU/TiO ₂ .Eu	71,7%

Nota: Color Verde equivalente a máximo porcentaje de remoción; Color Naranja equivalente a menor porcentaje de remoción.

Elaborado por: León, W., 2022

Se puede apreciar que los mayores porcentajes de remoción de contaminante CN-, se da cuando se encuentra el óxido de titanio potenciado con la tierra rara de Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, en diferentes concentraciones, presentando al menos el 74,2% de eficiencia.

Mientras que al mezclarlo con la tierra rara Nitrato de europio (III) pentahidratado, se presentaron menores porcentajes de remoción de contaminantes.

En la Tabla 7-4 se evidencian los resultados obtenidos de la eliminación de CN en diferentes fuentes bibliográficas:

Tabla 7-4: Porcentaje de Remoción de CN- de otros autores

Autor	Modelo	Detalle
(Quispe, y otros, 2011)	FAN	Eliminación CN- con radiación FAN llega al 24% en 90 min.
(Machaca & Yana, 2017)	TiO ₂	Eliminación CN- con TiO ₂ llega al 65,15% en 120 min.
(Elizalde, 2020)	FAU + TiO ₂	Eliminación CN- con radiación TiO ₂ + UV llega al 72,3% en 15 min.
(Vargas & Cuesta, 2009)	FAU + TiO ₂	Eliminación CN- con TiO ₂ 0,5% llega al 67% en 4 horas.
(Pavas, 2005)	FAN + TiO ₂	Eliminación CN- con TiO ₂ llega al 65,5% en 2 horas. Eliminación CN- con FAN + TiO ₂ llega al 73,17% en 4 horas. Eliminación CN- con radiación TiO ₂ + H ₂ O ₂ llega al 97,37% en 4 horas.

Elaborado por: León, W., 2022

De la tabla 7-4 se realiza la siguiente comparación de las eficiencias encontradas en cada estudio y las encontradas en el presente trabajo.

Tabla 8-4: Comparación con otros autores

Autor	Porcentaje remoción	Tratamiento	Modelo	Desviación
(Quispe, y otros, 2011)	24%	FAN	48,40%	24%
(Machaca & Yana, 2017)	65,15%	TiO2	79,30%	14%
(Elizalde, 2020)	72%	FAN + TiO2	72,30%	0%
(Vargas & Cuesta, 2009)	67%	TiO2 0,5%	79,30%	12%
(Pavas, 2005)	65,50%	TiO2	79,30%	14%
	73%	FAN + TiO2	72,30%	1%

Elaborado por: León, W., 2022

De la tabla anterior se puede obtener un promedio de desviación del 11%. Andrade (2019), en su modelo presenta una variación del 18% y concluye que su modelo es válido; por lo que el presente modelo podría validarse. Sin embargo, a fin de tener una mayor precisión en la validación de resultados, se realizó un análisis de varianza entre los resultados obtenidos en el presente estudio y los resultados de los autores presentados en la Tabla 8-4, de acuerdo a los tratamientos disponibles; teniendo los siguientes resultados:

Tabla 9-4: Análisis de Varianza. ANOVA

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Autores_Red	Entre grupos	134787,087	8	16848,386	,967	,483
	Dentro de grupos	435533,664	25	17421,347		
	Total	570320,751	33			
Modelo_Red	Entre grupos	3059,737	8	382,467	19,740	,000
	Dentro de grupos	484,369	25	19,375		
	Total	3544,106	33			

Elaborado por: León, W., 2022

De acuerdo a los resultados de la tabla 9-4 se puede verificar que la significación es superior a 0,05; lo que quiere decir que no existe una diferencia significativa entre el modelo planteado en el presente trabajo y los datos de los autores mencionados en la tabla 7-4. Por tanto, se puede indicar que se acepta el modelo para la predicción del comportamiento de la remoción de cianuro con óxido de titanio

CAPÍTULO V

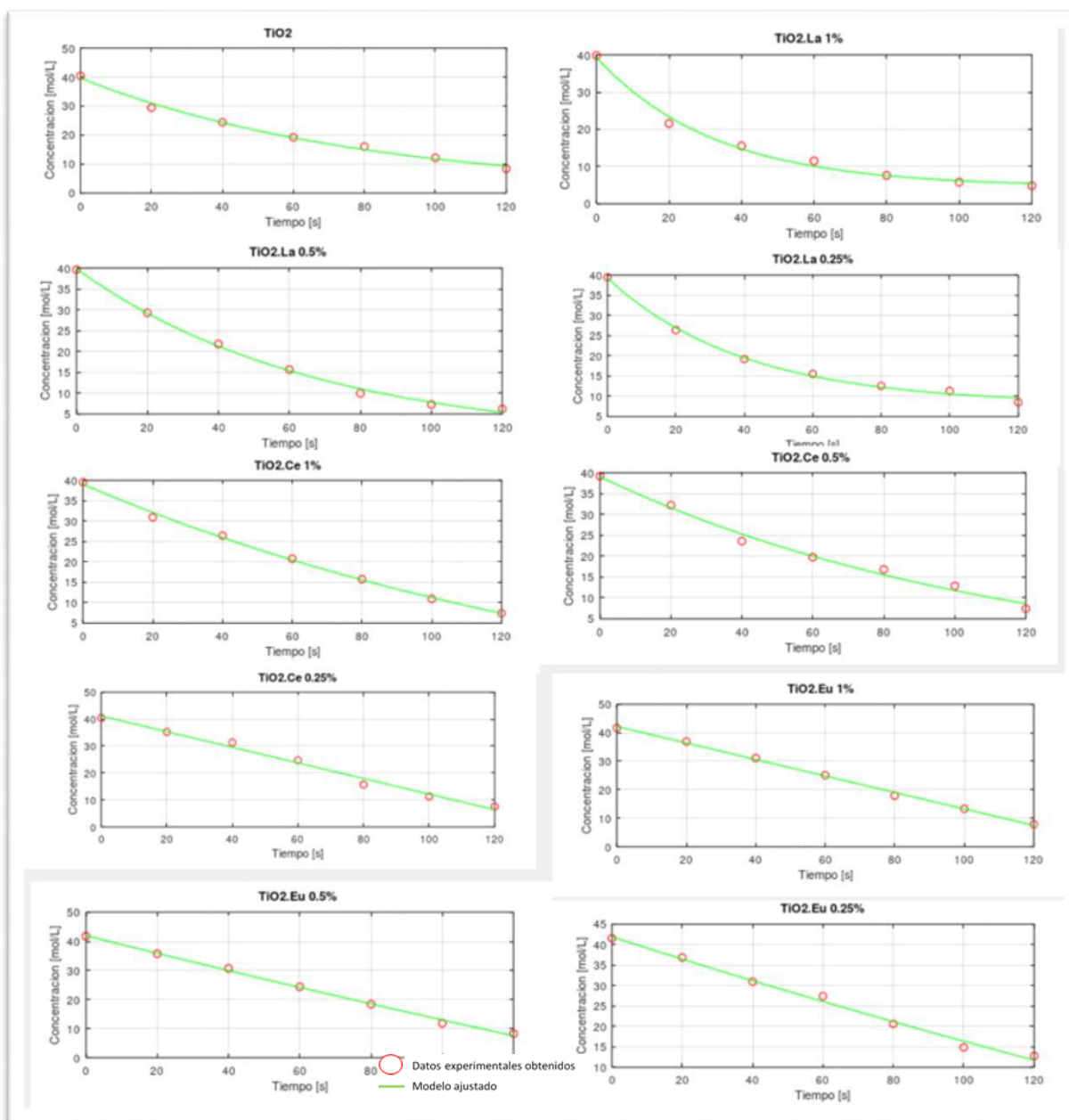
5. PROPUESTA

Los datos obtenidos de las reacciones fotocatalíticas para el modelo matemático se han procesado para realizar la predicción del comportamiento cinético de la reacción, mediante estos modelos matemáticos se puede realizar una medición de la eficiencia de la remoción del cianuro. Para esto se realiza un script en el programa de uso libre Octave, el Script permite obtener los datos tabulados desde Excel y posteriormente utilizarlos para obtener el modelo matemático de mejor ajuste para cada uno de los casos.

A medida que el tiempo aumenta, disminuye la concentración de cianuro, lo que quiere decir que se requiere de un tiempo establecido para la remoción requerida del contaminante de una muestra problema entonces para mejorar la eficiencia de reacción se puede potenciar al óxido de titanio con Cloruro de lantano (III) Heptahidratado al 1%; esto aumentaría la eficiencia en al menos 50%. Se evidencia que, al disminuir la concentración de la tierra rara de lantánido, no se aprecia diferencia en la concentración final obtenida entre la reacción únicamente con óxido de titanio y la reacción del óxido de titanio potenciado con la tierra rara.

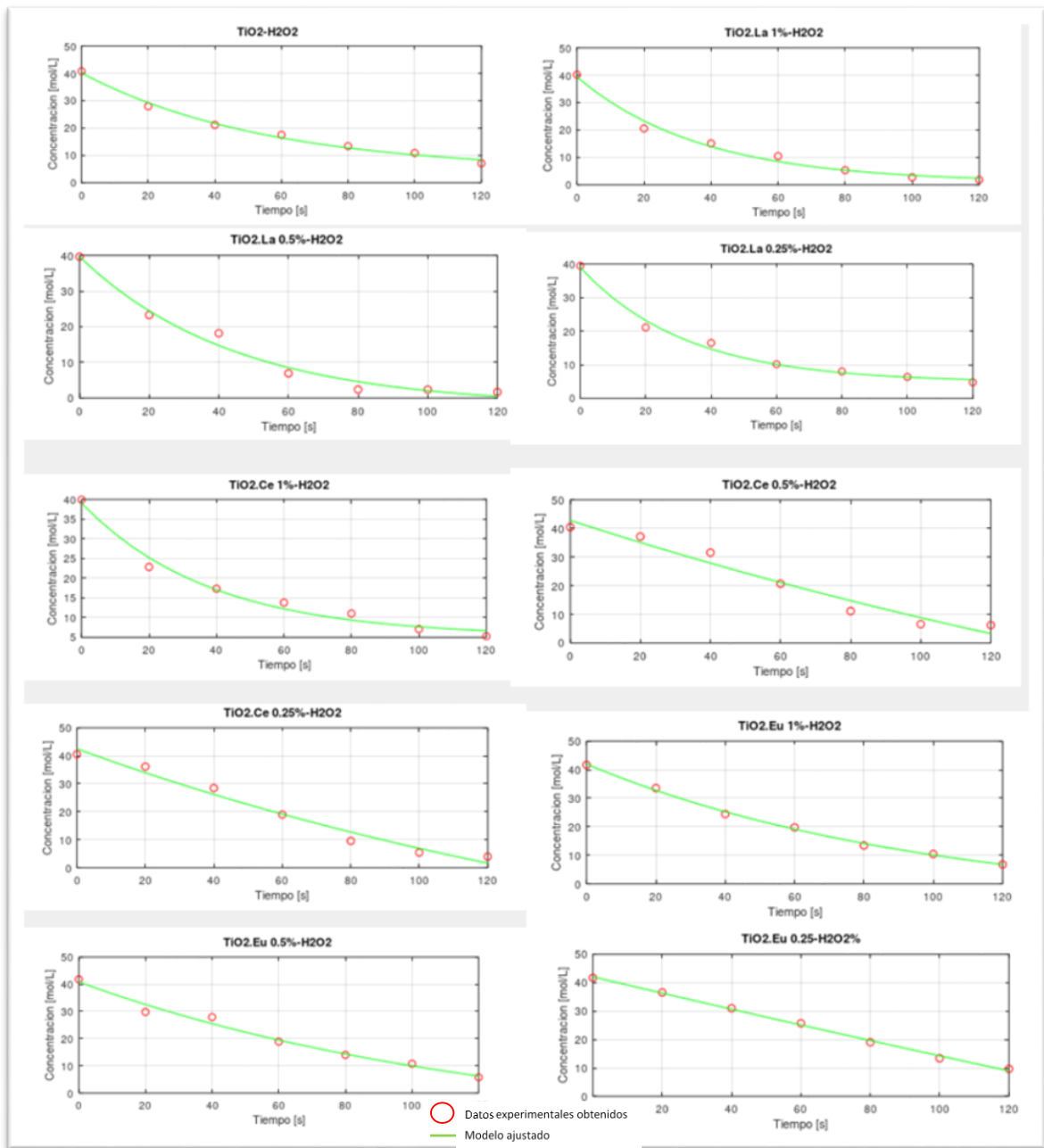
Tanto la tierra rara de cerio, como la de europio, no se presenta como alternativas en la mejora de la eficiencia de la remoción de cianuro. Dejando únicamente al compuesto de lantano como opción viable para disminuir la concentración del contaminante. En comparación con la tierra rara de lantano, se evidencia que disminuye la eficiencia de la reacción; dejando como una mejor opción la utilización del compuesto de lantano para conseguir la máxima remoción de cianuro posible. Por tal motivo se sugiere la implementación de esta reacción en un futuro proceso de tratamiento para las aguas residuales de la empresa minera Orenas.

Figura 1-5. Comparación de las reacciones obtenidas con TiO_2 y Tierras Raras



Elaborado por: León, W., 2022

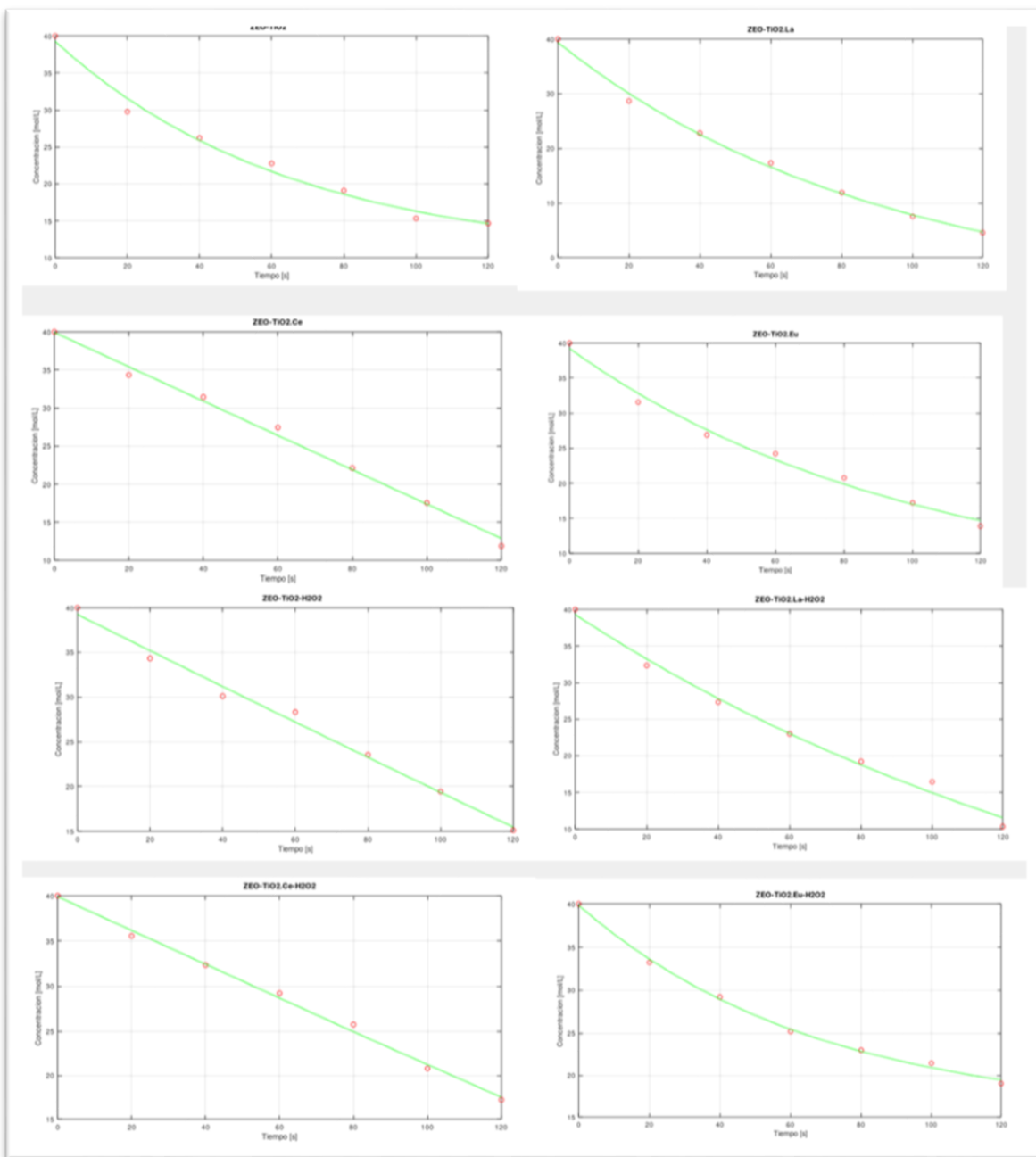
Figura 2-5. Comparación de las reacciones obtenidas con TiO_2 más H_2O_2 y Tierras Raras.



Elaborado por: León, W., 2022

Para mejorar la eficiencia de la remoción de cianuro, se presenta la reacción de óxido de titanio con un agente oxidante (peróxido de hidrógeno). El comportamiento del modelo es similar a la reacción del TiO_2 sin ningún otro componente; sin embargo, se puede apreciar un aumento en la eficiencia de remoción del 15%.

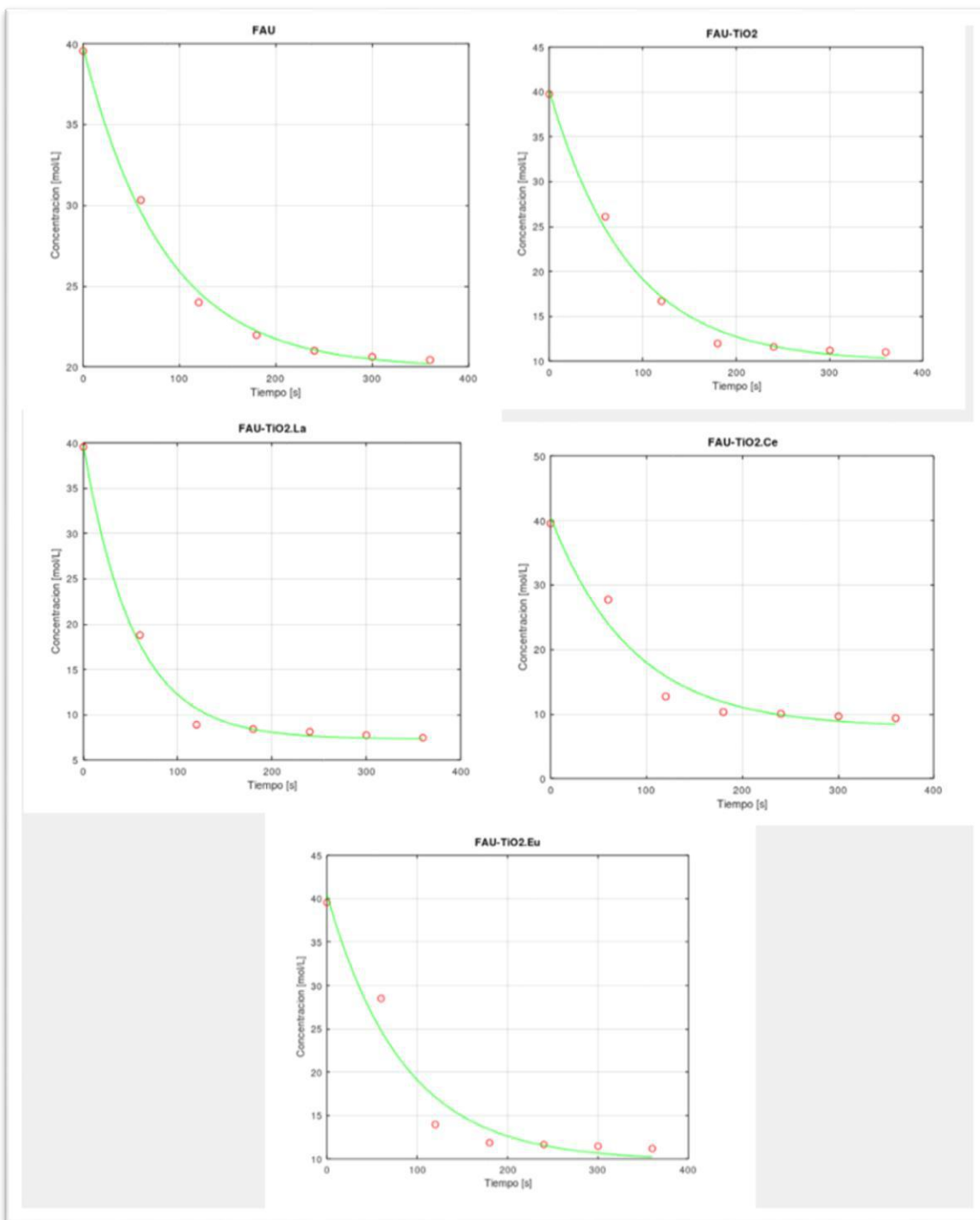
Figura 3-5. Comparación de las reacciones obtenidas de TiO₂ más Zeolita y Tierras Raras



Elaborado por: León, W., 2022

La utilización de zeolita impregnada como agente potenciador, al igual que el peróxido de hidrógeno en los casos anteriores, presentó un aumento de eficiencia. Se evidencia que la tierra rara de lantano aumenta la eficiencia de la remoción en 70%, teniendo una concentración final de 4,56 mol/L de cianuro. Esto refuerza los resultados obtenidos, en los cuales se presenta al compuesto de lantano como mejor potenciador de la eficiencia de la remoción de cianuro.

Figura 4-5. Comparación de las reacciones obtenidas FAU más TiO_2 y Tierras Raras



Elaborado por: León, W., 2022

Una vez obtenidos los modelos matemáticos ajustados a los datos obtenidos, se puede realizar cualquier estudio de la eficiencia en cuanto a los elementos que forman parte de la reacción, de esta manera se puede encontrar la mejor alternativa para la remoción de cianuro.

Tabla 1-5: Ecuaciones de los Modelos Matemáticos Obtenidos

Modelo	Ecuación
TiO2	$Concentración\ Cianuro = 39.086 * e^{\frac{-t}{80.245}} + 0.55669$
TiO2.La 1%	$Concentración\ Cianuro = 34.717 * e^{\frac{-t}{32.532}} + 4.5853$
TiO2.La 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 41.382 * e^{\frac{-t}{67.118}} - 1.5437$
TiO2.La 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 31.155 * e^{\frac{-t}{39.914}} + 8.0725$
TiO2.Ce 1%	$Concentración\ Cianuro = 62.852 * e^{\frac{-t}{171.18}} - 23.77$
TiO2.Ce 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 47.375 * e^{\frac{-t}{116.33}} - 8.2692$
TiO2.Ce 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 9081.6 * e^{\frac{-t}{31320}} - 9040.4$
TiO2.Eu 1%	$Concentración\ Cianuro = 4425.7 * e^{\frac{-t}{15270}} - 4383.5$
TiO2.Eu 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 299.76 * e^{\frac{-t}{984.87}} - 257.78$
TiO2.Eu 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 179.72 * e^{\frac{-t}{653.39}} - 137.8$
TiO2-H2O2	$Concentración\ Cianuro = 35.822 * e^{\frac{-t}{55.29}} + 4.3003$
TiO2-H2O2.La 1%	$Concentración\ Cianuro = 38.475 * e^{\frac{-t}{37.04}} + 0.85456$
TiO2-H2O2.La 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 42.012 * e^{\frac{-t}{44.492}} - 2.38$
TiO2-H2O2.La 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 34.184 * e^{\frac{-t}{32.367}} + 4.7462$
TiO2-H2O2.Ce 1%	$Concentración\ Cianuro = 33.807 * e^{\frac{-t}{38.008}} + 5.2615$
TiO2-H2O2.Ce 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 122.27 * e^{\frac{-t}{306.94}} - 79.443$
TiO2-H2O2.Ce 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 93.146 * e^{\frac{-t}{207.9}} - 50.647$
TiO2-H2O2.Eu 1%	$Concentración\ Cianuro = 49.815 * e^{\frac{-t}{98.032}} - 7.871$
TiO2-H2O2.Eu 0,5%	$Concentración\ Cianuro = 55.817 * e^{\frac{-t}{124.43}} - 15.001$
TiO2-H2O2.Eu 0,25%	$Concentración\ Cianuro = 343.54 * e^{\frac{-t}{1186}} - 301.51$
Zeo-TiO2	$Concentración\ Cianuro = 29.366 * e^{\frac{-t}{65.631}} + 9.9055$
Zeo-TiO2.La	$Concentración\ Cianuro = 47.412 * e^{\frac{-t}{91.307}} - 8.0326$
Zeo-TiO2.Ce	$Concentración\ Cianuro = 9.3287 * 10^8 * e^{\frac{-t}{4.1416*10^9}} - 9.3287 * 10^8$
Zeo-TiO2.Eu	$Concentración\ Cianuro = 34.983 * e^{\frac{-t}{99.471}} + 4.2144$
Zeo-TiO2-H2O2	$Concentración\ Cianuro = 507.22 * e^{\frac{-t}{2498.4}} - 467.98$
Zeo-TiO2.La-H2O2	$Concentración\ Cianuro = 55.072 * e^{\frac{-t}{171.39}} - 15.775$
Zeo-TiO2.Ce-H2O2	$Concentración\ Cianuro = 2.2322 * 10^7 * e^{\frac{-t}{1.1968*10^8}} - 2.2322 * 10^7$
Zeo-TiO2.Eu-H2O2	$Concentración\ Cianuro = 24.756 * e^{\frac{-t}{69.192}} + 15.076$
FAU	$Concentración\ Cianuro = 19.819 * e^{\frac{-t}{83.393}} + 19.926$
FAU-TiO2	$Concentración\ Cianuro = 30.234 * e^{\frac{-t}{84.119}} + 9.9093$
FAU-TiO2.La	$Concentración\ Cianuro = 32.41 * e^{\frac{-t}{52.88}} + 7.3099$
FAU-TiO2.Ce	$Concentración\ Cianuro = 32.548 * e^{\frac{-t}{84.836}} + 7.9516$
FAU-TiO2.Eu	$Concentración\ Cianuro = 30.665 * e^{\frac{-t}{83.631}} + 9.822$

Elaborado por: León, W., 2022

CONCLUSIONES

Respecto al objetivo de revisar los modelos matemáticos para la reacción fotocatalítica de la remoción de cianuro con óxido de titanio (IV) impregnado con tierras raras; se pudo evidenciar que no existe información específica al respecto; únicamente se dispone de información de la reacción fotocatalítica y la adición de dióxido de titanio.

De acuerdo con la obtención de datos experimentales, se pudo observar que las principales variables relacionadas con el tipo de tierra rara (lantano, cerio y europio); así como la utilización de agentes como zeolita y peróxido de hidrogeno, afecta a la eficiencia a la cinética de reacción fotocatalítica para la remoción de cianuro; demostrando que la utilización de compuestos de lantano y peróxido de hidrógeno son más eficientes en la remoción de contaminante.

En este sentido, considerando que otro de los objetivos del trabajo presentado fue proponer un modelo matemático que se ajustara a la potenciación de tierras raras para la remoción del cianuro como contaminante en actividades mineras, se ha desarrollado varios modelos correspondientes a la variación de tierras raras, adición de peróxido de hidrógeno y a la radiación ultravioleta.

Referente a la validación del modelo matemático presentado, se ha realizado un análisis ANOVA con los resultados de otros estudios, dando como resultado que el modelo no presenta variación significativa frente a otros modelos; por lo que se puede indicar que el modelo es válido. Es importante indicar que, según el ANOVA la comparación frente a otros estudios se puede apreciar diferentes porcentajes de remoción de cianuro, esto se debe a factores como la concentración del agente oxidante TiO_2 , de potenciadores de reacción como H_2O_2 , FeSO_4 , cantidad de radiación y factores ambientales que pueden alterar la reacción tales como temperatura, pH, presión.

Finalmente, la eficiencia de remoción de cianuro en la empresa minera Orenas, de acuerdo a la modelación matemática en el programa GNU Octave con la ecuación de Langmuir-Hinshelwood se puede indicar que el mejor tratamiento para la remoción de cianuro es el tratamiento que implemente H_2O_2 y la tierra rara de Cloruro de lantano (III) Heptahidratado; presentando el 95,8% de eficiencia. Se puede apreciar que los mayores porcentajes de remoción de contaminante CN^- , se da cuando se encuentra el óxido de titanio potenciado con la tierra rara de Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, en diferentes concentraciones, presentando al menos el 74,2% de eficiencia.

RECOMENDACIONES

Considerando que actualmente la empresa ORENAS dispone de relaveras en las cuales se depositan las aguas residuales, en los cuales se tratan a través de humedales con especies vegetales que pueden concentrar cianuro; se sugiere, que previo a este tratamiento, se implemente el tratamiento indicado en el presente trabajo, con el fin de que el esfuerzo de las plantas sea el menor y considerando que una vez que las plantas mueran, pueden liberar los contaminantes concentrados. Por lo que, la implementación de una remoción con dióxido de titanio y Cloruro de lantano (III) Heptahidratado, con una eficiencia superior al 90%, garantizaría un menor impacto en otros tratamientos y en el ambiente.

Se recomienda la generación de líneas de investigación con tierras raras para el tratamiento de aguas residuales, considerando que no se pudo encontrar información bibliográfica al respecto.

Se recomienda para futuras comparaciones más precisas que se generen condiciones estándares sobre las concentraciones de los compuestos ocupados, así como las características físico-químicas de los mismos y las condiciones ambientales en los cuales se desarrollan la recopilación de información experimental.

BIBLIOGRAFÍA

- Ameta, R., Solanki, M., Benjamin, S., & Ameta, S. (2018). *Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, doi:. Rajasthan, India: Deemed-to-be University. doi:10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1
- Andrade, M. (2019). *Modelación matemática de un ciclo orgánico de Rankine híbrido con energía solar para el aprovechamiento del calor residual del horno B&T de la empresa Ecuacerámica S.A.*
- Athanasekou, C., Likodimos, V., & Falaras, P. (2018). Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7386-7394. doi:10.1016/j.jece.2018.07.026
- Azadi, S., A., K., & S., J. (2018). Modeling and optimization of photocatalytic treatment of landfill leachate using tungsten-doped TiO₂ nano-photocatalysts: Application of artificial neural network and genetic algorithm. 117.
- Azzini, I., Muresano, R., & Ratto, M. (2018). Dragonfly: A multi-platform parallel toolbox for MATLAB/Octave. *Computer Languages, Systems & Structures*, 52, 21-42. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.cl.2017.10.002>
- Betancourt, L., Hernandez, A., Colina, J., Bustillo, C., Rehmann, L., & Machuca, F. (2019). Recent Developments in the Photocatalytic Treatment of Cyanide Wastewater: An Approach to Remediation and Recovery of Metals. *Processes*, 7(4), 225. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/pr7040225>
- Dutta, S., Parsons, S., Bhattacharjee, C., Bandhyopadhyay, S., & Datta, S. (2010). Development of an artificial neural network model for adsorption and photocatalysis of reactive dye on TiO₂ surface. *Expert Systems with Applications*, 37(12), 8634-8638. doi:10.1016/j.eswa.2010.06.090
- Eaton, J. (2012). GNU Octave and reproducible research. *Journal of Process Control*, 22(8), 1433–1438. doi:10.1016/j.jprocont.2012.04.006
- Elizalde, J. (2020). *Oxidación fotocatalítica para la remoción del ion cianuro en aguas residuales minero-metalúrgicas.*
- ETAPA. (2018). *Programa manejo integrado de cuencas para la protección de fuentes de agua - MICPA*. Obtenido de <https://www.etapa.net.ec/informacion/gestion-ambiental/manejo-de-cuencas-hidrograficas/micpa>
- Gallardo, Y., & Moreno, A. (2014). Recolección de la información. En *Aprender a Investigar Vol 3* (pág. 152). Colombia: In A. Editores.
- Ganzer, G., & Freund, H. (2019). Kinetic Modeling of the Partial Oxidation of Propylene to Acrolein: A Systematic Procedure for Parameter Estimation Based on Non-isothermal Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5, 1857-1874. doi:10.1021/acs.iecr.8b05583

- García, C. (2019). Contaminación Ambiental. *Avances*, 21(2), 138-139.
- Ijadpanah, H., Safari, M., Khodadadi, A., & Rezaei, A. (2014). Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater. *Analytical Letters*, 47(10), 1772-1782. doi:10.1080/00032719.2014.880170
- Janczarek, M., & Kowalska, E. (2021). Computer Simulations of Photocatalytic Reactors. *Catalysts*, 198, 198. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/catal11020198>
- Jaust, A., Reuter, B., Schuetz, J., & Knabne, P. (2017). *FESTUNG: A MATLAB / GNU Octave toolbox for the discontinuous Galerkin method. Part III: Hybridized discontinuous Galerkin (HDG) formulation*. Erlangen, Germany: University of Erlangen. doi:10.1016/j.camwa.2018.03.045
- Jiang Z., H. J. (2020). A generalized predictive model for TiO₂-Catalyzed photo-degradation rate constants of water contaminants through artificial neural network. 187.
- Karim, I., Abdulkareem, A., Tijani, J., & Abubakre, O. (2020). Development of MWCNTs/TiO₂ nanoadsorbent for Simultaneous removal of Phenol and Cyanide from refinery wastewater. *Scientific African*, 10, 1-5. doi: 10.1016/j.sciaf.2020
- Karthikeyan, C., Arunachalam, P., Ramachandran, K., Al-Mayouf, A., & Karuppuchamy, S. (2020). Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. 828.
- Kowalska, E., & Rau, S. (2010). Photoreactors for wastewater treatment: A review. *Recent Pat. Eng*, 4, 242-266. doi:10.2174/187221210794578583
- Leon, R. (2019). *Síntesis de partículas de Óxido de Titanio (IV) para la remoción de Cianuro a partir de Sistemas Acuáticos*. Ecuador: Universidad Técnica Particular de Loja.
- Li, K., Peng, B., & Peng, T. (2016). Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *ACS Catal*, 6, 7485-7527. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089>
- Li, R., Li, T., & Zhou, Q. (2020). Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review. *Catalysts*, 10(1), 1-6. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/catal10070804>
- Lin, X., Chen, H., Hu, Z., Hou, Y., & Dai, W. (2018). Enhanced visible light photocatalysis of TiO₂ by Co-modification with Eu and Au nanoparticles. *Solid State Sciences*, 83, 181-187. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.007
- Liu, X., Dang, R., Dong, W., Huang, X., Tang, J., Gao, H., & Wang, G. (2017). A sandwich-like heterostructure of TiO₂ nanosheets with MIL-100(Fe): A platform for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 506-513. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.073>
- Luque, V., Moreno, C., & Roldán, M. (2016). Biodegradation of cyanide wastes from mining and jewellery industries. *Current Opinion in Biotechnology*, 38, 9-13. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.004>

- Machaca, D., & Yana, P. (2017). *Remoción de Cianuro de Aguas Residuales Mienro Metalúrgicos por Procesos de Oxidación Avanzada y Fotocatálisis Solar*.
- Magalhães, P., Andrade, L., Nunes, O., & Mendes, A. (2017). Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoinactivation. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, *51*, 91-129. Obtenido de https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_25117/01_25117_magalhaes.pdf
- Malloch, K., & Craw, D. (2017). Comparison of contrasting gold mine processing residues in a temperate rain forest, New Zealand. *Appl. Geochem.*, *84*, 61–75. doi:10.1016/j.apgeochem.2017.05.027
- Manar, R., Bonnard, M., Rast, C., Veber, A.-M., & Vasseur, P. (2011). Ecotoxicity of cyanide complexes in industrially-contaminated soils. *J. Hazard. Mat.*, *197*, 369–377.
- Marena, M., Mueses, M., & Fiderman, M. (2017). Modeling and experimental evaluation of a non-isothermal photocatalytic solar reactor: temperature effect on the reaction rate kinetics. *19*(2).
- Martínez, J. (2011). Métodos de investigación cualitativa. En *Métodos de investigación cualitativa* (pág. 34). Silogismo 8.
- Medina Sierra, J. (2014). *Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO₂*. Bogota, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Mena, E., Rey, A., Rodríguez, E., & Beltrán, F. (2017). Reaction mechanism and kinetics of DEET visible light assisted photocatalytic ozonation with WO₃ catalyst. *202*.
- Moma, J., & Baloyi, J. (2018). Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. *Intechopen*, *62303*, 1-10. Obtenido de <https://www.intechopen.com/chapters/62303>
- Nevárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, *12*(2-3), 45-59. Obtenido de <https://www.redalyc.org/jatsRepo/933/93357608005/html/index.html>
- Paola, A. D., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, *3*(1), 36-73. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- Parga, J., Vazquez, V., Valenzuela, J., Matamorosa, Z., & Gonzalez, G. (2012). Detoxification of cyanide using titanium dioxide and hydrocyclone sparger with chlorine diox. *Chemical Speciation & Bioavailability*, *24*(3), 176-182. Obtenido de <https://doi.org/10.3184/095422912X13407902218847>
- Pavas, E. (2005). *Oxidación Fotocatalítica de Cianuro*.
- Ptack, P., Opravil, T., & Soukal, F. (2018). A Brief Introduction to the History of Chemical Kinetics. *Intechopen*, *78704*, 1-12. doi:10.5772/intechopen.78704
- Quispe, L., Arteaga, M., 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.
- Rueda-Marquez, J., Levchuk, I., Fernández, P., & Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, *258*, 1-10. doi:10.1016/j.jclepro.2020

- Samadi, S., Yousefi, M., & Khalilian, F. (2015). Synthesis, characterization, and application of Nd, Zr-TiO₂/SiO₂ nanocomposite thin films as visible light active photocatalyst. *J Nanostruct Chem*, 5, 7-15. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0123-0>
- Sangpour, P., Hashemi, F., & Moshfegh, A. (2010). Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M: TiO₂(M = Au, Ag, Cu)nanocomposite systems: a comparative study. *J Phy Chem*, 114(33), 13955–13961.
- Sannino, D., Vaiano, V., Sacco, O., & Ciambelli, P. (2013). Mathematical modelling of photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 56-60. doi:10.1016/j.jece.2013.03.003
- Saqib, N., Adnan, R., & Shah, I. (2016). A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(16), 15941–15951. doi:10.1007/s11356-016-6984-7
- Seoud, O. E., Baader, W., & Basto, E. (2017). *PRACTICAL CHEMICAL KINETICS IN SOLUTION*. São Paulo, Brazil: John Wiley & Sons, Inc.
- Shen, S., Wu, T., Ching, J., & Yang, C. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1130-1158. Obtenido de <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>
- Sheydaei, M., Soleimani, D., & Ayoubi, B. (2020). Simultaneous immobilization of Dy₂O₃, graphite and TiO₂ to prepare stable nanocomposite for visible light assisted photocatalytic ozonation of a wastewater: Modeling via artificial neural network. 17.
- Spivak, S., & O., K. (2019). Mathematical Modeling and Optimization of Chemical and Technological Processes. *019 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modelling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA)*, 215, 35-40. doi:10.1109/SUMMA48161.2019.8947582.
- Sundar, K., & Kanmani, S. (2020). Progression of photocatalytic reactors and its comparison: A review. *Chem. Eng. Res. Des*, 154, 135-150. doi:10.1016/j.cherd.2019.11.035
- Telegang Chekem, C., Goetz, V., Richardson, Y., Plantard, G., & Blin, J. (2019). Modelling of adsorption/photodegradation phenomena on AC-TiO₂ composite catalysts for water treatment detoxification. *Catalysis Today*, 328, 183-188. doi:10.1016/j.cattod.2018.12.038
- UNESCO. (2017). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas Residuales. El recurso desaprovechado*. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, La Ciencia y La Cultura.
- Vargas, X., & Cuesta, D. (2009). Efecto de las variables de oxidación de cianuro con luz ultravioleta usando TiO₂ como catalizador. *Umbral Científico*(15), 75-80.
- Velten, K. (2009). *Mathematical Modeling and Simulation: Introduction for Scientists and Engineers*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Vezzoli, M. (2012). *Intrinsic kinetics of titania photocatalysis: Simplified Models for their investigation*. Australia: Queensland University of Technology. Obtenido de https://eprints.qut.edu.au/51574/1/Massimiliano_Vezzoli_Thesis.pdf

- Vilela, W., Espinosa, M., & Bravo, A. (2020). La contaminación ambiental ocasionada por la minería en la provincia de El Oro. *Estudios De La Gestión: Revista Internacional De administración*, 8, 210-228.
- Visuri, V. (2017). *Mathematical modelling of chemical kinetics and rate phenomena in the aod process*. Oulu, Finlandia: University of Oulu. Obtenido de <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526216713.pdf>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., . . . Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev*, 43, 5234-5244. Obtenido de <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>
- Xu, J., Xiao, X., Stepanov, A., Ren, F., Wu, W., & Cai, G. (2013). Efficiency enhancements in Ag nanoparticles-SiO₂-TiO₂sandwiched structure via plasmonic effect-enhanced light capturing. *Nanoscale. Res. Lett.*, 236-241. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-8-73>
- Xu, M., Wang, Y., Geng, J., & Jing, D. (2017). Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ composite catalysts in a gas phase reactor. 307.
- Zekri, M., & Colbeau, C. (2013). A mathematical model to describe the photocatalytic reality: What is the probability that a photon does its job? *Chemical Engineering Journal*, 225, 547–557. doi:10.1016/j.cej.2013.03.129
- Zhan, X., Yan, C., Zhang, Y., Rinke, G., Rabsch, G., Klumpp, M., . . . Dittmeyer, R. (2020). Investigation of the reaction kinetics of photocatalytic pollutant degradation under defined conditions with inkjet-printed TiO₂ films – from batch to a novel continuous-flow microreactor. *Reaction Chemistry & Engineering*, 9, 1-6. Obtenido de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/re/d0re00238k#!divAbstract>
- Zhang, T., Wang, X., & Zhang, X. (2014). Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial waste-water treatment. *Int. J. Photoenergy*, 607954, 1-10. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1155/2014/607954>
- Zulfiqar, M., Samsudin, M., & Sufian, S. (2019). Modelling and optimization of photocatalytic degradation of phenol via TiO₂ nanoparticles: An insight into response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384, 1275-1286. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112039.

ANEXOS

ANEXO A. Funcionamiento del Software GNU Octave

The screenshot shows the GNU Octave environment. On the left, the file explorer displays a directory structure with files like 'statistics-1.4.2', 'Datos.xlsx', and 'sda.m'. Below it, the workspace table lists variables:

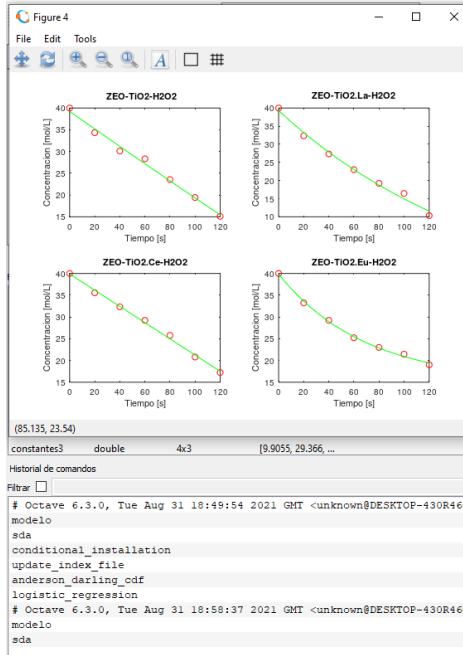
Nombre	Clase	Dimensión	Valor	Atributo
A1	double	7x11	[0, 40.448, 39.84...	
A2	double	7x11	[0, 40.793, 40.20...	
A3	double	7x5	[0, 40, 40, 40, ...	
A4	double	7x5	[0, 40, 40, 40, ...	
A5	double	7x6	[0, 39.558, 39.75...	
constantes	double	10x3	[0.5567, 39.086, ...	
constantes2	double	10x3	[4.3003, 35.822, ...	
constantes3	double	4x3	[9.9055, 29.366, ...	

The command history shows the execution of 'modelo' and 'sda'. The code editor on the right contains the following code:

```
1 clear;
2 clear all;
3 pkg load io;
4 pkg load optim;
5 A1=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja1');
6 A2=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja2');
7 A3=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja3');
8 A4=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja4');
9 A5=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja5');
10 t=A1(:,1);
11 t2=A5(:,1);
12 constantes=zeros(10,3);
13 constantes2=zeros(10,3);
14 constantes3=zeros(4,3);
15 constantes4=zeros(4,3);
16 constantes5=zeros(5,3);
17 tit=char('TIO2', 'TIO2.La 1%', 'TIO2.La 0.5%', 'TIO2.La 0.25%',
18 'TIO2.Ce 1%', 'TIO2.Ce 0.5%', 'TIO2.Ce 0.25%', 'TIO2.Eu 1%', 'TIO2.Eu 0.5%', 'TIO2.Eu 0.25%',
19 'ZEO-TIO2', 'ZEO-TIO2.La', 'ZEO-TIO2.Ce', 'ZEO-TIO2.Eu');
20 tit2=char('TIO2-H2O2', 'TIO2.La 1%-H2O2', 'TIO2.La 0.5%-H2O2', 'TIO2.La 0.25%-H2O2',
21 'TIO2.Ce 1%-H2O2', 'TIO2.Ce 0.5%-H2O2', 'TIO2.Ce 0.25%-H2O2', 'TIO2.Eu 1%-H2O2',
22 'TIO2.Eu 0.5%-H2O2', 'TIO2.Eu 0.25%-H2O2');
23 tit3=char('ZEO-TIO2', 'ZEO-TIO2.La', 'ZEO-TIO2.Ce', 'ZEO-TIO2.Eu');
24 tit4=char('ZEO-TIO2-H2O2', 'ZEO-TIO2.La-H2O2', 'ZEO-TIO2.Ce-H2O2', 'ZEO-TIO2.Eu-H2O2');
25 tit5=char('FAU', 'FAU-TIO2', 'FAU-TIO2.La', 'FAU-TIO2.Ce', 'FAU-TIO2.Eu');
26 figure(1);
27 for i=1:10
28     subplot(4,3,i);
29     plot(t,A1(:,i+1),'ro');
30     title(tit(i,:));
31     xlabel('Tiempo [s]');
32     ylabel('Concentracion [mol/L]');
33     hold on;
34     tap=[0:5:120];
35     my_fun = @(p) sum((A1(:,i+1) - (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))).^2);
36     fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
37     p0 = [min(A1(:,i+1)), max(A1(:,i+1)) - min(A1(:,i+1)), t(end) / 3];
38     result = fminsearch(my_fun, p0);
```

The screenshot shows the GNU Octave environment with two figure windows and a code editor. Figure 1 displays a grid of 12 plots showing concentration (mol/L) vs. time (s) for different conditions: TIO2, TIO2.La 1%, TIO2.La 0.5%, TIO2.La 0.25%, TIO2.Ce 1%, TIO2.Ce 0.5%, TIO2.Ce 0.25%, TIO2.Eu 1%, TIO2.Eu 0.5%, and a Signal plot. Figure 3 displays four plots showing concentration (mol/L) vs. time (s) for ZEO-TIO2, ZEO-TIO2.La, ZEO-TIO2.Ce, and ZEO-TIO2.Eu. The code editor on the right contains the following code:

```
108 hold on;
109 tap=[0:10:360]';
110 my_fun = @(p) sum((A5(:,i+1) - (p(1) + p(2).*exp(-t2 / p(3))).^2);
111 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
112 p0 = [min(A5(:,i+1)), max(A5(:,i+1)) - min(A5(:,i+1)), t2(end) / 3];
113 result = fminsearch(my_fun, p0);
114 constantes5(1,1)=result(1,1);
115 constantes5(1,2)=result(1,2);
116 constantes5(1,3)=result(1,3);
117 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g');
118 hold off;
119 end
```



Editor

```
modelo.m sda.m
85 plot(t,A4(:,i+1),'ro');
86 title('tit4(1,i)');
87 xlabel('Tiempo [s]');
88 ylabel('Concentracion [mol/L]');
89 hold on;
90 tap=[0:5:120]';
91 my_fun = @(p) sum((A4(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))))).^2);
92 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
93 p0 = [min(A4(:,i+1)), max(A4(:,i+1)) - min(A4(:,i+1)), t(end) / 3];
94 result = fminsearch(my_fun, p0);
95 constantes4(1,i)=result(1,i);
96 constantes4(1,2)=result(1,2);
97 constantes4(1,3)=result(1,3);
98 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
99 hold off;
100
101 end
102 figure(5)
103 for i=1:5
104 subplot(2,3,i);
105 plot(t2,A5(:,i+1),'ro');
106 title('tit5(1,i)');
107 xlabel('Tiempo [s]');
108 ylabel('Concentracion [mol/L]');
109 hold on;
110 tap=[0:10:360]';
111 my_fun = @(p) sum((A5(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t2 / p(3))))).^2);
112 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
113 p0 = [min(A5(:,i+1)), max(A5(:,i+1)) - min(A5(:,i+1)), t2(end) / 3];
114 result = fminsearch(my_fun, p0);
115 constantes5(1,i)=result(1,i);
116 constantes5(1,2)=result(1,2);
117 constantes5(1,3)=result(1,3);
118 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
119 hold off;
120 end
```

Línea: 105 Columna: 20 Codificación: SYSTEM (CP1252) Fin de línea: CRLF

Ventana de comandos Documentación Editor de variables Editor

ANEXO B. Script del Modelo Matemática

A continuación, se detalle el Scrip generado para ello:

```
1  clc;
2  clear all;
3  pkg load io;
4  pkg load optim;
5  A1=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja1');
6  A2=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja2');
7  A3=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja3');
8  A4=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja4');
9  A5=xlsread('Datos.xlsx', 'Hoja5');
10 t=A1(:,1);
11 t2=A5(:,1);
12 constantes=zeros(10,3);
13 constantes2=zeros(10,3);
14 constantes3=zeros(4,3);
15 constantes4=zeros(4,3);
16 constantes5=zeros(5,3);
17 tit=char('TiO2','TiO2.La 1%','TiO2.La 0.5%','TiO2.La 0.25%',
          'TiO2.Ce 1%','TiO2.Ce 0.5%','TiO2.Ce 0.25%','TiO2.Eu 1%','TiO2.Eu 0.5%','TiO2.Eu
18 0.25%');
19 tit2=char('TiO2-H2O2','TiO2.La 1%-H2O2','TiO2.La 0.5%-H2O2','TiO2.La 0.25%-
          H2O2',
20 'TiO2.Ce 1%-H2O2','TiO2.Ce 0.5%-H2O2','TiO2.Ce 0.25%-H2O2','TiO2.Eu 1%-
          H2O2','TiO2.Eu 0.5%-H2O2','TiO2.Eu 0.25%-H2O2');
21 tit3=char('ZEO-TiO2','ZEO-TiO2.La','ZEO-TiO2.Ce','ZEO-TiO2.Eu');
22 tit4=char('ZEO-TiO2-H2O2','ZEO-TiO2.La-H2O2','ZEO-TiO2.Ce-H2O2','ZEO-TiO2.Eu-
          H2O2');
23 tit5=char('FAU','FAU-TiO2','FAU-TiO2.La','FAU-TiO2.Ce','FAU-TiO2.Eu');
24 figure (1)
25 for i=1:10
26     subplot(4,3,i);
27     plot(t,A1(:,i+1),'ro');
28     title(tit(i,:));
29     xlabel('Tiempo [s]');
30     ylabel('Concentracion [mol/L]');
31     hold on;
32     tap=[0:5:120]';
33     my_fun = @(p) sum((A1(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))))).^2);
34     fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
35     p0 = [min(A1(:,i+1)), max(A1(:,i+1)) - min(A1(:,i+1)), t(end) / 3];
36     result = fminsearch(my_fun, p0);
37     constantes(i,1)=result(1,1);
38     constantes(i,2)=result(1,2);
39     constantes(i,3)=result(1,3);
40     plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
41     hold off;
```

```

42
43 end
44 figure (2)
45 for i=1:10
46 subplot(4,3,i);
47 plot(t,A2(:,i+1),'ro');
48 title(tit2(i,:));
49 xlabel('Tiempo [s]');
50 ylabel('Concentracion [mol/L]');
51 hold on;
52 tap=[0:5:120]';
53 my_fun = @(p) sum((A2(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))))).^2);
54 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
55 p0 = [min(A2(:,i+1)), max(A2(:,i+1)) - min(A2(:,i+1)), t(end) / 3];
56 result = fminsearch(my_fun, p0);
57 constantes2(i,1)=result(1,1);
58 constantes2(i,2)=result(1,2);
59 constantes2(i,3)=result(1,3);
60 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
61 hold off;
62 end
63 figure (3)
64 for i=1:4
65 subplot(2,2,i);
66 plot(t,A3(:,i+1),'ro');
67 title(tit3(i,:));
68 xlabel('Tiempo [s]');
69 ylabel('Concentracion [mol/L]');
70 hold on;
71 tap=[0:5:120]';
72 my_fun = @(p) sum((A3(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))))).^2);
73 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
74 p0 = [min(A3(:,i+1)), max(A3(:,i+1)) - min(A3(:,i+1)), t(end) / 3];
75 result = fminsearch(my_fun, p0);
76 constantes3(i,1)=result(1,1);
77 constantes3(i,2)=result(1,2);
78 constantes3(i,3)=result(1,3);
79 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
80 hold off;
81 end
82 figure (4)
83 for i=1:4
84 subplot(2,2,i);
85 plot(t,A4(:,i+1),'ro');
86 title(tit4(i,:));
87 xlabel('Tiempo [s]');
88 ylabel('Concentracion [mol/L]');
89 hold on;
90 tap=[0:5:120]';
91 my_fun = @(p) sum((A4(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t / p(3))))).^2);
92 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));

```

```

93 p0 = [min(A4(:,i+1)), max(A4(:,i+1)) - min(A4(:,i+1)), t(end) / 3];
94 result = fminsearch(my_fun, p0);
95 constantes4(i,1)=result(1,1);
96 constantes4(i,2)=result(1,2);
97 constantes4(i,3)=result(1,3);
98 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
99 hold off;
100 end
101 figure (5)
102 for i=1:5
103 subplot(2,3,i);
104 plot(t2,A5(:,i+1),'ro');
105 title(tit5(i,:));
106 xlabel('Tiempo [s]');
107 ylabel('Concentracion [mol/L]');
108 hold on;
109 tap=[0:10:360];
110 my_fun = @(p) sum((A5(:,i+1)- (p(1) + p(2).*exp(-t2 / p(3))))).^2);
111 fun_eval = @(p, t1) p(1) + p(2).*exp(-t1 / p(3));
112 p0 = [min(A5(:,i+1)), max(A5(:,i+1)) - min(A5(:,i+1)), t2(end) / 3];
113 result = fminsearch(my_fun, p0);
114 constantes5(i,1)=result(1,1);
115 constantes5(i,2)=result(1,2);
116 constantes5(i,3)=result(1,3);
117 plot(tap, fun_eval(result, tap), 'g')
118 hold off;
119 end

```




ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS DEL APRENDIZAJE
UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y DOCUMENTAL**

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 17 / 02 / 2022

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: <i>Wilson Patricio León Cueva</i>
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
<i>Instituto de Posgrado y Educación Continua</i>
Título a optar: <i>Magíster en Ingeniería Química Aplicada</i>
f. Analista de Biblioteca responsable: <i>Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.</i>

**LUIS
ALBERTO
CAMINOS
VARGAS**

Firmado digitalmente
por LUIS ALBERTO
CAMINOS VARGAS
Nombre de
reconocimiento (DN):
c=EC, l=RIOBAMBA,
serialNumber=0602766
974, cn=LUIS ALBERTO
CAMINOS VARGAS
Fecha: 2022.02.17
17:37:59 -05'00'



0009-DBRA-UPT-IPEC-2022

Traduccion de Abstract

GUSTAVO JAVIER SANTAMARIA ECHEVERRIA <gustavo.santamaria@epoch.edu.ec>

Mar 08/02/2022 23:44

Para: WILSON PATRICIO LEON CUEVA <wilson.leon@epoch.edu.ec>

CC: Centro de Idiomas <idiomas@epoch.edu.ec>

 1 archivos adjuntos (15 KB)

Abstract.docx;

Adjunto la traduccion en formato word. Cualquier inquietud contactarme al correo.

Saludos

Gustavo Santamaria, B.A, M.A, CELTA

Sent from [Mail](#) for Windows

From: [Centro de Idiomas](#)

Sent: Monday, February 7, 2022 1:12 PM

To: [GUSTAVO JAVIER SANTAMARIA ECHEVERRIA](#)

Subject: RV: Traduccion de tesis Ingeneiria Quimica

Saludos cordiales,

Favor realizar la siguiente traducción y enviar al mail del estudiante con copia al mail:
idiomas@epoch.edu.ec

Atentamente,

Centro de Idiomas

"Saber para ser"

De: WILSON PATRICIO LEON CUEVA <wilson.leon@epoch.edu.ec>

Enviado: viernes, 4 de febrero de 2022 16:00

Para: Centro de Idiomas <idiomas@epoch.edu.ec>

Asunto: Traduccion de tesis Ingeneiria Quimica

Buenas tardes adjunto información y documentos solicitados para la traducción:

- Wilson Patricio León Cueva
- 0705216943
- Maestría en Ingeniería Química Aplicada - Cohorte 2