

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
CIANURO SOBRE MATERIALES BASADOS EN TiO₂**

PROSPERO ACEVEDO PEÑA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2006**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
CIANURO SOBRE MATERIALES BASADOS EN TiO₂**

PROSPERO ACEVEDO PEÑA

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico.**

Director: Msc. Julio Elías Pedraza Rosas

Codirector: Msc. Julio Andrés Pedraza Avella

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2006**

*"...Todos corriendo tras la felicidad. Y ésta siempre esquiva,
inasible, porque detrás de cada sueño realizado hay otro por
realizar..."*

FERNANDO SOTO APARICIO
La Rebelión de las Ratas (1962)

DEDICATORIA

A Papá por su incondicional apoyo

A Mamá por ser el pilar de mi vida

Próspero Acevedo Peña

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

- ☺ La Universidad Industrial de Santander por permitirme formar como profesional con alta calidad académica y humana.
- ☺ El Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) y de forma muy atenta al profesor Julio Elías Pedraza Rosas por vincularme al grupo, por su dirección y por su apoyo.
- ☺ Julio Andrés Pedraza Avella por todos los aportes realizados durante el desarrollo de este proyecto.
- ☺ El Grupo de Investigación en Corrosión, al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros y al profesor Custodio Vásquez por su apoyo y contribución en mi formación en el área de electroquímica.
- ☺ Mis amigos, por su inspiración y estar conmigo haciendo de la universidad un lugar aun más agradable.
- ☺ El DIF de Ciencias por el soporte económico a través del Proyecto 5125 “Degradación fotocatalítica de cianuro con materiales nanoestructurados basados en el óxido de titanio(IV) preparados por el método sol-gel”.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. PROBLEMA Y OBJETIVOS DEL PROYECTO	2
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2. OBJETIVO GENERAL	3
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. ESTADO DEL ARTE	4
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1. PRINCIPIOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	8
3.1.1. Oxidación fotocatalítica del cianuro sobre TiO ₂ .	11
3.2. TÉCNICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS	12
3.2.1. Técnicas potencioestáticas o de pasos de potencial	12
3.2.2. Técnicas potenciodinámicas o de barrido de potencial	15
3.2.3. Técnicas de control de corriente o de pasos de corriente	18
3.2.4. Técnicas utilizadas en el estudio de la corrosión	20
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	26
4.2. ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS	26
4.2.1. Selección de la relación adecuada TiO ₂ : grafito.	28
4.3. MONTAJE DE LA CELDA	28
4.4. SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	31
4.4.1. Pruebas preliminares	31
4.5. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO	33
4.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	34

5. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS	35
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	35
5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	35.
5.1.2. Fisisorción de N₂.	36
5.1.3. Potencial Z.	37
5.2. ESTIMACIÓN DE LA RELACIÓN DE TiO₂ : GRAFITO	39
5.3. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	42
5.3.1. Selección de las técnicas electroquímicas.	42
5.3.2. Aplicación de la técnica de Voltametría.	49
5.3.3. Técnicas empleadas en el estudio de la corrosión.	59
5.4. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DEL CIANURO	71
5.5. COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO DE Au/TiO₂	75
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	78
6.1. CONCLUSIONES	78
6.2. RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFIA.	81

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 4.1. Condiciones de operación para la realización de las pruebas electroquímicas preliminares.	32
Tabla 4.2. Diseño experimental aplicado a la evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO ₂ y Au/TiO ₂ .	33
Tabla 5.1. Resultados de la caracterización de los fotocatalizadores con DRX.	36
Tabla 5.2. Resultados de la prueba fisisorción de N ₂ .	37
Tabla 5.3. Parámetros cinéticos determinados para la oxidación fotocatalítica de cianuro.	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 procesos de recombinación (a) y transferencia de electrones y huecos (b) sobre una partícula de TiO_2 .	9
Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para el cianuro donde se muestra la posición de las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 .	10
Figura 3.3 Efecto inhibitor de la recombinación de los pares fotogenerados electrón-hueco debido a la deposición de oro sobre el TiO_2 .	10
Figura 3.4. Esquematación del proceso de Cronoamperometría. (a.) Forma de la señal de potencial que es impuesto sobre el electrodo. (b.) Perfil de concentración de la especie electroactiva vs. distancia al electrodo, obtenidas a diferentes tiempos. (c.) Gráfica de corriente vs. tiempo.	13
Figura 3.5. Esquema de la voltametría de muestreo de corriente. (a) Pasos aplicados en una serie de experimentos. (b) Curvas obtenidas en cada experimento de corriente vs. Tiempo. (c) Voltagrama de muestreo de corriente.	14
Figura 3.6. Ensayo de cronoamperometría de doble potencial. (a) Pasos de potencial típicos aplicados. (b) Curvas obtenidas de corriente vs. tiempo en la Cronoamperometría de doble potencial.	15
Figura 3.7. Curva Respuesta para la Cronocoulombimetría de doble paso de potencial. La señal de potencial es similar a la de la Figura 4.2.1.3.a.	15
Figura 3.8. Señales de excitación de potencial aplicada en la voltametría; (a) Barrido lineal y respuesta i vs. E . (b) Impulso diferencial. (c) Onda cuadrada. (d) Triangular y respuesta i vs. E .	16
Figura 3.9. Cronopotenciometría de corriente constante (a) Señal de corriente aplicada. (b) Curva obtenida de potencial vs. tiempo.	18

Figura 3.10. Diferentes tipos de técnicas de control de corriente. (a). Cronopotenciometría con incremento lineal de corriente. (b) Cronopotenciometría de corriente reversa. (c) Cronopotenciometría cíclica.	19
Figura 3.11. Grafica de E vs. i obtenida en el ensayo de resistencia a la polarización, la pendiente en el origen (sección recta) representa la resistencia a la polarización (R_p).	21
Figura 3.12. Curva de polarización donde se indica las pendientes de Tafel y la extrapolación hecha para determinar el E_{corr} y el i_{corr} .	22
Figura 3.13. Modelos de los circuitos equivalentes comúnmente utilizados para representar una interfase electroquímica bajo corrosión.	23
Figura 3.14. (a) Grafico de Nyquits y (b) de Bode. Típicos para el modelo de la Figura 4.13.a.	24
Figura 4.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental seguido durante la realización del proyecto.	25
Figura 4.2. Materiales empleados y procedimiento de elaboración de los electrodos de trabajo empleados en las pruebas electroquímicas.	27
Figura 4.3. Montaje empleado para la determinación de la resistividad de los electrodos para diferente relación TiO_2 /Grafito.	28
Figura 4.4. Materiales utilizados en la evaluación electroquímica de la oxidación de cianuro.	29
Figura 4.5. Soporte de madera elaborado para los ensayos electroquímicos; a. vista lateral y b. Vista superior.	30
Figura 4.6. Disposición final del montaje para los ensayos fotoelectroquímicos.	30
Figura 4.7. Equipos empleados para la realización de lo ensayos electroquímicos (a.) Bipotenciostato Pine AFCBP1;(b.) Potenciostato GAMRY.	32
Figura 5.1. Difractogramas obtenidos para el TiO_2 (izq.) y Au/TiO_2 (der.).	36
Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro para cada uno de los dos fotocatalizadores.	37

Figura 5.3. Curvas de Potencial Z vs pH obtenidas para los dos fotocatalizadores en ausencia y presencia de luz UV.	38
Figura 5.4. Curvas de Voltametría de barrido lineal obtenidas para diferentes relaciones TiO ₂ : Grafito.	40
Figura 5.5. Efecto de la relación TiO ₂ : grafito sobre la consistencia mecánica del electrodo.	40
Figura 5.6. Curva densidad de corriente vs. Potencial para la relación TiO ₂ : Grafito =7:3, escogida para la preparación de los electrodos.	41
Figura 5.7. Variación de la resistencia y resistividad del electrodo en función del porcentaje de fotocatalizador en el electrodo.	41
Figura 5.8. Curvas de voltametría cíclica obtenidas en ausencia (Off) y presencia (On) de luz UV-VIS, con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN ⁻ .	43
Figura 5.9. Curvas de cronoamperometría (a) i vs. t a diferentes potenciales (b) i vs. E a diferentes tiempos, con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN ⁻ .	44
Figura 5.10. Diagramas de Nyquist (a.) y Bode (b.), obtenidos con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN ⁻ .	45
Figura 5.11. Curvas de resistencia a la polarización, obtenidas con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN ⁻ .	46
Figura 5.12. Curvas de polarización obtenidas con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN ⁻ .	47
Figura 5.13. Curva de voltametría cíclica para el electrodo de TiO ₂ en ausencia de luz empleando solo electrolito soporte, solución 0,25 NaCl saturada de N ₂ .	49
Figura 5.14. Curvas de voltametría cíclica, <i>izq.</i> On y <i>der.</i> Off, para (a) el electrodo de TiO ₂ y (b) el electrodo de Au/TiO ₂ , obtenidas a en electrolitos con diferentes concentraciones de OH ⁻ (1, 50 y 200 mM), en ausencia de CN ⁻ y saturado de N ₂ .	52
Figura 5.15. Curvas de voltametría de barrido lineal obtenidas para el TiO ₂	

en (a.) un electrolito con 1000 ppm de CN^- , variando la concentración de OH^- ; (b.) un electrolito 200 mM de NaOH, variando la concentración de CN^- , con saturación de N_2 .	53
Figura 5.16. Comportamiento anódico del oro en una solución 50 mM de NaOH, 1000 ppm de CN^- , saturada de N_2 .	55
Figura 5.17. Curvas de voltametría cíclica obtenidas con el electrodo de Au/ TiO_2 , izq. Off der. On, para (a) $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mM}$; (b) $[\text{OH}^-] = 50 \text{ mM}$; (c) $[\text{OH}^-] = 200 \text{ mM}$ con diferentes concentraciones de cianuro (ppm).	56
Figura 5.18. Voltametría de barrido lineal para (izq.) TiO_2 y (der.) Au/ TiO_2 obtenidas en una electrolito de concentración 1 mM de NaOH y 1000 ppm CN^- saturado con diferentes gases.	58
Figura 5.19. Efecto de la concentración de (a.) OH^- y (b.) CN^- , sobre el potencial de circuito abierto para los electrodos de TiO_2 y Au/ TiO_2 en presencia y ausencia de luz.	60
Figura 5.20. Efecto de la concentración de OH^- y CN^- sobre la resistencia a la polarización de los electrodos de TiO_2 y Au/ TiO_2 en presencia y ausencia de luz UV.	61
Figura 5.21. Efecto de la concentración de OH^- (a.) y CN^- (b.) sobre la resistencia a la polarización de los electrodos de TiO_2 y Au/ TiO_2 en presencia y ausencia de luz.	62
Figura 5.22. Representación de los resultados de EIS obtenidos para el electrodo de TiO_2 en una solución con 1000 ppm de CN^- , variando la concentración de OH^- en presencia (izq.) y ausencia (der.) de la luz UV, en diagramas de Nyquist y Bode.	64
Figura 5.23. Representación de los resultados de EIS obtenidos para el electrodo de TiO_2 , en una solución 200 mM de OH^- , variando la concentración de CN^- en presencia (izq.) y ausencia (der.) de luz UV, en diagramas de Nyquist y Bode.	65
Figura 5.24. Diagrama de bode obtenidos para el Au/ TiO_2 (a.) en una solución 1000 ppm de CN^- a diferentes concentraciones de OH^- y (b.) una	

solución 200 mM de OH ⁻ a diferentes concentraciones de CN ⁻ , en presencia y ausencia de luz.	66
Figura 5.25. Circuito equivalente propuesto para la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre electrodos de pasta de carbono de TiO ₂ .	68
Figura 5.26. Curvas de polarización obtenidas en ausencia (<i>der.</i>) y presencia (<i>izq.</i>) de luz UV variando la concentración de CN ⁻ (ppm) en un electrolito 200 mM de OH ⁻ para: (a.) TiO ₂ , (b.) Au/TiO ₂ , y variando la concentración de OH ⁻ (mM) en un electrolito con 1000 ppm de CN ⁻ para: (c.) TiO ₂ , (d.) Au/TiO ₂ .	69
Figura 5.27. Curvas de (a.) ln <i>i</i> _{ox} vs. ln [CN ⁻] y (b.) ln <i>i</i> _{ox} vs. ln [OH ⁻], obtenidas para el TiO ₂ (<i>izq.</i>) y el Au/TiO ₂ (<i>der.</i>) en ausencia y presencia de luz.	71
Figura 5.28. Graficas del reciproco de la densidad de corriente de oxidación de CN ⁻ vs. el reciproco de la concentración de CN ⁻ , en una solución 200 mM de OH ⁻ obtenidas para el TiO ₂ (<i>izq.</i>) y el Au/TiO ₂ (<i>der.</i>) , en ausencia y presencia de luz UV.	74
Figura 5.29. Esquema del proceso de transferencia de electrones dentro del electrodo de trabajo.	76

TITULO¹: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE MATERIALES BASADOS EN TiO₂.

AUTOR: Acevedo Peña Próspero[☼]

Palabras Claves: Electroquímica, Fotocatálisis, TiO₂, Au/TiO₂, Cianuro, Electrodo de Pasta de Carbono.

Descripción: En el presente trabajo se evaluó, mediante diferentes técnicas electroquímicas, la oxidación fotocatalítica de cianuro libre, con el empleo de electrodos de pasta de carbono preparados con dos fotocatalizadores diferentes, TiO₂ y Au/TiO₂.

Después de implementar un montaje para iluminar con luz UV-VIS una celda electroquímica, se realizaron algunos ensayos preliminares con el objeto de seleccionar un grupo de técnicas apropiadas para este estudio, entre las disponibles en los laboratorios de la Universidad. Las técnicas que mostraron mayor potencialidad para el estudio de este sistema fueron: voltametría, espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel.

Con cada una de estas técnicas se estudió el efecto de la variación de la concentración de cianuro libre, como también el efecto de la concentración del ion hidroxilo, encontrándose que las reacciones de oxidación de estos dos iones se presentan simultáneamente sobre el electrodo a base del fotocatalizador y que la velocidad de oxidación en presencia de luz se hace menos dependiente de la concentración de los iones cianuro e hidroxilo en solución.

Se presentaron marcadas diferencias en el comportamiento de los dos materiales evaluados, en especial el efecto de la luz sobre el electrodo de Au/TiO₂ que llevo a una disminución de la velocidad de oxidación, lo que se atribuyo a un consumo interno de los electrones fotogenerados.

Los resultados obtenidos de este trabajo mostraron estar de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores quienes evaluaron ésta reacción utilizando polvos de TiO₂ en suspensión, empleando técnicas analíticas convencionales. Lo que evidencia la potencialidad de los electrodos de pasta de carbono para la evaluación electroquímica de fotocatalizadores en polvo y otras reacciones fotocatalíticas.

¹ Trabajo de Investigación

[☼] Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Director: M.Sc. Julio Elías Pedraza Rosas

Codirector: M.Sc. Julio Andrés Pedraza Avella

TITLE*: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF CYANIDE OVER MATERIALS BASED TiO₂.

AUTHOR: Acevedo Peña Próspero[†]

Keywords: Electrochemistry, Photocatalysis, TiO₂, Au/TiO₂, Cyanide, Carbon Paste Electrodes.

Description: In this work, several electrochemical techniques were employed to evaluate the photocatalytic oxidation of cyanide, using carbon paste electrodes prepared with two different photocatalyst: TiO₂ and Au/TiO₂.

Preliminary essays were done to choose a set of appropriate techniques for this study among the available ones in the laboratories of our university. These assays were carried out in an electrochemical cell with a home-made assembly to put the UV-VIS light on the cell. According with this preliminary results, the most potentially useful techniques for studying this system were: Voltametry, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance, "Tafel" polarization curves.

Each technique was employed to study the cyanide and hydroxyl ions concentration effect on the response in each technique. It was found that both oxidations reactions were simultaneously present on the photocatalyst-based electrode and that the rate of oxidation under illumination was less-dependent of cyanide and hydroxyl ions concentration.

Significant differences were discovered between both materials, specially the light effect on the Au/TiO₂ electrode which caused an unexpected lower oxidation rate. This fact was attributed to an inner consume of the photogenerated electrons.

The obtained results of this work showed an agreement with those obtained by other researchers who evaluated this reaction on TiO₂ powder suspensions using typical analytical tools. This concordance with the previous typical works demonstrates that carbon paste electrodes are useful for this particular system and that these electrodes are potential tools for the electrochemical evaluation with another powder photocatalysts and in other photocatalytic reactions.

* Trabajo de investigación

[†] Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Director: Msc. Julio Elías Pedraza Rosas

Codirector: Msc. Julio Andrés Pedraza Avella

INTRODUCCIÓN

El cianuro es un compuesto de gran aplicación industrial pero los residuos que lo contienen presentan un alto grado de toxicidad aún a muy bajas concentraciones. Esto ha llevado a proponer y desarrollar diferentes tecnologías para su neutralización; sin embargo, la mayoría de las técnicas convencionales presentan algunos inconvenientes como el manejo de reactivos peligrosos, la formación de intermediarios tóxicos y subproductos volátiles, la incapacidad para degradar los complejos de cianuro y el alto costo de los reactivos y la energía.

La fotocatalisis heterogénea ha sido propuesta como una alternativa ambientalmente amigable y económicamente atractiva para la degradación del cianuro y sus complejos, que puede ser aplicada a efluentes con muy bajas concentraciones. Como esta tecnología aún se encuentra en fase de investigación y desarrollo, y teniendo en cuenta que las reacciones fotocatalíticas son de naturaleza electroquímica, resulta interesante su estudio por medio de las técnicas electroquímicas.

En el presente trabajo se estudió la oxidación fotocatalítica de cianuro con las técnicas de voltametría, espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel; empleando electrodos de pasta de carbono preparados con dos fotocatalizadores basados en dióxido de titanio, TiO_2 y Au/TiO_2 .

1. PROBLEMA Y OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria (química y metalúrgica) lo que genera grandes cantidades de residuos y efluentes industriales que contienen cianuro, lo cual constituye un grave problema de contaminación a nivel mundial. Éste es un veneno para muchos organismos vivos, incluso a concentraciones muy bajas y por lo tanto, es necesario un tratamiento de remediación de los residuos y los efluentes cianurados industriales.

En Santander, este problema se convierte en un asunto de salud pública ya que los residuos sólidos que contienen cianuro generados por las pequeñas plantas de cianuración del Distrito Minero de Vetas y California son vertidos al río Suratá, del cual el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga toma el agua para abastecer nuestra ciudad. Por otro lado, la pequeña industria de los electrorrecubrimientos de piezas metálicas como hebillas, herrajes y repuestos para automotores, que emplean electrolitos a base de cianuro; junto con los talleres de joyería de la ciudad, que utilizan el cianuro para el pulimento químico de las joyas, producen efluentes cianurados que son arrojados sin ningún tratamiento al sistema metropolitano de alcantarillado.

La fotocatalisis heterogénea es una técnica emergente de gran valor para de purificación de aguas que ofrece la ventaja de destruir los contaminantes degradándolos a sustancias menos peligrosas o inocuas. Las reacciones que se llevan a cabo son de naturaleza electroquímica, ya que el fotocatalizador al absorber un foton, cuya energía es igual o mayor a su banda prohibida de energía, un (e^-) es excitado hacia la banda de conducción dejando un hueco (h^+) en la

banda de valencia, éstas especies son las que propician la reducción y oxidación, respectivamente, de contaminantes sobre el fotocatalizador.

Teniendo en cuenta la naturaleza electroquímica de las reacciones fotocatalíticas, es interesante el estudio, por medio de técnicas electroquímicas, de reacciones como la oxidación fotocatalítica del cianuro sobre materiales basados en TiO_2 , estableciendo las técnicas electroquímicas convenientes, en la evaluación de los fotocatalizadores y la influencia de diferentes variables de proceso.

1.2. OBJETIVO GENERAL

Evaluar mediante técnicas electroquímicas la oxidación de cianuro libre con fotocatalizadores basados en dióxido de titanio.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.3.1. Determinar la relación adecuada de TiO_2 :grafito en la fabricación de electrodos de pasta de carbono para la evaluación de la oxidación fotocatalítica del cianuro mediante técnicas electroquímicas.

1.3.2. Determinar la viabilidad de las técnicas electroquímicas disponibles para la evaluación de la oxidación fotocatalítica del cianuro.

1.3.3. Evaluar, mediante técnicas electroquímicas, la actividad del fotocatalizador de Au/TiO_2 en la oxidación fotocatalítica del cianuro libre.

2. ESTADO DEL ARTE

Numerosas investigaciones se han dedicado a la fotocatalisis debido a su aplicación para la destrucción de contaminantes químicos, demostrando que es un proceso promisorio para el control de la contaminación del agua. La oxidación fotocatalítica del cianuro sobre dióxido de titanio ha sido objeto de diversos trabajos ^[3-14], debido a la aguda toxicidad del cianuro.

Frank y Bard (1977), fueron de los primeros en estudiar la oxidación fotocatalítica del cianuro sobre TiO_2 ^[3-4], y demostraron que la oxidación del CN^- se llevaba a cabo con la formación de OCN^- (ion cianato). Sus estudios mostraron que la oxidación del CN^- sobre TiO_2 en forma de anatasa, se llevaba a cabo en forma más eficiente que con rutilo. Esto ha sido corroborado en posteriores investigaciones ^[5-7]. Frank y Bard postularon que es posible la posterior oxidación fotocatalítica del OCN^- pero no encontraron evidencia de tal reacción; Sin embargo, algunas investigaciones posteriores han reportado la degradación del OCN^- a $\text{CO}_3^{=}$, NO_2^- y NO_3^- ^[5-7].

Pollema et al. (1992), evaluaron la fotodegradación de CN^- en efluentes industriales usando como fotocatalizador TiO_2 Degussa P-25. Ellos estudiaron el efecto del burbujeo de diferentes gases (O_2 , CO_2 y aire) sobre la oxidación fotocatalítica del cianuro ^[5], encontrando una mayor actividad para el O_2 y el aire, debido a que se suministra a la solución un agente oxidante. Esto ha sido corroborado por otros autores, quienes además han utilizado H_2O_2 como oxidante ^[7 y 14].

Chiang et al. (2003), estudiaron la cinética y el mecanismo de la oxidación fotocatalítica del cianuro con TiO_2 , mostrando el efecto del pH, de la cantidad de fotocatalizador, de la concentración de cianuro y la presencia de oxidantes (O_2 y

H₂O₂). Una de las principales conclusiones es que la oxidación del cianuro se lleva a cabo totalmente mediante fotocatalisis heterogénea en fase adsorbida, sin que se presente la oxidación del cianuro, por los radicales OH• generados fotocatalíticamente, como se pensaba anteriormente^[13].

Si bien se ha demostrado la mayor actividad del TiO₂ nanopartículado, se han dedicado algunas investigaciones a soportar el dióxido de titanio sobre titanio^[8], sílica^[10] y anillos de vidrio^[14], en la oxidación de cianuro, con el fin de eliminar el problema de manejar polvos de titania, que requieren de una etapa posterior de separación y recuperación del catalizador para una posterior aplicación.

Algunos trabajos han sido dedicados al estudio de la oxidación fotocatalítica de contaminantes usando técnicas electroquímicas. Estas técnicas han permitido evaluar el efecto de algunas modificaciones hechas al TiO₂ con el fin de mejorar su actividad, así como algunas variables de proceso.

Vinodgopal y colaboradores (1994, 1995), fueron de los primeros en utilizar la fotocatalisis asistida por potencial para la oxidación de clorofenol. Demostraron que la aplicación de un potencial anódico, menor al potencial de oxidación del contaminante, contribuye al aumento de su velocidad de oxidación, debido a un efecto sinérgico que se presenta entre la oxidación fotocatalítica y la oxidación electroquímica (foto-electro-oxidación)^[23-24]. Esto ha sido comprobado en posteriores investigaciones con diferentes contaminantes^[20-25].

Maldembaum et al. (1999), estudiaron la oxidación fotocatalítica de metanol usando curvas de polarización de electrodos preparados con películas de dióxido de titanio, con el fin de determinar las mejores condiciones para el proceso (potencial aplicado y concentración de contaminante) y aclarar el mecanismo de oxidación fotocatalítica del metanol^[25].

Pelegri et al. (1999), usaron la voltametría cíclica para la caracterización del electrodo de TiO₂ modificado con RuO₂, utilizado en la oxidación de colorantes.

Por medio de esta técnica se demostró el efecto de la modificación del TiO_2 con dióxido de rutenio, el efecto del tiempo de uso, y la aplicación de luz ultravioleta [21]. Se encontró que para la modificación con rutenio y la aplicación de luz ultravioleta, la oxidación del contaminante se llevaba a cabo a potenciales menos positivos y con una mayor generación de corriente.

Yang et al. (2004), evaluaron en forma cualitativa el efecto del dopaje del TiO_2 con molibdeno en la oxidación de HClO_4 , mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), basándose en el menor diámetro de la semicircunferencia obtenida (R_p) para la selección del mejor método de dopaje y la cantidad óptima de dopante [15].

Lana-Villarreal y Gómez (2005), evaluaron la deposición de nanopartículas de oro sobre TiO_2 soportado en una lamina de óxido de indio y estaño (ITO, *Indium Tin Oxide*), en la oxidación del agua para la producción fotoasistida de oxígeno mediante la voltametría cíclica. Ellos demostraron que la deposición de nanopartículas de oro, en ausencia de agentes oxidantes, aumenta la fotocorriente de la reacción [28].

En la aplicación de las técnicas electroquímicas para la evaluación de la oxidación de cianuro, sólo se encontraron dos reportes, los cuales se citan a continuación:

Katsuyuki y Tamura (1980), estudiaron con la técnica de voltametría cíclica la reacción de oxidación de cianuro sobre un electrodo de TiO_2 , elaborado a partir de polvo prensado, sobre el cual se depositó Pt, como partículas dispersas, conllevando a mayores corrientes de oxidación. El mejoramiento en la actividad fotocatalítica del TiO_2 fue corroborado en la oxidación fotocatalítica de cianuro utilizando en suspensión nanopartículas de TiO_2 con depósitos de Pt (evaluación convencional) [29].

Hwang et al (1993), investigaron, con ayuda de la voltametría, la degradación de cianuro en soluciones acuosas. Ellos utilizaron electrodos de TiO_2 preparados por

anodización de láminas de Titanio bajo diferentes condiciones. Se encontro una mayor actividad en los electrodos anodizados en H_2SO_4 . El efecto de las especies dopantes, como son los iones aluminio, níquel y cobre, fue insignificante. El efecto del tratamiento térmico mostró ser favorable aumentando la fotocorriente obtenida para la oxidación de cianuro libre. [30]

Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos, en este trabajo se busca explorar la potencialidad que presentan las diferentes técnicas electroquímicas disponibles en la universidad para la evaluación del proceso fotocatalítico de oxidación de cianuro sobre TiO_2 .

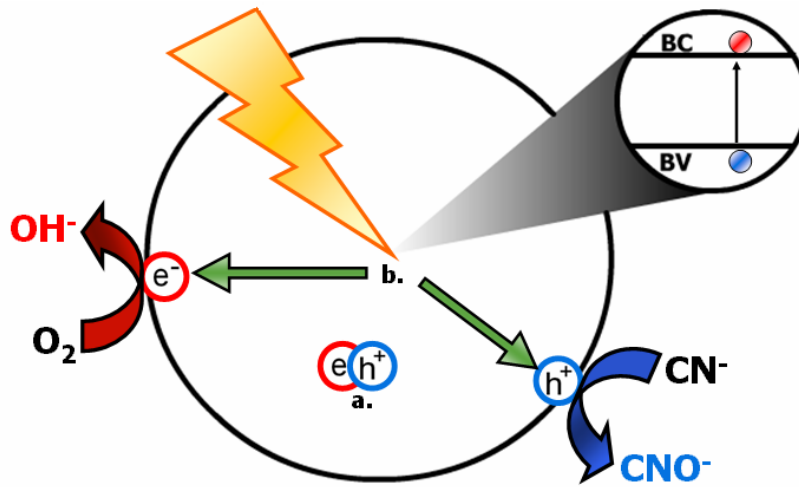
3. MARCO TEÓRICO

3.1. PRINCIPIOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

En la fotocatalisis se utiliza como catalizador un semiconductor de banda prohibida ancha y con la absorción de luz se generan las especies que catalizan la reacción (e_{bc}^- y h_{bv}^+). A pesar de que una gran variedad de materiales semiconductores cuentan con una reconocida actividad fotocatalítica, el dióxido de titanio es ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a su gran estabilidad, no toxicidad, y buena actividad fotocatalítica. Sin embargo, el TiO_2 presenta el problema de la baja eficiencia fotocatalítica, pues requiere de luz ultravioleta para su activación, debido a su amplia banda prohibida (aprox. 3.2 eV). Adicionalmente la recombinación de pares electrón-hueco generados contribuye en la disminución de esta eficiencia.

Cuando el fotocatalizador es iluminado absorbe los fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_g), generando pares electrón-hueco en el seno del semiconductor, disociados en forma de fotoelectrones en la banda de conducción (e_{bc}^-) y fotohuecos en la banda de valencia (h_{bv}^+). Cada partícula de TiO_2 puede pensarse como una celda electroquímica a escala atómica (Figura 3.1). El cátodo corresponde al sitio donde un electrón fotogenerado es transferido a un aceptor de electrones o agente oxidante. El ánodo corresponde al sitio donde un hueco fotogenerado es transferido a un aceptor de huecos (dador de electrones), o agente reductor. El agente oxidante suele ser el O_2 , aunque también son eficientes otros aceptores de electrones como algunos cationes metálicos ó peróxido de hidrógeno y el aceptor de huecos es normalmente el contaminante a oxidar, en este caso el cianuro.

Figura 3.1. Procesos de recombinación (a) y transferencia de electrones y huecos (b) sobre una partícula de TiO_2 .



Las condiciones termodinámicas para que se produzca la oxidación de una especie en disolución consisten en que el potencial de reducción de los huecos fotogenerados en la banda de conducción debe ser más positivo que el correspondiente al de la especie a oxidarse y que el potencial de reducción de la especie a reducir deberá ser más positivo que el de los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor.

Como los potenciales de las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 varían en función del pH ^[31], estos se pueden superponer en el diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - H_2O , tal como se propone en la Figura 3.2. En ésta se puede observar la gran diferencia entre los potenciales de la banda de valencia de TiO_2 y el de la oxidación de cianuro, evidenciando que esta reacción es termodinámicamente muy favorable.

La recombinación de los pares electrón-hueco puede llevarse a cabo en la superficie o en el volumen del fotocatalizador. El tiempo de vida media de un par electrón-hueco es de aproximadamente 30 ns. En presencia de trampas superficiales, como depósitos de metales nobles, la recombinación ocurre entre 100 ns y 1 μs .

Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para el cianuro donde se muestra la posición de las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 .

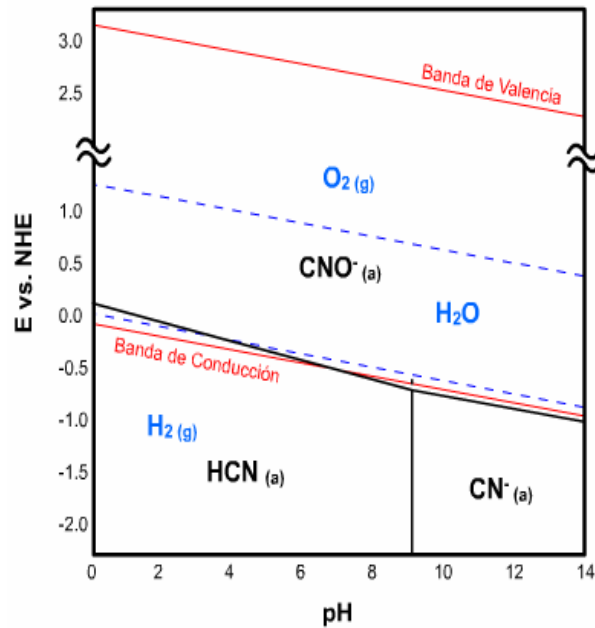
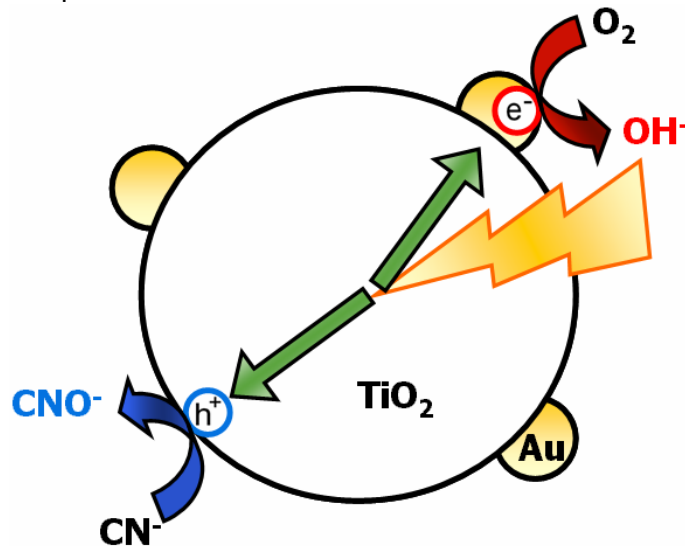


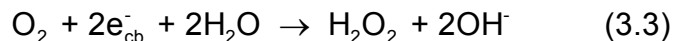
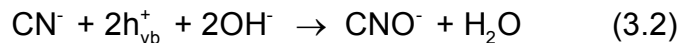
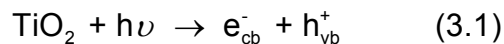
Figura 3.3 Efecto inhibitor de la recombinación de los pares fotogenerados electrón-hueco debido a la deposición de oro sobre el TiO_2 .



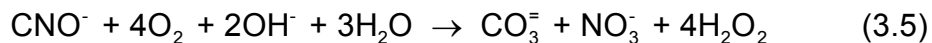
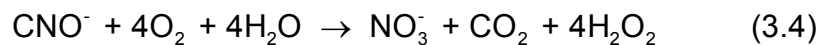
La deposición de metales nobles sobre la superficie del fotocatalizador para crea un gradiente de potencial que atrae a los electrones fotoexcitados hacia el metal y repele los fotohuecos en esta región de la interfase, aumentando así el tiempo de

vida media de los pares electrón-hueco [27], como se muestra en la figura 3.3. Sin embargo, diversos factores como el tipo de metal, la cantidad de metal depositado y el electrolito pueden tener un efecto adverso, actuando como centros de recombinación [27,28].

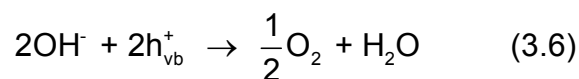
3.1.1. Oxidación fotocatalítica del cianuro sobre TiO₂. La oxidación de cianuro a cianato es una reacción espontánea en medio acuoso, pero su velocidad es muy baja, lo que ha llevado a emplear diferentes métodos para acelerar este proceso. La fotocatalisis es uno de estos métodos. El mecanismo de la oxidación fotocatalítica de cianuro a cianato puede resumirse en las siguientes reacciones [3-14].



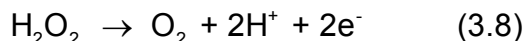
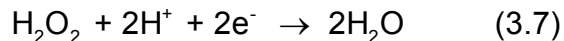
La oxidación avanzada del cianato puede transcurrir por varias vías electroquímicas, destacándose los siguientes procesos, resumidos en las siguientes reacciones globales:



Como el CN⁻ debe manejarse necesariamente en medio básico para prevenir la formación del HCN, durante la oxidación fotocatalítica de cianuro se puede presentar paralelamente la evolución de O₂ a partir de los iones OH⁻ a través de la reacción 3.6.



Otras reacciones pueden tener lugar, tales como la oxidación o la reducción del peróxido de hidrógeno:



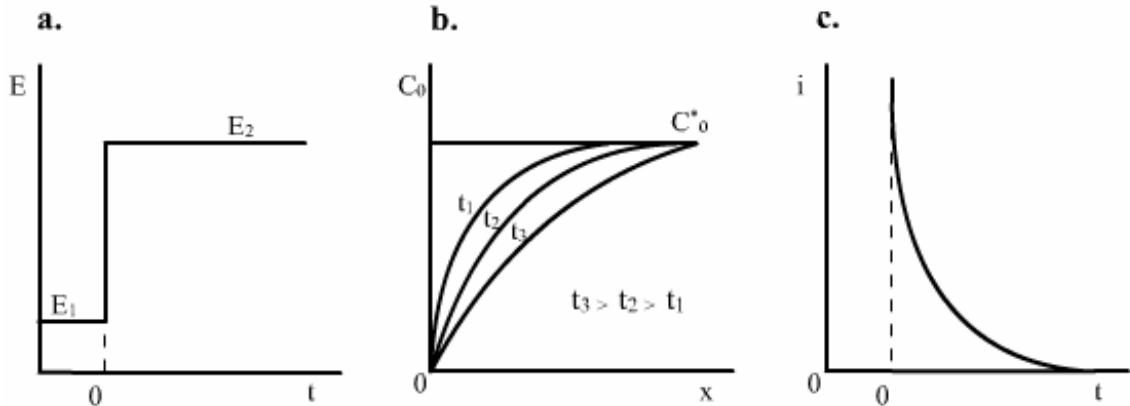
Debido a que las semirreacciones, que se presentan durante la oxidación fotocatalítica del cianuro, son procesos de transferencia de carga, este fenómeno puede estudiarse convenientemente con la ayuda de técnicas electroquímicas.

3.2. TÉCNICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS ^[32,33].

Existen diferentes tipos de técnicas electroquímicas, cada uno con ciertas ventajas y desventajas para una aplicación específica. En el presente caso son de utilidad aquellas técnicas que permitan evaluar las reacciones que se llevan a cabo sobre un electrodo de TiO₂ y más específicamente la oxidación fotocatalítica de cianuro.

3.2.1. Técnicas potencioestáticas o de pasos de potencial. En esta familia de técnicas se lleva el electrodo de trabajo desde un potencial E₁, donde la especie electroactiva de interés no se oxida ni se reduce, hasta un potencial E₂, en el cual la especie de interés se oxida o reduce sobre el electrodo, que es mantenido por un periodo de tiempo *t*. Como resultado se obtiene una curva de *corriente vs. tiempo*, por lo cual la técnica es conocida como *cronoamperometría*. Dicha corriente es alta en un principio pero comienza a decaer a medida que la especie reacciona sobre el electrodo. En la Figura 3.4 se esquematiza el proceso que se lleva a cabo.

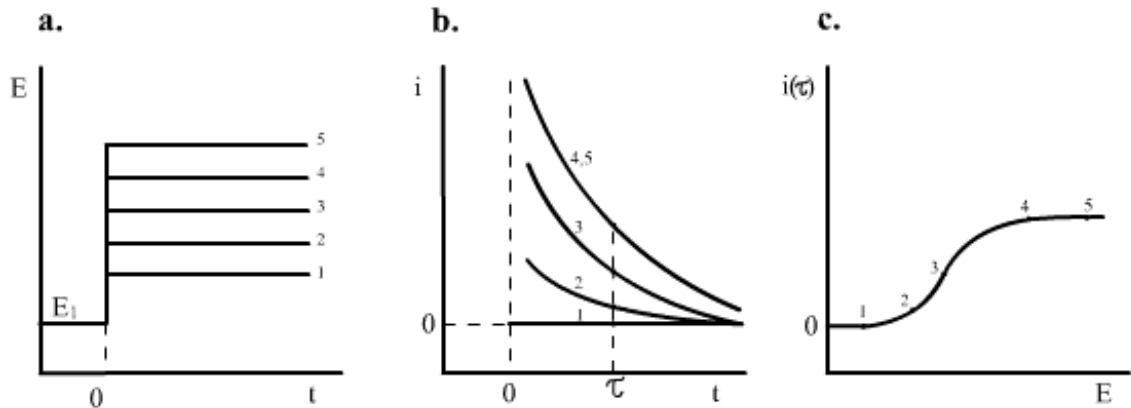
Figura 3.4. Esquematación del proceso de Cronoamperometría. (a.) Forma de la señal de potencial que es impuesto sobre el electrodo. (b.) Perfil de concentración de la especie electroactiva vs. distancia al electrodo, obtenidas a diferentes tiempos. (c.) Gráfica de corriente vs. tiempo.



Si se considera ahora que el electrodo es sometido a diferentes pasos de potencial, partiendo siempre del mismo potencial E_1 en el cual la especie electroactiva de interés no reacciona, como se muestra en la Figura 3.5.a., pueden obtenerse los resultados mostrados en la Figura 3.5.b. En el experimento 1 no se observa una corriente atribuida a la reacción; en los experimentos 2 y 3 se presenta una corriente que es función del potencial aplicado; y en los experimentos 4 y 5 el potencial ya no tiene influencia sobre la corriente obtenida (corriente limite), presentándose una región limitada por la transferencia de masa.

Si se toma una muestra de la corriente a un tiempo τ en cada uno de los pasos experimentales, como se muestra en las Figuras 3.5.b., puede obtenerse una curva $i(\tau)$ vs. E , como la mostrada en la Figura 3.5.c. que puede utilizarse para estudiar las reacciones de que ocurren sobre el electrodo. Esta técnica es conocida como *voltametría de muestreo de corriente*.

Figura 3.5. Esquema de la voltametría de muestreo de corriente. (a) Pasos aplicados en una serie de experimentos. (b) Curvas obtenidas en cada experimento de corriente vs. Tiempo. (c) Voltagrama de muestreo de corriente.



La señal de potencial que es aplicada al electrodo puede programarse de tal manera que se pueda utilizar para el estudio de la oxidación o reducción de una especie generada a partir de la especie electroactiva inicial. Así por ejemplo, en la Figura 3.6.a. se muestran de manera esquemática los pasos de potencial que deben ser aplicados, en donde al inicio se mantiene un potencial E_1 , para el cual la especie no reacciona; luego se lleva hasta un potencial E_2 durante un periodo de tiempo τ , donde la especie se oxida o se reduce generando una nueva especie en la superficie del electrodo; y posteriormente el potencial se lleva a un valor en el cual no sea estable la especie generada (en este caso el potencial nuevamente es llevado a E_1) y ésta se reduzca o se oxide. En la Figura 3.6.b. se observa la reducción de una especie B a B^- y la posterior oxidación de B^- a B . Esta técnica es conocida como *cronoamperometría de doble potencial*.

Lo más común en los experimentos de control de potencial es obtener la corriente como función del tiempo o del potencial. Pero para algunos experimentos es útil registrar la integral de la *corriente vs. tiempo*. En este caso, la carga se mide integrando la corriente a lo largo del tiempo de la reacción. Estos métodos son conocidos como ensayos coulombimétricos. Los ejemplos más prominentes son la *cronocoulombimetría* y la *cronocoulombimetría de doble paso de potencial* (ver

Figura 3.7), lo cuales son los análogos integrales de los correspondientes ensayos cronoamperometricos.

Figura 3.6. Ensayo de cronoamperetría de doble potencial. (a) Pasos de potencial típicos aplicados. (b) Curvas obtenidas de corriente vs. tiempo en la Cronoamperetría de doble potencial.

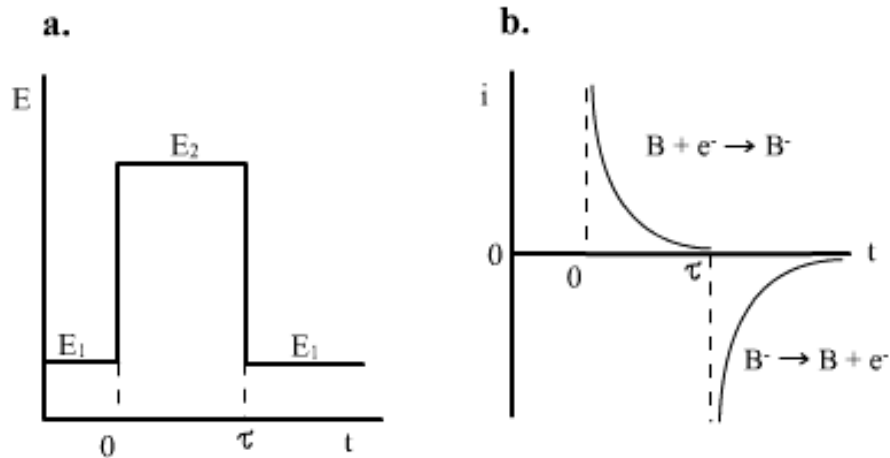
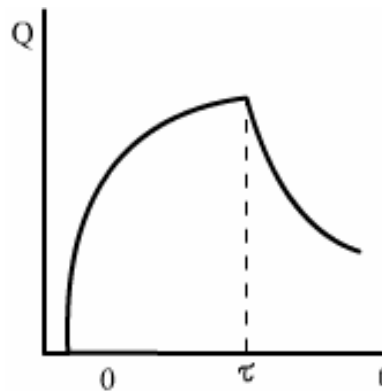


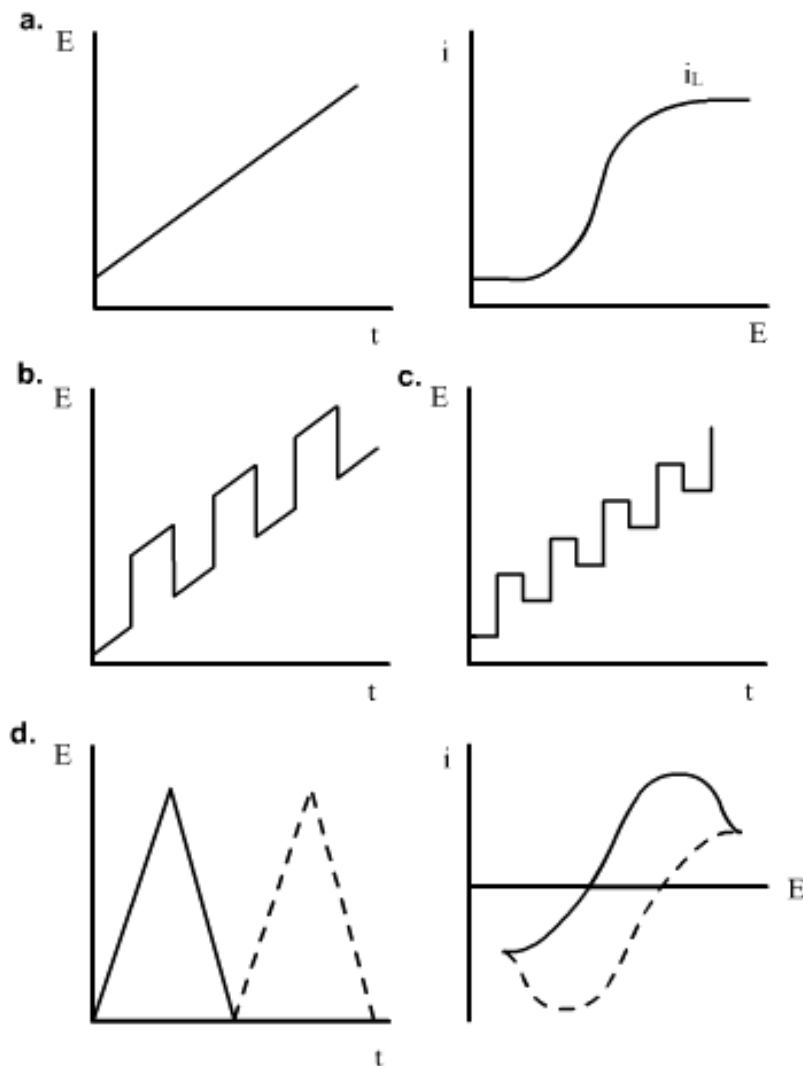
Figura 3.7. Curva respuesta para la cronocoulombimetría de doble paso de potencial, donde la señal de potencial es similar a la de la Figura 3.6.a.



Técnicas potenciodinámicas o de barrido de potencial. El comportamiento de un sistema puede ser estudiado a través de una serie de pasos a diferentes potenciales, registrando las curvas *corriente vs. tiempo* y trazando una superficie tridimensional i - t - E . Sin embargo, la acumulación y análisis de estos datos puede ser tedioso, especialmente cuando se usa un electrodo estacionario. En contraste,

una gran cantidad de información puede obtenerse en un solo experimento a través de un barrido de potencial en el tiempo. Esta técnica se conoce como *voltamperometría* (o voltametría) y por medio de ella se obtiene un registro de i vs. E , que da información sobre el comportamiento electroquímico del sistema. En la figura 3.8 se muestran algunos tipos de señal de potencial aplicadas en esta técnica.

Figura 3.8. Señales de excitación de potencial aplicada en la voltametría; (a) Barrido lineal y respuesta i vs. E . (b) Impulso diferencial. (c) Onda cuadrada. (d) Onda triangular y respuesta i vs. E .



Las señales mostradas en la figura anterior corresponden a algunas variantes de la voltametría: El barrido lineal (a.) es aplicado para la polarografía y la voltametría de barrido lineal; el impulso diferencial (b.) es utilizado en la polarografía diferencial de impulsos; la onda cuadrada (c.) es aplicada para la voltametría de onda cuadrada y la triangular (d.) es utilizada en la voltametría cíclica. El barrido lineal y el triangular son los más empleados en el estudio de los sistemas electroquímicos.

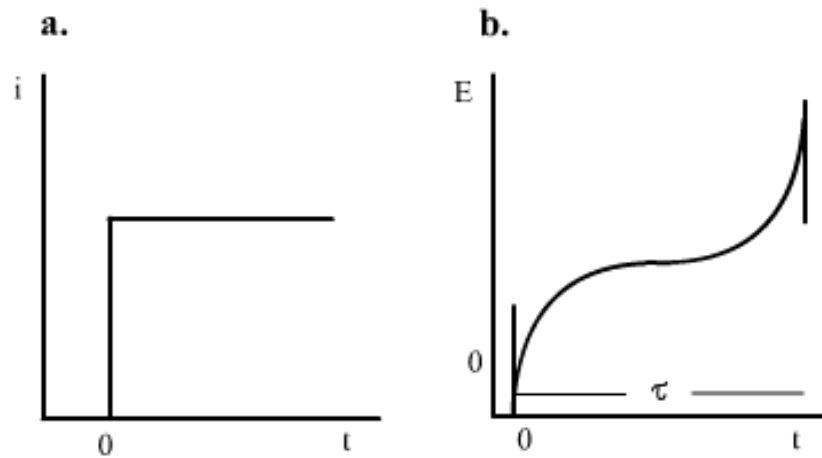
Voltametría de barrido lineal: Dicha técnica requiere un barrido simple en una ventana de potencial de modo que incluya el potencial formal o estándar E_0 , de la especie electroactiva. Inicialmente, la especie electroactiva no es afectada por el electrodo, pero como el barrido de potencial se hace a través del potencial formal, éste comienza a ser oxidado o reducido por el electrodo, generando un gradiente de concentración y una corriente transitoria. En conclusión, el potencial del electrodo de trabajo es barrido hacia atrás o hacia delante a través del potencial formal del analito haciendo que la reducción u oxidación del analito cause flujos de corriente catódicos o anódicos en el electrodo.

Voltametría cíclica: Esta técnica involucra la repetición de barridos entre el potencial inicial y el final, el número de veces que se pueda. La repetición de cada onda formada, más de dos barridos, permite al sistema alcanzar un estado estable de la reacción en la superficie del electrodo.

Durante la aplicación de esta técnica la solución generalmente no es agitada, y los resultados experimentales se grafican mediante curvas *corriente vs. potencial*, exhibiendo el voltagrama picos simétricos, uno catódico y otro anódico, que dependen del tipo de reacción que se presente sobre el electrodo. Las señales de interés primarias en el análisis químico serán las alturas de los picos.

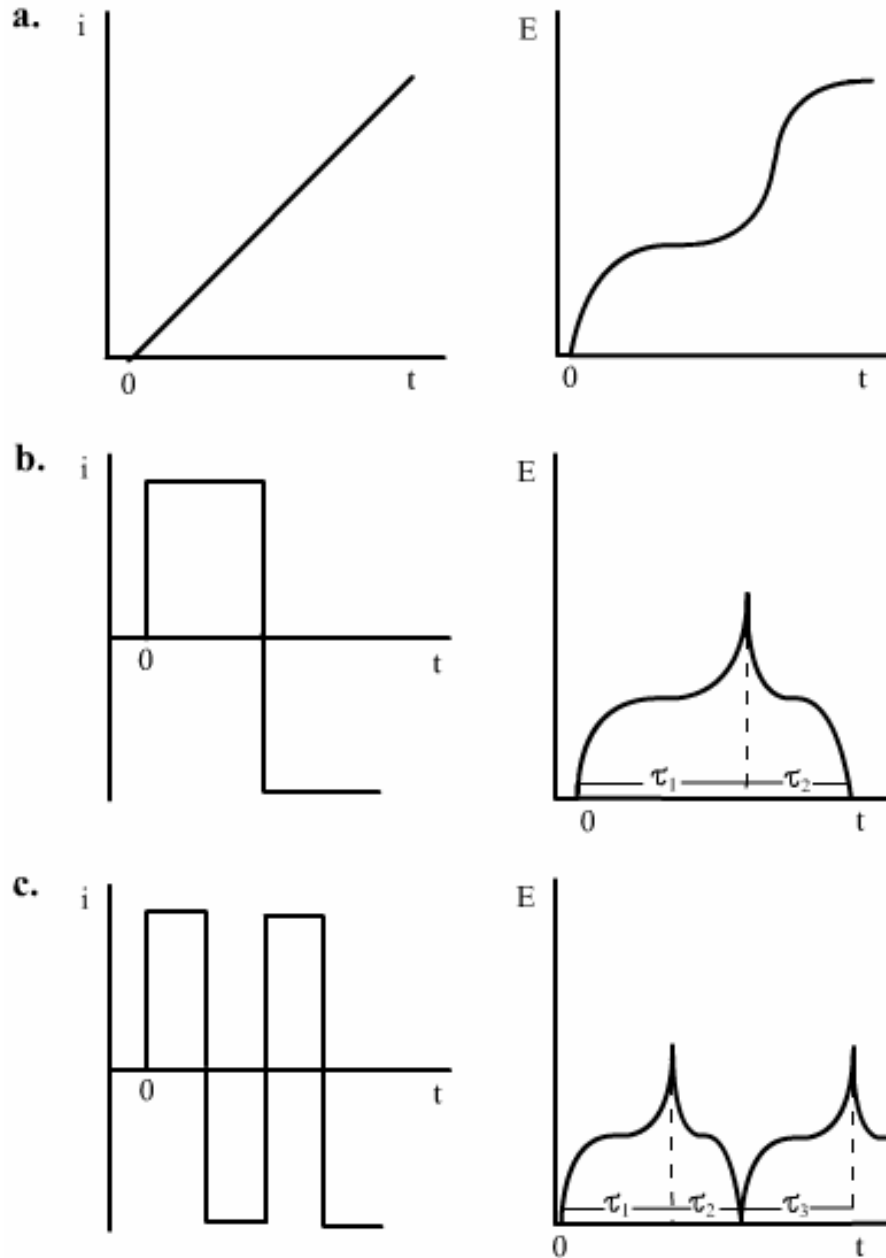
3.2.3. Técnicas de control de corriente o de pasos de corriente. En este tipo de técnicas la corriente pasa a ser la variable independiente y el potencial será la variable dependiente. El ensayo se lleva a cabo por la aplicación de una corriente controlada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo con una fuente de corriente (llamada galvanostato) y midiendo el potencial generado entre los electrodos de referencia y de trabajo. Esta técnica es llamada *cronopotenciometría*. En la Figura 3.9 se muestra la señal de corriente que puede ser aplicada y la curva *potencial vs. tiempo* que es obtenida de esta.

Figura 3.9. Cronopotenciometría de corriente constante (a) Señal de corriente aplicada. (b) Curva obtenida de potencial vs. tiempo.



La corriente aplicada causa la reducción u oxidación de la especie electroactiva. El potencial del electrodo se mueve a potenciales característicos del par redox y varía con el tiempo a medida que la reacción se va llevando a cabo, y la relación de la concentración de especie oxidada/especie reducida cambia en la superficie del electrodo. Eventualmente después de que la concentración de la especie electroactiva disminuye hasta cero en la superficie del electrodo, la transferencia de ésta hacia la superficie del electrodo es insuficiente para aceptar ó donar más los electrones. Entonces el potencial del electrodo se hace más negativo ó más positivo hasta que un nuevo proceso de reducción u oxidación pueda empezar.

Figura 3.10. Diferentes tipos de técnicas de control de corriente. (a). Cronopotenciometría con incremento lineal de corriente. (b) Cronopotenciometría de corriente reversa. (c) Cronopotenciometría cíclica.



Al igual que en las técnicas de control de potencial (potenciostáticas y potenciodinámicas) se pueden aplicar en las técnicas de control de corriente se pueden aplicar señales de diferente formas para obtener una respuesta con la cual

se puedan evaluar ciertos procesos de interés. En la Figura 3.10 se muestran las diferentes señales que pueden ser utilizadas y las curvas *potencial vs. tiempo* que se obtienen obtenida.

3.2.4. Técnicas utilizadas en el estudio de la corrosión. Debido a que la corrosión es un proceso electroquímico, algunas de las técnicas que son empleadas para su estudio y control podrían llegar a ser útiles para el caso específico de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO_2 . Entre estas se encuentran las que a continuación se describen:

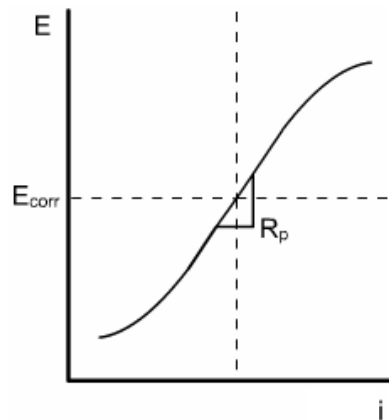
Resistencia a la polarización Lineal: Esta técnica se utiliza para medir el valor de la resistencia a la polarización (R_p), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular de esta.

En un ensayo de Resistencia de Polarización, se censa la corriente durante un barrido de potencial en un rango de ± 20 mV alrededor del potencial de corrosión (E_{corr}). Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a $+20$ mV vs. E_{corr} . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. El valor de R_p se obtiene de la pendiente de la región lineal en la curva generada de E vs. i (ver Figura 3.11). Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización.

La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión, para esto, primero se debe obtener la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . Para determinar esta corriente, se necesitan las pendientes de Tafel. Éstas se pueden obtener de una ejecución previa de la curva de Tafel o se pueden utilizar valores estimados o conocidos. La siguiente fórmula muestra la relación entre el valor de R_p , las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times R_p \times (\beta_a \times \beta_c)}$$

Figura 3.11. Grafica de E vs. i obtenida en el ensayo de resistencia a la polarización, la pendiente en el origen (sección recta) representa la resistencia a la polarización (R_p).

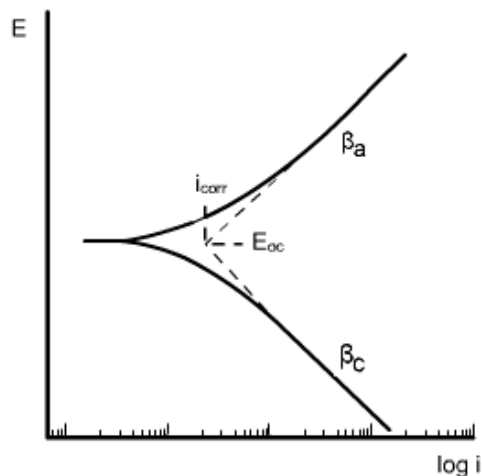


Para el caso en particular de la oxidación del cianuro sobre TiO_2 el valor de R_p puede llegar a ser un indicador de la corriente de oxidación del cianuro, análoga a i_{corr} . De igual forma el E_{corr} es un análogo del E_{oc} (potencial de circuito abierto) del electrodo preparado.

Extrapolación de Tafel: En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial con respecto a E_{corr} , la velocidad de barrido es generalmente de 20 mV/s. El potencial se gráfica en función del logaritmo de la densidad de corriente obtenida (E vs. $\text{Log } i$). En las curvas de polarización se obtienen unos segmentos lineales, los cuales son conocidos como las regiones de Tafel, en estas regiones el control de la reacción es por transferencia de carga; aquí se hallan las pendientes anódica y catódica y la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión, en este punto las velocidades de las reacciones catódica y anódica son iguales y puede ser medida la corriente de corrosión.

Las regiones de Tafel son identificadas, cerca de 50 mV del potencial de circuito abierto y para una medición adecuada la región de Tafel debe permanecer por una década de corriente. Una década de corriente es de un orden de magnitud en escala logarítmica. Las pendientes de Tafel, designadas β_a y β_c , deben calcularse para ambas porciones anódica y catódica de la curva de Tafel. Las unidades de las pendientes de Tafel puede ser mV/década o V/década. En la Figura 3.12. se muestra una curva de polarización donde se indican las pendientes de Tafel y la extrapolación que se hace para encontrar el E_{corr} (E_{oc}) y la i_{corr} .

Figura 3.12. Curva de polarización donde se indica las pendientes de Tafel y la extrapolación hecha para determinar el E_{corr} y el i_{corr} .

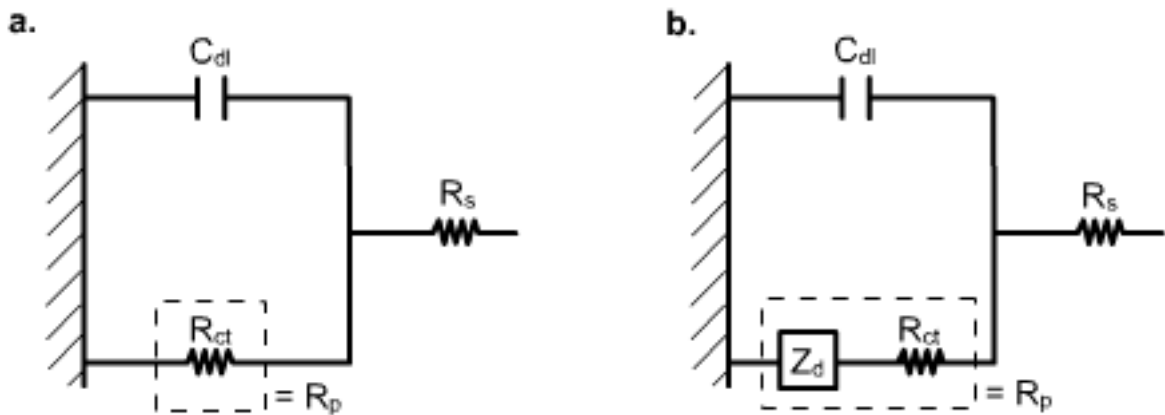


Se puede obtener una mejor precisión en la medición de i_{corr} , cumpliendo las siguientes tres condiciones:

- ☞ Hacer mediciones separadas para determinar β_a , β_c y valores de R_p , ya que existe el peligro de que la porción negativa del barrido altere la superficie del espécimen y así cambie sus características durante la porción positiva del barrido.
- ☞ Usar un nuevo espécimen y renovar la solución para cada medición.
- ☞ Usar la ecuación para el ensayo de la Resistencia de Polarización.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Esta técnica se basa en la comparación de la superficie que se está corroyendo con un circuito eléctrico equivalente. La forma simple de este modelo se muestra en la Figura 3.13, en donde se indican los parámetros que asemejan una interfase electroquímica. R_p es la resistencia a la polarización, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en ausencia de transporte de masa y reacciones intermedias, Z_D es la impedancia difusional, y R_s es la resistencia de la solución.

Figura 3.13. Modelos de los circuitos equivalentes comúnmente utilizados para representar una interfase electroquímica bajo corrosión.



En este ensayo se aplica una pequeña perturbación de potencial sinusoidal de baja amplitud al electrodo de trabajo a un número de frecuencias discretas, ω . Para cada una de estas frecuencias la onda de corriente resultante exhibirá una respuesta sinusoidal que está fuera de fase con la señal de potencial aplicada por una cantidad que depende de los parámetros del circuito de la interfase corroyéndose y tiene una amplitud de corriente que es inversamente proporcional a la impedancia de la interfase. Esta impedancia electroquímica, $Z(\omega)$, es el factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia que establece la relación entre la señal del voltaje de excitación y la respuesta de corriente del sistema electroquímico:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

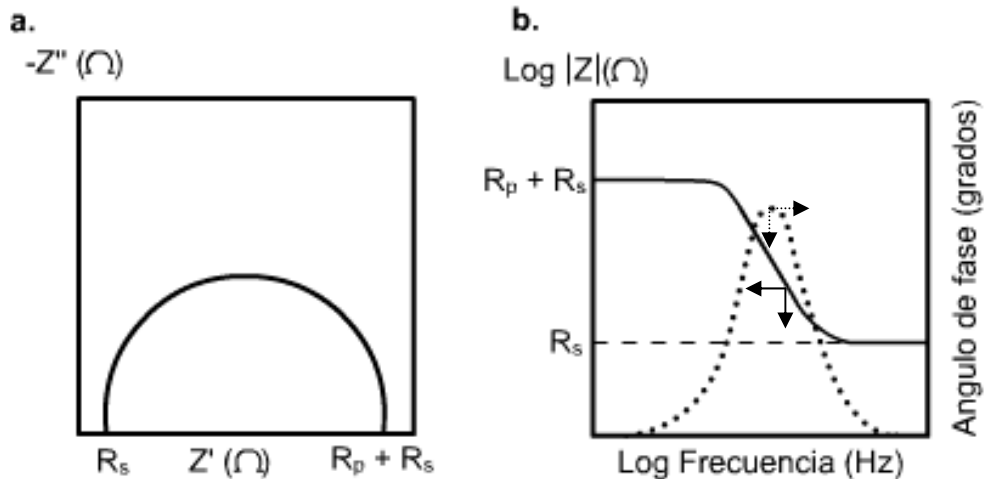
Donde E es el voltaje que varía con el tiempo en el circuito, $E = E_0 \sin(\omega t)$, i es la densidad de corriente que varía con el tiempo en el circuito, $i = i_0 \sin(\omega t + \theta)$, $Z(\omega)$ es la impedancia (Ohm-cm^2), y t es el tiempo (s).

$Z(\omega)$ es un vector con una componente real y una componente imaginaria, cuyos valores son dependientes de la frecuencia. En la siguiente expresión describe la impedancia para el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.13.a.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} - \frac{j\omega C^2 R_p^2}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)}$$

En la Figura 3.14 se muestra los diagramas de Nyquist y Bode que son muy utilizados para la representación de los resultados obtenidos por esta técnica. En ellos se indican los parámetros del circuito equivalente que pueden ser obtenidos de las graficas.

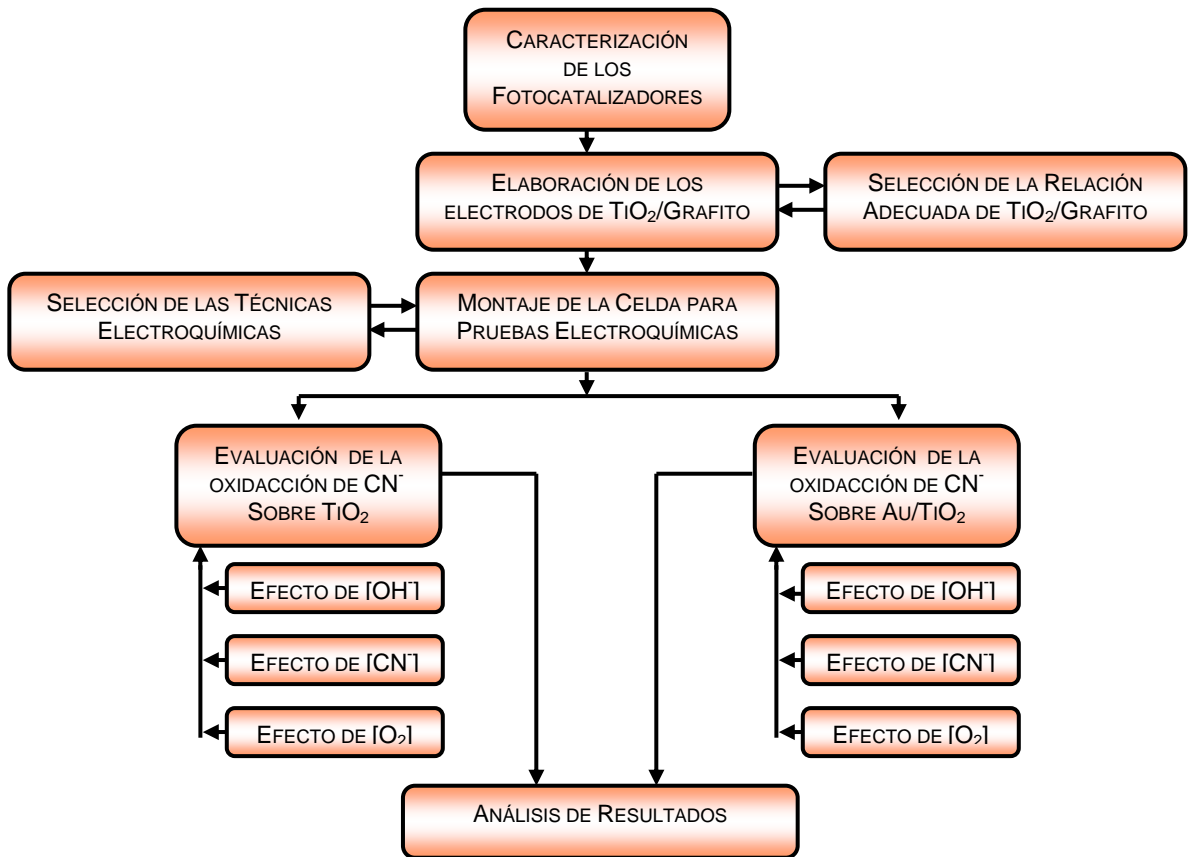
Figura 3.14. (a) Grafico de Nyquits y (b) de Bode. Típicos para el modelo de la figura 4.13 a.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre materiales basados en TiO_2 se realizó de acuerdo a la metodología presentada en el diagrama de la Figura 4.1.

Figura 4.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental seguido durante la realización del proyecto.



4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

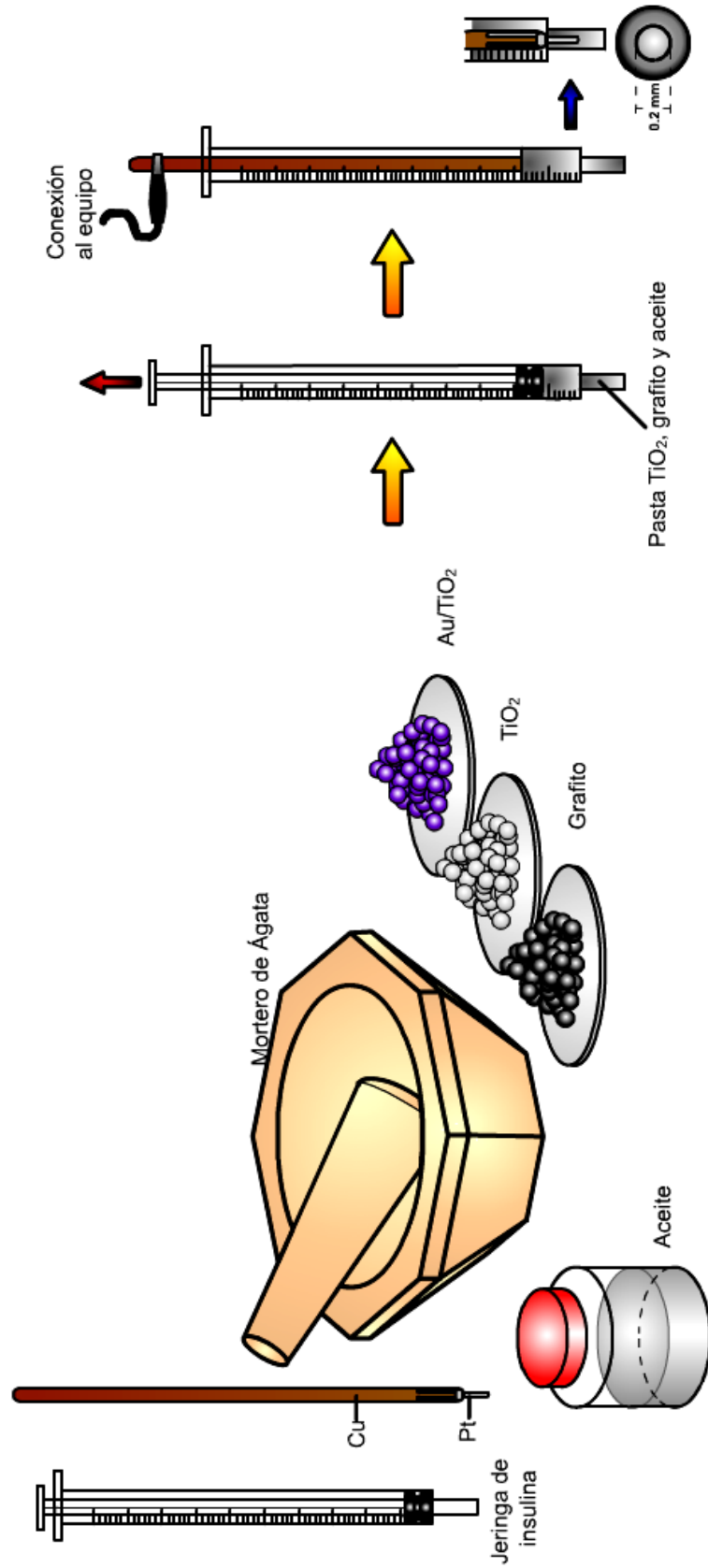
Se utilizaron como fotocatalizadores TiO_2 (Merck) y Au/TiO_2 (Süd-Chemie, suministrado por el World Gold Council como catalizador de oro de referencia), los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y medición del potencial Z.

4.2. ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Para la evaluación electroquímica de los fotocatalizadores en la oxidación fotocatalítica de cianuro, fue necesario preparar electrodos a partir los materiales en polvo. Con este fin se fabricaron electrodos de pasta de carbono (CPE, *Carbon Paste Electrode*), los cuales han mostrado ser de gran utilidad en la evaluación de minerales y polvos metálicos, en anteriores trabajos realizados en el GIMBA. El procedimiento fue adaptado para el estudio de los fotocatalizadores basados en TiO_2 y se describe a continuación (ver Figura 4.2).

- i. Se pesa por separado el fotocatalizador y el grafito que se van emplear para la elaboración del electrodo.
- ii. El fotocatalizador se muele en un mortero de ágata hasta formar un polvo muy fino tipo talco.
- iii. Se agrega el grafito y se continúa con la maceración de la muestra para homogeneizar la mezcla.
- iv. Se agrega lentamente aceite mineral (Aldrich), hasta lograr una completa homogeneización. Se debe evitar el exceso de aceite.
- v. La pasta suave que es obtenida, es puesta dentro de una jeringa de insulina y compactada con ayuda del embolo.

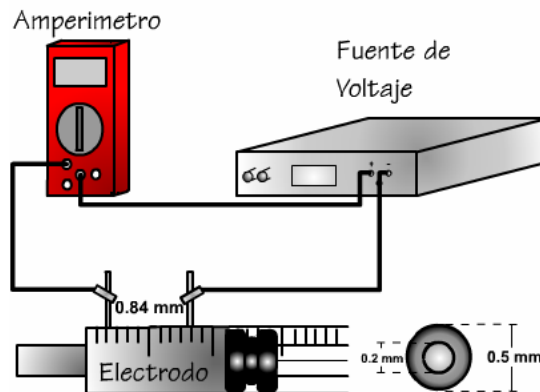
Figura 4.2 Materiales empleados y procedimiento de elaboración de los electrodos de trabajo empleados en las pruebas electroquímicas.



- vi. Finalmente se hace el contacto eléctrico de la pasta compactada con un alambre de platino soldado a un alambre de cobre, obteniendo así el electrodo de trabajo.

4.2.1. Selección de la relación adecuada TiO_2 : grafito. La selección de la relación de TiO_2 : grafito más adecuada para los ensayos electroquímicos se llevo a cabo buscando un electrodo con buena consistencia mecánica y una buena respuesta a los ensayos electroquímicos en ausencia y presencia de luz UV-VIS. Para ello se prepararon una serie de electodos con diferentes relaciones de TiO_2 : grafito, que fueron evaluados por la técnica de voltametría de barrido lineal. También se realizó una estimación de la resistividad del electrodo; el montaje empleado para tal fin se muestra en la Figura 4.3.

Figura 4.3 Montaje empleado para la determinación de la resistividad de los electodos para diferente relación TiO_2 /Grafito.

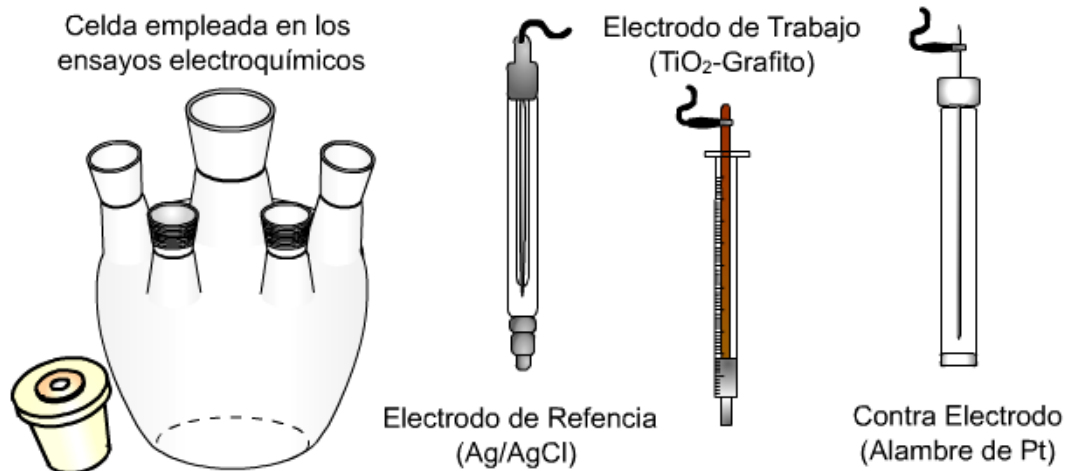


4.3. MONTAJE DE LA CELDA

Para la realización de los ensayos electroquímicos se utilizó una celda de vidrio provista de cinco bocas de modo que el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el

electrodo de referencia y el conducto de inyección de gases pudieran ser sumergidos en la solución. Un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl, 3 M) se empleó como electrodo de referencia, un electrodo de platino como contra electrodo y como electrodo de trabajo el preparado a partir de los polvos de los fotocatalizadores. La celda electroquímica y los tres electrodos utilizados se ilustran en la Figura 4.4.

Figura 4.4. Materiales utilizados en la evaluación electroquímica de la oxidación de cianuro.



Para activar los fotocatalizadores se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión, General Electric 125 W, que emite radiación UV-VIS. Para asegurar que la intensidad de luz incidente sobre el electrodo fuera constante en todos los experimentos se construyó un soporte de madera cuyas dimensiones se especifican en la Figura 4.5.

Para encender la lámpara de mercurio es necesario de un balasto y una reactancia, las cuales fueron adaptadas junto con un interruptor para poder encender y apagar la bombilla con facilidad. La lámpara y la celda se ubicaron en una jaula de Faraday (65 cm x 55 cm x 55 cm) para evitar el ruido ocasionado por las corrientes externas que podrían ser inducidas. La disposición final del montaje

se muestra en la Figura 4.6. Buscando protección de la luz UV generada por la lámpara se utilizó un forro negro para cubrir la jaula y se emplearon gafas con filtro UV, durante todos los ensayos realizados.

Figura 4.5. Soporte de madera elaborado para los ensayos electroquímicos; a. vista lateral y b. Vista superior.

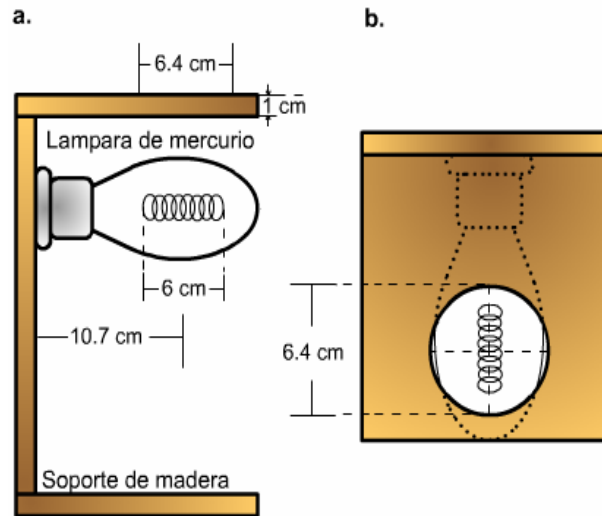
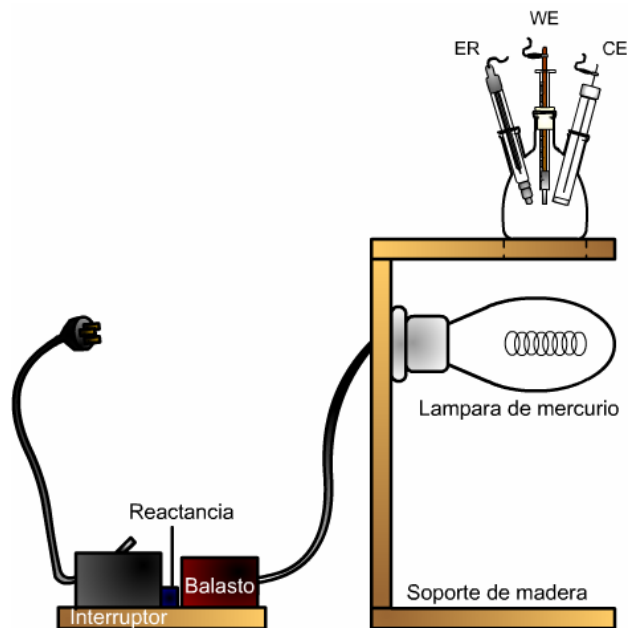


Figura 4.6. Disposición final del montaje para los ensayos fotoelectroquímicos.



4.4. SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Buscando determinar las técnicas electroquímicas más favorables para la evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro, fue seleccionado un grupo de técnicas con base en la revisión bibliográfica y las diferentes técnicas electroquímicas disponibles en la universidad. Esta selección teórica fue reforzada con la ejecución de pruebas preliminares que corroboraran su aplicabilidad a la evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO_2 .

4.4.1. Pruebas preliminares. Las técnicas seleccionadas para las pruebas preliminares fueron: Voltametría, cíclica y de barrido lineal; Cronoamperometría; Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); Extrapolación de Tafel; Resistencia a la polarización lineal.

Con cada una de las técnicas se realizaron una serie de pruebas, utilizando un electrolito 0,2 M de NaOH (J. T. Backer) y 1000 ppm de NaCN (Aldrich), en donde solo se varió la presencia o ausencia de luz durante el ensayo, con el fin de estimar la sensibilidad de cada técnica al efecto de la luz y la información que de ella se puede obtener.

Para la obtención de las curvas de *corriente vs. potencial* y *corriente vs. tiempo* por medio de las pruebas de voltamperometría cíclica, de barrido lineal y de cronoamperometría, se empleó un bipotenciostato Pine Instrument Company modelo AFCBP1 (Figura 4.7.a), conectado a un computador provisto del software NIDAQ Pine Chemical que permite controlar las condiciones de experimentación y la adquisición de datos. En los ensayos preliminares del presente trabajo se variaron las velocidades de barrido de potencial, el número de barridos, la dirección de barrido (anódica o catódica), los límites inferior y superior tanto del potencial aplicado como de las corrientes obtenidas, la extensión y tiempo de los ensayos y las condiciones de reposo posteriores al término de los mismos.

Figura 4.7. Equipos empleados para la realización de lo ensayos electroquímicos (a.) Bipotenciostato Pine AFCEBP1;(b.) Potenciostato GAMRY



Las pruebas de R_p , Tafel y EIS se realizaron en el potenciostato-galvanostato GAMRY (Figura 4.7.b), el cual cuenta con los programas computacionales adecuados para la realización de estas pruebas electroquímicas. En la Tabla 4.1, se resumen las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las pruebas preliminares para cada una de las técnicas ensayadas.

Tabla 4.1. Condiciones de operación para la realización de las pruebas electroquímicas preliminares.

Prueba	Condiciones
<i>Voltametría</i>	Barrido de potencial: -2 V hasta 2 V vs. Ag/AgCl Velocidad de barrido: 20 mV/s; Electrolito saturado con N ₂
<i>Cronoamperometría</i>	Potencial Aplicado: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 y 2 V vs. Ag/AgCl Tiempo: 30 Segundos; Electrolito saturado con N ₂
<i>R_p</i>	Barrido de potencial: -20 mV hasta 20 mV del E _{oc} . Velocidad de barrido: 0.125 mV/s
<i>Tafel</i>	Barrido de potencial: -0.25 V hasta 0.25 V vs. Ag/AgCl Velocidad de barrido: 0.125 mV/s
<i>EIS</i>	Rango de Frecuencias: 0.1 hasta 100000 Hz; Voltaje AC: 10 mv.

4.5. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO

En todos los ensayos electroquímicos se empleó como electrolito soporte una solución acuosa 0.25 M NaCl (Merck) a bajas concentraciones de NaOH; la concentración de CN⁻ en solución se varió con NaCN y la concentración de OH⁻ se varió utilizando NaOH. La concentración de oxígeno se varió mediante el burbujeo de nitrógeno, aire y oxígeno.

Las variables que fueron evaluadas durante el desarrollo de la investigación se resumen en la Tabla 4.2, en la cual se especifican los niveles estudiados.

Tabla 4.2. Diseño experimental aplicado a la evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO₂ y Au/TiO₂.

Variables	Niveles			
<i>Luz</i>	Apagado (Off)		Encendido (On)	
<i>Concentración de CN</i>	0	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
<i>Concentración de OH</i>	1 mM	50 mM		200 mM
<i>Burbujeo de Gases</i>	Nitrógeno	Aire		Oxígeno
<i>Fotocatalizador</i>	TiO ₂		Au/TiO ₂	

La variable respuesta obtenida es función de la técnica electroquímica empleada, como se especificara más adelante en el capítulo de resultados.

Para la evaluación del efecto de las variables se utilizó un diseño de experimentos convencional, variando el valor de solo una de ellas y manteniendo fijos los valores de las demás para determinar el efecto de cada una de ellas. En algunos casos se analizó también el efecto combinado de varias variables.

Durante el desarrollo de la experimentación se mantuvieron fijos algunos parámetros para evitar que la influencia de éstos enmascarara el efecto de las variables en estudio, ya que algunos pueden influir de forma considerable sobre la variable respuesta. Éstos parámetros fueron: *i* Geometría de la celda; *ii* Tipo de jeringa para la elaboración de los electrodos; *iii* Volumen de solución empleado durante los experimentos; *iiii* Distancia fuente de luz-celda y fuente de luz-electrodo; *v* Área del electrodo de trabajo expuesta al electrolito (el cual contaba con un área geométrica de 0.0314 cm^2); y *vi* Relación fotocatalizador : grafito.

Los ensayos del TiO_2 y el Au/TiO_2 se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones para comparar la actividad de estos dos fotocatalizadores en la oxidación fotocatalítica de cianuro.

4.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos para cada una de las condiciones evaluadas fueron analizados con el fin de evaluar la aplicabilidad de cada una de las técnicas experimentadas, el efecto de las variables seleccionadas para el estudio y comparar los fotocatalizadores empleados.

5. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto, junto con un análisis e interpretación de los mismos con el fin de llegar a un entendimiento del sistema en estudio.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

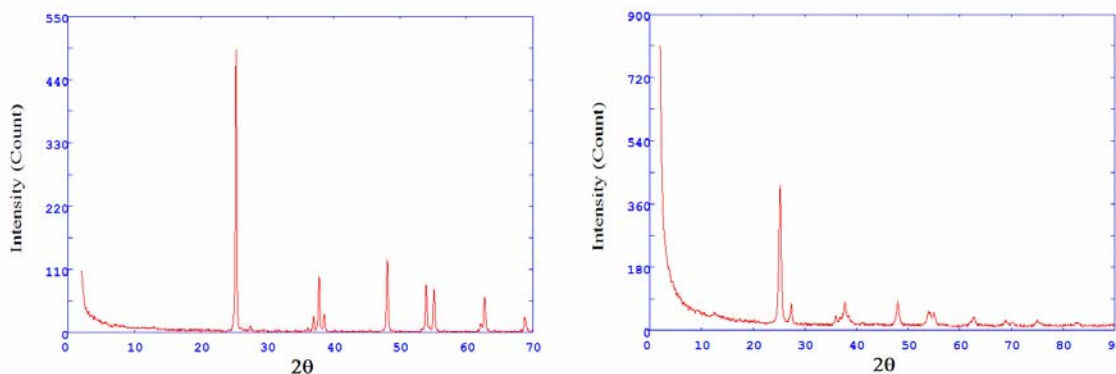
La caracterización de los materiales que se van a evaluar es de suma importancia, puesto que el conocimiento de sus propiedades, contribuye a un mejor entendimiento de los resultados obtenidos.

5.1.3. Difracción de rayos X (DRX). El conocimiento de las fases cristalinas presentes en los fotocatalizadores resulta de gran importancia porque de ellas depende en gran medida la actividad fotocatalítica del semiconductor ^[27]; y esto es posible a través de la técnica de DRX. En la Figura 5.1 se presentan los difractogramas obtenidos para los dos fotocatalizadores en estudio, en un equipo Rigaku D-MAX IIIB

Fases cristalinas presentes en los fotocatalizadores. La fracción en peso de anatasa (W_A) presente en los fotocatalizadores fue estimada a partir de los difractogramas obtenidos utilizando la siguiente relación ^[32]:

$$W_A = \frac{1}{1 + \frac{I_R}{I_A}}$$

Donde I_A denota la intensidad de la reflexión más intensa correspondiente a la anatasa, e I_R es la intensidad de la reflexión más intensa correspondiente al rutilo.

Figura 5.1. Difractogramas obtenidos para el TiO_2 (izq.) y Au/TiO_2 (der.).

Los resultados obtenidos mediante la caracterización con DRX se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados de la caracterización de los fotocatalizadores con DRX.

Fotocatalizador	Fases Cristalinas	Fracción en peso
TiO_2	Anatasa	0,77
	Rutilo	0,23
Au/TiO_2	Anatasa	0,83
	Rutilo	0,17

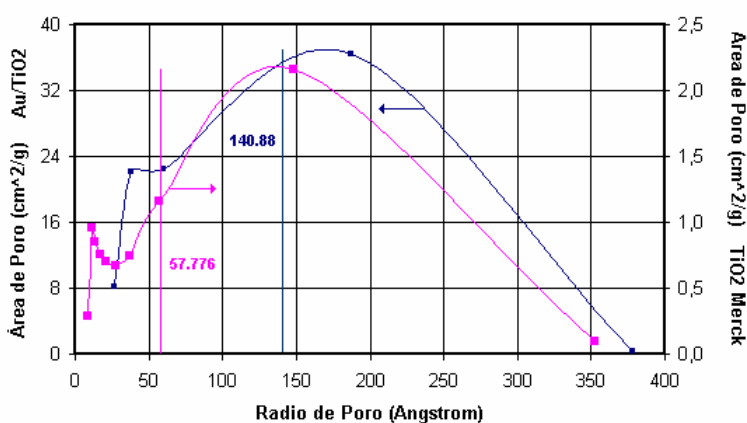
5.1.2. Fisisorción de N_2 . Puesto que la oxidación fotocatalítica de cianuro es una reacción heterogénea ^[8-17], el conocimiento del área superficial específica de los fotocatalizadores es un factor muy importante. Para calcular el área superficial se realizaron experimentos de adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) usando un equipo Quantachrome 2000 y esta se determinó por el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (BET) a partir de la isoterma de adsorción. El volumen total de poros y el diámetro promedio de poro se calcularon por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), usando los datos de adsorción y desorción.

En la Tabla 5.2 se presentan los datos obtenidos para cada uno de los fotocatalizadores. En la Figura 5.2 se muestra la distribución de tamaño de poro para cada uno de los materiales.

Tabla 5.2. Resultados de la prueba fisisorción de N₂.

Material	Área Especifica BET (m ² /gr)	Radio de poro promedio (Å)	Volumen de poro total (m ³ /gr)*1000
TiO ₂ -Merck	8.9272	57.776	25.789
Au/TiO ₂	48.7083	140.88	436.691

Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro para cada uno de los dos fotocatalizadores.



Cabe destacar que en los electrodos preparados no toda el área superficial estará expuesta al contacto con el electrolito.

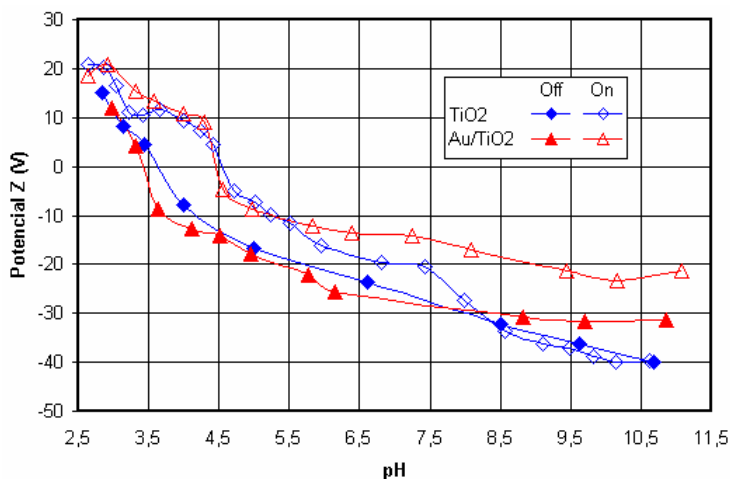
5.1.3. Potencial Z. En la fotocatalisis heterogénea, las características superficiales de los catalizadores (responsables de los fenómenos de adsorción) resultan tan importantes como la generación de pares electrón-hueco (responsables de las reacciones redox), lo cual hace importante el conocimiento del potencial Z, que es una aproximación de la carga superficial de los coloides en suspensión. Además de las cargas superficiales intrínsecas debidas al equilibrio ácido-base, en la fotocatalisis heterogénea, se generan por acción de la luz cargas (pares electrón-hueco) que también

afectan la carga superficial del semiconductor*, lo que hace interesante el conocimiento del efecto de la luz sobre la curva de *potencial Z vs. pH*.

Para la medición del potencial Z de los fotocatalizadores se tomaron diferentes muestras de una suspensión stock de TiO_2 5.6 mg/L y se les ajustó el pH, en el rango entre 2 y 12, con HCl o NaOH. Se colocaron 20 mL en una celda capilar de cuarzo y se midió el potencial Z de los coloides en suspensión empleando un equipo Zeta-Meter 3.0 a $23 \pm 1^\circ\text{C}$, bajo condiciones normales de iluminación del equipo y bajo irradiación UV con 2 lámparas fluorescentes de 6 W, que fueron acopladas a la celda capilar.

En la figura 5.3 se muestran las curvas resultantes de la medición de *potencial Z vs. pH* para los dos fotocatalizadores empleados en el presente estudio.

Figura 5.3. Curvas de Potencial Z vs pH obtenidas para los dos fotocatalizadores en ausencia y presencia de luz UV.



* El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de solución (doble capa eléctrica) como del sólido, en este último el gradiente se debe al déficit o al exceso de electrones en la superficie, generando una zona de cargado dentro del semiconductor. La iluminación del fotocatalizador crea pares electrón-hueco dentro del mismo que migran hacia la superficie afectando la zona de cargado y por tanto la carga superficial del sólido.

Por su parte la luz UV tiene un efecto importante sobre la curva, llevando el punto isoeléctrico a mayores valores de pH para los dos fotocatalizadores. Este resultado explica el comportamiento reportado en la literatura [37-38], donde se muestra que la adsorción de CN^- sobre el TiO_2 es mejorada por la presencia de luz UV.

5.2. ESTIMACIÓN DE LA RELACIÓN DE TiO_2 : GRAFITO

Los electrodos de pasta de carbón han sido ampliamente utilizados para el estudio de metales y minerales, como se indica en las diferentes fuentes bibliográficas consultada y en algunas investigaciones realizadas en el GIMBA [35]. En el presente trabajo los electrodos de pasta de carbono fueron utilizados con un propósito diferente: el estudio de materiales semiconductores. Por tal motivo, fue necesaria una estimación de la relación TiO_2 : grafito, con el fin de obtener un electrodo adecuado para la evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro. Su selección se realizó con base en su consistencia mecánica, su respuesta electroquímica y su actividad fotocatalítica.

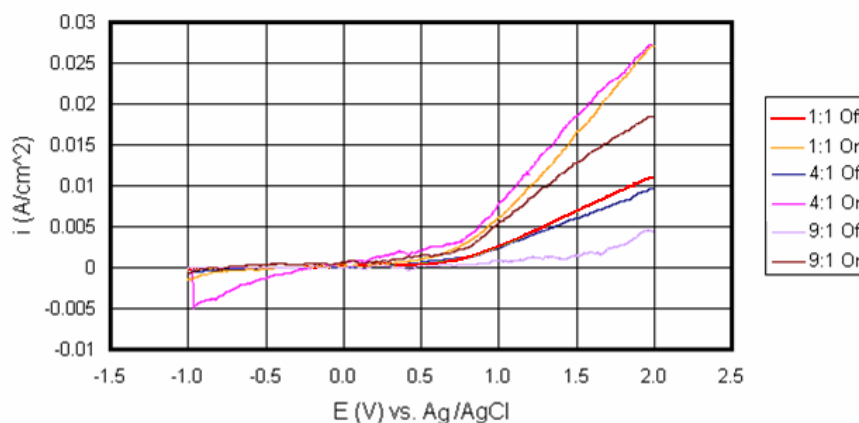
En esta etapa se elaboraron electrodos con diferentes relaciones TiO_2 : grafito aglomerados con aceite mineral[†], y su respuesta electroquímica se evaluó mediante ensayos de voltametría de barrido lineal a una velocidad de 75 mV/s en el rango entre -1000 a 2000 mV, utilizando un electrolito 0.2 M NaOH y 1000 ppm de CN^- . Los ensayos se realizaron en ausencia y presencia de luz UV-VIS para evaluar su actividad fotocatalítica con base en la corriente generada durante el barrido de potencial.

En la Figura 5.4 se muestran las curvas obtenidas *corriente vs. potencial*, para diferentes relaciones de TiO_2 : grafito (1:1, 4:1, 9:1), con y sin iluminación. En las curvas se puede ver que en general a altos potenciales aplicados, a medida

[†] La cantidad de aceite depende de la cantidad de electrodo que se prepare, varía ligeramente cuando se prepara igual cantidad de electrodo para las diferentes proporciones de TiO_2 y grafito.

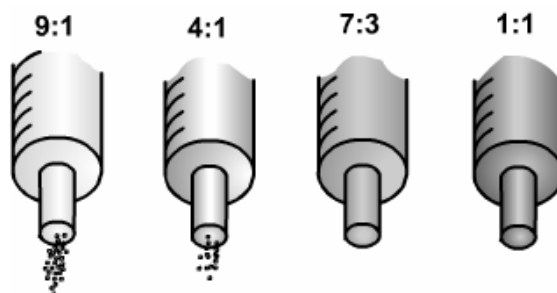
que aumenta la cantidad de grafito en el electrodo las corrientes obtenidas son mayores, pero el efecto de la luz disminuye. El aumento de la corriente con el incremento de la cantidad de grafito se debe a que el electrodo se hace más conductor, y la correspondiente disminución del efecto de la luz se debe a que en la superficie del electrodo hay menos partículas fotoactivas de TiO_2 .

Figura 5.4. Curvas de Voltametría de barrido lineal obtenidas para diferentes relaciones TiO_2 : grafito



Adicionalmente, cuando los electrodos de alta relación TiO_2 : grafito (mayor o igual a 4:1) fueron puestos en contacto con la solución se empezaron a desintegrar, como se ilustra en la Figura 5.5, evidenciando su baja estabilidad mecánica. Cabe resaltar que no se pudo obtener un electrodo únicamente de TiO_2 debido a la dificultad para compactarlo y su muy baja estabilidad mecánica.

Figura 5.5. Efecto de la relación TiO_2 : grafito sobre la consistencia mecánica del electrodo.



Debido a que a altas relaciones TiO_2 :grafito no se obtenía un electrodo consistente y a baja relaciones TiO_2 :grafito disminuía el efecto de la luz, se buscó una relación intermedia de tal modo que se obtuviera un electrodo con las propiedades deseadas. Con este fin se prepararon electrodos con relaciones intermedias entre 1:1 y 4:1 (1:1, 6:4, 7:3, 4:1). Los mejores resultados se obtuvieron con el electrodo de composición 7:3, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 5.6.

Figura 5.6. Curva densidad de corriente vs. Potencial para la relación TiO_2 : grafito =7:3, escogida para la preparación de los electrodos.

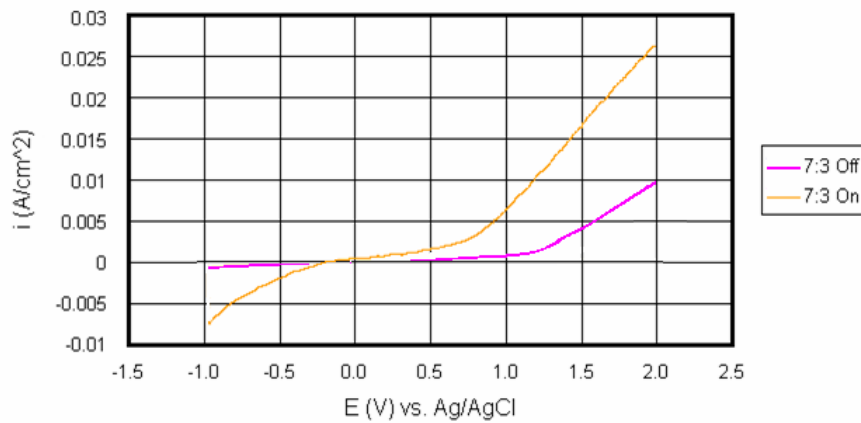
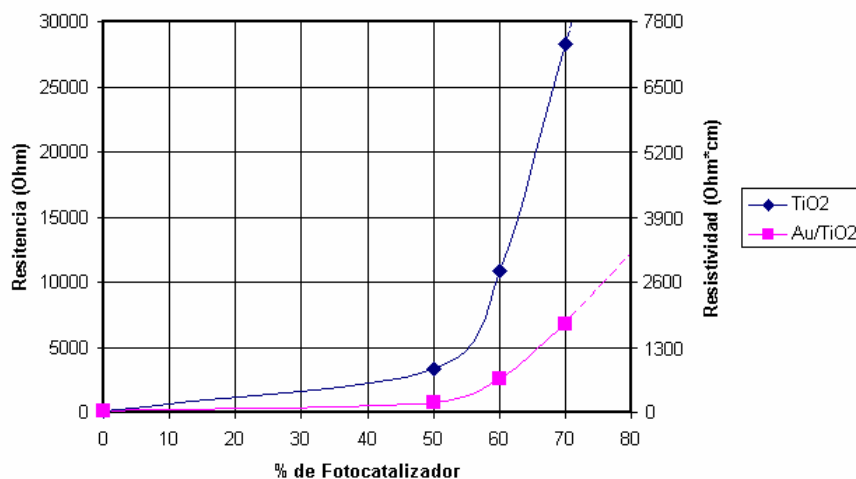


Figura 5.7. Variación de la resistencia y resistividad del electrodo en función del porcentaje de fotocatalizador en el electrodo.



En la Figura 5.7 se observa la variación de la resistencia eléctrica que presenta del electrodo en función del porcentaje de fotocatalizador que contiene. Queda claro que un incremento en el porcentaje de TiO_2 aumenta drásticamente la resistencia al paso de la corriente, especialmente por encima del 50% (relación TiO_2 :grafito = 1:1). Para el caso del Au/TiO_2 se observa el mismo comportamiento aunque su resistencia es inferior a la del TiO_2 , lo cual es atribuible a la conductividad de las partículas de oro depositadas sobre el TiO_2 . No fue posible medir la resistencia de los electrodos con porcentajes de TiO_2 superiores al 70 % (relación TiO_2 :grafito = 7:3) debido a la sensibilidad del amperímetro.

Todas las pruebas electroquímicas realizadas durante el desarrollo del proyecto se llevaron a cabo con electrodos de trabajo de composición 70% de TiO_2 (o Au/TiO_2) y 30% de grafito (relación fotocatalizador:grafito = 7:3). La cantidad de aceite mineral empleado para la fabricación de estos electrodos fue de 0.2 mL.

5.3. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO

La evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en hacer una revisión de las técnicas electroquímicas que podrían ser aplicadas para tal fin, junto con una serie de pruebas preliminares para la selección de las técnicas con las cuales se realizó la segunda etapa, la cual consistió en la evaluación de la oxidación de cianuro sobre TiO_2 y Au/TiO_2 , buscando determinar el efecto de algunas variables de interés.

5.3.1. Selección de las técnicas electroquímicas. Del amplio número de técnicas descritas en el marco teórico, Capítulo 3, se seleccionaron las más corrientemente empleadas en estudios electroquímicos y disponibles en la Universidad (voltametría, cronoamperometría, EIS, R_p , Tafel), con las cuales

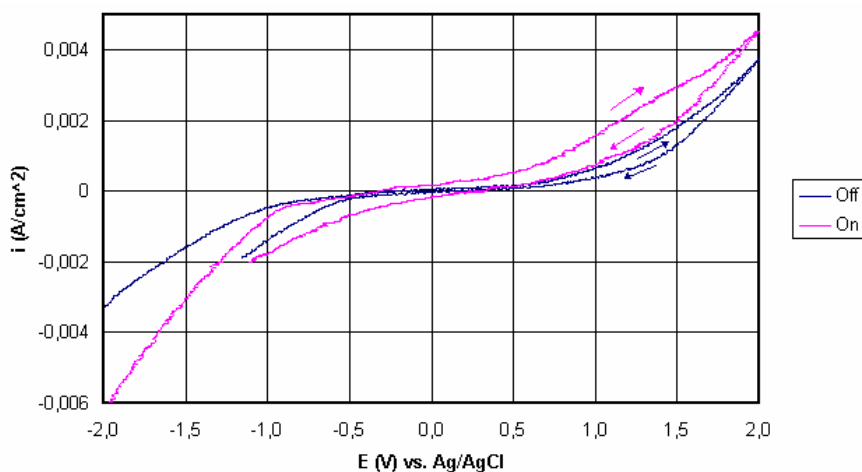
se realizó una serie de ensayos preliminares, con el objeto de determinar su potencialidad para el estudio del sistema de interés.

Las pruebas preliminares, con cada técnica, se realizaron bajo las condiciones indicadas en la Tabla 4.1, utilizando electrodos de TiO_2 y como electrolito una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- , en ausencia (Off) y presencia (On) de luz.

A. Resultados de los ensayos preliminares

i. Voltametría. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.8.

Figura 5.8. Curvas de voltametría cíclica obtenidas en ausencia (Off) y presencia (On) de luz UV-VIS, con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- .



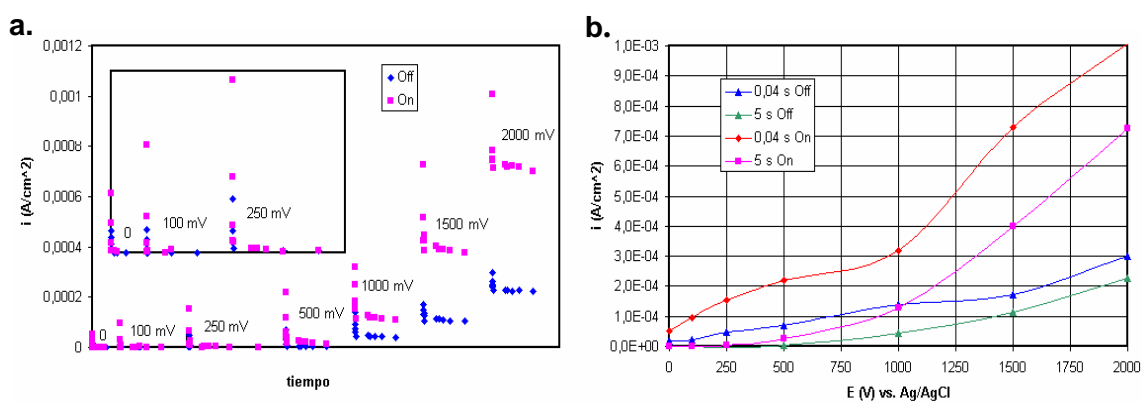
En la figura anterior, con el desplazamiento de las curvas, se observa claramente el efecto de la luz sobre la corriente generada durante todo el barrido de potencial, lo que deja claro la aplicabilidad de esta técnica para la evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro. En las curvas no aparecen picos que permitan distinguir en forma clara la oxidación del CN^- de la oxidación del OH^- (reacciones 5.4 y 5.5). Esto podría atribuirse a la ocurrencia consecutiva de las dos reacciones, lo cual conlleva al solapamiento de sus

corrientes de oxidación registrándose una sola curva, a pesar de que cada una de ellas presente un potencial de oxidación diferente. Esta suposición parece conveniente, si se tiene en cuenta que en las reacciones fotocatalíticas la transferencia de carga es generalmente el factor que controla la velocidad de reacción [28].

Durante el barrido catódico (después del barrido anódico) la curva presenta histéresis y se obtienen corrientes catódicas mayores a las del barrido anódico. Esto puede atribuirse a la reducción del oxígeno formado en la oxidación del ion OH^- (reacción 5.4).

ii. Cronoamperometría. Al aplicar esta técnica se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 5.9. En la gráfica a la izquierda de esta figura se muestran los resultados obtenidos de i vs. t , para cada prueba cronoamperométrica a diferentes valores de potencial, desde 0 hasta 2000 mV, mantenido durante 30 segundos por prueba. Cada grupo de puntos representa los resultados obtenidos para cada ensayo a un potencial específico. En la gráfica a la derecha (Figura 5.9.b) se muestran las curvas de i vs. E a diferentes tiempos, las cuales fueron derivadas de las curvas 5.9a.

Figura 5.9. Curvas de cronoamperometría (a) i vs. t a diferentes potenciales (b) i vs. E a diferentes tiempos, con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- .

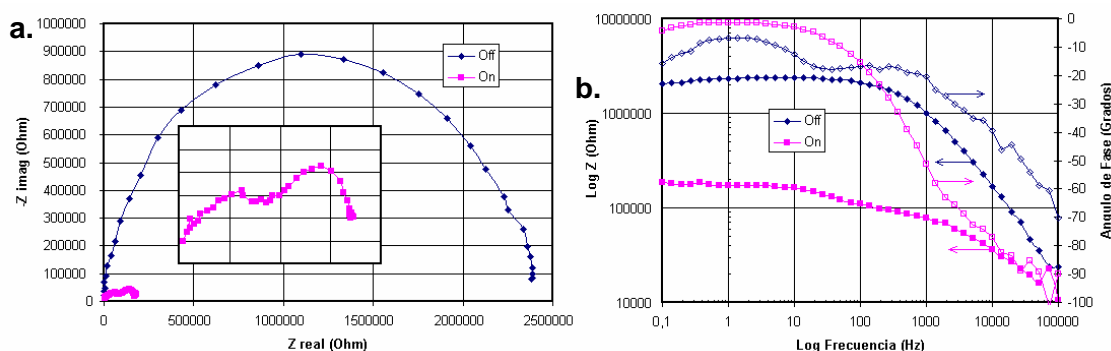


En la Figura 5.9.a se observan incrementos en el valor de las corrientes obtenidas cuando el sistema es iluminado (color fucsia, On); las cuales son más pronunciadas a medida que se incrementa el potencial aplicado. Este fenómeno se debe al efecto sinérgico entre el potencial externo aplicado y la luz incidente (fotocatálisis asistida por potencial); la luz genera pares electrón-hueco y el potencial aplicado disminuye su recombinación, al hacer que los electrones generados viajen por el circuito hacia el contraelectrodo y los huecos viajen en dirección contraria hacia la superficie del electrodo de trabajo, en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación.

En la Figura 5.9.b se puede ver de forma clara, que a bajos tiempos de muestreo (0.04 s, Off y On), las curvas presentan dos cambios de pendiente, las que se pueden asociar a la ocurrencia de dos reacciones acopladas, posiblemente la oxidación de cianuro y la oxidación del ion OH^- , reacciones 5.4 y 5.5.

iii. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Al aplicar esta técnica se obtuvieron los diagramas de Nyquist y Bode mostrados en la Figura 5.10.

Figura 5.10. Diagramas de Nyquist (a.) y Bode (b.), obtenidos con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- .



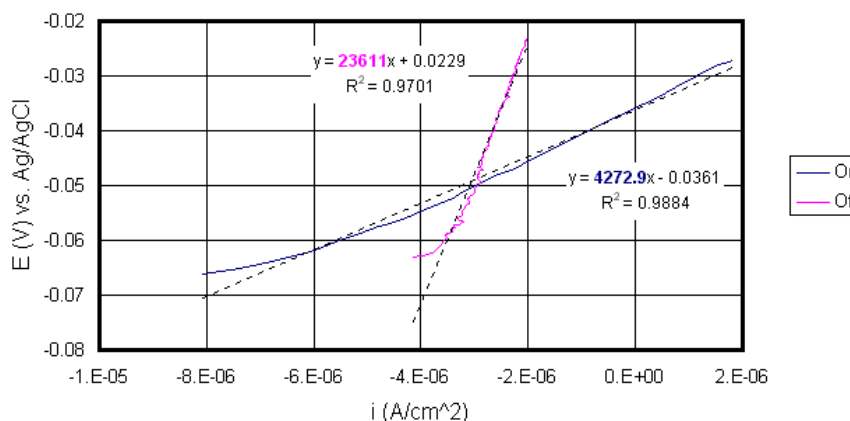
En la Figura 5.10.a se puede observar un drástico efecto de la luz, en su presencia disminuye significativamente el arco formado. Debido a que la resistencia del electrolito permaneció constante para los dos ensayos (Off y

On), la disminución del tamaño del arco puede atribuirse a que decrece la resistencia a la polarización de las reacciones que se están presentando sobre el electrodo, lo que indica que la velocidad de las reacciones aumenta con la presencia de la luz.

En el diagrama de Nyquist obtenido con presencia de luz (On) se puede observar la tendencia a formar dos domos, lo cual indica la presencia de dos reacciones acopladas. Esto se puede corroborar con ayuda del diagrama de Bode de impedancia (Figura 5.10.b, curva con puntos de color fucsia, rellenos), en donde se puede observar dos cambios de pendiente en la curva, una entre 100000 y 1000 Hz y la otra entre 1000 y 10 Hz, lo que indica comportamientos diferentes asociados a dos capacitancias dependientes de las reacciones.

iv. Resistencia a la polarización. Los resultados obtenidos al aplicar esta técnica se muestran en la Figura 5.11.

Figura 5.11. Curvas de resistencia a la polarización, obtenidas con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- .



Como se puede observar en la anterior figura las dos curvas presentan una gran diferencia en sus pendientes (resistencia a la polarización R_p), lo que indica que la presencia de luz incidiendo sobre el electrodo conlleva a una disminución del valor de R_p en aproximadamente 4 o 5 veces, que puede ser interpretado como un aumento en las velocidades de oxidación sobre el

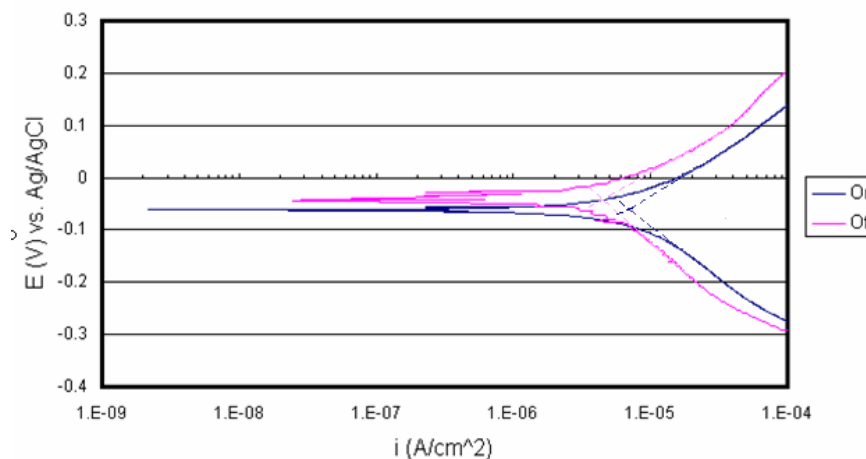
electrodo. Esta conclusión es similar a la que se puede deducir de la interpretación de los diagramas de Nyquist y Bode.

v. Pendientes de Tafel. Al aplicar esta técnica se obtuvo los resultados que se muestran en la Figura 5.12.

En las curvas obtenidas se puede ver un desplazamiento de la curva hacia la derecha y hacia abajo en presencia de luz (On). El desplazamiento hacia abajo indica un menor potencial de circuito abierto y el desplazamiento hacia la derecha refleja un incremento en las velocidades de oxidación.

Además, se puede ver que la presencia de luz afecta las pendientes de Tafel, haciéndolas menores, debido a la despolarización tanto de la reacción anódica como de la catódica.

Figura 5.12. Curvas de polarización obtenidas con una solución 0.2 M de NaOH con 1000 ppm de CN^- .



B. Potencialidad de las técnicas ensayadas

Todas las técnicas ensayadas mostraron resultados positivos en cuanto a su aplicabilidad para el desarrollo del presente estudio, reflejando el efecto esperado con la aplicación de la luz. Este efecto de despolarización especialmente de las reacciones anódicas, se expresó como un incremento de

las velocidades de oxidación por medio de un aumento de los valores de corriente, o una disminución de la resistencia a la polarización. Sin embargo, algunas técnicas presentan ciertas ventajas que las hacen más aplicables que las otras, dependiendo no solo de los resultados obtenidos con cada una de ellas, sino también de la facilidad con que éstas se pueden ejecutar.

Las técnicas de cronoamperometría y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mostraron buena sensibilidad y cierta capacidad de manifestar la presencia de dos reacciones acopladas, lo que puede ser favorable para el estudio de cada reacción por separado. Mientras la cronoamperometría requiere ejecutar una serie de pruebas a diferentes potenciales para la obtención de una curva i vs. E , en la EIS solo se realiza un barrido de frecuencias, con una señal de potencial que no polariza el electrodo dejándolo habilitado para la ejecución de otra prueba.

Por otra parte, la voltametría cíclica, reconocida por su aplicabilidad en el estudio de mecanismos de reacciones electroquímicas, puede reemplazar la cronoamperometría haciendo que la obtención de una curva de i vs. E sea más fácil.

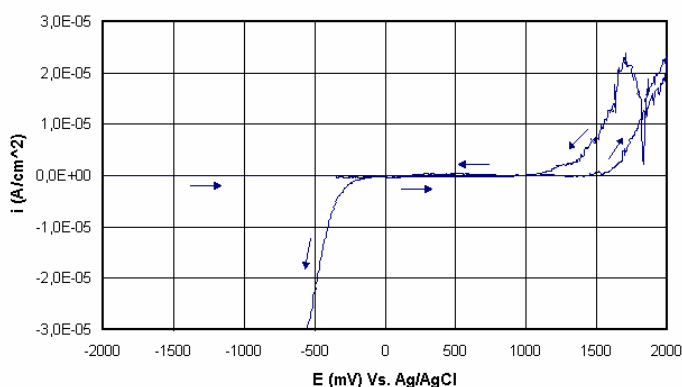
La técnica de resistencia a la polarización lineal presentó una buena respuesta al efecto de la luz, pero de los resultados obtenidos no se puede obtener información detallada sobre las reacciones que se llevan a cabo, solo indica si el sistema se despolarizó o no. Sin embargo, gracias a que es una técnica que no requiere la polarización del electrodo (prueba no destructiva) y fácil de aplicar resulta sugestivo aprovecharla para comparar del comportamiento de dos electrodos de diferente material bajo las mismas condiciones. De forma similar las curvas de polarización de Tafel presentan buen potencial en la evaluación del efecto de algunas variables, especialmente, porque su efecto se ve reflejado directamente sobre la corriente de oxidación.

Teniendo en cuenta estas ventajas y desventajas de las técnicas estudiadas, para estudiar en detalle el efecto de las variables del proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro sobre los fotocatalizadores TiO_2 y Au/TiO_2 , se seleccionaron las siguientes técnicas: voltametría, EIS, R_p y curvas de polarización de Tafel.

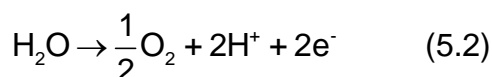
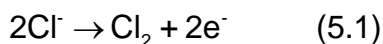
5.3.2. Aplicación de la técnica de voltametría. La evaluación de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO_2 y Au/TiO_2 se llevó a cabo en primera instancia con la técnica de voltametría, ya que por medio de ésta se puede conocer fácilmente el comportamiento anódico de los electrodos en soluciones cianuradas dentro de un rango de potencial deseado.

El primer paso a seguir antes de empezar con la evaluación de las variables seleccionadas fue escoger una ventana de potencial para evitar que las corrientes debidas al electrolito soporte (Solución acuosa 0.25 M de NaCl) influyeran sobre las corrientes obtenidas durante el barrido de potencial en presencia de las especies CN^- y OH^- . Para tal fin se trazó una curva de polarización cíclica, la cual es mostrada en la Figura 5.13, empleando solo el electrolito soporte saturado de N_2 , a una velocidad de 20 mV/s.

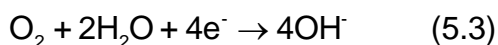
Figura 5.13. Curva de voltametría cíclica para el electrodo de TiO_2 en ausencia de luz empleando solo electrolito soporte, solución 0,25 NaCl saturada de N_2 .



En el barrido anódico se presentó una reacción de oxidación por encima de 1500 mV, la cual puede ser debida a la oxidación del ion Cl^- a Cl_2 , de acuerdo con la reacción 5.1, o a la oxidación del agua según la reacción 5.2.



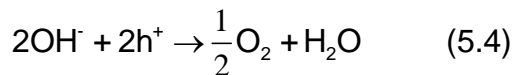
En el barrido catódico se presentaron dos picos anódicos, lo que puede indicar que se están presentando las dos reacciones anteriormente citadas, pero en este caso la corriente anódica se mantiene alta hasta valores de potencial de aproximadamente 1100 mV. Al final de este barrido se presenta una corriente catódica a un potencial, alrededor de -100 mV, debida probablemente a la reacción 5.3, reacción de reducción del oxígeno producido por la oxidación del agua (reacción 5.2).



Por este motivo, se hace conveniente establecer una ventana de potencial entre -1000 mV y 1000 mV, rango que no incluye corrientes generadas debidas al electrolito soporte, con las cuales se podrían enmascarar las reacciones de interés en el presente estudio.

A. Evaluación de los electrodos en soluciones básicas sin cianuro.

Como el ion CN^- solo es estable en soluciones acuosas a pH básicos, la evolución de oxígeno a partir de OH^- es una reacción que se presenta de forma simultanea con la oxidación del cianuro sobre el TiO_2 ^[29-30] (reacciones 5.4 y 5.5, respectivamente) compitiendo por los huecos fotogenerados, por tal razón la concentración de iones OH^- en la solución resulta ser un factor muy importante a tener en cuenta en la evaluación de la oxidación de CN^- .



En la Figura 5.14 se muestran una serie de curvas de voltametría cíclica que describen el comportamiento de los electrodos de TiO_2 y de Au/TiO_2 , en soluciones básicas saturadas con N_2 , a diferentes concentraciones de iones OH^- , en ausencia de iones CN^- .

Como se puede apreciar en estas curvas, con ambos fotocatalizadores se obtuvo un aumento en la corriente cuando el electrodo se iluminaba con luz UV-VIS (On, gráficas a la izquierda), indicando que la reacción 5.4 se está presentando sobre el fotocatalizador.

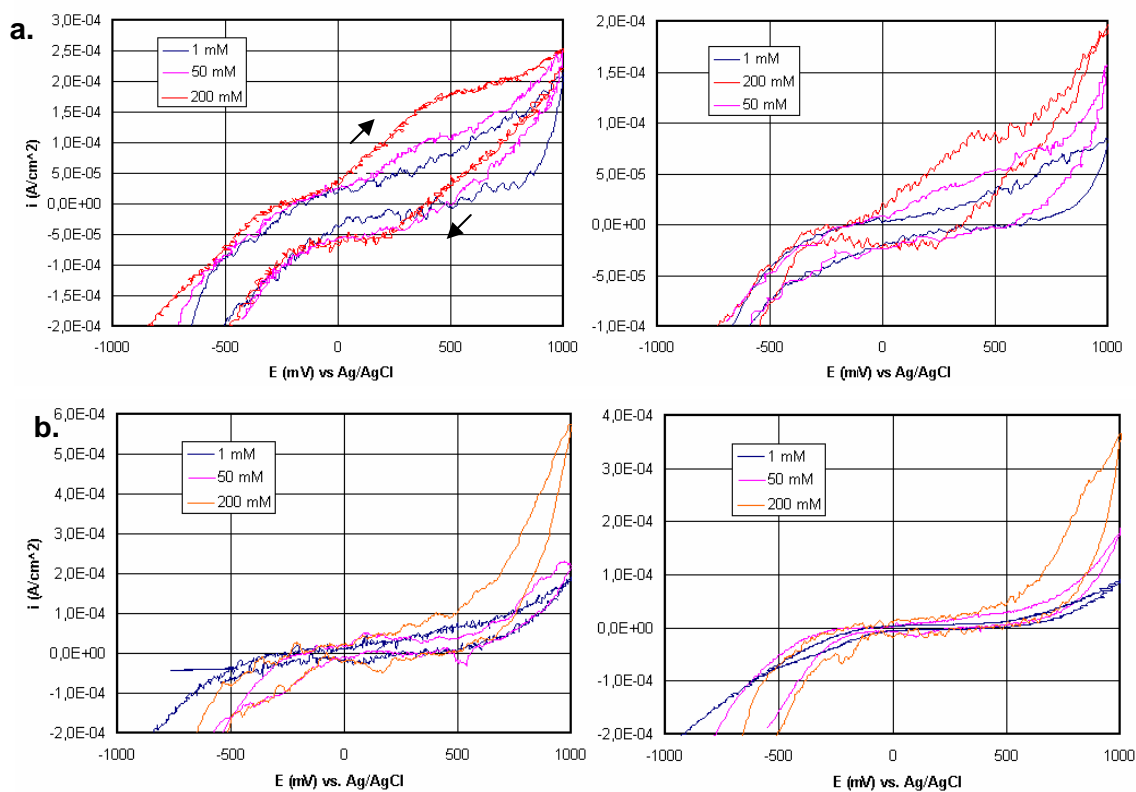
El comportamiento presentado por los dos tipos de electrodo difiere el uno del otro. Aun cuando para los dos materiales, las corrientes anódicas aparecen en todos los casos a potenciales similares (entre -100 a -200 mV), para el caso del TiO_2 se registran mayores corrientes hasta potenciales cercanos a 500 mV, pero al final del barrido anódico, entre 500 y 1000 mV, las corrientes se hacen mayores para el caso del Au/TiO_2 .

Por otra parte, en las curvas obtenidas empleando TiO_2 , y en especial para altas concentraciones de OH^- , fue evidente la presencia de una corriente límite (alrededor de los 500 mV) debida a la oxidación de este ion, reacción 5.4. Sin embargo, por encima de los 500 mV, no se presenta un decaimiento de la corriente anódica, lo que indicaría la posible presencia de otra reacción de oxidación que esta generando la corriente observada a elevados potenciales.

Para el caso del Au/TiO_2 , aunque no hay una clara señal de una corriente límite es evidente el incremento de la corriente anódica con el aumento en la concentración de OH^- . Las menores corrientes obtenidas en comparación con las del TiO_2 a bajos potenciales (menores a 500 mV) es quizá un indicio de una

lenta transferencia de huecos para que suceda la reacción 5.4. Por el contrario, al final del barrido anódico (entre 500 y 1000 mV) para este tipo de electrodos se presenta un incremento significativo de la corriente, especialmente a mayores concentraciones de OH^- , alcanzando valores mucho más altos que los obtenidos con el TiO_2 .

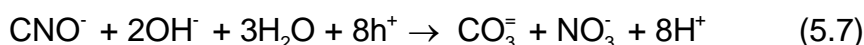
Figura 5.14. Curvas de voltametría cíclica, *izq.* On y *der.* Off, para (a) el electrodo de TiO_2 y (b) el electrodo de Au/TiO_2 , obtenidas a en electrolitos con diferentes concentraciones de OH^- (1, 50 y 200 mM), en ausencia de CN^- y saturado de N_2 .



También se presentan diferencias entre los dos tipos de electrodos durante el barrido catódico. Para el caso del TiO_2 se observa la presencia de corrientes debidas a la reducción del oxígeno (reacción 5.3) producido durante el barrido anódico (reacción 5.4), a potenciales positivos menores a 500 mV. Por el contrario, para el caso del Au/TiO_2 estas corrientes solo son importante a potenciales negativos.

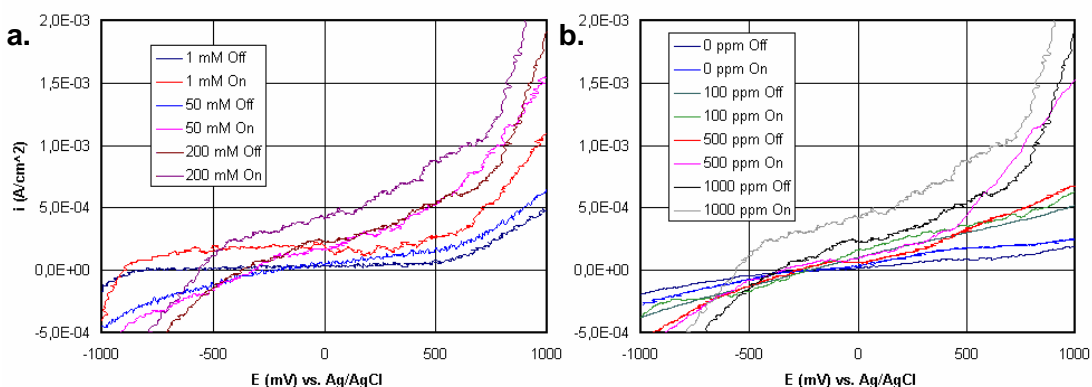
B. Evaluación anódica de los electrodos de TiO_2 en soluciones básicas cianuradas.

Se ha demostrado que el principal producto de la oxidación de cianuro es el ion cianato (CNO^-), reacción 5.5, pero también es sabido que este producto es solo un intermedio [3-10], que posteriormente es oxidado sobre el TiO_2 hasta su completa mineralización (formación de NO_3^- , CO_2 o $CO_3^{=}$), constituyéndose este fenómeno en una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea. Las reacciones que se podrían presentar son las siguientes:



La presencia de alguna de estas dos reacciones sobre el electrodo hace que sea más difícil la evaluación de la oxidación del cianuro, y aunque estas reacciones se llevan a cabo a potenciales mayores, van a obstaculizar el entendimiento de los voltagramas. Por esta razón y puesto que el principal objetivo de este trabajo fue el de evaluar las reacciones de oxidación sobre el electrodo de TiO_2 , el comportamiento del sistema se evaluó teniendo en cuenta solo voltagramas de barrido lineal anódicos.

Figura 5.15. Curvas de voltimetría de barrido lineal obtenidas para el TiO_2 en (a.) un electrolito con 1000 ppm de CN^- , variando la concentración de OH^- ; (b.) un electrolito 200 mM de NaOH, variando la concentración de CN^- , con saturación de N_2 .



En la Figura 5.15 se muestran los voltagramas de barrido lineal obtenidos para el electrodo de TiO_2 bajo diferentes condiciones. En la gráfica a la izquierda (Figura 5.15.a), se muestra el efecto de la concentración del ion OH^- en una solución con una concentración de 1000 ppm de CN^- ; y en la gráfica a la derecha se muestra el efecto de la concentración del CN^- en una solución 200 mM de NaOH. Las dos series de ensayos fueron realizados con saturación de N_2 .

En general, como era de esperarse, de las dos gráficas se puede observar que el aumento de las concentraciones tanto de OH^- como de CN^- conlleva a un incremento en las corrientes obtenidas, especialmente a altos potenciales.

La variación de la concentración de OH^- , manteniendo constante la concentración de CN^- (Figura 5.15.a), solo afecta levemente la forma de las curvas; mientras que la variación de la concentración de cianuro, manteniendo constante la concentración de OH^- (Figura 5.15.b), afecta más notoriamente la forma; acentuando su efecto en dos zonas, una a bajos potenciales (entre -500 y 0 mV), debido al incremento en la oxidación del ion CN^- , y la otra, a potenciales por encima de 500 mV, probablemente a causa de la oxidación del ion cianato (reacciones 5.6 y 5.7).

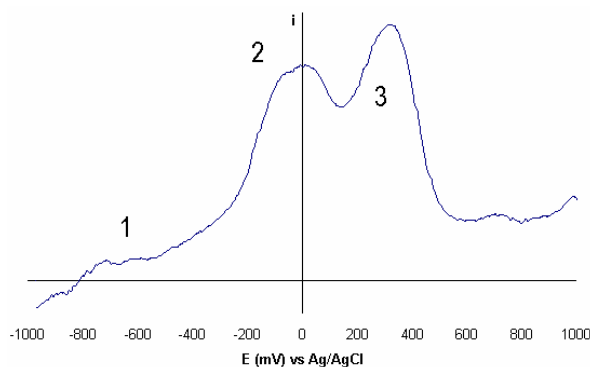
C. Evaluación de los electrodos de Au/TiO_2 en soluciones básicas cianuradas

El comportamiento del electrodo de Au/TiO_2 en una solución cianurada resulta ser muy interesante y al mismo tiempo más complejo. Además de las posibles reacciones de oxidación citadas anteriormente (reacciones 5.4; 5.5; 5.6 ó 5.7), se suma la reacción de oxidación del oro, reacción 5.8, haciendo más complicado el voltagrama, pues como se muestra en la Figura 5.16 el comportamiento del oro en una solución cianurada presenta diferentes picos en la ventana de potencial seleccionada en este estudio. En esta figura, el pico 1 corresponde a la oxidación del oro y formación de película de AuCN_{ads} , el pico

2 a la formación de hidróxido de oro adsorbido, mientras que el pico 3 representa la formación de una capa de óxido Au_2O_3 [35].



Figura 5.16. Comportamiento anódico del oro en una solución 50 mM de NaOH, 1000 ppm de CN^- , saturada de N_2 .



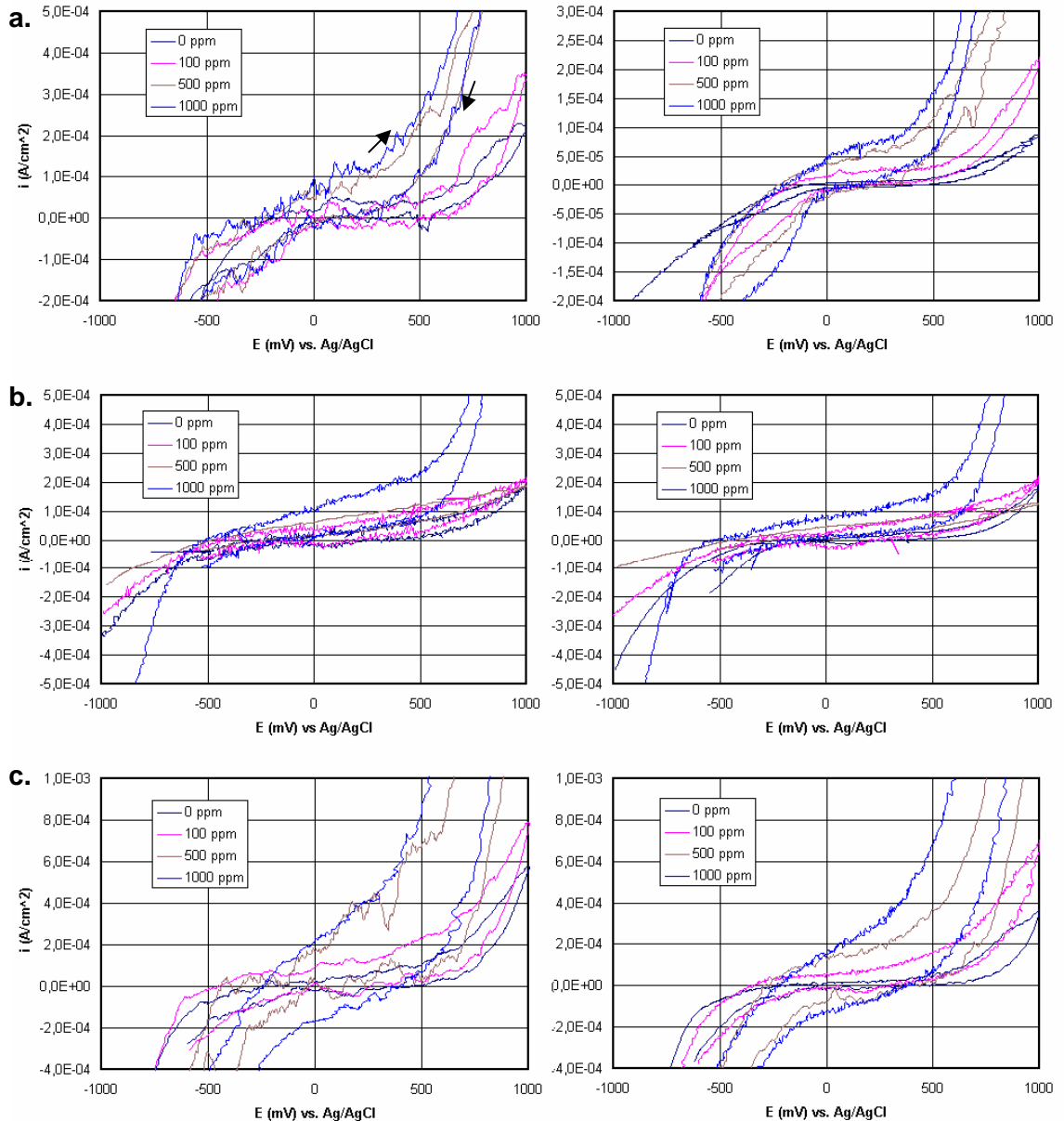
En la Figura 5.17 se muestran las diferentes curvas de voltametría cíclica obtenidas para el electrodo de Au/TiO_2 variando tanto la concentración OH^- como la concentración de CN^- . Esta serie de gráficas fueron obtenidas en ausencia (*izq.*) y presencia (*der.*) de luz UV-VIS, variando la concentración de los iones hidroxilos (a.) $[\text{OH}^-] = 1 \text{ m M}$; (b.) $[\text{OH}^-] = 50 \text{ mM}$; (c.) $[\text{OH}^-] = 200 \text{ mM}$, para diferentes concentraciones de cianuro indicadas dentro de cada gráfica.

Como era de esperarse, y de la misma forma que para el TiO_2 , de estas gráficas se puede observar que el aumento de las concentraciones tanto de OH^- como de CN^- conlleva a un incremento en las corrientes obtenidas, especialmente a altos potenciales.

También se puede observar que el efecto de la concentración de CN^- tiene mayor incidencia sobre la forma de las curvas que el efecto de la concentración de OH^- , y al igual que para el electrodo de TiO_2 el efecto del cianuro, sobre la forma de la curva, tiene especial importancia a bajos (menores a 0 mV) y a altos valores de potencial (mayores a 500 mV). Al final del barrido anódico, se ve un crecimiento notorio en las corrientes, especialmente a altas

concentraciones de CN^- , debido a la presencia de altas concentraciones de CNO^- , producto de la oxidación de CN^- .

Figura 5.17. Curvas de voltametría cíclica obtenidas con el electrodo de Au/TiO_2 , *der. Off izq. On*, para (a) $[\text{OH}^-] = 1\text{mM}$; (b) $[\text{OH}^-] = 50\text{ mM}$; (c) $[\text{OH}^-] = 200\text{ mM}$ con diferentes concentraciones de cianuro (ppm).



El efecto de la luz (gráficas a la izquierda) hace que sea más difícil distinguir algunos cambios en la forma de la curva que son mas claros en ausencia de ésta (gráficas a la derecha), donde se presentan diferentes cambios de

pendiente, lo cual es una posible consecuencia de la despolarización del sistema y por consiguiente las corrientes debidas a las reacciones de oxidación se superponen, mostrando una curva con menores cambios de pendiente.

Las corrientes catódicas registradas en ausencia de luz (gráficas a la derecha) están siendo afectadas por la concentración de cianuro, incrementándose la corriente con la concentración del ion, lo que muy posiblemente indica la reducción de algunos iones complejos o productos de oxidación de oro, además del oxígeno, formados durante el barrido anódico. Con iluminación (gráficas a la izquierda), el electrodo presenta un comportamiento diferente, evidenciándose una nula o muy baja dependencia de la concentración de CN^- sobre las corrientes catódicas obtenidas, fenómeno que puede ser debido a que durante el barrido anódico, la luz esta inhibiendo la formación de iones complejos y otros compuestos de oro por un incremento en la oxidación del ion cianuro sobre el TiO_2 . Esto es muchos más claro en la Figura 5.17.a.

La anterior hipótesis esta soportada en la observación del cambio de color del electrodo después de cada ensayo, en ausencia de luz, el electrodo cambiaba de un color morado (debido a las nanopartículas de oro depositadas sobre el TiO_2) a un color gris, característico del electrodo de TiO_2 ; pero después del ensayo con luz este cambio no era significativo. Este comportamiento no solo fue visto durante esta serie de ensayos sino durante el desarrollo de cada una de las pruebas del presente proyecto.

Para 200 mM el comportamiento catódico fue ligeramente diferente al esperado en el caso de 1000 ppm de CN^- , debido a que las altas concentraciones de OH^- y CN^- hacen de este un medio muy severo.

D. Comportamiento catódico de los electrodos.

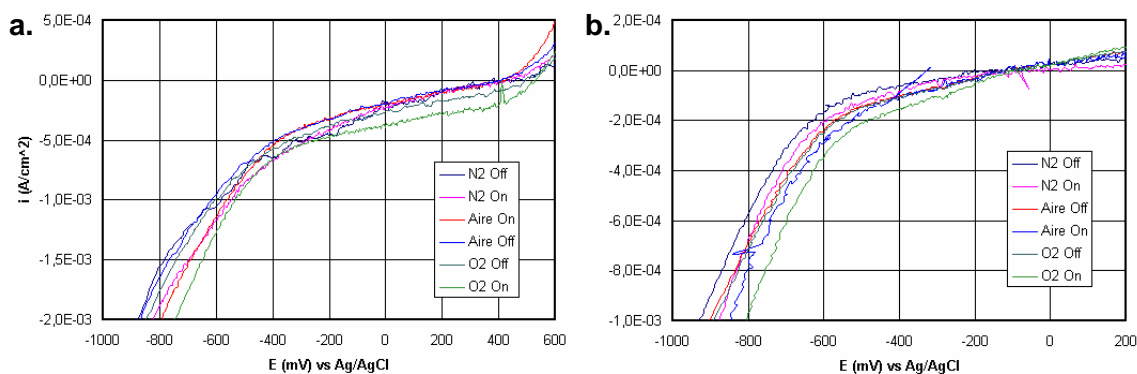
Durante la oxidación fotocatalítica de compuestos sobre las partículas del fotocatalizador en suspensión también ocurren reacciones de reducción, por

ello se hace interesante evaluar la influencia de la concentración de una sustancia oxidante, como lo es el oxígeno, sobre el comportamiento catódico del TiO_2 y el Au/TiO_2 .

Varias investigaciones han demostrado que el aumento de la concentración de oxígeno en la solución generalmente se traduce en un aumento en la velocidad de oxidación de compuestos ^[5-11,24-27], lo cual es debido a una despolarización de la reacción catódica que se ve reflejada en un mayor consumo de electrones sobre el fotocatalizador llevando a una disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco.

En la Figura 5.18 se muestran los resultados obtenidos durante un barrido catódico (1000 mV hasta -1000 mV vs Ag/AgCl) para los dos electrodos en ausencia y presencia de luz UV-VIS, utilizando una solución 1 mM de NaOH y 1000 ppm CN^- , saturada con diferentes gases. En esta figura se puede apreciar la influencia de la concentración de oxígeno, obtenida con el burbujeo de diferentes gases (N_2 , Aire y O_2), sobre las corrientes catódicas generadas.

Figura 5.18. Voltametría de barrido lineal para (izq.) TiO_2 y (der.) Au/TiO_2 obtenidas en una electrolito de concentración 1 mM de NaOH y 1000 ppm CN^- saturado con diferentes gases.



El aumento en la concentración de oxígeno se ve reflejado en un ligero incremento de las corrientes catódicas obtenidas con los dos tipos de electrodos. Se ven claras diferencias en el comportamiento de cada uno de

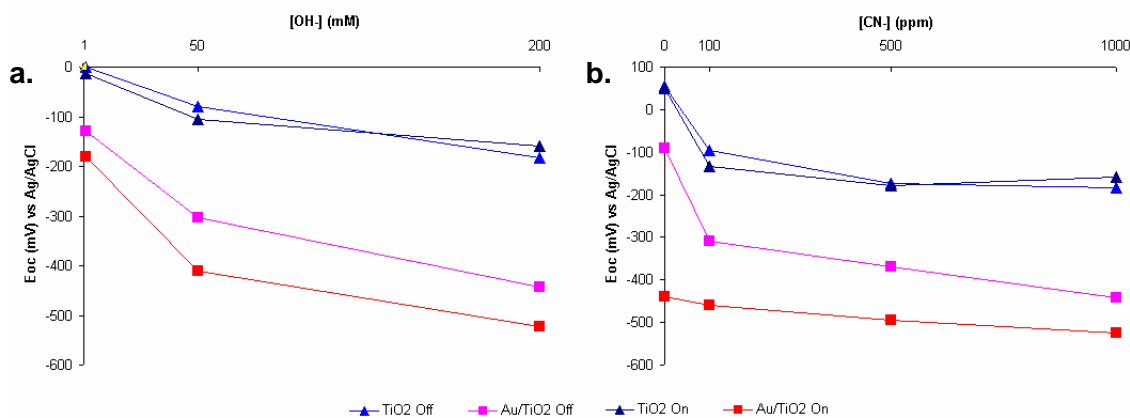
ellos; las corrientes generadas con el TiO_2 son más altas que para el Au/TiO_2 y los potenciales (entre 400 y 500 mV) a los cuales empiezan las corrientes catódicas sobre el TiO_2 son mayores, en aproximadamente 500 a 600 mV que para el Au/TiO_2 (-100 mV). Esta diferencia está claramente ligada al efecto de las partículas de Au sobre el TiO_2 , ya que en soluciones con CN^- el comportamiento anódico del oro hace que se requieran grandes sobrepotenciales para la reducción del oxígeno.

5.3.3. Técnicas empleadas en el estudio de la corrosión. Este tipo de técnicas presentan una importante diferencia con la voltametría, pues evalúan las reacciones de electrodo generalmente cerca al potencial de circuito abierto, mostrando directamente el efecto de las diferentes variables sobre la corriente total de oxidación (velocidad de oxidación), lo cual puede ser aprovechado para correlacionar los resultados encontrados en la evaluación electroquímica con el estudio convencional del fotocatalizador en suspensión.

Las pruebas con los dos electrodos se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones, variando la composición del electrolito: *i.* variando la concentración de OH^- y manteniendo constante la concentración de CN^- (1000 ppm), y *ii.* variando la concentración de CN^- y manteniendo constante la concentración de OH^- (200 mM). El electrolito no fue saturado con ningún gas. La medición del potencial de circuito abierto de cada electrodo se realizó en cada una de las soluciones, en presencia (On) y ausencia (Off) de luz, y sus resultados se muestran en la Figura 5.19.

El efecto de la luz sobre el potencial de circuito abierto de electrodos de TiO_2 , ha sido reportado por diferentes investigadores ^[28,30]. La iluminación puede llevar al electrodo desde -150 mV hasta -1000 mV vs. Ag/AgCl en un electrolito de NaOH 0.05 M purgado con N_2 o hasta valores cercanos a -900 mV vs. SCE cuando el electrolito contiene además iones CN^- (3×10^{-3} M) y es saturado con O_2 . Este efecto ha sido atribuido a la despolarización de la reacción anódica que se está llevando sobre el electrodo.

Figura 5.19. Efecto de la concentración de (a.) OH^- y (b.) CN^- , sobre el potencial de circuito abierto para los electrodos de TiO_2 y Au/TiO_2 en presencia y ausencia de luz.



Para el caso en estudio el electrólito no fue purgado con ningún gas, y el electrodo esta compuesto por fotocatalizador, grafito y aceite. Estos factores afectan notoriamente el potencial de circuito abierto y por tanto el efecto observado no puede ser atribuido exclusivamente al fotocatalizador.

El efecto de la luz sobre el electrodo de TiO_2 no fue muy notorio, pero si para el electrodo de Au/TiO_2 , en donde la iluminación conduce a un potencial más negativo, en concordancia con lo reportado en la literatura [28]. Sin embargo, cabe recordar que este potencial sólo es un parámetro termodinámico y no un parámetro cinético.

En la Figura 5.19 se observa que un aumento inicial en la concentración de los iones OH^- o CN^- conduce a una disminución considerable del E_{oc} . Este cambio se hace menos pronunciado con el posterior aumento en la concentración de los correspondientes iones. La dependencia del E_{oc} con la concentración de ambos iones es un indicador de la simultánea oxidación de estas especies sobre el electrodo.

Resistencia a la Polarización Lineal. Las curvas obtenidas de resistencia a la polarización lineal se muestran en la Figura 5.20, a partir de las cuales se

determinaron los efectos de las variables en estudio sobre el valor de R_p , cuyos resultados se ilustran en la Figura 5.21.

Figura 5.20. Curvas de resistencia a la polarización lineal *izq.* TiO_2 y *der.* Au/TiO_2 obtenidas para: (a) diferentes concentraciones de CN^- (ppm), $[OH^-] = 200$ mM, y (b) diferentes concentraciones de OH^- (mM), $[CN^-] = 1000$ ppm.

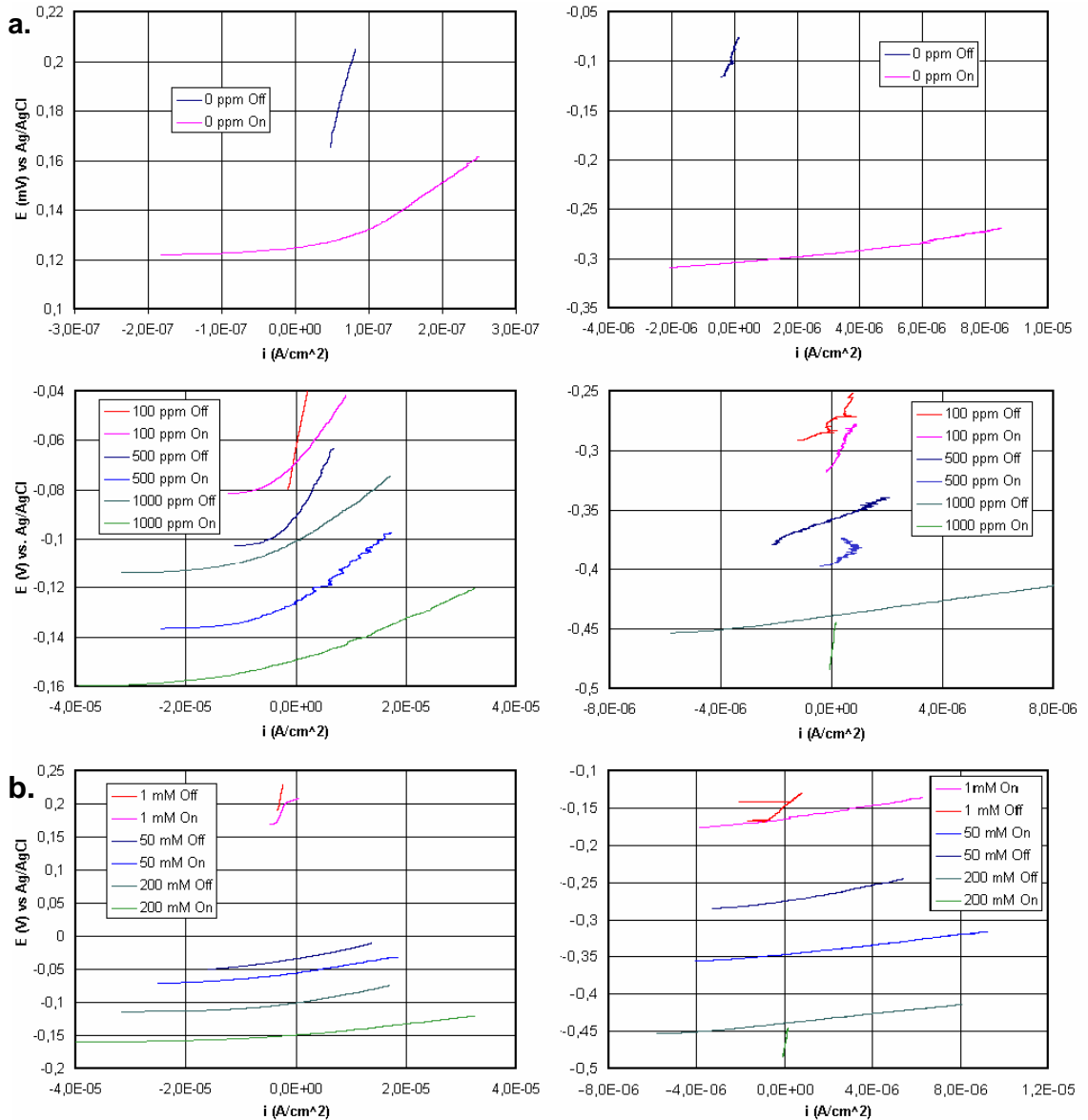
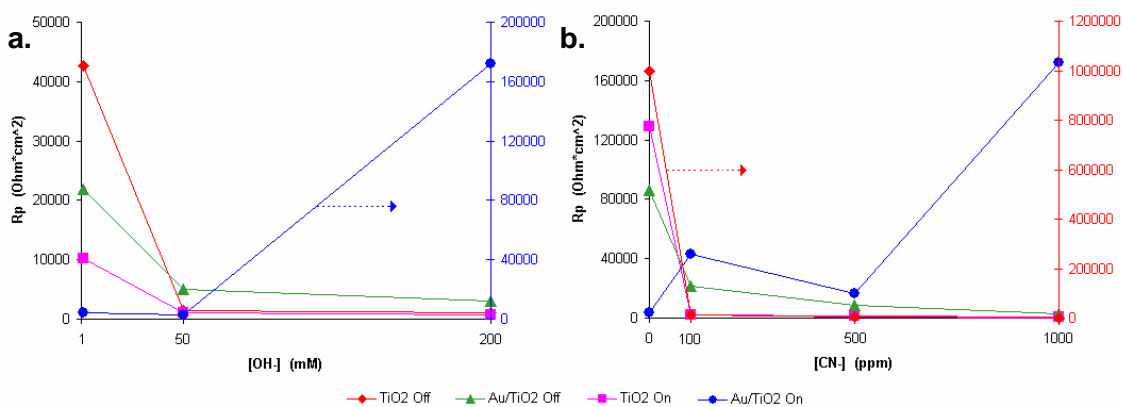


Figura 5.21. Efecto de la concentración de OH^- (a.) y CN^- (b.) sobre la resistencia a la polarización de los electrodos de TiO_2 y Au/TiO_2 en presencia y ausencia de luz.



Para el caso de TiO_2 el valor de R_p disminuye al aumentar la concentración de OH^- y CN^- , lo que verifica que la reacción de oxidación de estos iones se está presentando simultáneamente sobre el electrodo y que la velocidad de oxidación es función de estas dos variables. La iluminación condujo a una disminución en el valor de R_p , en ambas series de experimentos, lo cual demuestra que la velocidad de oxidación aumenta en presencia de luz y por tanto deben estar sucediendo sobre el TiO_2 .

Para el caso del Au/TiO_2 , el comportamiento observado es diferente. Aunque en la oscuridad la variación de R_p con la concentración de OH^- y CN^- presenta la misma tendencia que la encontrada para el TiO_2 , el efecto de la luz es otro. En presencia de luz, cuando se aumenta la concentración de OH^- o CN^- se observa un incremento considerable en el valor de R_p , que evidencia una disminución en la velocidad de oxidación.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. La técnica de EIS ha sido empleada para el estudio de las propiedades semiconductoras (en ausencia de luz) de electrodos preparados con películas de TiO_2 soportadas sobre diferentes materiales conductores, pero poco aplicada al estudio de reacciones fotocatalíticas [15]. En estos trabajos se ha demostrado que a elevadas frecuencias eléctricas el espectro de impedancias está determinado por la

capacitancia y la resistencia de la película de TiO_2 , y en estas condiciones se han estudiado propiedades como el potencial de banda plana[‡] y el espacio de carga debido a la distribución de los transportadores de carga (electrones y huecos) en el semiconductor.

En la Figura 5.22 se observa el efecto de la variación en la concentración de iones OH^- , utilizando el electrodo de TiO_2 y un electrolito con 1000 ppm de CN^- .

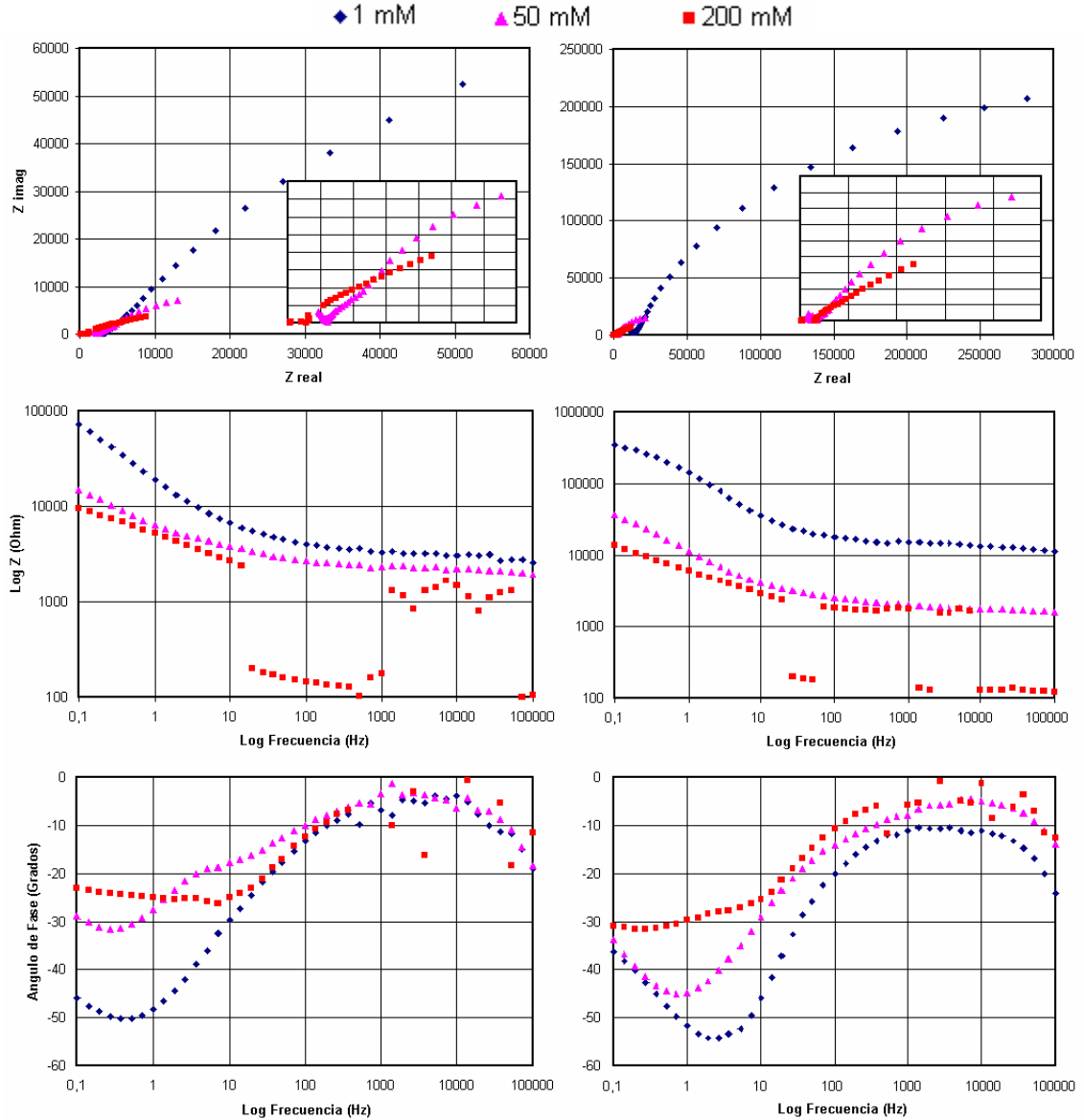
En el diagrama de Nyquist, se observa que al aumentar la concentración de OH^- el arco formado tiende a contraerse, lo cual puede atribuirse a la disminución en el valor de R_p . El diagrama de Bode de la impedancia ratifica dicho efecto.

En el diagrama de Bode del ángulo de fase se observa la formación de dos picos sobre la curva a medida que se incrementa la concentración de OH^- , indicando la presencia de dos capacitancias, las cuales pueden ser atribuidas a dos reacciones de oxidación que estén ocurriendo sobre el electrodo. Este fenómeno es más evidente para altas concentraciones de OH^- . Cabe resaltar que el comportamiento capacitivo se presenta a menores valores de frecuencia y con un menor ángulo de fase, a medida que la concentración de OH^- se incrementa.

El comportamiento del electrodo a elevadas frecuencias es atribuido a su elevada capacitancia y resistencia. En estas condiciones las reacciones que ocurren no influyen sobre la impedancia.

[‡] Debido a la formación de una zona de cargado dentro del semiconductor las bandas de conducción y valencia sufren un “doblado”, pero el nivel de Fermi no sufre ningún doblamiento, por eso este potencial es conocido como potencial de banda plana. Su interés radica en que en semiconductores como el TiO_2 , este potencial es muy cercano al potencial de la banda de valencia.

Figura 5.22. Representación de los resultados de EIS obtenidos para el electrodo de TiO_2 en una solución con 1000 ppm de CN^- , variando la concentración de OH^- en presencia (*izq.*) y ausencia (*der.*) de la luz UV, en diagramas de Nyquist y Bode.

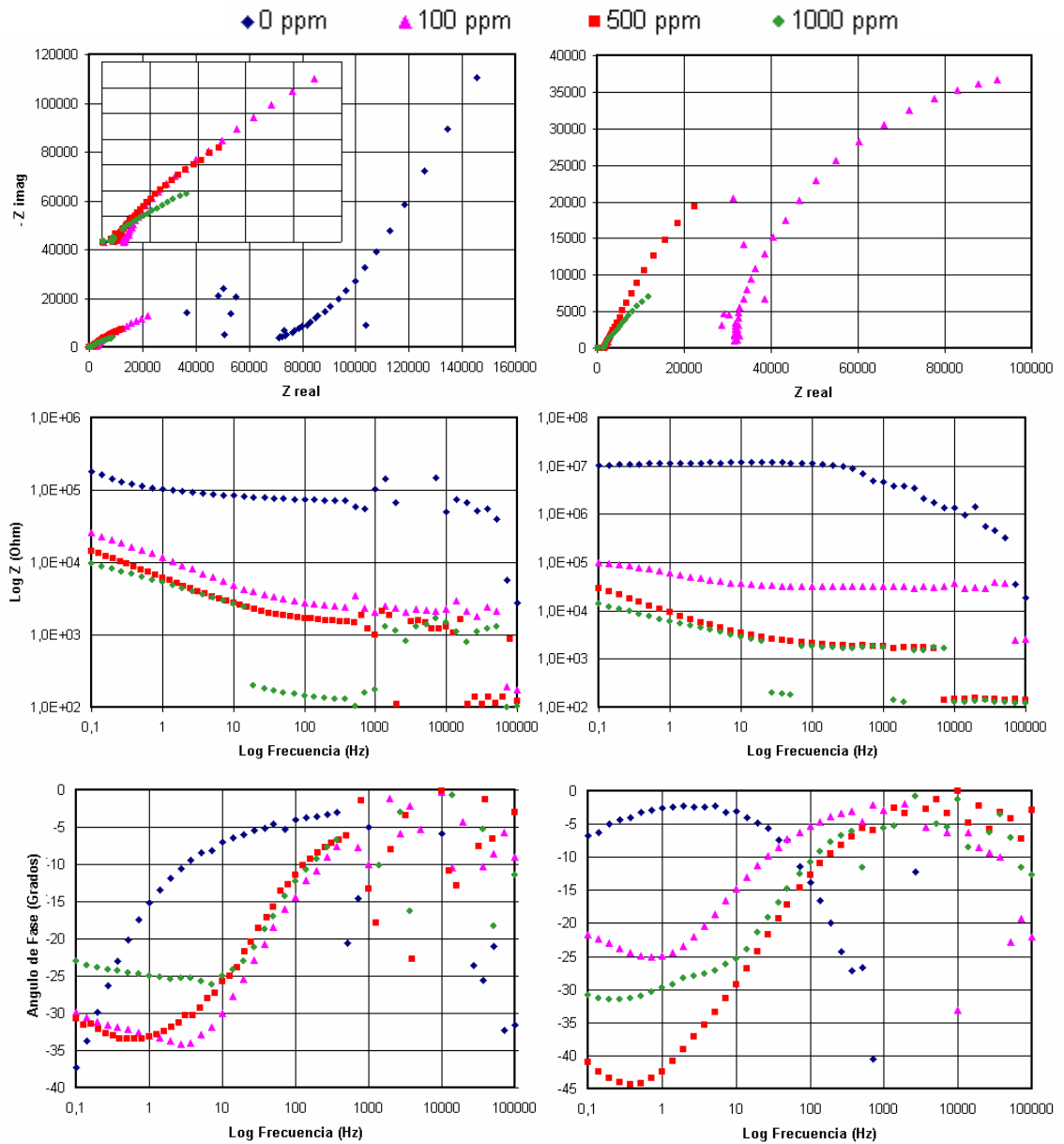


El efecto de la luz muestra una clara tendencia a la disminución de la impedancia del sistema, como se puede observar en los diagramas de Nyquist y Bode. Si se comparan los diagramas de Bode de ángulo de fase (*izq.* On; *der.* Off) puede observarse que la iluminación desplaza el comportamiento capacitivo a menores valores de frecuencia y menores valores de ángulo de

fase; se puede interpretar como una disminución en el valor de la resistencia a la polarización de las reacciones que se están presentando sobre el electrodo.

En la Figura 5.23 se observa el efecto de la variación en la concentración de iones CN^- , utilizando el electrodo de TiO_2 y un electrolito 200 mM de OH^- .

Figura 5.23. Representación de los resultados de EIS obtenidos para el electrodo de TiO_2 , en una solución 200 mM de OH^- , variando la concentración de CN^- en presencia (*izq.*) y ausencia (*der.*) de luz UV, en diagramas de Nyquist y Bode.

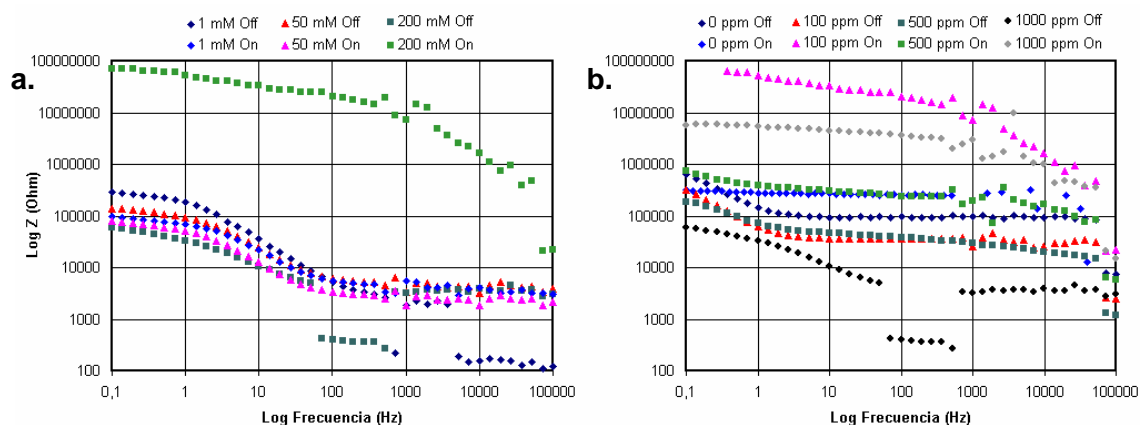


En los diagramas de Nyquist y Bode de impedancia se observa que al agregar 100 ppm de CN^- se disminuye los valores obtenidos; al aumentar la concentración de este ion, la impedancia sigue disminuyendo. Esto puede atribuirse a que los valores de R_p se hacen menores, como se observa en las Figuras 5.20 y 5.21.

En los diagramas de Bode de ángulo de fase se observa que al agregar CN^- se presentan comportamientos capacitivos en el rango de frecuencias de 1 a 10 Hz, donde el comportamiento del electrodo en una solución sin cianuro mostró un comportamiento resistivo. Esto es un buen indicativo de que la reacción de oxidación de CN^- se está presentando sobre el electrodo en forma simultanea con la oxidación de iones OH^- .

En la Figura 5.24 se muestran los diagramas de Bode de impedancia para el electrodo de Au/TiO_2 , en presencia (On) y ausencia (Off) de luz, utilizando un electrolito con diferentes concentraciones de OH^- y 1000 ppm de CN^- (*izq.*), y un electrolito con diferentes concentraciones de CN^- y 200 mM de OH^- (*der.*).

Figura 5.24. Diagrama de bode obtenidos para el Au/TiO_2 (a.) en una solución 1000 ppm de CN^- a diferentes concentraciones de OH^- y (b.) una solución 200 mM de OH^- a diferentes concentraciones de CN^- , en presencia y ausencia de luz.



En ausencia de luz, con el electrodo de Au/TiO_2 se encontró un comportamiento similar al obtenido con el electrodo de TiO_2 bajo todas las

condiciones estudiadas: una disminución en los valores de impedancia con el aumento de las concentraciones. Sin embargo, no se encontró una evidencia clara de la ocurrencia de reacciones acopladas. Al iluminar el electrodo, se obtuvo un comportamiento análogo al encontrado con la técnica de resistencia a la polarización lineal: un aumento en la impedancia con el aumento en las concentraciones.

Si se comparan los diagramas de Bode de impedancia obtenidos para los dos electrodos se observa que se obtuvieron menores valores para el electrodo de TiO_2 , lo cual indica que en este electrodo la velocidad de oxidación es mayor que en el de Au/TiO_2 .

Entre los factores que pueden conducir al resultado obtenido se pueden señalar las diferencias en la composición cristalina de las muestras estudiadas (el TiO_2 contiene anatasa en mayor proporción que el Au/TiO_2) y las evidencias, reportadas en la literatura ^[40], que señalan que un alto porcentaje de metal noble (mayor al 0.5 % en peso) puede contribuir en algunos casos a la recombinación de los pares electrón-hueco, en lugar de retardarla.

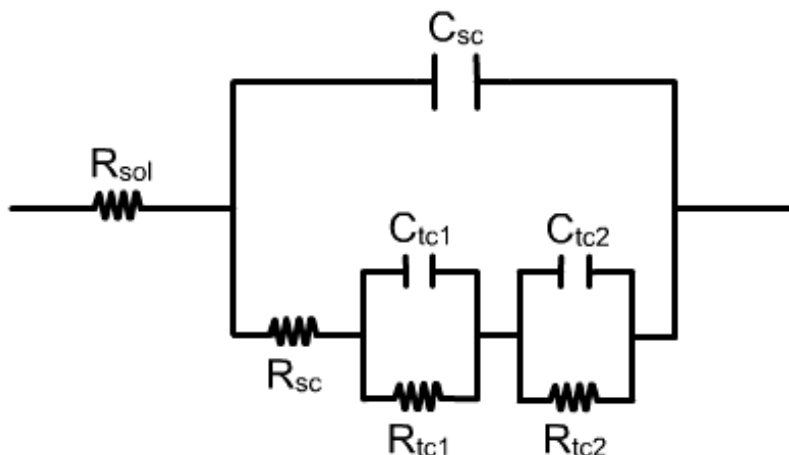
La principal ventaja que presenta la técnica de EIS es la posibilidad de simular un circuito equivalente que represente el sistema en estudio, mediante el ajuste de los resultados, y determinar los valores de la resistencia a la transferencia de carga para cada una de las reacciones que pueden estar ocurriendo.

Para el caso del TiO_2 , se propone con los resultados obtenidos el circuito equivalente presentado en la Figura 5.25. Este circuito puede ser modelado teniendo en cuenta las concentraciones de OH^- , CN^- y la presencia o ausencia de luz, ajustando los valores de las resistencias y las capacitancias correspondientes.

En el circuito propuesto se encuentra primero la resistencia sin compensar de la solución, la cual se puede considerar constante en cada serie de

experimentos. A elevadas frecuencias el sistema está dominado por la capacitancia del electrodo C_{sc} , la cual debe estar acoplada en paralelo a la resistencia del mismo R_{sc} . La presencia de luz afecta principalmente la resistencia del semiconductor; lo cual se evidencia con el desplazamiento de los diagramas de Nyquist hacia el origen en eje real. Consecutivamente a la resistencia del electrodo se presentan en serie un par, de resistencia y capacitancia acopladas en paralelo (R_{tc1} y C_{tc1} ; R_{tc2} y C_{tc2}), que representan la resistencia a transferencia de carga y la capacitancia atribuidas a las reacciones de oxidación del CN^- y el OH^- .

Figura 5.25. Circuito equivalente propuesto para la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre electrodos de pasta de carbono de TiO_2 .

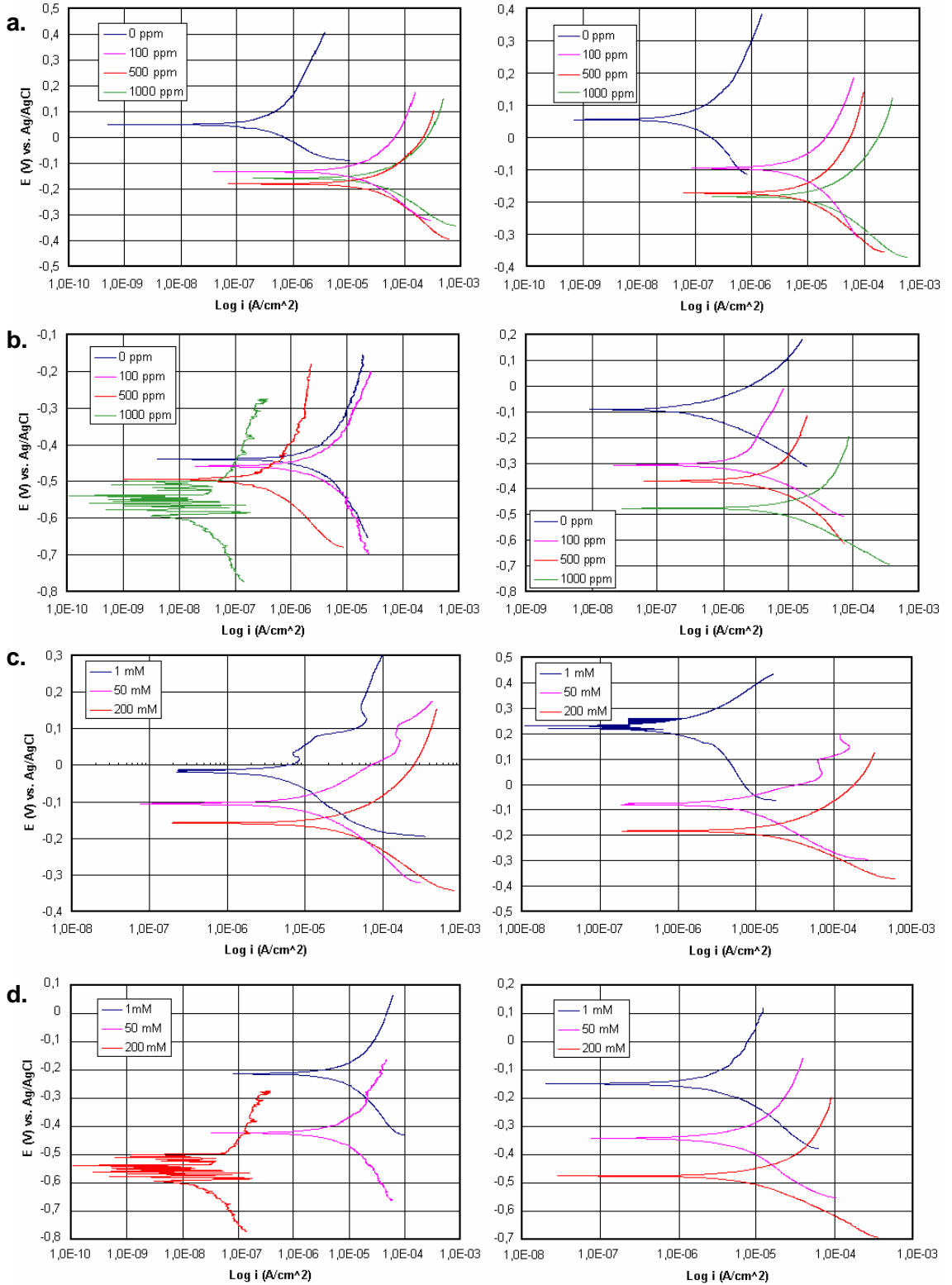


Debido a la ausencia de evidencia experimental concluyente, que permitiese distinguir los efectos debidos a las reacciones adicionales que pueden suceder sobre el electrodo de Au/TiO_2 (como la formación de complejos de oro), no se propuso un circuito equivalente para este sistema.

Pendientes de Tafel. Esta técnica fue empleada con el objeto de trazar las curvas de polarización, bajo las condiciones experimentales anteriormente indicadas, y analizar el efecto de las diferentes variables evaluadas en la velocidad de oxidación.

En la Figura 5.26 se presentan la serie de curvas que fueron obtenidas.

Figura 5.26. Curvas de polarización obtenidas en ausencia (*der.*) y presencia (*izq.*) de luz UV variando la concentración de CN^- (ppm) en un electrolito 200 mM de OH^- para: (a.) TiO_2 , (b.) Au/TiO_2 , y variando la concentración de OH^- (mM) en un electrolito con 1000 ppm de CN^- para: (c.) TiO_2 , (d.) Au/TiO_2 .



El efecto de la concentración de CN^- sobre el electrodo de TiO_2 (ver Figura 5.26.a) fue el mismo que el encontrado con las técnicas de R_p y EIS, observándose al agregar 100 ppm de CN^- una marcada influencia sobre la densidad de corriente de oxidación y una leve disminución de la pendiente de Tafel anódica. Un aumento en la concentración de CN^- , por encima de este valor, no muestra un incremento significativo en la densidad de corriente de oxidación ni las pendientes de Tafel anódicas. Este fenómeno se hace más evidente en presencia de luz UV-VIS.

El efecto de la concentración de CN^- sobre el electrodo de Au/TiO_2 (ver Figura 5.26.b), en ausencia de luz, es similar al caso anterior. Sin embargo, un aumento en la concentración de CN^- , por encima de 100 ppm, muestra una mayor influencia sobre la densidad de corriente de oxidación. Por su parte, la presencia de luz muestra un efecto contrario, una notable tendencia a disminuir la densidad de corriente de oxidación, especialmente a altas concentraciones.

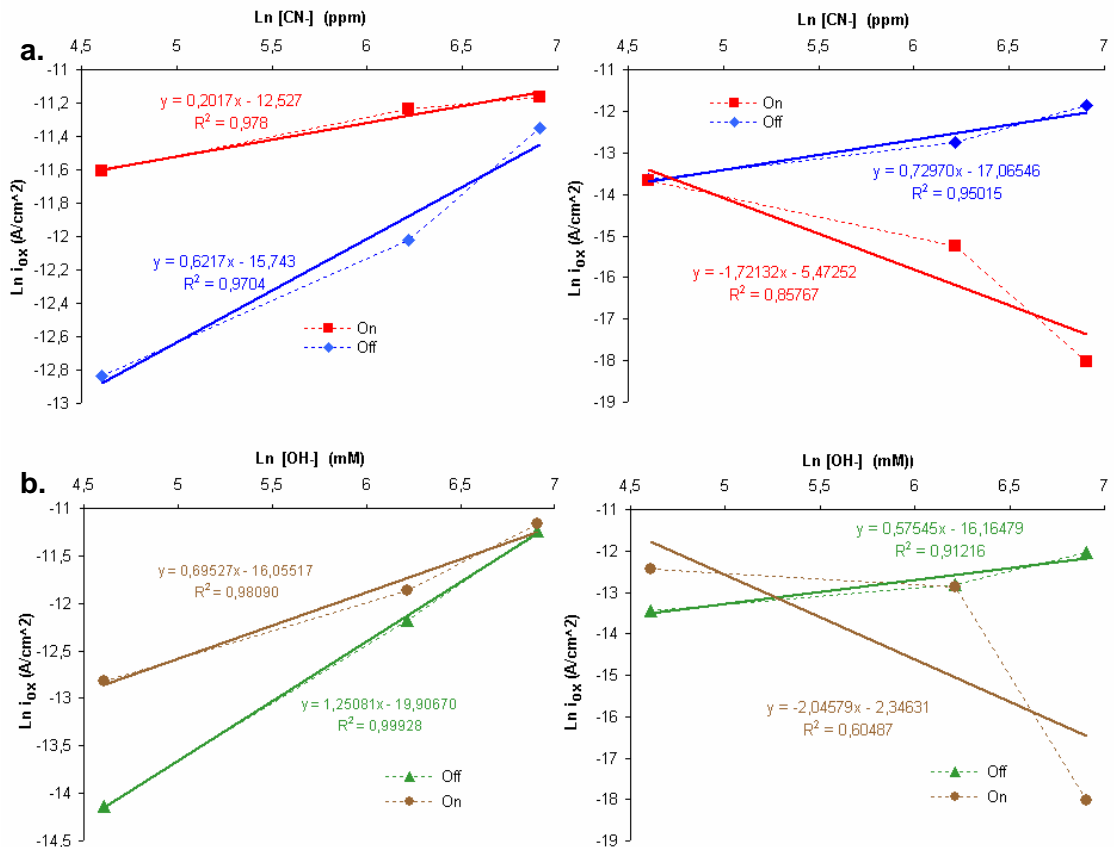
El efecto de la concentración de iones OH^- sobre el electrodo de TiO_2 es más marcado. En la Figura 5.26.c se observa como a bajas concentraciones de este ion se presentan varios picos debido posiblemente a un cambio en el control de la velocidad de la reacción (control por transferencia de carga \rightarrow control por transferencia de masa). Este fenómeno se observó claramente cuando se usó una solución 1 mM de NaOH en presencia de luz, presentándose dos picos seguidos de un cambio en la pendiente: posiblemente el primero debido a la oxidación del OH^- y el segundo a la oxidación del ion CN^- . Esto indica que la presencia de luz inhibe el paso de electrones hacia el circuito registrándose menores corrientes de oxidación.

Para el electrodo de Au/TiO_2 (ver Figura 5.26.d) en ausencia de luz se observa la misma tendencia que en el caso anterior. Sin embargo, la presencia de luz conlleva a una disminución en la densidad de corriente de oxidación y un leve aumento en la pendiente anódica.

5.4. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DEL CIANURO

Como sólo una muy pequeña fracción del oxígeno disuelto se consume en las pruebas electroquímicas, se puede asumir que durante los experimentos su concentración es constante. En consecuencia, se puede suponer que la variación en la densidad de corriente de oxidación se debe exclusivamente a la variación de las concentraciones de CN^- u OH^- . Así fue calculado el orden de la reacción con respecto a cada variable, en ausencia y presencia de luz, para los dos fotocatalizadores estudiados. Esto se realizó a partir de las densidades de corriente de oxidación (determinadas de las curvas de polarización en la Figura 5.26), graficando $\ln i_{\text{ox}} (\text{A}/\text{cm}^2)$ vs. $\ln [\text{CN}^-]$ (u OH^-) como es mostrado en la Figura 5.27.

Figura 5.27. Curvas de (a.) $\ln i_{\text{ox}}$ vs. $\ln [\text{CN}^-]$ y (b.) $\ln i_{\text{ox}}$ vs. $\ln [\text{OH}^-]$, obtenidas para el TiO_2 (izq.) y el Au/TiO_2 (der.) en ausencia y presencia de luz, determinadas de las curvas de polarización en la Figura 5.26.



Las graficas se ajustaron con precisión a una regresión lineal ($R^2 > 0.9$), excepto la correspondiente al Au/TiO₂ en presencia de luz UV-VIS.

En la Tabla 5.3 se resumen los valores encontrados para el orden de reacción junto con el coeficiente de correlación de cada regresión lineal aplicada con los datos representados en la Figura 5.27.

En esta tabla se puede observar que para el TiO₂, la presencia de luz conlleva a una disminución del orden de reacción con respecto a las concentraciones tanto de CN⁻ como de OH⁻, y a un aumento en la constante de velocidad (K) de las dos reacciones de oxidación.

De estos resultados se puede interpretar que con la iluminación aumenta la velocidad de la reacción y ésta se hace menos dependiente de las concentraciones de CN⁻ y OH⁻; lo cual puede ser un indicio que lleva a concluir que, el control de las reacciones fotocatalíticas se debe a la transferencia de carga más no a la transferencia de masa.

Cabe mencionar que ésta es una de las ventajas que presenta la fotocatalisis heterogénea sobre las técnicas convencionales de degradación de contaminantes, las cuales son eficientes sólo a concentraciones altas de contaminante [2].

Chiang (2003) [11] investigó la oxidación fotocatalítica de CN⁻ sobre polvos de TiO₂ en suspensión, midiendo la variación de la concentración de los productos y reactantes en función del tiempo, y propuso un modelo cinético, al cual se ajustaron muy bien sus resultados ($R^2 = 0.995$) para la velocidad inicial de oxidación de CN⁻. Sus resultados mostraron que la oxidación del cianuro sobre TiO₂ se lleva a cabo completamente mediante una reacción heterogénea controlada por transferencia de carga, obteniendo como principal producto de oxidación el ion CNO⁻. En los experimentos mantuvo constantes los valores de la concentración de ion OH⁻ y el de la intensidad de luz incidente.

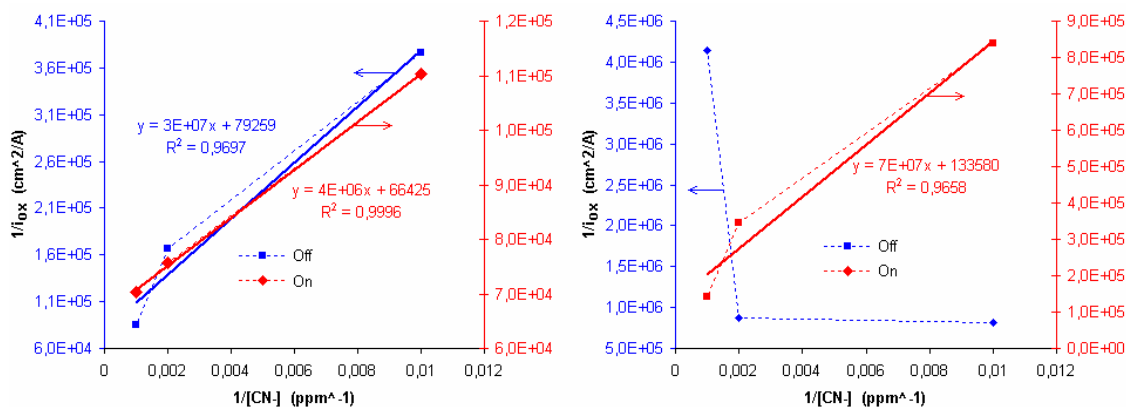
Tabla 5.3. Parámetros cinéticos para la oxidación fotocatalítica de cianuro calculados a partir de los las curvas en la Figura 5.27.

Fotocatalizador	Orden de la reacción (Coeficiente de correlación R ²)				Constante de velocidad K			
	[CN ⁻]		[OH ⁻]		[CN ⁻]		[OH ⁻]	
	Off	On	Off	On	Off	On	Off	On
TiO ₂	0,522 (0,970)	0,202 (0,978)	1,251 (0,999)	0,595 (0,981)	1,45*10 ⁻⁷	3,63*10 ⁻⁶	2,0*10 ⁻¹⁰	1,06*10 ⁻⁷
Au/TiO ₂	0,730 (0,950)	-1,721 (0,877)	0,575 (0,912)	-2,045 (0,505)	3,8*10 ⁻⁸	4,2*10 ⁻³	9,5*10 ⁻⁸	9,57*10 ⁻²

En el modelo propuesto por Chiang, el inverso de la velocidad de oxidación es proporcional al inverso de la concentración de CN^- y contiene un término independiente que incluye el efecto de la concentración de OH^-_{ads} y el de la intensidad de luz incidente.

Para comprobar que los resultados obtenidos en este trabajo, siguen un comportamiento similar al modelo propuesto por Chiang, en la Figura 5.28 se graficó el inverso de las densidades de corriente de oxidación versus el inverso de las concentraciones de CN^- (valores obtenidos de las curvas de polarización de Tafel, Figura 5.26). Del análisis por regresión lineal de estas curvas, se encontró que existe una muy buena correlación para el caso del TiO_2 en ausencia ($R^2 = 0,9697$) y presencia ($R^2 = 0,9996$) de luz; y para el caso del Au/TiO_2 en ausencia de luz UV ($R^2 = 0,9658$).

Figura 5.28. Graficas del recíproco de la densidad de corriente de oxidación de CN^- vs. el recíproco de la concentración de CN^- , en una solución 200 mM de OH^- obtenidas para el TiO_2 (izq.) y el Au/TiO_2 (der.), en ausencia y presencia de luz UV.



Como los resultados obtenidos en este trabajo presentan una buena correlación con los resultados encontrados en los ensayos con polvos en suspensión evaluados con técnicas analíticas (no electroquímicas), se puede concluir que el empleo de técnicas electroquímicas, utilizando electrodos de pasta de carbono preparados con polvos de TiO_2 , constituye una alternativa

muy llamativa para el estudio de las reacciones fotocatalíticas de oxidación de contaminantes.

5.5. COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO DE Au/TiO₂

La modificación del TiO₂ con la deposición de nanopartículas de oro se hace con el fin de disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco generados con la iluminación, y de esta forma mejorar su actividad fotocatalítica en la oxidación de contaminantes. Sin embargo, no se observó tal mejoría con las técnicas electroquímicas empleadas: aumentó la resistencia a la polarización y disminuyeron las densidades de corriente de oxidación.

El efecto de la luz sobre el electrodo de Au/TiO₂ fue contrario al observado en el electrodo de TiO₂, la presencia de luz disminuyó las corrientes registradas, especialmente en soluciones con altas concentraciones de CN⁻ y OH⁻.

Podría pensarse que la deposición nanopartículas de Au sobre polvos de TiO₂, no es una modificación conveniente para su aplicación en la oxidación fotocatalítica de cianuro, pues es bien sabido que el oro se disuelve fácilmente en una solución cianurada ^[35], siendo complejado por el ion CN⁻ (reacción 5.8). Sin embargo, existen reportes de la aplicación de esta clase de fotocatalizadores en la oxidación fotocatalítica del tiocianato (SCN⁻) ^[39], ion que también puede complejar el oro. La referencia citada, menciona que se evaluó el efecto de la cantidad de Au depositado sobre el TiO₂, encontrándose un aumento hasta del 40% en la degradación del SCN⁻ cuando se depositaron bajas cantidades de Au. Por el contrario, cuando se depositaron altas cantidades de Au, se observó la complejación del Au por el ion SCN⁻. La referencia no aclara las cantidades de Au depositado.

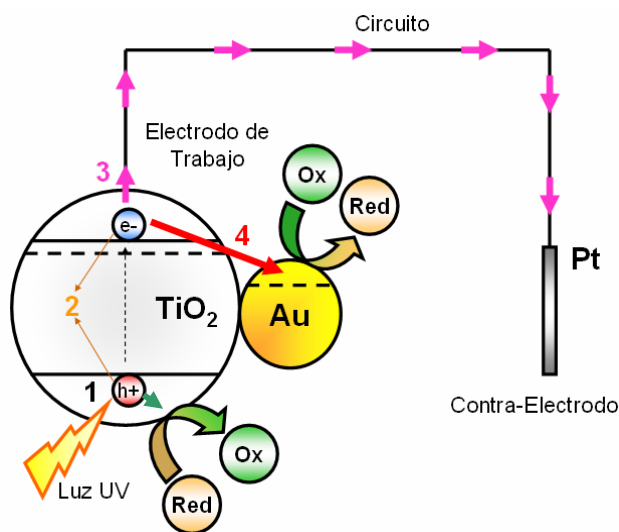
La siguiente hipótesis se presenta con el fin de explicar el comportamiento encontrado para el electrodo de Au/TiO₂:

“La iluminación del electrodo de Au/TiO₂ conduce a la formación de un par galvánico, que cierra el circuito al interior del electrodo, ocasionando una disminución en la corriente censada por el equipo.”

El par galvánico se supone formado entre las nanopartículas de Au y las partículas de TiO₂ en el electrodo. Al iluminar el TiO₂ con luz UV, este se comporta como un material conductor y su E_{oc} puede llegar a valores tan bajos como -1000 mV vs. Ag/AgCl (ó más dependiendo de las especies en solución). En contacto con las nanopartículas de oro, las cuales puede presentar un E_{oc} mayor [35], se forma el par galvanico en el cual el TiO₂ actúa como ánodo suministrándole los electrones fotogenerados al oro, llevando al Au a potenciales más negativos, en los cuales su estabilidad es mayor (fotoprotección catódica del Au). Dicho par galvánico podría cerrar el circuito dentro del electrodo por la formación de celdas Au-TiO₂ en su interior, lo cual ocasionaría la disminución en la corriente censada en el equipo.

En la Figura 5.29 se ilustran el proceso de transferencia de electrones en el electrodo de trabajo, teniendo en cuenta el consumo interno de electrones por la celda Au-TiO₂ (paso 4).

Figura 5.29. Esquema del proceso de transferencia de electrones dentro del electrodo de trabajo.



El paso **1** representa la absorción de luz y generación del par electrón-hueco dentro de semiconductor; posteriormente se pueden presentar diferentes situaciones: la recombinación de los pares electrón-hueco (paso **2**), la transferencia de electrones hacia el circuito (paso **3**) y la migración de electrones del TiO_2 a la nanopartícula de Au (paso **4**). Este último paso implica un consumo de electrones al interior del electrodo y por tanto no podría ser registrado a través de las técnicas electroquímicas utilizadas en el presente trabajo.

Cabe señalar el Au no se reduce con la migración de los electrones de TiO_2 , pues sobre ella debe ocurrir simultáneamente una reacción de reducción, como es indicado en la Figura 5.29. El oro simplemente actúa como un conductor de los electrones generados en la TiO_2 .

Por todo lo anterior, la disminución de la corriente registrada al iluminar el electrodo de Au/ TiO_2 no puede ser atribuida directamente a una disminución en la velocidad de oxidación.

Se hace necesario un estudio adicional variando la cantidad de Au depositada sobre el TiO_2 y la evaluación complementaria, empleando técnicas analíticas convencionales, para comprobar esta hipótesis. Con este fin, resulta además de utilidad la cuantificación del oro presente en catalizador, al igual que un estudio sobre la morfología y estructura de los depósitos, antes y después de cada reacción.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

- ✓ La evaluación electroquímica de fotocatalizadores de TiO_2 en polvo, utilizando electrodos de pasta de carbono, mostró buena respuesta al efecto de la luz, a la variación de la concentración de los reactivos y a la variación del fotocatalizador, evidenciando su potencial aplicación al estudio de diferentes fotocatalizadores y reacciones fotocatalíticas.
- ✓ Los electrodos de pasta de carbono, utilizados por primera vez para el estudio de fotocatalizadores, mostraron ser convenientes para la evaluación de polvos semiconductores.
- ✓ La técnica de voltametría cíclica permitió la evaluación del comportamiento anódico del electrodo en la solución, en la ventana de potencial comprendida entre -1000 y 1000 mV vs. Ag/AgCl, evidenciando el efecto de cada una de las variables estudiadas.
- ✓ Diferentes técnicas empleadas convencionalmente en el estudio de la corrosión (Espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel), fueron aplicadas con éxito para al estudio de la oxidación fotocatalítica de cianuro. Los resultados obtenidos brindaron información sobre las reacciones que se presentan espontáneamente sobre el electrodo y el efecto de cada una de las variables se manifestó directamente sobre la densidad de corriente de oxidación; mostrando concordancia con los modelos propuestos para las partículas en suspensión.

- ✓ Los estudios realizados mostraron que las técnicas empleadas son complementarias y permiten lograr un mejor entendimiento del sistema. Dependiendo de la finalidad de la investigación, algunas de estas técnicas pueden brindar mayor información que las otras. La voltametría resulta indicada para el estudio del comportamiento del electrodo en solución y la determinación de las reacciones que en el ocurren, mientras que las técnicas de corrosión mostraron ser de mayor utilidad para el estudio de la influencia de las variables en la velocidad de oxidación.
- ✓ Las técnicas electroquímicas mostraron que la oxidación de CN^- , para formar CNO^- , se presenta en forma simultánea con la oxidación de OH^- , compitiendo por los huecos fotogenerados. La posterior oxidación del CNO^- se evidenció por voltametría, con el aumento de las corrientes al final del barrido anódico a medida que se incremento la concentración de CN^- en el electrolito.
- ✓ Para el electrodo de TiO_2 , se determinó con ayuda de las curvas de polarización de Tafel, el efecto de la luz sobre la velocidad de oxidación. La iluminación implicó un aumento en la constante de velocidad y una disminución de los órdenes de la reacción con respecto a la concentración de CN^- y OH^- .
- ✓ El electrodo de Au/TiO_2 mostró un desempeño inferior al de TiO_2 en la oxidación de cianuro. Las técnicas electroquímicas revelaron un efecto adverso de la iluminación sobre la densidad de corriente de oxidación. Esto es un indicativo de que las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo no son convenientes para la evaluación de fotocatalizadores con nanopartículas de oro en la oxidación fotocatalítica de CN^- .

6.2. RECOMENDACIONES

- i. Evaluar el efecto de otras variables adicionales como son la intensidad de luz y la longitud de onda de la radiación incidente.
- ii. Explorar la potencialidad de otras técnicas electroquímicas como son las galvanodinámicas, galvanostáticas y la voltametría con disco rotatorio, que pueden ser aplicadas en la Universidad. Además, de otras técnicas más avanzadas como la espectroscopia superficial de fotovoltajes (SPS, surface photovoltage spectroscopy). Para la evaluación de fotocatalizadores y reacciones fotocatalíticas.
- iii. Emplear los electrodos de pasta de carbono para el estudio de otros fotocatalizadores en polvos y otras reacciones fotocatalíticas, para conocer sus verdaderos alcances y limitaciones.
- iv. Explorar otras técnicas para la fabricación de electrodos de TiO_2 que podrían llevar a la obtención de mejores resultados y permitan la aplicación de estudios electroquímicos más avanzados.
- v. El electrodo de Au/TiO_2 mostró un desempeño inferior al TiO_2 en la oxidación fotocatalítica de CN^- . Sin embargo, es necesaria su evaluación mediante técnicas convencionales analíticas para establecer si verdaderamente este fotocatalizador presenta una actividad inferior en la oxidación fotocatalítica de CN^- comparado con el TiO_2 . Además, establecer la relación óptima de metal/semiconductor para disminuir al máximo la disolución del oro y aumentar la velocidad de oxidación de CN^- .

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Mark J. Logsdon, Karen Hagelstein ,y Terry I. Mudder. El Manejo Del Cianuro En La Extracción De Oro. Disponible en: www.cyantists.com/management.htm.
- [2]. C.A. Youngs and T.S. Jordan. Cyanide Remediation: Current and Past Technologies. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research.
- [3]. Bard, Steven N. Frank. (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. The Journal of Physical Chemistry Vol. 81 No. 15.
- [4]. Steven N. Frank, Bard. (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. Journal of the American Chemical Society: 303-304.
- [5]. Pollema and James L. Hendrix, (1992). Photocatalytic oxidation of cyanide to nitrate at TiO₂ particles. J. Photochem. Photobiol. A 66: 235-244.
- [6]. Hisao Hidaka, Ishizaka, Mamoru Tsuchiya and Jincal Zhao (1992). Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO₂ surfaces. J. Photochem. Photobiol. A 66: 367-374.
- [7]. V. Augugliaro, J. Cáceres Vázquez, E. García López, V. Loddo, M.J. López Muñoz, S. Malato Rodríguez, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Soria Ruizto (1999). Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. Catalysis Today 54: 245 - 253.

- [8]. S. P. Hudson, et al. (2000). Photocatalytic oxidation of cyanide ions by alkoxy-derived titanium oxide coatings. *Miner. Process. Extr. Metall.* 109: 137 - 140.
- [9]. Bartosz Dabrowski, A. Z., Marcin Janczarek, Jan Hupkaa, Jan D. Miller (2002). Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO_2 catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151: 201 - 205.
- [10]. J. Aguado, R. V. G., M.J. Lopez-Munoz, J. Marugan (2002). Removal of cyanides in wastewater by supported TiO_2 -based photocatalysts. *Catalysis Today* 75: 95 -102.
- [11]. K. Chiang, T. Tran (2002). Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research* 6: 471 - 485.
- [12]. María D. Hernandez-Alonso, A. Javier Maira a, Javier Soria a, Vittorio Loddob, Vincenzo Augugliaro (2002). Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: Environmental* 39: 257 - 267.
- [13]. K. Chiang, T. Tran (2003). Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193: 285 - 297.
- [14]. A. Bozzi, J. Kiwi (2004). Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO_2 photo-catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 21: 203 - 211.
- [15]. Ying Yang, X.-j. L., Jun-tao Chen, Liang-yan Wang (2004). Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163: 517 - 522.
- [16]. K. Wilke, et al. (1999). The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 121: 49-53.

- [17]. Wonyong Choi, Michael R. Hoffmann (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 98: 13669 - 13679.
- [18]. Wonyong Choi, Michael R. Hoffmann (1994). Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO_2 , Particles. *Agnew chem.* 33 No. 10: 1091-1092.
- [19]. Kisch, et al. (2003). Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties Of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide. *ChemPhysChem* 4: 487 - 490.
- [20]. X.Z. Lia, C.M. Fanc, Y.P. Sunc (2002). Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO_2 mesh photoelectrode. *Water Research* 36: 2215-2224.
- [21]. Ronaldo Pelegrini, Adalgisa R. de Andrade, Juan Reyes, Nelson Durán. (1999). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B* 22: 83-90.
- [22]. Pablo A. Mandelbaum, Miguel A. Blesa, and Sara A. Bilmes (1999). Photo-Electro-Oxidation of Alcohols on Titanium Dioxide Thin Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 103: 5505-5511.
- [23]. K. Vinodgopal, et al. (1995). Electrochemically Assisted Photocatalysis Using Nanocrystalline Semiconductor Thin Films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38: 401-410.
- [24]. K. Vinodgnpal, Kimberly A. Gray, and Prsshant V. Kamat. (1994). Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The Role of Oxygen and Reaction Intermediates in the Degradation of 4-Chlorophenol on Immobilized TiO_2 Particulate Films. *J. Phys. Chem.* 98: 6797-6803.

- [25]. P. Mandelbaum, A. Regazzoni and, M. Blesa (1999). The Influence Of Applied Bias Potential On The Photooxidation Of Methanol And Salicylate On Titanium Dioxide Films. *Solar Energy* 65: 75-80.
- [26]. K . Vinodgopal, et al. (1995). Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂-TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films. *Environ. Sci. Technol.* 29: 841-845.
- [27]. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53: 115–129.
- [28]. T. Lana-Villarreal, R. Gómez (2005). Interfacial electron transfer at TiO₂ nanostructured electrodes modified with capped gold nanoparticles: The photoelectrochemistry of water oxidation. *Electrochemistry Communicatio*s 7. 1218-1224.
- [29]. K. Katsuyuki, H Tamura (1980) Photocatalytic Oxidation of Cyanide on Platinized TiO₂. *J. Phys. Chem* 84. 1705-1710.
- [30]. B. J. Hwang, S. S. Jeng (1983). Photoelectrochemical Study for destruction of Cyanide Waste with Modified TiO₂ Electrodes . *Journal of the Chin. I. Ch. E.* 24. 401-405.
- [31]. D. Chen, A. K. Ray (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis . *Chemical Engineering Science* 56. 1561-1570.
- [32]. X. Z. Li, F. B. Li (2001). Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment .*Environ. Sci. Technol.* 35. 2381-2387.
- [33]. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Segunda edición. New York: John Wiley and Sons. Inc. 2001. 833.

[34]. R. G. Kelly, J. R. Scully. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York. Marcel Dekker, Inc. 2003. 426.

[35]. MENDOZA. V. Olger G. Evaluación voltamétrica de la disolución de oro y de plata en la cianuración intensiva de concentrados auroargentíferos refractarios, en presencia de catalizadores e inhibidores. Bucaramanga. Maestría en ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.

[36]. S. Shao-yuan. F. Zhao-heng. N. Jin-ren. (2005). Electrochemical impedance spectroscopy of marmatite-carbon paste electrode in the presence and absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Electrochemistry Communications* 7. 1177-1182.

[37]. M. Barakat, Y. T. Chen, C. P. Huang. (2004). Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 53. 13-20.

[38]. M. A. Barakat. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 291. 345-352.

[39]. P. V. Kamat. M. Flumiani, A. Dawson (2002) Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 202. 269–279.

[40]. D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter. (2002). Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 223.