



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL COBRE(I)  
COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO  
CON LUZ VISIBLE UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE  
TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL COBRE(I) COMO  
CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO CON LUZ VISIBLE  
UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO**

**FABIAN ERNESTO QUESADA PLATA**

**JOSE ALBERTO QUINTERO RUIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2014**



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL COBRE(I)  
COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO  
CON LUZ VISIBLE UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE  
TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL COBRE(I) COMO  
CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO CON LUZ VISIBLE  
UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO**

**FABIAN ERNESTO QUESADA PLATA**

**JOSE ALBERTO QUINTERO RUIZ**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN, PRESENTADO COMO REQUISITO PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO.**

**DIRECTOR**

**PROFESOR Dr. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS por la financiación del proyecto “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis” (Código Colciencias: 1102-521-28875, Código UIS: 9416).

A nuestro director, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su dedicación y apoyo incondicional, por el conocimiento compartido en el desarrollo de esta investigación, su calidad humana y su amistad.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por formar profesionales competitivos con alta capacidad académica y humana.

A la Escuela de Ingeniería Química por facilitarnos los equipos requeridos en el desarrollo de esta investigación, especialmente al técnico Luis Eduardo Carreño Pérez por su colaboración.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA), especialmente a Yuri López y Darío Santos quienes nos apoyaron en el transcurso del proyecto.

A la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, directora del GIMBA, por su colaboración y acompañamiento durante el desarrollo del proyecto.

A nuestros calificadores por la asesoría otorgada, sugerencias y revisión del proyecto investigativo.

A Carolina Mendoza, magister en Física y encargada del laboratorio de microscopía electrónica de barrido de la Universidad Industrial de Santander por su asesoría y colaboración.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias.

Al Profesor Ignacio González de la Universidad Autónoma Metropolitana por el electrodo de titanio anódicamente nanoestructurado.

*Dedicatoria*

*A mi madre, por su esfuerzo, apoyo, compañía y amor.*

*A mi abuela, por su sabiduría y consejos a lo largo  
de mi vida.*

*A mis tíos y tías por la confianza, el cariño y su  
apoyo incondicional.*

*A Andrea, mi novia, mi amiga, mi amor.*

*A Jose, por su amistad y alegría.*

*A "Los de Siempre", por su sincera amistad.*

*Fabian Quesada Plata*

*La clave del éxito está en hacer lo que te apasiona!*

*- Steve Jobs*

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	18
1. ANTECEDENTES .....	20
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	22
1.2 FOTOELECTROQUÍMICA .....	23
2. OBJETIVOS .....	25
2.1 GENERAL .....	25
2.2 ESPECÍFICOS .....	25
3. EXPERIMENTAL.....	26
3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE N-TiO <sub>2</sub> .....	26
3.2 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS.....	26
3.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS .....	27
3.4 DETERMINACIÓN DE CIANURO .....	28
3.5 RESUMEN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN.....	29
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	30
4.2.1 Fotoactividad de la película semiconductoras .....	34
4.3 EFECTO DEL COBRE EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO.....	37
4.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO .....	39

4.5 EFECTO DEL TIPO DE SUSTRATO CONDUCTOR UTILIZADO COMO SOPORTE DEL MATERIAL DE ELECTRODO .....	41
4.6 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CIANURO EN PRESENCIA DE COBRE(I).....	44
5. CONCLUSIONES .....	48
6. RECOMENDACIONES.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXO .....	56

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de formación de radicales.....	23
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida. ....	28
Figura 3. Diagramas de distribución de especies del sistema cobre(I)-cianuro para una concentración total de cianuro 0.03 M a diferentes concentraciones de cobre(I): a) 1.87 mM, b) 5,61 mM y c) 9.35 mM.....	29
Figura 4. Micrografías de FE-SEM de la película de N-TiO <sub>2</sub> soportada sobre acero inoxidable AISI SAE 304, magnificación 300x. Cuadro a) magnificación a 240000x. ....	31
Figura 5. Distribución elemental por EDS de la película de N-TiO <sub>2</sub> sobre la lámina de acero inoxidable AISI SAE 304. ....	32
Figura 6. Espectro de FT-IR característico de una muestra de TiO <sub>2</sub> comercial. ....	33
Figura 7. Espectro de FT-IR obtenido de una muestra de N-TiO <sub>2</sub> preparada por sol-gel. ....	34
Figura 8. Evolución del OCP de una película de N-TiO <sub>2</sub> en contacto con una solución con concentración total de cianuro 0.03 M en 0.1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 11, en a) ausencia de cobre(I), y a diferentes concentraciones de cobre(I): b) 1.87 mM, c) 5,61 mM y d) 9.35 mM, cuando una lámpara de luz visible es encendida y apagada.....	36
Figura 9. Voltamperogramas lineales característicos obtenidos a 0.1 mVs <sup>-1</sup> para una película de N-TiO <sub>2</sub> soportada sobre acero inoxidable 304 en contacto con una solución de a,b) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M y soluciones de cianuro 0.03 M c,d) en ausencia y e,f) presencia de cobre(I) 1.87 mM, en K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M a pH 11. Mediciones realizadas en a,c,e) oscuridad y b,d,f) bajo iluminación.....	38
Figura 10. Voltamperogramas lineales representativos, obtenidos a 0.1 mVs <sup>-1</sup> , para una película de N-TiO <sub>2</sub> iluminada en contacto con una solución para una	

concentración total de cianuro 0.03 M en 0.1 M  $K_2SO_4$ , pH 11, a diferentes concentraciones de cobre(I): a) 1.87 mM, b) 5,61 mM y c) 9.35 mM.....40

Figura 11. Diagrama de fracción de cianuro en función del potencial de electrodo.  
.....41

Figura 12. Voltamperogramas de barrido lineal característicos obtenidos a 0.1  $mV/s^{-1}$  para una solución de 0.03 M cianuro de total y 9.35 mM cobre(I) en 0.1 M  $K_2SO_4$ , sobre electrodos de: a,b) Ti / N-TiO<sub>2</sub>; c,d) SS 304 / N-TiO<sub>2</sub>; e,f) Ti / F-TiO<sub>2</sub> Nanotubos y; g,h) Ti / TiO<sub>2</sub>. Medidas realizadas en oscuridad (a,c,e,g) y bajo iluminación (b,d,f,h).....43

Figura 13. Variación de la concentración de a) cianuro libre y b) cobre disuelto en solución, durante la oxidación de especies de cianuro al aplicar un pulso de potencial constante de 0,7 V en un electrodo de N-TiO<sub>2</sub> soportado sobre acero inoxidable 304 en la oscuridad a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos. ....45

Figura 14. Variación de la concentración de a) cianuro libre y b) cobre disuelto en solución, durante la oxidación de especies de cianuro al aplicar un pulso de potencial constante de 0,7 V en un electrodo de N-TiO<sub>2</sub> bajo iluminación a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos.....46

## LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Parámetro b de la ecuación (5) determinado mediante un ajuste de las mediciones de OCP en 0.03 M KCN + 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostradas en la Figura 8. ....37

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A: Caracterización de los electrodos de Ti/N-TiO <sub>2</sub> .....	57

## RESUMEN

**TÍTULO:** Estudio electroquímico del efecto del cobre(I) como catalizador en la oxidación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno.\*

**AUTORES:** QUESADA PLATA, Fabian Ernesto; QUINTERO RUIZ, Jose Alberto.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Foelectroquímica, semiconductores, fotoactividad, catalizador.

### RESUMEN

Con el objetivo de catalizar la oxidación de cianuro logrando su degradación a la menor energía y mayor velocidad posibles, se estudió el efecto del Cu(I) soluble y la luz visible irradiada sobre distintos electrodos en procesos redox y electroquímicos. Se prepararon electrodos fotoactivos bajo luz visible recubriendo láminas de acero inoxidable AISI-304 y titanio con un sol de dióxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO<sub>2</sub>, por el método dip-coating; además se prepararon nanotubos de dióxido de titanio dopados con iones fluoruro. Las películas de N-TiO<sub>2</sub> fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarrojo. La oxidación de cianuro empleando luz visible fue investigada en soluciones 0.03 M con diferentes concentraciones de Cu(I): 1.87, 5.61 y 9.35 mM, usando diagramas de especiación química (distribución de especies, Pourbaix y Eh-pH), una combinación de métodos electroquímicos (voltamperometría y cronoamperometría) y microscopía (SEM). Los procesos redox fueron investigados por medidas de potencial a circuito abierto, encontrando que los estados localizados en la brecha de energía prohibida actúan como sitios de atrapamiento de electrones y recombinación de los portadores de carga. Los complejos [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> catalizan la oxidación de cianuro, mientras la fotocorriente generada por la iluminación del electrodo aumenta el proceso de oxidación. El material (acero inoxidable o titanio) del contacto eléctrico que soporta al semiconductor fotoactivo (N-TiO<sub>2</sub> o F-TiO<sub>2</sub>), así como la forma en que se encuentran unidos, su textura (nanopartículas o nanotubos) y características superficiales (homogeneidad) influyen en la oxidación catalizada de cianuro a través de la especie química [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. La generación de nanotubos sobre titanio evita la formación de una interfase adicional respecto al proceso dip-coating, disminuyendo los procesos de recombinación ya que ofrece a los electrones un camino direccionado para transportarse hacia el titanio, a diferencia del camino tortuoso que siguen en una película nanoparticulada obtenida por sol-gel.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

## ABSTRACT

**TITLE:** Electrochemical study of the effect of copper(I) as catalyst for oxidation of cyanide under visible light using titanium oxide films doped with nitrogen.\*

**AUTHORS:** QUESADA PLATA, Fabian Ernesto; QUINTERO RUIZ, Jose Alberto.\*\*

**KEYWORDS:** Photoelectrochemistry, semiconductors, photoactivity, catalyst.

## ABSTRACT

In order to catalyze cyanide oxidation and achieve its degradation with the least amount of energy at the highest rate possible, the effect of the soluble Cu(I) and irradiated light on distinct electrodes in redox and electrochemical processes was studied, thereby photoactive electrodes under visible light were prepared by dip-coating on AISI 304 stainless steel and titanium plates from sol-gel. Thus, nitrogen-doped titanium dioxide films, N-TiO<sub>2</sub>, and fluorine-doped titanium dioxide nanotubes, F-TiO<sub>2</sub>, were prepared. The films of N-TiO<sub>2</sub> were characterized by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray (SEM-EDS) and infrared spectroscopy. Cyanide oxidation assisted with visible light was investigated, in 0.03M KCN solutions with different concentrations of Cu(I): 1.87 mM, 5.61 mM and 9.35 mM, using chemical speciation diagrams (species distribution and Eh-pH) and a combination of electrochemical methods (voltammetry and chronoamperometry) and microscopy (SEM). Redox processes were investigated by open circuit potential measurements, finding that localized states within band gap act like a trap or recombination center. The [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> complex catalyze the cyanide oxidation and the photocurrent generated by the illumination of the electrode enhance the oxidation process. The back ohmic contact (stainless steel or titanium) that supports the photoactive semiconductor material (N-TiO<sub>2</sub> or F-TiO<sub>2</sub>), as well as the way in which they are binding, its texture (nanoparticles or nanotubes) and its surface features (homogeneity) influence the cyanide-catalyzed oxidation through the chemical species [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. The formation of nanotubes on titanium avoids an additional interface with respect to dip-coating process and decreases the recombination processes because they offers a vectorial path to electrons for transport towards the back ohmic contact, unlike to the tortuous path that follows the electrons in the nanoparticulate film obtained by sol-gel.

---

\* Degree project

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisor: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

## INTRODUCCIÓN

Colombia es un país de tradición minera desde la época precolombina cuando nuestros antepasados indígenas extraían minerales para la joyería como ritual [18]. Actualmente, el oro se extrae a nivel mundial por cianuración; sin embargo, en algunas regiones de Colombia (Mocoa en Putumayo, Piedras en Tolima, las selvas tropicales de Chocó, Suares, y hasta hace poco tiempo en los municipios de Vetas y California en Santander), también se realiza la extracción artesanal de yacimientos auroargentíferos usando mercurio y cianuro, ya que se utilizan la amalgamación y la lixiviación con cianuro [20]. Las prácticas para recuperar el oro en la minería artesanal y pequeña son realizadas por personas con escasa capacitación, que sumada a la carencia de tecnología lleva a incrementar la contaminación con mercurio y cianuro en las fuentes hídricas cercanas a las minas, por el vertimiento de sustancias tóxicas a las fuentes hídricas; lo cual altera la composición y las características naturales del agua, ya sean superficiales o subterráneas, exponiendo a los seres vivos a elementos potencialmente tóxicos [21].

Con el fin de disminuir el cianuro proveniente de efluentes mineros, es deseable contar con métodos no contaminantes y económicos que permitan degradarlo, entre las alternativas más atractivas se encuentra la oxidación del cianuro por técnicas electroquímicas y aquellas en las que interviene algún proceso fotoquímico; esto debido a que es posible controlar la energía o la velocidad de la reacción en el primer caso y en el segundo porque se generan especies con gran poder oxidante. La combinación de ambas técnicas tiene ventajas adicionales que el uso de ellas por separado, ya que la aplicación de un potencial suficientemente positivo evita en gran medida los procesos de recombinación que hacen ineficientes los procesos fotocatalíticos [12]; además, los procesos de oxidación y reducción no se realizan sobre la misma superficie, como en los procesos

fotocatalíticos, ya que la oxidación foto-electroquímica se lleva a cabo en el ánodo mientras que la reducción sobre el cátodo.

Como el cobre(I) presente en los vertidos de la minería artesanal puede catalizar la oxidación de cianuro [37], con la ventaja adicional que la iluminación sobre el electrodo puede aumentar la velocidad de proceso de oxidación, para esta investigación se elaboraron electrodos de dióxido de titanio fotoactivos bajo luz visible, y se estudiaron soluciones de cianuro con distintas concentraciones de cobre(I). Esta investigación hace parte de un proyecto más amplio sobre la degradación simultánea de cianuro y mercurio(II), de tal manera que una investigación paralela [35] trata sobre la reducción selectiva de Hg(II) a partir de soluciones de cianuro contaminadas con Cu(I), Fe(II) y Zn(II), con la finalidad de encontrar las condiciones apropiadas para la descontaminación simultánea de cianuro y cobre de los vertidos de la minería del oro.

## 1. ANTECEDENTES

En los últimos 20 años se han desarrollado numerosos procesos para tratar residuos de cianuro, la gran mayoría de estos métodos se basan en la oxidación de las diversas especies química de cianuro presentes en el agua [16]. Dos de ellos han ganado cierta aceptación, el método ácido de Caro y el proceso INCO que utiliza  $\text{SO}_2$ -aire; sin embargo, la desventaja de estos procesos de oxidación es que la degradación de los compuestos de cianuro no es completa; además, los climas extremos, las logísticas complicadas y los altos costos limitan su aplicación [22]. Los métodos de remoción de cianuro que utilizan oxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono como agentes oxidantes muestran una eficiencia más aceptable; aunque en el caso del oxígeno las velocidades de degradación son bajas y en lo que respecta al ozono el proceso tiene costos elevados y requiere tratamientos adicionales. En las minas Julietta y Kubaka en Rusia utilizan circulación cerrada de agua en los procesos de cianuración y en el tratamiento de residuos, lo que reduce el costo de la eliminación de agua; sin embargo incrementa los costos de operación [22].

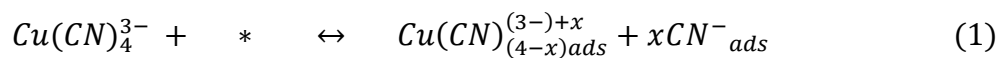
En la última década, se han desarrollado procesos para eliminar contaminantes disueltos en agua mediante la oxidación por radicales libres de alto poder oxidante [15]. Estos métodos se denominan de oxidación avanzada y entre ellos se encuentran la radiación, la fotólisis, la fotocatalisis, la sonólisis, la reacciones tipo Fenton, los procesos basados en ozono y distintas tecnologías electroquímicas [32]. Los procesos fotoelectroquímicos son uno de los más atractivos para la descomposición de una gran variedad de contaminantes debido a que no se requieren reactivos adicionales y actualmente la investigación en este campo es prolífica [7,28].

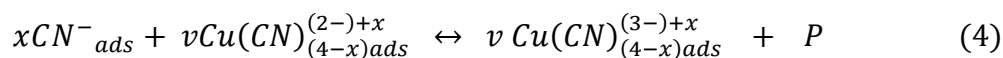
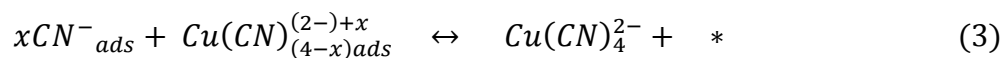
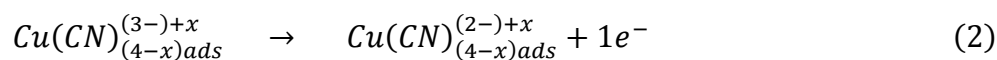
La fotoelectroquímica es una tecnología que combina los procesos fotoquímicos y electroquímicos, que logra la separación de las reacciones anódicas y catódicas,

permitiendo con la aplicación de un potencial obtener una velocidad de oxidación mayor que en los procesos de fotólisis, electrólisis y fotoelectrólisis [12]. Los materiales semiconductores más utilizados para el fotoánodo son principalmente el dióxido de titanio y el óxido de zinc [33]. Recientemente, se ha propuesto el uso de dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) como material del fotoánodo, debido a su comportamiento fotoactivo a la luz visible; lo cual permite llevar a cabo la degradación de contaminantes a menores costos y la posibilidad de usar la energía solar; sin embargo, es necesario proponer sistemas que utilicen ambos electrodos para darle un valor agregado al proceso y es deseable plantear estrategias para aumentar aún más la remoción de contaminantes [14].

En una investigación que antecede a esta [3], se ha propuesto una metodología satisfactoria para encontrar el potencial y la densidad de corriente para el tratamiento simultáneo de cianuro y mercurio(II) disueltos en agua; en nuestro caso abordamos el fenómeno adicional de tener una especie química de cobre que cataliza el proceso de oxidación, lo que nos acerca más al problema real, con la ventaja de utilizar energía en el intervalo del visible y explorar distintos materiales a base de dióxido de titanio para aumentar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico.

Varias investigaciones han mostrado que la presencia de cobre(I) acelera la oxidación redox homogénea (química y fotolítica) y heterogénea (fotocatalítica) del cianuro [10,11,36]. Por ejemplo, el uso de cobre(II) en la oxidación de cianuro utilizando peróxido de hidrógeno en presencia y ausencia de radiación UV aumenta la velocidad de degradación [4]. El efecto catalizador del cobre(I) en la degradación de cianuro involucra procesos de adsorción y de transferencia de carga, por lo que su naturaleza es electroquímica. Uno de los mecanismos heterogéneos que describen la catálisis del cobre(I) en la oxidación de cianuro se muestra a continuación [36]:





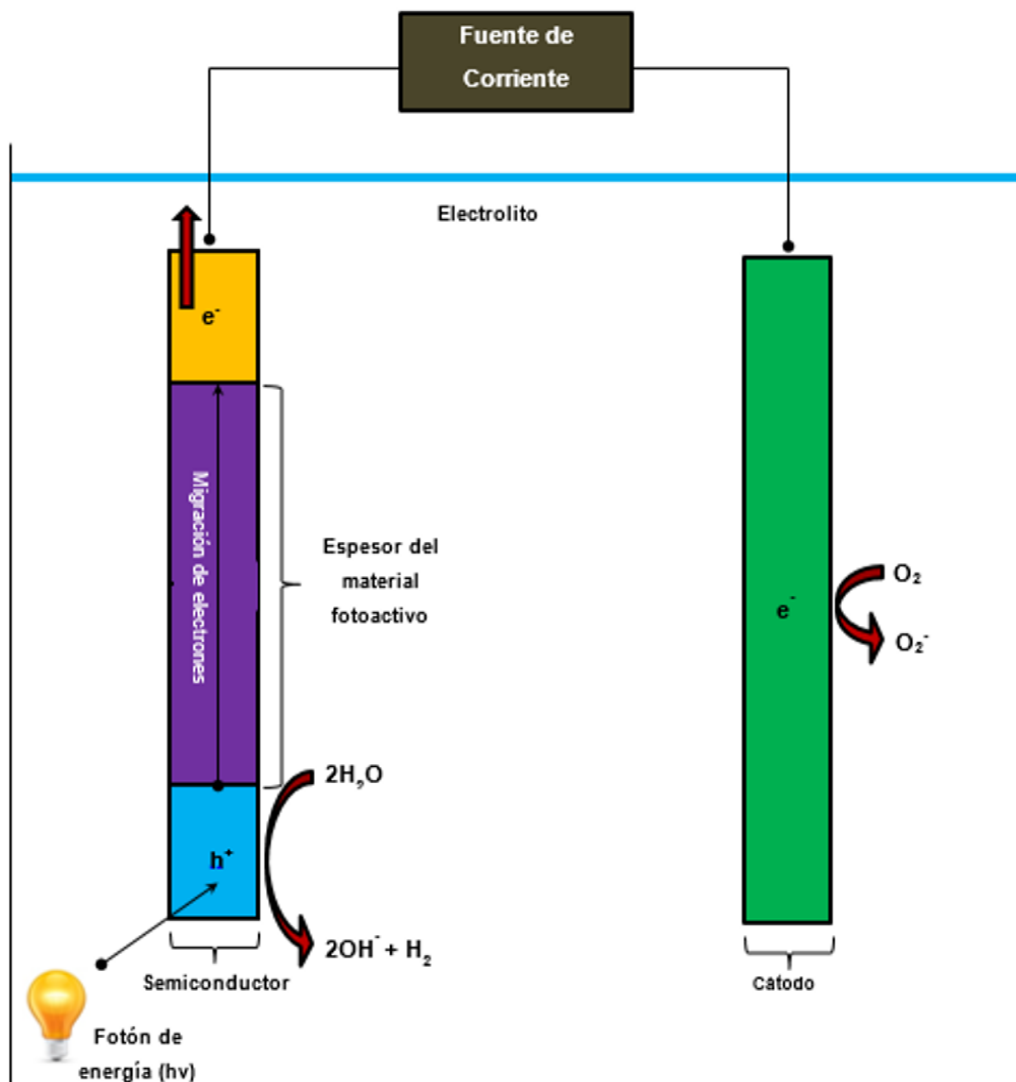
dónde \* representa los sitios activos en la superficie del electrodo, *ads* es la especie absorbida, *v* es el coeficiente de absorción estequiométrico sobre la superficie del electrodo después de la oxidación del cobre y *P* los productos de oxidación de cianuro. Cabe anotar que las reacciones 3 y 4 estarán en competición dependiendo del valor de *v*.

### 1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada se basan en métodos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, debido a que involucran la generación y uso de especies con un tiempo de vida corto, los cuales tienen un elevado poder oxidante, como el radical hidroxilo (HO•) [13]. Estos procesos involucran el uso de ozono, peróxido de hidrógeno, un voltaje o una corriente, o el uso de luz UV y esencialmente constan de dos etapas de oxidación: 1) la formación de oxidantes fuertes (radicales) y 2) la reacción de estos oxidantes con los contaminantes en el agua (Figura 1).

Debido a su alto potencial redox (2.8 V vs SHE), los radicales hidroxilo pueden reaccionar y destruir una amplia gama de contaminantes orgánicos. Aunque un gran número de los procesos mencionados anteriormente puede tener otros mecanismos para la degradación de contaminantes, en general, la eficacia de los procesos de oxidación avanzada es proporcional a su capacidad para generar radicales hidroxilo [25].

Figura 1. Esquema de formación de radicales.



Fuente: autores.

## 1.2 FOTOELECTROQUÍMICA

La fotoelectroquímica estudia los procesos que ocurren bajo la influencia de la iluminación sobre cualquier tipo de electrodo semiconductor, por lo que los procesos fotoelectroquímicos están determinados por las características de estos materiales. Un electrodo semiconductor al ser irradiado con energía lumínica

suficiente para generar pares electrón-hueco, dada por su energía de brecha prohibida, abre la posibilidad de realizar reacciones fotoelectroquímicas [31]. El contacto semiconductor-electrólito genera una región de carga espacial empobrecida de portadores mayoritarios en el semiconductor, esto significa que en un material tipo n, los portadores minoritarios cercanos a la interfase resultan ser los electrones, mientras que para el tipo p son los huecos [19]. Así, los primeros se caracterizan porque en su estructura cristalina se generan portadores de carga negativa, en el nivel de Fermi, debajo de la banda de conducción.

Una forma de aumentar la eficiencia cuántica del fotocatalizador soportado (definida como la relación entre velocidad del proceso global o la etapa determinante del mismo y el flujo incidente de fotones), es minimizar la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y huecos a los aceptores correspondientes. Mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, se consigue separar espacialmente los portadores de carga, de tal forma que para un semiconductor tipo n los electrones producidos en el ánodo son conducidos por el circuito externo hacia el cátodo [30].

Cuando se ilumina un semiconductor, se generan electrones y huecos, estos últimos oxidan las especies reductoras en el fotoánodo y los electrones viajarán de la interfase hacia el conductor electrónico por el circuito externo de la celda generando una fotocorriente; así, los electrones son transportados al cátodo donde reducirán las especies oxidantes (en caso de no ser así, se producirán cambios químicos permanentes en el medio en el que está inmerso el semiconductor) o en el propio semiconductor. Por lo tanto, a continuación se presenta la hipótesis de esta investigación:

## **HIPÓTESIS**

La presencia de cobre(I) en vertidos de la minería auroargentífera facilita la oxidación de cianuro mediante procesos fotoelectroquímicos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GENERAL

- Determinar el incremento de la oxidación fotoelectroquímica de cianuro en presencia de luz visible, utilizando cobre(I) como catalizador.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Comparar la oxidación fotoelectroquímica de cianuro en presencia y ausencia de cobre(I) sobre N-TiO<sub>2</sub>.
- Estudiar el efecto de la concentración de cobre(I) en la oxidación de cianuro.
- Obtener las velocidades de degradación de cianuro en presencia y ausencia de cobre(I).
- Obtener las velocidades de degradación de cianuro en presencia y ausencia de luz visible.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE N-TiO<sub>2</sub>

Para la elaboración del sol de N-TiO<sub>2</sub> se preparó una primera mezcla compuesta de 30 mL de agua desionizada, 0.6 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 1 mL de acetilacetona (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), la cual se dejó en agitación magnética durante 30 minutos a 900 rpm y temperatura ambiente. A esta mezcla se le adicionó gota a gota 5 mL de tetraisopropóxido de titanio y 5 mL del isopropanol. Esta última mezcla se agitó durante 12 horas y seguidamente se agregaron 5 mL de trietilamina para después dejar en agitación por 12 horas más. Con el sol preparado se procedió al recubrimiento de las láminas de acero inoxidable AISI 304 (previamente desbastadas hasta llegar al papel abrasivo de CSi 600 y llevadas a limpieza ultrasónica en acetona y en etanol durante 15 minutos) por el método dip-coating a una velocidad de inmersión de 6 cm min<sup>-1</sup>. Una vez obtenido el recubrimiento, se dejó secar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Para el caso de los recubrimientos con 2 y 3 capas se repitió el procedimiento de dip-coating dejando el mismo tiempo de secado entre cada inmersión. Las películas recubiertas se llevaron a un tratamiento hidrotérmico durante 4 horas a una presión de 17 psi, para posteriormente calcinarlas a 300°C en aire, durante 1 hora [3]. Adicionalmente, se recubrieron láminas de titanio de la misma manera que las láminas de acero inoxidable. Los electrodos de titanio con nanotubos de dióxido de titanio dopados con flúor crecidos anódicamente fueron suministrados por el profesor Ignacio González de la Universidad Autónoma Metropolitana.

#### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS

Las micrografías del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), y los análisis químicos por energía dispersiva de rayos X (EDS), se obtuvieron a 20 kV con un equipo QUANTA FEG 650 con un detector EDS. Los

espectros de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en un equipo ALUMEX INFRALUM FT-02 sobre discos de KBr.

### 3.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de 3 electrodos, en donde los electrodos de trabajo fueron electrodos rectangulares de los siguientes materiales: a) acero inoxidable SAE 304 recubierto con una película de sol-gel N-TiO<sub>2</sub> nanoestructurada, b) titanio con la capa de TiO<sub>2</sub> que se forma espontáneamente en su superficie, c) nanotubos de F-TiO<sub>2</sub> crecidos anódicamente en solución acuosa según el procedimiento informado en la literatura [39] y d) titanio con una película de sol-gel N-TiO<sub>2</sub> nanoestructurada. El área de estos electrodos fue de 2 cm<sup>2</sup>, delimitada con esmalte y la parte posterior del electrodo también fue recubierta con esmalte. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar) y como electrodo de referencia uno de calomel saturado de la marca GAMRY (SCE por sus siglas en inglés y cuyo potencial es +0.241 vs NHE).

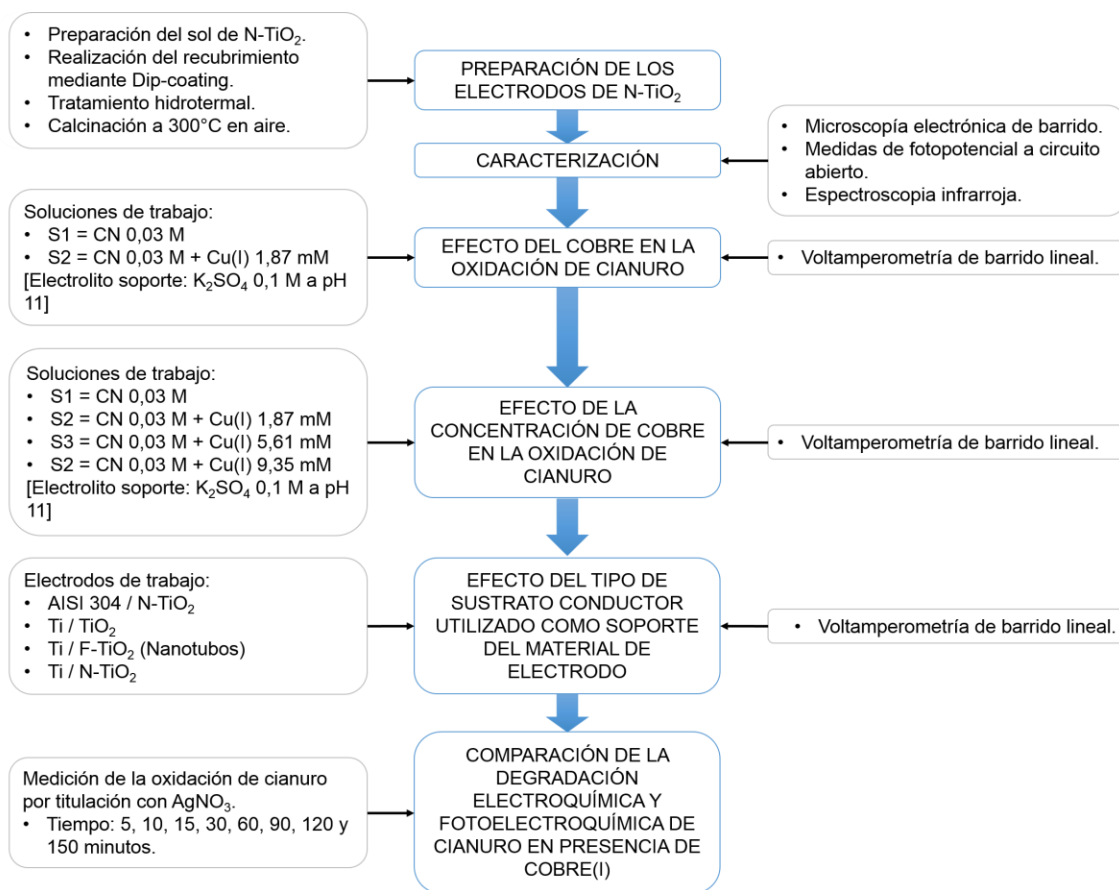
El potencióstato utilizado fue el modelo GAMRY 600 conectado a una PC, las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la voltamperometría de barrido lineal, iniciada a partir del potencial de circuito abierto (OCP), mediciones de OCP y cronoamperometría. Las mediciones se realizaron en diferentes soluciones acuosas, utilizando 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte, ajustando con KOH el pH a un valor de 11.0 para una concentración total de cianuro 0.03 M a diferentes concentraciones de cobre(I): a) 1.87 mM, b) 5,61 mM y c) 9.35 mM; el reactivo de cobre utilizado fue CuCN. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada y las mediciones se realizaron en ausencia de oxígeno, bajo una atmósfera de nitrógeno. Para las mediciones bajo iluminación se utilizó una lámpara PHILIPS MHN-TD Pro que simula la luz visible.

### 3.4 DETERMINACIÓN DE CIANURO

La oxidación de cianuro libre se midió por titulación con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.01 M y ioduro de potasio (KI) como indicador. Las muestras a las que se les midió cianuro se obtuvieron de pruebas cronoamperométricas a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos, imponiendo un pulso de potencial constante 0.7 V y agitando la solución con una barra magnética a 600 rpm bajo una atmósfera de nitrógeno.

### 3.5 RESUMEN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida.



Fuente: autores.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN

Se estableció una concentración de cianuro 0.03 M, la cual equivale a 780 ppm, y en esta solución se estudiaron las siguientes concentraciones de cobre(I): 1.87 mM, 5.61 mM y 9.38 mM, equivalentes a 119 ppm, 358 ppm y 596 ppm, respectivamente. En la Figura 3 se muestran los diagramas de distribución de especies para los sistemas de cobre(I) estudiados, se fijó un pH 11 para evitar la formación de ácido cianhídrico. De esta manera se observa que la especie predominante de cobre es el complejo triciano cobre(I),  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , así mismo esta es la especie predominante de cianuro para las mayores concentraciones, mientras que en la solución de cobre(I) 1.87 mM la especie predominante es el cianuro libre. Además, en el sistema de concentración intermedia de cobre (Figura 2b) la fracción de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  es similar al de la especie química  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ .

Figura 3. Diagramas de distribución de especies del sistema cobre(I)-cianuro para una concentración total de cianuro 0.03 M a diferentes concentraciones de cobre(I): a) 1.87 mM, b) 5,61 mM y c) 9.35 mM.

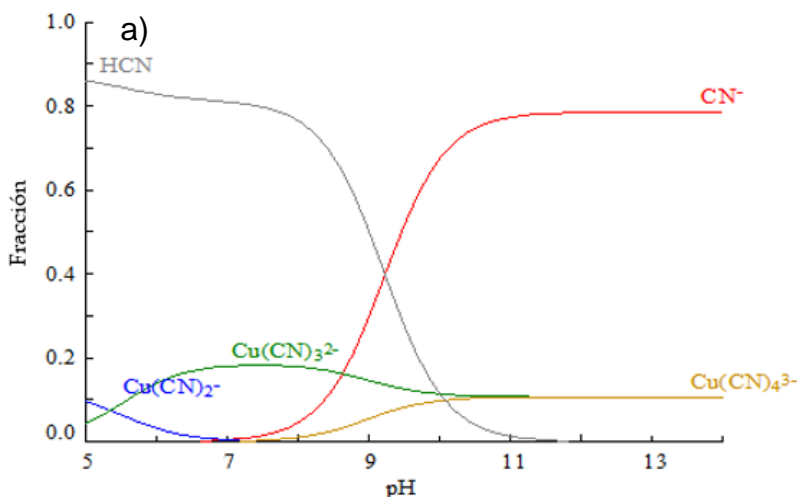
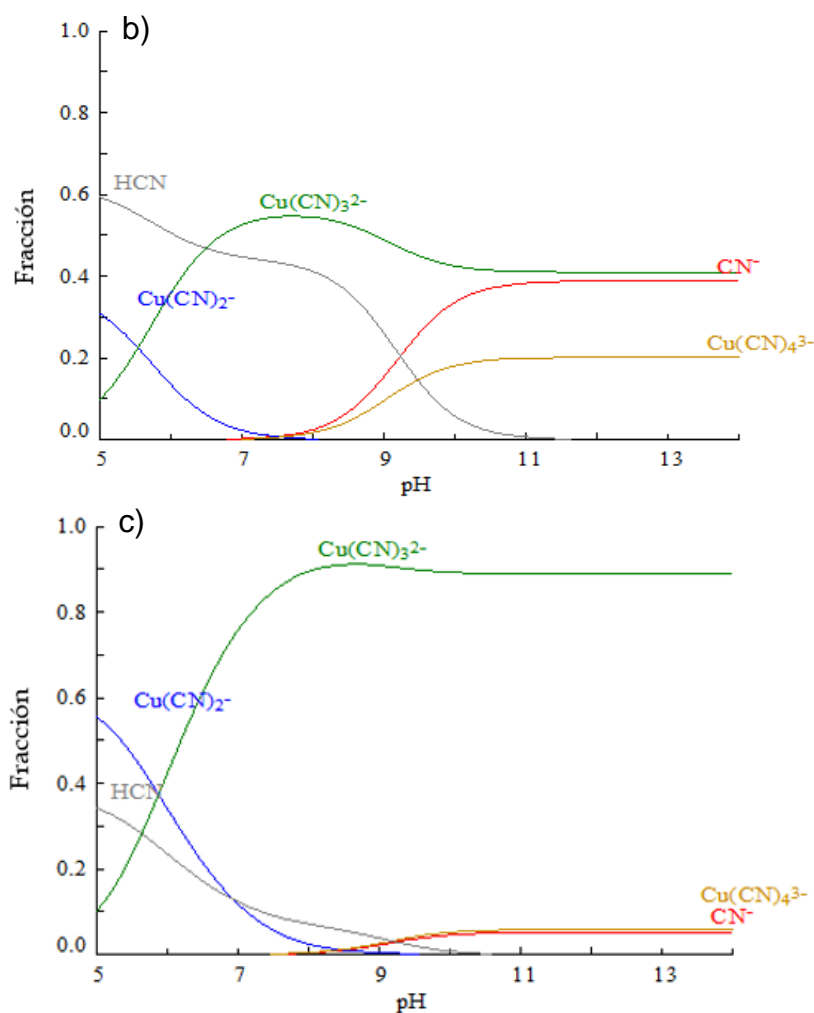


Figura 3. (Continuación)



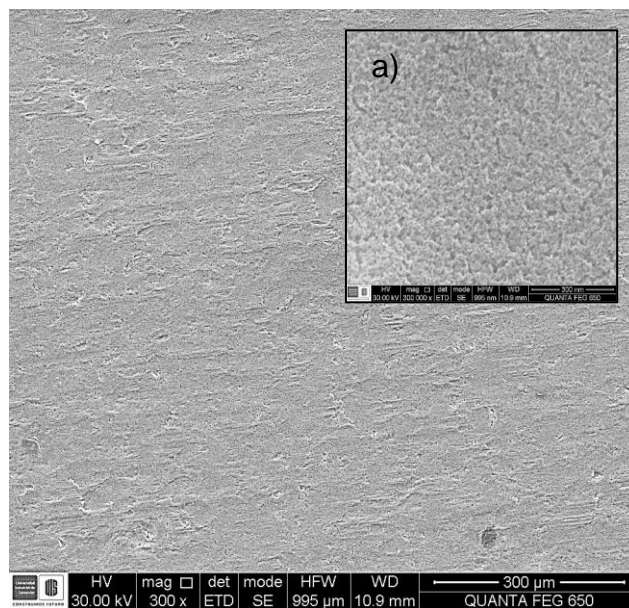
Fuente: autores.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

En primer lugar, los electrodos de trabajo empleados fueron películas de óxido de titanio dopadas con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) soportadas sobre láminas de acero inoxidable AISI SAE 304, obtenidas por el método sol-gel y dip coating. En la Figura 4 se observa una película de textura compacta formada de partículas de tamaño nanométrico, distribuidas homogéneamente. Además, en la Figura 5 se

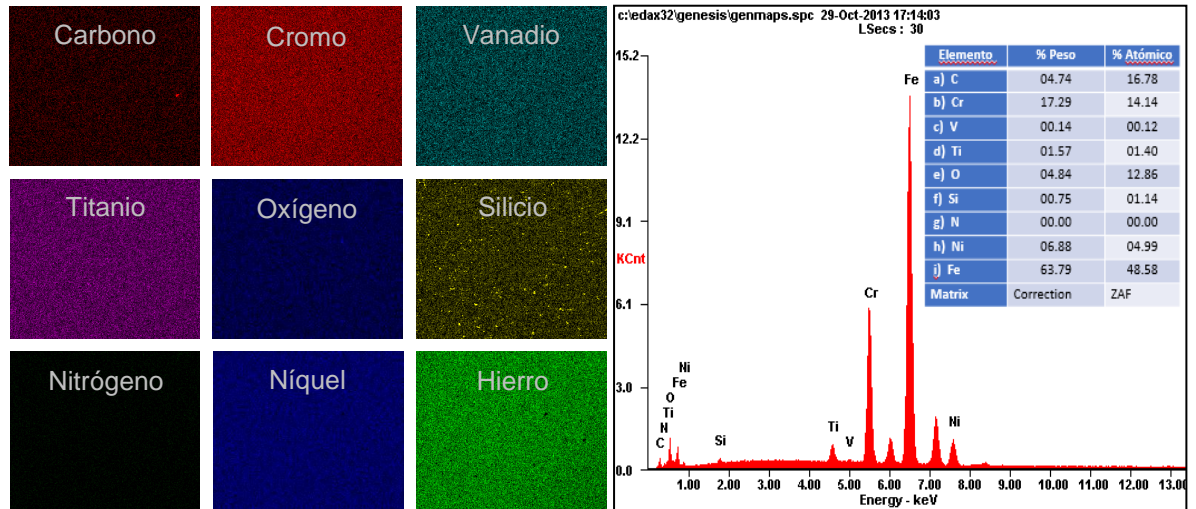
muestra que la composición elemental se encuentra uniformemente distribuida y la película no presenta grietas mostrando que se tiene un buen recubrimiento. La cantidad de nitrógeno utilizado como dopante no se alcanza a registrar debido a que la técnica EDS no es lo suficientemente sensible para determinar elementos de masa atómica baja. Se observan átomos de cromo, níquel, vanadio, hierro y carbono distribuidos uniformemente en el área estudiada, propios de la composición del acero inoxidable AISI SAE 304 [17]. A pesar que las láminas de acero inoxidable fueron tratadas en un baño ultrasónico en etanol y en acetona, los análisis químicos muestran partículas de silicio incrustadas en la película, provenientes del papel abrasivo utilizado en el proceso de desbaste de la lámina.

Figura 4. Micrografías de FE-SEM de la película de N-TiO<sub>2</sub> soportada sobre acero inoxidable AISI SAE 304, magnificación 300x. Cuadro a) magnificación a 240000x.



Fuente: autores.

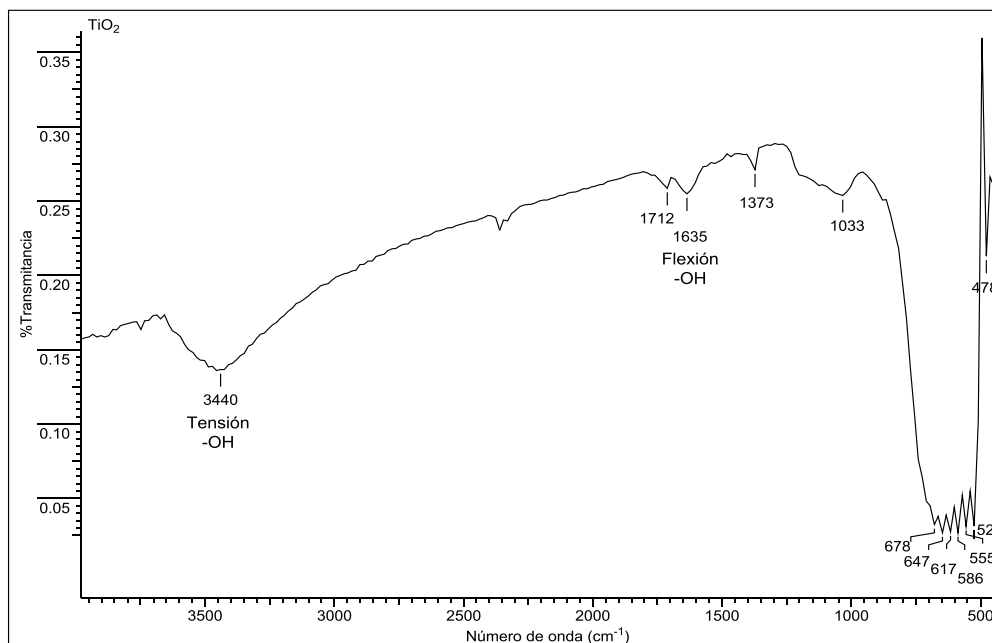
Figura 5. Distribución elemental por EDS de la película de N-TiO<sub>2</sub> sobre la lámina de acero inoxidable AISI SAE 304.



Fuente: autores.

La Figura 6 muestra el espectro de FT-IR para una muestra de TiO<sub>2</sub> comercial, de acuerdo a la literatura, la región del espectro comprendida entre 400 y 800 cm<sup>-1</sup> es dónde se encuentran los enlaces Ti-O características de la fase anatasa [9]. Las bandas intensas en la región de 524-678 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de flexión y tensión entre el Ti-O y el enlace Ti-O-Ti y muestran la presencia de las fases cristalinas presentes en el TiO<sub>2</sub> comercial. Por otro lado, las bandas a 3440 cm<sup>-1</sup> y 1635 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión y flexión del grupo -OH, y están asociadas a la absorción de moléculas de agua en el TiO<sub>2</sub> comercial [6].

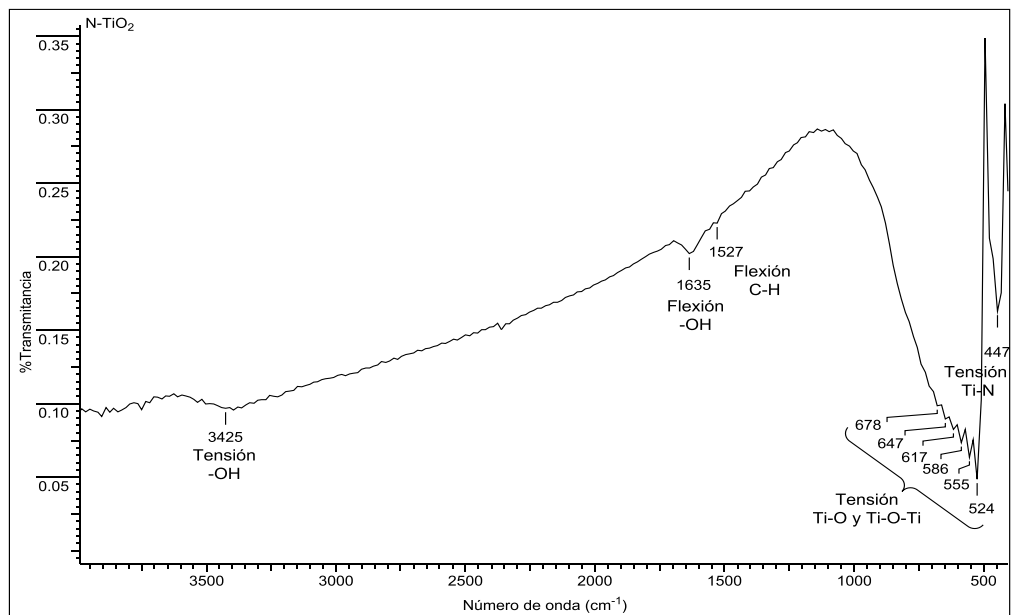
Figura 6. Espectro de FT-IR característico de una muestra de TiO<sub>2</sub> comercial.



Fuente: autores.

Comparativamente, se obtuvo el espectro FT-IR para una muestra de N-TiO<sub>2</sub> (Figura 7). De acuerdo al espectro FT-IR del TiO<sub>2</sub> comercial (Figura 6), las bandas ubicadas en la región comprendida entre 524 y 647 cm<sup>-1</sup> sugieren la presencia de la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>, y corresponden a aquellas vibraciones de flexión y tensión entre el Ti-O y el enlace Ti-O-Ti. Cabe resaltar que las bandas de tensión -OH a 3440 cm<sup>-1</sup> y flexión -OH a 1635 cm<sup>-1</sup> no se encuentran muy intensas por lo que sugiere que durante el proceso sol-gel la absorción de moléculas de agua fue menor en comparación que el TiO<sub>2</sub> comercial. La banda a 447 cm<sup>-1</sup> es característica del enlace Ti-N [23], la cual se encuentra con una intensidad alta, mientras que la presencia de la banda a 1527 cm<sup>-1</sup> es característica del enlace C-H, sugiriendo que los precursores del sol también dopan al material, aunque la intensidad de esta banda es menor que la atribuida al enlace Ti-N.

Figura 7. Espectro de FT-IR obtenido de una muestra de N-TiO<sub>2</sub> preparada por sol-gel.



Fuente: autores.

#### 4.2.1 Fotoactividad de la película semiconductor

El potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) es una medida de la energía en la interfase electrodo/solución electrolítica cuando no circula una corriente por el circuito externo de la celda; siendo de gran utilidad para estudiar los fenómenos que ocurren a corriente cero, como la adsorción de especies químicas, el intercambio iónico, entre otras [5]. Al iluminar un electrodo semiconductor, si la energía de los fotones es suficiente para generar pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), se tiene la posibilidad de registrar reacciones redox superficiales a través de la variación de los valores del OCP [1]. En la Figura 8 se muestran los cambios del OCP para una película de N-TiO<sub>2</sub> en contacto con soluciones de cianuro a diferentes concentraciones de cobre(I).

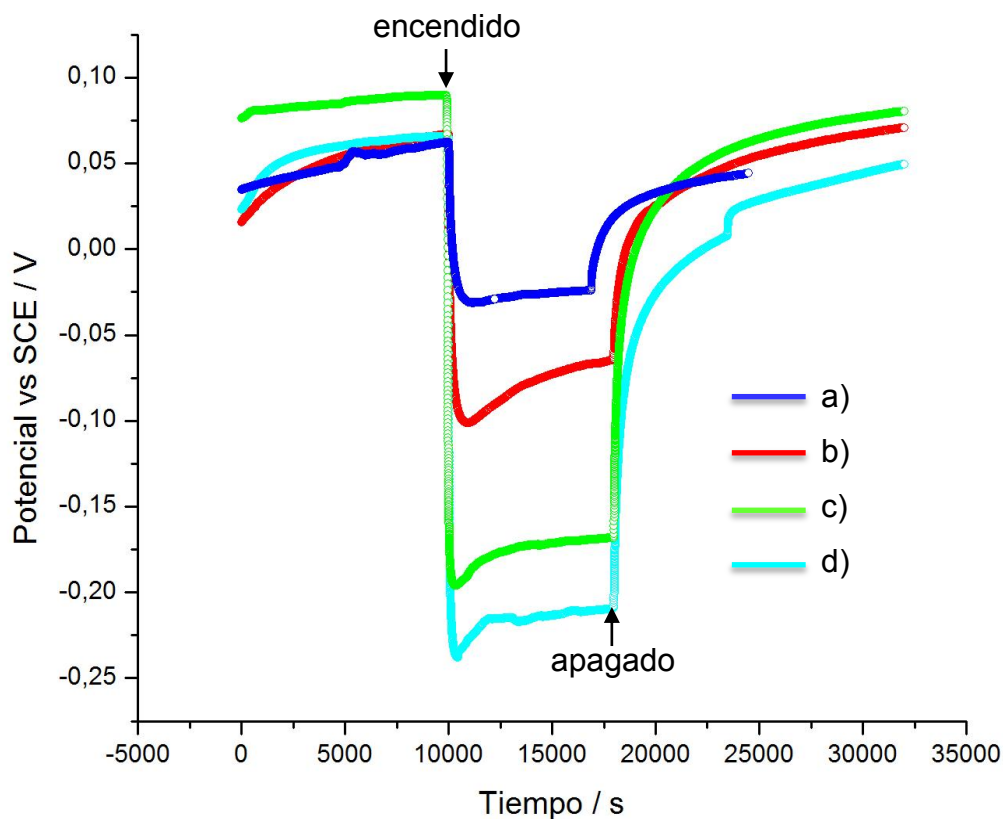
Al iluminar el electrodo de N-TiO<sub>2</sub> el OCP se desplaza abruptamente hacia potenciales negativos (Figura 8) para todas las soluciones, respuesta que es característica de un semiconductor tipo n [40]. Al estar iluminada la interfase N-TiO<sub>2</sub>/solución los portadores de cargas (electrones y huecos) se acumulan dentro del semiconductor [1], y al encontrarse especies reductoras de cianuro capaces de aceptar los huecos del semiconductor, se produce una acumulación de electrones dentro del N-TiO<sub>2</sub> provocando un aumento hacia potenciales negativos en los valores del OCP. A medida que se aumenta la concentración de cobre(I) en la solución, el OCP se desplaza hacia potenciales más negativos, mostrando el efecto catalítico del cobre en la oxidación de cianuro [10,11,36]. Así, el efecto catalítico se atribuye al complejo triciano cobre(I), [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>; los cuales se oxidan por los huecos fotogenerados acumulándose una mayor concentración de electrones en la parte más baja de la banda de conducción del N-TiO<sub>2</sub>.

Al alcanzarse un estado estacionario en la interfase durante la iluminación del electrodo, el OCP tiende a un valor constante, mientras que al apagar la luz el OCP se desplaza hacia potenciales menos negativos regresando los electrones excitados al nivel de Fermi. Debido a que el regreso del potencial no es abrupto como cuando el electrodo es iluminado, el regreso de los electrones al nivel de Fermi ocurre a través de estados superficiales o procesos de recombinación. Dicha variación puede ser representada mediante la ecuación 5 [34]

$$E_{oc}(t) = E_{oc}(0) \cdot t^{-b} \quad (5)$$

en dónde,  $E_{oc}(0)$  es el potencial a circuito abierto al alcanzar el estado estacionario durante la iluminación;  $t$ , es el tiempo transcurrido desde que se apaga la luz;  $E_{oc}(t)$  es el potencial de circuito abierto a cada tiempo, y  $b$  es una constante asociada a la recombinación de los electrones o a la presencia de estados superficiales en el electrodo.

Figura 8. Evolución del OCP de una película de N-TiO<sub>2</sub> en contacto con una solución con concentración total de cianuro 0.03 M en 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11, en a) ausencia de cobre(I), y a diferentes concentraciones de cobre(I): b) 1.87 mM, c) 5,61 mM y d) 9.35 mM, cuando una lámpara de luz visible es encendida y apagada.



Fuente: autores.

El valor obtenido de *b* para la solución de sólo cianuro 0.03 M (Tabla 1) es menor que el obtenido para las soluciones con cobre(I), indicando que a medida que se aumenta la concentración de cobre(I) en la solución la recombinación es mayor, o existe una menor concentración de estados superficiales que retardan el tiempo para que los portadores de carga minoritarios regresen al nivel de Fermi o sean transferidos a alguna especie química en solución [24]. El aumento de la recombinación con el incremento en la cantidad de cobre puede deberse a que

durante el proceso redox se ha informado que se produce un oxo-hidróxido de cobre [29], el cual podría ser un centro de recombinación de los portadores de carga.

Tabla 1. Parámetro b de la ecuación (5) determinado mediante un ajuste de las mediciones de OCP en 0.03 M KCN + 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostradas en la Figura 8.

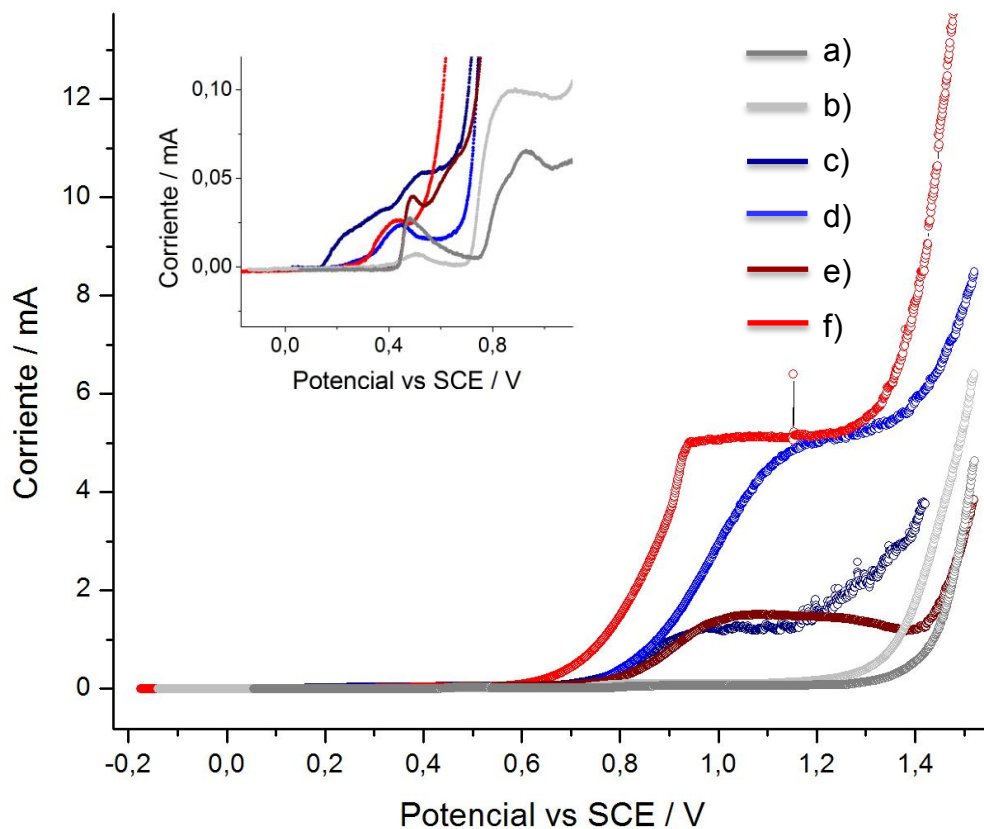
Concentración de Cu(I) /mM	Parámetro de recombinación b
0.00	0.090
1.87	0.093
5.61	0.100
9.35	0.140
Fuente: autores.	

#### 4.3 EFECTO DEL COBRE EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO

La Figura 9 muestra los voltamperogramas característicos del a) electrolito soporte (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M), y soluciones de cianuro 0.03 M b) en ausencia y c) presencia de cobre(I) 1.87 mM a pH 11, con y sin iluminación del electrodo, a una velocidad de barrido de 0.1 mVs<sup>-1</sup>. Esta velocidad se seleccionó después de un estudio de velocidades de barrido (no se muestra) con el propósito de obtener una condición estacionaria en el sistema evitando el aumento de la capa de difusión y la disminución del gradiente de concentración en la interfase electrodo/solución. El comportamiento voltamperométrico del electrolito soporte muestra sólo un aumento de corriente a potenciales mayores que 1.2 V debido a la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés), tanto en condiciones de iluminación como de oscuridad. A pesar de lo anterior, los voltamperogramas registran una corriente del orden de los miliamperios a potenciales cercanos a

0.6 V, la cual se atribuye a la oxidación de una pequeña cantidad de compuestos orgánicos presentes en el electrodo debido a los precursores utilizados en el proceso sol-gel.

Figura 9. Voltamperogramas lineales característicos obtenidos a  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$  para una película de  $\text{N-TiO}_2$  soportada sobre acero inoxidable 304 en contacto con una solución de a,b)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.1 M y soluciones de cianuro 0.03 M c,d) en ausencia y e,f) presencia de cobre(I) 1.87 mM, en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.1 M a pH 11. Mediciones realizadas en a,c,e) oscuridad y b,d,f) bajo iluminación.



Fuente: autores.

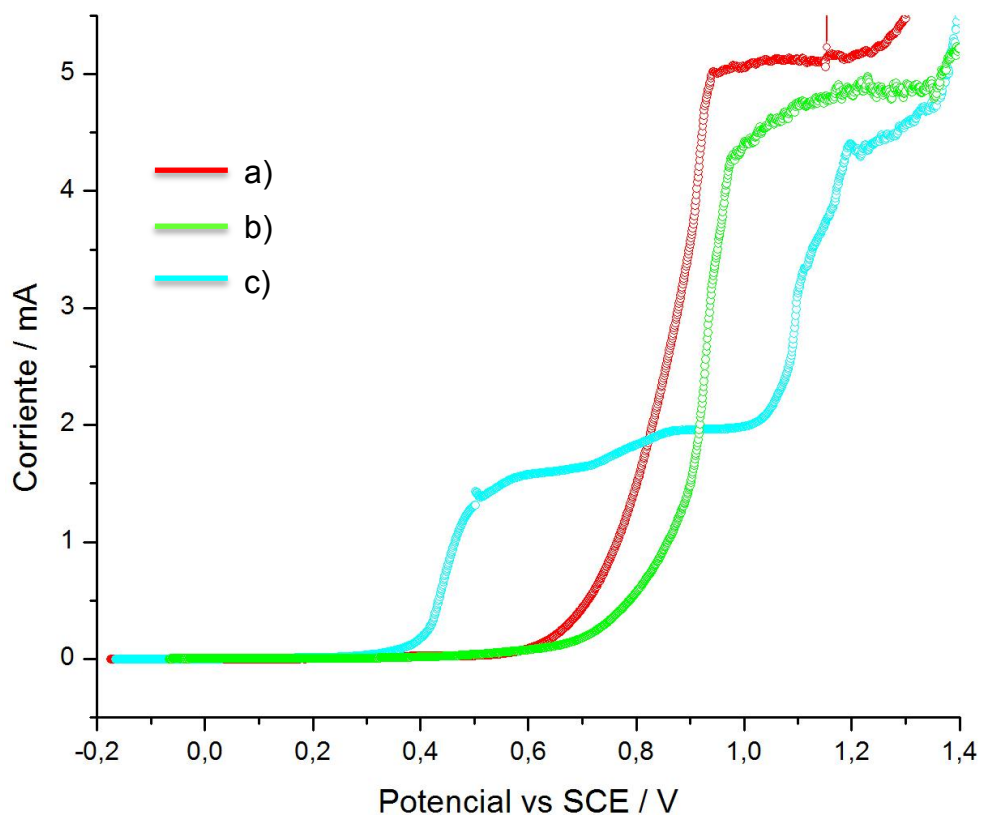
En las soluciones con sólo cianuro (Figura 9c,d), se observa un proceso anódico que registra una meseta y por tanto se atribuye a la oxidación del cianuro, el cual inicia alrededor de 0.65 V, para posteriormente registrar un aumento de la misma debido a la OER; la forma de la curva demuestra que se alcanza un estado estacionario controlado por la difusión de las especies electroactivas en la interfase. Además, es posible observar la fotocorriente debido a la contribución de la luz, tanto en la solución en ausencia como en presencia de cobre durante el proceso de electrólisis, por un aumento de 3 y 3.5 veces respecto a la corriente registrada en la oscuridad.

En los procesos electroquímicos la corriente eléctrica es una medida de la velocidad de las reacciones [8], así en la Figura 9f se puede observar que la oxidación del cianuro en presencia de cobre(I) e iluminación ocurre a potenciales menos positivos ( $\sim 0.6$  V), y a una mayor velocidad, en comparación con las soluciones que no contienen cobre. Esto muestra el efecto catalítico del cobre(I) en el proceso anódico, ya que a un menor potencial se oxida el cianuro y esto sucede comparativamente a una mayor velocidad.

#### 4.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO

La Figura 10 muestra los voltamperogramas representativos para soluciones con una concentración total de cianuro 0.03 M y a diferentes concentraciones de cobre(I) a pH 11, e iluminando la superficie del electrodo. En el voltamperograma correspondiente a la solución con mayor contenido de cobre(I) (Figura 10c), se observan cuatro zonas donde se alcanza una corriente límite, la primera inicia en  $\sim 0.4$  V, la segunda en  $\sim 0.7$  V, la tercera en  $\sim 1.1$  V y la cuarta en  $\sim 1.2$  V. La especie que predomina antes de realizar la perturbación es el  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  (Figura 3d) y de acuerdo al diagrama fracción de cianuro en función del potencial de electrodo (Figura 11), cada una de estas zonas corresponde a la oxidación de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $(\text{CN})_2$  y  $\text{CN}^-$ .

Figura 10. Voltamperogramas lineales representativos, obtenidos a  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ , para una película de  $\text{N-TiO}_2$  iluminada en contacto con una solución para una concentración total de cianuro  $0.03 \text{ M}$  en  $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ , pH 11, a diferentes concentraciones de cobre(I): a)  $1.87 \text{ mM}$ , b)  $5.61 \text{ mM}$  y c)  $9.35 \text{ mM}$ .

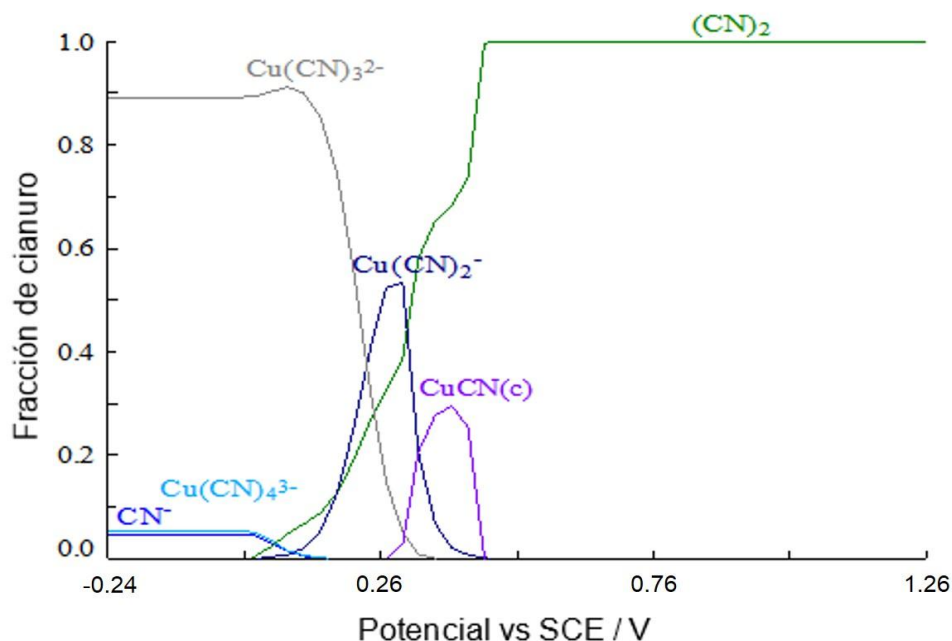


Fuentes: autores

De esta manera, el efecto catalítico del cobre en la oxidación de cianuro se observa significativamente cuando la relación molar  $\text{CN}^-/\text{Cu(I)}$  es alrededor de 3.2. Este efecto puede estar relacionado no sólo al predominio de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , sino también a su adsorción específica en la superficie del electrodo de  $\text{N-TiO}_2$  [36], el mecanismo involucrado en estas reacciones cambia a medida que se varía la relación molar  $\text{CN}^-/\text{Cu(I)}$ , por lo que el número de electrones involucrados en el

proceso puede ser diferente; sin embargo, el estudio de estos procesos de oxidación sale de los alcances de este trabajo.

Figura 11. Diagrama de fracción de cianuro en función del potencial de electrodo.



Fuente: autores.

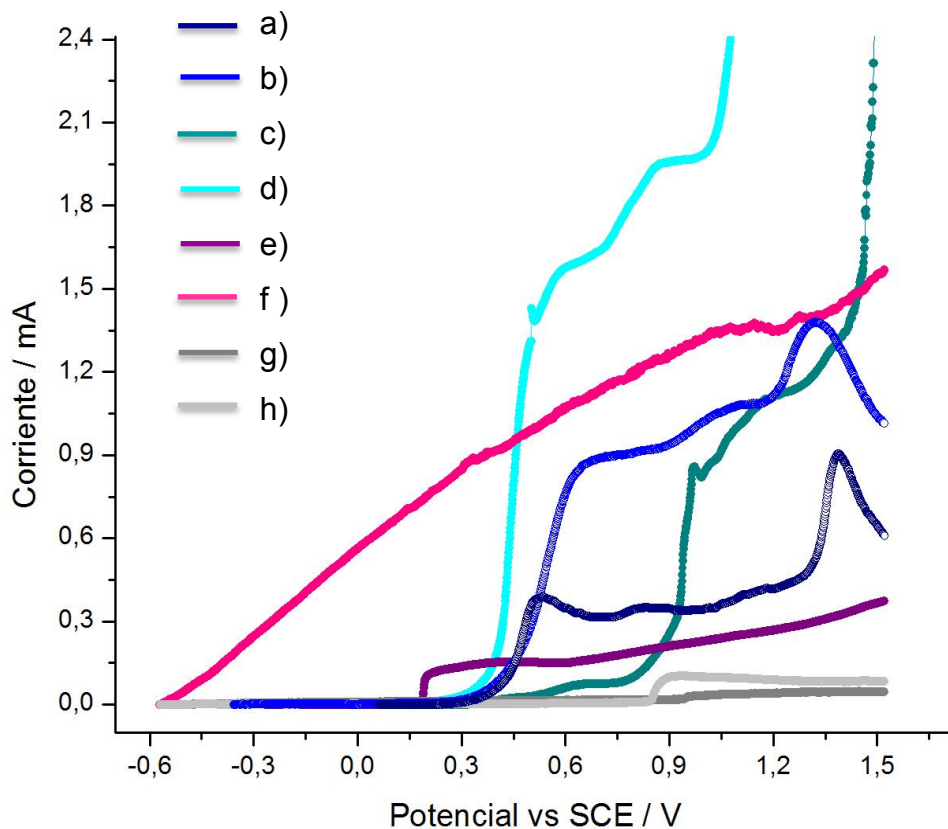
#### 4.5 EFECTO DEL TIPO DE SUSTRATO CONDUCTOR UTILIZADO COMO SOPORTE DEL MATERIAL DE ELECTRODO

Hasta aquí los resultados voltamperométricos muestran que los procesos de oxidación de cianuro corresponden a procesos electrolíticos asistidos por luz, es decir que, sólo a potenciales suficientemente positivos hay una contribución a la corriente por efecto de la luz; sin embargo, lo ideal sería registrar una fotocorriente desde el inicio de la perturbación. Debido a la pobre conductividad del acero inoxidable, el cual actúa como soporte de la película de N-TiO<sub>2</sub> y a la vez sirve para transportar los electrones por el circuito externo al contraelectrodo, se

aumenta la probabilidad de recombinación y sólo hasta alcanzar un potencial lo suficientemente alto se disminuye la recombinación. A su vez, los electrones fotogenerados pueden cederse al acero, sirviendo como protección para el mismo y así evitar la corrosión. En la Figura 12 se presentan los voltamperogramas de barrido lineal realizados para distintos electrodos a,b) Ti/N-TiO<sub>2</sub> (película sol-gel), c,d) SS 304/N-TiO<sub>2</sub> (película sol-gel), e,f) Ti/F-TiO<sub>2</sub> (nanotubos formados anódicamente) y g,h) Ti/TiO<sub>2</sub> (lámina de Ti) en una solución con una concentración total de cianuro 0.03 M y cobre(I) de concentración 9.35 mM, en ausencia (a,c,e,g) y presencia de luz visible (b,d,f,h). En primer lugar, se presenta la oxidación sobre una lámina de titanio en la oscuridad y bajo iluminación, donde el conductor electrónico corresponde al óxido de titanio que se forma espontáneamente sobre este metal, TiO<sub>2</sub>/solución electrolítica (Fig. 12g,h), para la cual sólo se observa un pequeño aumento de corriente a potenciales cercanos a 0.9 V, siendo de mayor magnitud la corriente bajo iluminación, debido a que este material es fotoactivo en el UV.

Por otra parte, las películas de N-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre titanio (Fig. 12a,b) presentan corrientes de oxidación menores respecto a los electrodos soportados sobre acero inoxidable 304 (Fig. 12c,d), tanto en la oscuridad como bajo iluminación. Sin embargo, se esperaría que la película soportada sobre titanio registrará una fotocorriente desde el comienzo de la perturbación, ya que tanto el soporte como la película son de materiales similares. Esta menor fotoactividad puede atribuirse a que a diferencia de las películas soportadas sobre acero, el recubrimiento sobre titanio presenta grietas y desprendimiento parcial de la película de N-TiO<sub>2</sub> (Anexo A).

Figura 12. Voltamperogramas de barrido lineal característicos obtenidos a  $0.1 \text{ mV/s}^{-1}$  para una solución de  $0.03 \text{ M}$  cianuro de total y  $9.35 \text{ mM}$  cobre(I) en  $0.1 \text{ M}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sobre electrodos de: a,b)  $\text{Ti} / \text{N-TiO}_2$ ; c,d)  $\text{SS 304} / \text{N-TiO}_2$ ; e,f)  $\text{Ti} / \text{F-TiO}_2$  Nanotubos y; g,h)  $\text{Ti} / \text{TiO}_2$ . Medidas realizadas en oscuridad (a,c,e,g) y bajo iluminación (b,d,f,h).



Fuente: autores

Una alternativa diferente a inmovilizar el recubrimiento  $\text{N-TiO}_2$  por el método de sol-gel sobre sustratos conductores, es crecer anódicamente nanotubos de dióxido de titanio a partir de  $\text{Ti}$ , los cuales por las condiciones de preparación se encuentran dopados con flúor; esto evita tener interfases adicionales [2,26,27,39], lo que podría disminuir los procesos de recombinación al tener los electrones un camino direccionado para transportarse hacia el sustrato conductor, a diferencia

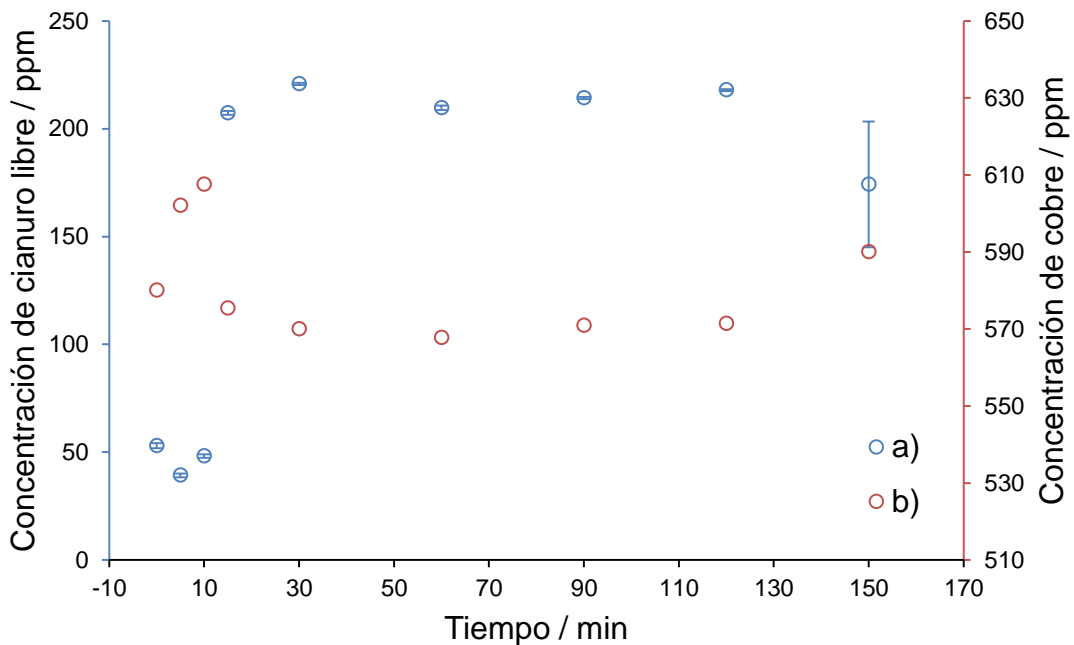
del camino tortuoso que siguen en una película nanoparticulada obtenida por sol-gel. La Figura 12e,f muestran el comportamiento de un electrodo de titanio anodizado, donde la interfase es F-TiO<sub>2</sub>/solución electrolítica. En la oscuridad se registra un comportamiento similar al de las películas soportadas sobre acero inoxidable; sin embargo, al iluminar los nanotubos de F-TiO<sub>2</sub> se observa claramente un aumento de la corriente de oxidación desde el inicio de la perturbación. Por tanto, se muestra que este material presenta un comportamiento fotoelectrocatalítico que se esperaría tener en cualquier material fotoactivo sin problemas de conducción, por lo que al tener los electrones un transporte eficiente, se estaría evitando la recombinación de los portadores de carga.

Ya que el mayor efecto catalítico del cobre(I) cuando el electrodo de N-TiO<sub>2</sub> soportado sobre acero inoxidable 304 es iluminado, corresponde a la solución con la relación molar CN<sup>-</sup>/Cu(I) ~3.2; se evalúa la oxidación electroquímica y fotoelectroquímica de cianuro para determinar la velocidad a la que ocurren estos procesos a un potencial de 0.7 V.

#### 4.6 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CIANURO EN PRESENCIA DE COBRE(I)

En la figura 13 se presenta la variación de la concentración de cianuro libre y cobre total en solución en la oscuridad. La concentración del primero (Fig. 13a) disminuye ligeramente en los primeros 10 minutos de la oxidación y seguidamente aumenta considerablemente a valores cercanos a 210 ppm, manteniéndose constante durante cerca de 100 minutos para finalmente disminuir a los 150 minutos. Por otra parte, la concentración del segundo (Fig. 13b) presenta un comportamiento inverso al descrito para el cianuro libre, tanto al inicio como al final de la oxidación.

Figura 13. Variación de la concentración de a) cianuro libre y b) cobre disuelto en solución, durante la oxidación de especies de cianuro al aplicar un pulso de potencial constante de 0,7 V en un electrodo de N-TiO<sub>2</sub> soportado sobre acero inoxidable 304 en la oscuridad a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos.



Fuente: autores.

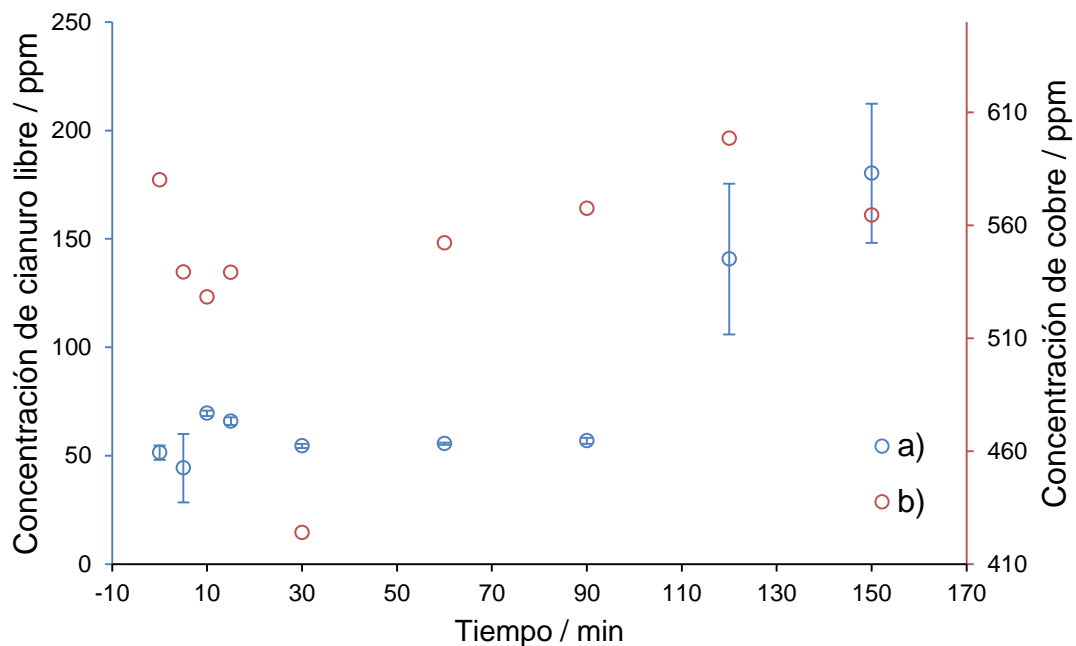
De acuerdo a la Figura 12d, al potencial aplicado en el proceso electrolítico, la corriente que se genera es 22 veces menor que la producida con iluminación y como la corriente es una medida de la velocidad a la que ocurren los procesos [5], la oxidación de cianuro es menos cuantitativa y ocurre a una velocidad mucho menor. Por consiguiente, el que la concentración de cianuro libre aumente y de acuerdo al estudio termodinámico realizado por Lu y col. [29], se propone que el proceso de oxidación está descrito por la ecuación 6:



Así, debido a que la velocidad de la reacción es pequeña a las condiciones estudiadas, la concentración de cianuro se mantiene constante durante la mayor parte del proceso.

En la figura 14 se presenta la variación de la concentración de cianuro libre y cobre total en solución en el proceso fotoelectroquímico. Trascurridos 90 minutos de oxidación, tanto el primero como el segundo caso se presenta un comportamiento relativamente constante alrededor de 55 y 560 ppm, respectivamente; sólo después de 100 minutos el cianuro libre presenta un aumento hasta concentraciones de ~150 ppm.

Figura 14. Variación de la concentración de a) cianuro libre y b) cobre disuelto en solución, durante la oxidación de especies de cianuro al aplicar un pulso de potencial constante de 0,7 V en un electrodo de N-TiO<sub>2</sub> bajo iluminación a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos.



Fuente: autores.

De acuerdo al comportamiento voltamperométrico mostrado en la Figura 12d y a la reacción descrita en la ecuación 6, la velocidad del proceso de oxidación del complejo triciano cobre(I) aumenta debido a la generación de huecos sobre la película de N-TiO<sub>2</sub>. Ciertamente, los radicales generados en el proceso fotoelectroquímico poseen un poder oxidante lo suficientemente alto como para transformar al ión CN<sup>-</sup> hasta N<sub>2</sub> directamente [38]; sin embargo, el aumento de la concentración de cianuro libre se puede atribuir al cambio en la distribución de especies presentes en solución debido a la disminución de la concentración de cianuro total (Figura 3).

## 5. CONCLUSIONES

La oxidación de cianuro es catalizada significativamente por cobre(I), sobre electrodos de N-TiO<sub>2</sub> soportados sobre acero inoxidable 304 bajo iluminación, cuando la relación molar CN<sup>-</sup>/Cu(I) es 3.2 disminuyendo el sobrepotencial para realizar la oxidación de cianuro.

El tipo de material utilizado como sustrato conductor juega un papel importante en el proceso fotoelectroquímico, así como la manera en que se encuentra unido el material semiconductor fotoactivo. La pobre conducción electrónica del acero inoxidable 304 y las partículas obtenidas por el proceso sol-gel aumentan los procesos de recombinación provocando que la fotorespuesta sea significativa a potenciales altos. El uso de electrodos de titanio con una superficie nanoestructurada tubular es una alternativa eficiente para generar una fotorespuesta desde el inicio de la perturbación.

Las velocidades de oxidación de cianuro en presencia de cobre (I) están determinadas por las especies químicas de cobre, así el predominio del complejo triciano cobre(I), [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, disminuye la energía para oxidar de manera indirecta al cianuro.

Los resultados obtenidos en esta y las anteriores investigaciones [3,35] pueden servir como punto de partida, para llevar a cabo la remediación de soluciones contaminadas con cianuro y mercurio, a una mayor escala en un reactor fotoelectroquímico.

## 6. RECOMENDACIONES

- Identificar y determinar la concentración de todos los productos de la oxidación de cianuro para poder proponer mecanismos de oxidación.
- Ampliar el estudio con soluciones de cianuro agregando otros cationes metálicos a la solución, Zn(II), Fe(II) y Fe(III), para conocer su efecto en la oxidación de cianuro a concentraciones que simulen vertidos de la extracción de oro.
- Determinar por destilación el cianuro que no se encuentra libre para obtener las velocidades de oxidación.
- Obtener nanotubos de dióxido de titanio de diferentes longitudes y a diferentes temperaturas de calcinación y evaluarlos electroquímicamente para obtener mejores materiales semiconductores.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ACEVEDO-PEÑA, Próspero; GONZÁLEZ, Ignacio; VÁZQUEZ, Gerardo; MANRÍQUEZ, J. Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. Enero 26 de 2011. Vol. 34, No. 3.
- [2] ALBU, Sergiu P. SCHMUKI, Patrik. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes. Erlangen, 28 de Febrero de 2013. Friedrich-Alexander-Universität. Institute for Surface Science and Corrosion (LKO). Department of Materials Science.
- [3] ARDILA, L.; FUENTES, S. y MELÉNDEZ, A. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO<sub>2</sub>. Universidad industrial de Santander. 2012.
- [4] BARAKAT, M. A., et al. Removal of toxic cyanide and Cu(II) Ions from water by illuminated TiO<sub>2</sub> catalyst. 2004.
- [5] BARD, Allen J. FAULKNER, Larry R. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2 ed. New York. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- [6] BECKER, Inés. HOFMANN, Ingo. MÜLLER, Frank A. Preparation of bioactive sodium titanate ceramics. Earlen, 2007. University of Erlangen-Nuremberg. Department of materials science-biomaterials.
- [7] BHADRINARAYANA, N. S. AHMED BASHA, C. ANANTHARAMAN, N. Electrochemical oxidation of cyanide and simultaneous cathodic removal of cadmium present in the plating rinse water. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46. P 6417-6424.

- [8] CALDERÓN, Jorge Andrés, ROSSA MATTOS, Óscar, ESTEVES BARCIA, Oswaldo. Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. Medellín, 15 de Mayo de 2006.
- [9] CHEM, J. TRANS, Faraday. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. En: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1994
- [10] CHENG, S. C., et al. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. 2002.
- [11] DU, Yikui. GOLDSTEINB, Sara. RABANIB, Joseph. The catalytic effects of copper ions on photo-oxidation in  $\text{TiO}_2$  suspensions: The role of superoxide radicals. Jerusalem. 23 de Julio de 2011. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. P 1-7
- [12] EGERTON, Terry A. Does photoelectrocatalysis by  $\text{TiO}_2$  work. Newcastle, 14 de Abril de 2011. Newcastle University. School of Chemical Engineering and Advanced Materials.
- [13] FORERO, J.; ORTIZ, O. y RÍOS, F. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. 2005.
- [14] FRABREGAT, S., et al. Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes in aqueous electrolyte. 2003.
- [15] HARO FLORES, Robinson José. ESTRADA BORJA, Geovanny Patricio. Tratamiento De Aguas Residuales Mediante Procesos de Oxidación avanzada. Trabajo de investigación. Quito. Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Catedra de Electroquímica, 2013.

[16] HUANG, Donggen. LIAO, Shijun. QUAN, Shuiqing. LIU, Lei. HE, Zongjian. WAN, Jinbao. ZHOU, Wenbin. Preparation of anatase F doped TiO<sub>2</sub> sol and its performance for photodegradation of formaldehyde. En: Journal of materials Science. Octubre de 2007. Vol 42. No. 19

[17] Internet, ASM Aerospace Specification Metals Inc. AISI Type 304 Stainless Steel [En línea] Disponible en: <<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A>>. Último acceso: 30 de enero de 2014.

[18] Internet, Formulación de una iniciativa de producción más limpia dirigido al sector de los metales preciosos en pequeña escala en Colombia para ser implementado a través de los centros ambientales mineros –CAMs- u otros instrumentos técnicos” [En línea] Disponible en: <<http://www.upme.gov.co/Docs/Mineria/1865.pdf>>. Último acceso: 12 de Diciembre de 2013

[19] Internet, La química hacia la conquista del sol (electroquímica y fotoelectroquímica) [En línea] Disponible en: <[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/10/htm/sec\\_7.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/10/htm/sec_7.html)> Último acceso: 15 de enero de 2014.

[20] Internet, Minería de hecho en colombia. Defensoría delegada para los derechos colectivos y del ambiente. Bogotá, Diciembre de 2010. [En línea] Disponible en: <<http://www.defensoria.org.co/red/anexos/publicaciones/mineriaColombia.pdf>>. Último acceso: 03 de febrero de 2014.

[21] Internet, LARA, F. Procesos de cianuración. [En línea]. Disponible en: <[http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download\\_wiki\\_attachment.php?attId=233](http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=233)>. Último acceso: 15 de Enero de 2013.

[22] Internet, Mine-to-mill optimization: effect of feed size on mill throughput. [En línea]. Disponible en: < <http://www.srk.com/files/File/newsletters/srknews48-mmp-a4.pdf>> Último acceso: 20 de Enero de 2014.

[23] JAGADALE, Tushar C. TAKALE, Shrikant P. SONAWANE, Ravindra S. JOSHI, Hrushikesh M. PATIL, Shankar I. KALE, Bharat B. OGALE, Satishchandra. N-Doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method. En: The Journal of Physical Chemistry C. Pune, 26 de Agosto de 2008. Vol. 112, No 37. P 14595-14602

[24] KOINUMA, M. SEKI, H. MATSUMOTO, Y. Photoelectrochemical properties of layered niobate (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>) films prepared by electrophoretic deposition. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. Kumamoto, 9 de Agosto de 2002. Vol 531. No. 1. P 81-85

[25] KOMMINENI, S., et al. Advanced oxidation processes. 2000.

[26] LAMBERTI, Andrea. SACCO, Adriano. BIANCO, Stefano. QUAGLIO, Marzia. MANFREDI, Diego. PIRRI Candido Fabrizio. Enhancement of electron lifetime in dye-sensitized solar cells using anodically grown TiO<sub>2</sub> nanotube/nanoparticle composite photoanodes. En: Microelectronic Engineering. Noviembre 2013. Vol 111. P 137–142

[27] LI, Lingjie. ZHOU, Zhuqing. LEI, Jinglei. HE, Jianxin. ZHANG, Shengtao. PAN, Fusheng. Highly ordered anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their stabilities as photo(electro)catalysts. Chongqing, 1 de Febrero de 2012. Chongqing University.

[28] LÓPEZ MUÑOZ, M. J. AGUADO, J. VAN GRIEKEN R. MARUGÁN, J. Simultaneous photocatalytic reduction of silver and oxidation of cyanide from dicyanoargentate solutions and spent plating baths. Madrid, 2008. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 86, P 53-62

- [29] LU, Jianming. DREISINGER, D.B. COOPER, W.C. Thermodynamics of the aqueous copper–cyanide system. Vancouver, Mayo 31 de 2002. University of British Columbia. Department of Metals and Materials Engineering.
- [30] MONLLOR, D. Fotelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante. 2010.
- [31] MONTERO, H. Preparación de recubrimientos mediante deposición química en fase líquida. En: láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicación. 2003
- [32] OCHIACHI, T. y FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of  $TiO_2$  photocatalyst and its applications for environmental purification. 2012.
- [33] OSMA, J.; TOBO, A. y PEDRAZA, J. Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg (II) en soluciones cianuradas utilizando como fotoánodo  $TiO_2$  soportado en acero inoxidable AISI-SAE 304. Universidad industrial de Santander. 2010.
- [34] PAWAR, S.M. MOHOLKAR, A.V. RAJPURE, K.Y. BHOSALECORRESPONDING, C.H. Photoelectrochemical investigations on electrochemically deposited CdSe and Fe-doped CdSe thin films. En: Solar energy materials and solar cells. Enero 2008. Vol 92. No. 1. P 45-49
- [35] PÉREZ CHÍA, Yolanda Isabel. Remoción Electroquímica de mercurio a partir de soluciones de cianuro contaminadas con Fe(II), Cu(I), Zn(II) y Hg(II). Bucaramanga, 2014. Proyecto de grado UIS. Departamento de ingeniería metalúrgica.
- [36] REYES CRUZ, V. GONZÁLEZ, I. OROPEZA, M. T. Voltammetric evaluation of the electrode material on the oxidation of cyanide catalyzed by copper ions. En: Journal of Solid State Electrochemistry. 23 de Febrero de 2005. Vol 9. P 566-573.

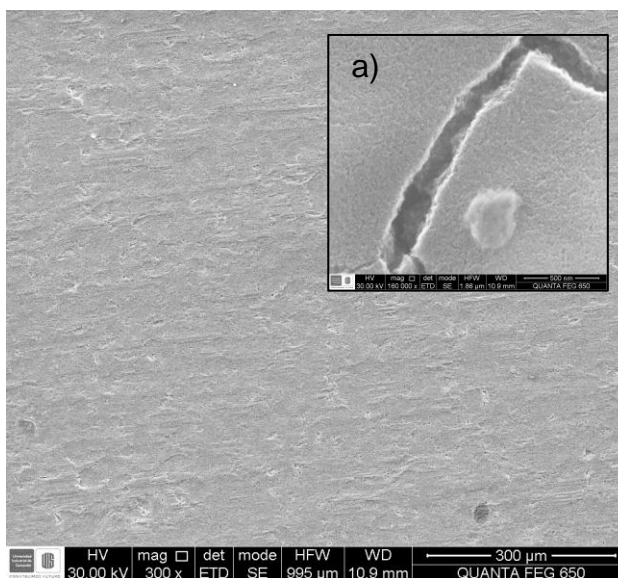
- [37] SANCHO, J.P. FERNÁNDEZ, B. AYALA, J. García, M.P. LAVANDEIRA, A. Aplicación del permanganato potásico para la eliminación de cianuros de cobre en aguas residuales de la planta de lixiviación en una mina de oro (I). En: Revista de metalurgia. Madrid, Noviembre-Diciembre de 2009. Vol. 45, No 6. P 420.
- [38] SANUKI, Sumiko. KATADA, Yumi. MOTTATE, Masateru. Oxidation decomposition of cyanide ion using  $\text{TiO}_2$  and N-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. Japan. Toyama University. En: Journal of MMIJ. 2008. Vol 124. No. 3. P 190-195
- [39] SUN, Mingxuan. CUI, Xiaoli. Anodically grown Si–W codoped  $\text{TiO}_2$  nanotubes and its enhanced visible light photoelectrochemical response. Shanghai, Julio 2012. Department of Materials Science.
- [40] ZABAN, Arie; GREENSHTEIN, Miri; y BISQUERT, Juan. Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. En: ChemPhysChem. 2003.

## ANEXO

## Anexo A: Caracterización de los electrodos de Ti/N-TiO<sub>2</sub>.

En la Figura I se observa una película de textura compacta formada de partículas de tamaño nanométrico, distribuidas homogéneamente. Sin embargo, en el recuadro a), se muestran grietas y desprendimientos de la película N-TiO<sub>2</sub> debidas al proceso de calcinación realizado para adherir la película al sustrato. Estos defectos superficiales provocan una disminución en la respuesta fotocatalítica de la película y a su vez una menor oxidación del cianuro (Figura 13).

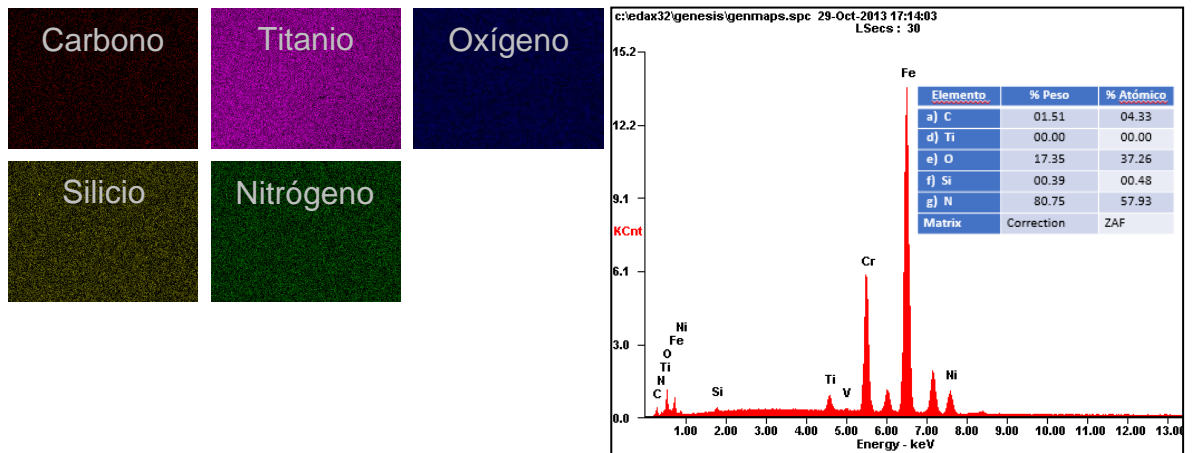
Figura I. Micrografías de FE-SEM de la película de N-TiO<sub>2</sub> soportada sobre titanio, magnificación 300x. Cuadro a) magnificación a 240000x.



Fuente: autores.

En la Figura II se muestra que la composición elemental se encuentra uniformemente distribuida en la superficie estudiada. La cantidad de nitrógeno utilizado como dopante es considerablemente alta e indica una gran eficiencia del proceso hidrotérmico.

Figura II. Distribución elemental por EDS de la película de N-TiO<sub>2</sub> sobre la lámina de titanio.



Fuente: autores.