

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA DEGRADACIÓN DE CIANURO CON LUZ
VISIBLE UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON
NITRÓGENO, N-TiO₂**

**LEIDY FLOREN ARDILA ALVARADO
SILVIA NATALIA FUENTES TORRES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2012**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA DEGRADACIÓN DE CIANURO CON LUZ
VISIBLE UTILIZANDO PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON
NITRÓGENO, N-TiO₂**

**LEIDY FLOREN ARDILA ALVARADO
SILVIA NATALIA FUENTES TORRES**

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

DIRECTORES

M.Sc. JULIO ELIAS PEDRAZA ROSAS

DR. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

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

2012

AGRADECIMIENTOS

Las autoras del siguiente trabajo de investigación quieren agradecer a las siguientes personas y/o dependencias:

A la *Universidad Industrial de Santander*, porque en su calidad de alma mater forma profesionales íntegros, brindando la posibilidad de participación activa y que lidera procesos de cambio en nuestra región.

Al *Prof. Ángel Manuel Meléndez Reyes*, por su dedicación, acompañamiento, conocimiento, entrega y por ser más que un profesor, un amigo.

Al *Prof. Julio Elías Pedraza Rosas*, por su acompañamiento y brindarnos la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al *Prof. Ignacio González Martínez* de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM, México), por sus recomendaciones en el tema central de la investigación.

A los *Profesores Ignacio González y Custodio Vásquez Quintero* por su tiempo, amable atención en la revisión y discusión del escrito, y las sugerencias realizadas al mismo para mejorarlo.

Al *M.Sc. Próspero Acevedo Peña* de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM, México), y a la *Física Carolina Mendoza Luna* (Parque Tecnológico Guatiguará), por su colaboración con las imágenes de FESEM.

A los *Ingenieros Metalúrgicos Edgar Leonardo Castellanos Leal y Edgar Guillermo Farfán Chacón*, por su confianza, apoyo y colaboración en la etapa inicial de la investigación.

A nuestro compañero *Jacobo Andrés Bustamante*, por su acompañamiento y apoyo en la parte final del proyecto.

A la *Escuela de Ingeniería Química y al técnico Luis Eduardo Carreño Pérez*, por el préstamo y colaboración en el uso del autoclave.

A la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales* quienes nos ofrecieron todo su apoyo y conocimiento.

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

Al *Prof. Ángel M. Meléndez* por su apoyo económico para financiar parte de este proyecto.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA) y sus integrantes.

Dedicatoria

A mis padres, por ser el motivo de esperanza, lucha y amor.

A mis hermanos Cristian y Leonardo, por su apoyo incondicional

A mi abuelita (q.e.p.d.), mis tías, Resfa y Jael por su amor.

A Edgar Farfán, por su amor, compañía y dulzura.

A Silvia, por su apoyo y alegría.

Floren Ardila Alvarado

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introducción	18
2.	Objetivos	20
2.1.	General	20
2.2.	Específicos	20
3.	Antecedentes	21
3.1.	Los semiconductores y su papel en los procesos foto-electroquímicos ...	21
3.2.	El dióxido de titanio	24
3.3.	La oxidación avanzada en la remediación de aguas contaminadas.	25
4.	Experimental	28
4.1.	Metodología experimental	30
5.	Resultados y discusión	31
5.1.	Características de la solución cianurada	31
5.2.	Caracterización de la película semiconductor de N-TiO ₂	32
5.2.1.	Microscopia electrónica de barrido y voltamperometría	32
5.2.2.	Fotoactividad de la película semiconductor	34
5.3.	Oxidación electroquímica Y fotoelectroquímica de cianuro	36
5.3.1.	Voltamperometría de barrido lineal en procesos limitados y controlados por difusión	36
5.3.2.	Cronoamperometría: encontrando la solución al problema de remoción simultánea	39
6.	Conclusiones	44
7.	Recomendaciones	45
8.	Referencias	46

9. Anexo..... 52

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Comparación de las brechas de energía prohibida para un a) metal, b) semiconductor intrínseco y c) aislante. 21
- Figura 2. Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo *n* y un electrolito acuoso, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Posición de la banda de conducción y del borde de la banda de valencia en el interior del sólido (E_{CB} y E_{VB}) y en la interfase (E_{CS} y E_{VS}). V_B : doblamiento de la banda, V_{fb} : potencial de banda plana, V_H : caída de potencia de la capa de Helmholtz y E_F : nivel de Fermi. 23
- Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida. 30
- Figura 4. Diagrama de distribución de especies de cianuro a 25°C. 31
- Figura 5. Micrografías de FESEM de la película de N-TiO₂, magnificación a: a) 1.000x y b) 250.000x. 32
- Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de una película de N-TiO₂, soportada en acero inoxidable AISI 304, en contacto con una solución desaireada de 0.1 M K₂SO₄ a pH 11 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Potenciales de inversión a) -1.0, b) -0.96, c) -0.928 y d) -0.85 V vs NHE. 33
- Figura 7. Evolución del OCP de una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a) 0.02M KCN y b) 0.02M KCN + 1mMHg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄pH 11 y en presencia de O₂, cuando una lámpara de luz visible es encendida y apagada. 35
- Figura 8 Voltamperogramas lineales característicos obtenidos a 20 mV s^{-1} para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a, b) 0.02M KCN y c, d) 0.02M KCN + 1mM Hg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), bajo iluminación (a, c) y en la oscuridad (b, d). 36
- Figura 9 Voltamperogramas lineales característicos ($v = 0.1 \text{ mV s}^{-1}$) para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a, b) 0.02M KCN

y c, d) 0.02M KCN + 1mM Hg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), a, c) bajo iluminación y b, d) en la oscuridad. 38

Figura 10. Cronoamperometría obtenida al aplicar un pulso de potencial de 1.391 V vs NHE, para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de 0.02M KCN + 1mM Hg (II) en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), bajo iluminación a) con agitación y b) sin agitación de la solución acuosa. 40

Figura 11. Esquema de la celda de dos compartimentos utilizada en la oxidación de cianuro y remoción de mercurio (II), a partir de una solución de 0.02 M KCN y 1 mM HgCl₂ en 0.1 M K₂SO₄ a pH 11. 42

Figura 12. Remoción fotoelectroquímica de cianuro libre a diferentes tiempos: 15, 30, 60, 100 y 150 min. 43

GLOSARIO DE TÉRMINOS

- SUBÍNDICES ESTÁNDAR

$h\nu$ energía de los fotones

- SÍMBOLOS ROMANOS

Símbolo	Significado	Unidades
VB	banda de valencia	eV
CB	banda de conducción	eV
C_{SC}	capacitancia del espacio carga	F
E_F	energía del nivel de Fermi	eV
E_{VS}	energía del borde de la banda de valencia	eV
E_{CS}	energía del borde de la banda de conducción	eV
E_{VB}	energía de la banda de valencia	eV
E_{CB}	energía de la banda de conducción	eV
V_{FB}	potenciales de banda plana	eV, V
V_b	doblamiento de la banda	eV
V_H	caída de potencial de la capa de Helmholtz	eV

Trabajos de investigación presentados en eventos académicos:

Leidy Floren Ardila Alvarado, Silvia Natalia Fuentes Torres, Julio Elías Pedraza Rosas, Ángel M. Meléndez. *Efecto del mercurio (II) en la oxidación fotoelectrocatalítica de soluciones de cianuro con luz visible.* En: V seminario Colombiano de Electroquímica, Medellín, Universidad de Antioquia, septiembre / 2012.

Silvia Natalia Fuentes Torres, Leidy Floren Ardila Alvarado, Julio Elías Pedraza Rosas, Ángel M. Meléndez. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂. Poster presentado con motivo del lanzamiento del Doctorado en Ingeniería de Materiales en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Sede principal de la Universidad Industrial de Santander, 16 noviembre / 2012.

TÍTULO: Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando una película de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂.*

AUTORES: ARDILA ALVARADO, Leidy Floren; FUENTES TORRES, Silvia Natalia.**

PALABRAS CLAVES: Fotoelectroquímica, semiconductores, estados trampa, remediación de agua.

RESUMEN

Se prepararon películas semiconductoras de N-TiO₂ con un sol nanoparticulado, recubriendo láminas de acero inoxidable AISI 304 por el método dip-coating. La película de N-TiO₂ fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido, voltamperometría y medidas de fotopotencial a circuito abierto. Se estudió desde el punto de vista fundamental la fotooxidación de cianuro sobre el material semiconductor, utilizando una fuente de luz artificial con una energía lumínica parecida a la luz solar. Los estados localizados en la brecha de energía prohibida, los cuales actúan como sitios de atrapamiento de electrones, son esenciales para entender y explicar el comportamiento foto-electroquímico del N-TiO₂ y su fotoactividad. Con el objetivo de aplicar este material en una celda fotoelectroquímica, y que el presente estudio sirva de base para escalar el proceso en un reactor fotoelectroquímico, se propone una estrategia experimental para determinar el potencial, la corriente y la densidad de corriente apropiada para realizar la fotooxidación de cianuro bajo control difusional. Finalmente se lleva a cabo simultáneamente la degradación de cianuro y la remoción de mercurio en una celda electroquímica. Para realizar esto último se trabajó en conjunto en la etapa final de otro trabajo de investigación titulado Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directores: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, M.Sc. Julio Elías Pedraza Rosas.

TITLE: Electrochemical study of the degradation of cyanide with visible light using titanium oxide films doped with nitrogen, N-TiO₂. *

AUTHORS: ARDILA ALVARADO, Leidy Floren; FUENTES TORRES, Silvia Natalia.**

KEYWORDS: Photoelectrochemistry, semiconductors, trap states, water remediation.

ABSTRACT

Semiconducting N-TiO₂ films were prepared from a nanoparticulate sol deposited on AISI 304 stainless steel plates by dip-coating method. The N-TiO₂ film was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), voltammetry and photopotential measurements at open circuit. The cyanide photo-oxidation on the semiconductor material has been investigated, from a fundamental viewpoint, using a source of artificial light with a luminous energy similar to sunlight. The localized states in the band gap which act as sites for trapping electrons are essential to understand and explain the photoelectrochemical behavior of N-TiO₂ and its photoactivity. In order to both use this process in a photoelectrochemical cell, and obtain the parameters to scale up in a photoelectrochemical reactor, here in an experimental strategy is proposed for determining the potential, current and current density appropriated to performed mercury reduction under diffusional control. Finally it performs the degradation of cyanide and mercury removal simultaneously in one electrochemical cell. To do this last worked together in the final stage of another paper titled Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera.

*Research Paper

**Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisers: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, M.Sc. Julio Elías Pedraza Rosas.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace más de cien años el oro se extrae principalmente por el proceso de cianuración, el cual consiste en la oxidación del oro por el oxígeno disuelto en la solución y la posterior complejación del oro por el cianuro [1]; a pesar de su toxicidad, hasta el momento no ha podido ser remplazado por otro reactivo debido a sus propiedades químicas [2] y a la sencillez del proceso [3]. En Colombia, la minería pequeña y artesanal de oro utiliza la amalgamación para extraer el oro de los concentrados y la cianuración para extraerlo de las colas de amalgamación [4]. En consecuencia, esta actividad genera residuos con sustancias potencialmente tóxicas (mercurio (II) y cianuro), lo que ha llevado a que Colombia sea el mayor emisor per cápita de mercurio [5]. Aunado a esto, los yacimientos en el distrito minero de Vetás-California en Santander contienen cinabrio (HgS) [6], por lo que la lixiviación de cinabrio con cianuro también puede contribuir a la contaminación con mercurio [7].

Aunque existen diversas alternativas para oxidar cianuro a compuestos menos tóxicos o inocuos, las posibles tecnologías para tratar al mismo tiempo cianuro y un complejo metálico son escasas. De esta manera, los procesos electroquímicos [8,9] y fotoquímicos [10], en los cuales se realizan procesos simultáneos de oxidación y reducción, se encuentran entre los más promisorios para el caso específico de descontaminar vertidos de la minería artesanal de oro. La fotoelectrocatalisis es una tecnología promisoriosa que combina los procesos antes mencionados, con la ventaja de poder utilizar la energía solar [11,12]. De acuerdo con lo anterior, se propone el uso de dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂) como material de electrodo fotoactivo a la luz visible para llevar a cabo la oxidación de cianuro.

Por la naturaleza y complejidad del proceso, es necesario determinar las condiciones involucradas (potencial, densidad de corriente, entre otras) para realizar la oxidación fotoelectroquímica de cianuro, y la reducción electroquímica de mercurio. Así, esta investigación sólo se enfoca en el estudio de la fotooxidación electroquímica de cianuro, sobre N-TiO₂, en soluciones con concentraciones similares a las utilizadas en procesos de cianuración [13], utilizando una fuente de irradiación artificial con energía lumínica parecida a la luz solar (~97 % de luz visible y ~3 % de luz ultravioleta). El estudio de la remoción de mercurio puede encontrarse en otro trabajo de grado [14]. Con ambas investigaciones se determinan las condiciones para tratar simultáneamente ambos contaminantes y se estudian los aspectos fundamentales de cada proceso.

2. OBJETIVOS

2.1. GENERAL

Evaluar electroquímica y fotoelectroquímicamente con luz visible, películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂), en la oxidación de soluciones acuosas de cianuro en presencia de mercurio (II).

2.2. ESPECÍFICOS

Evaluar películas de N-TiO₂ aplicando un potencial, en ausencia y presencia de iluminación con luz visible.

Utilizar diferentes técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, lineal, cronoamperometría y cronopotenciometría), para caracterizar el material y estudiar la degradación del cianuro en presencia de luz visible.

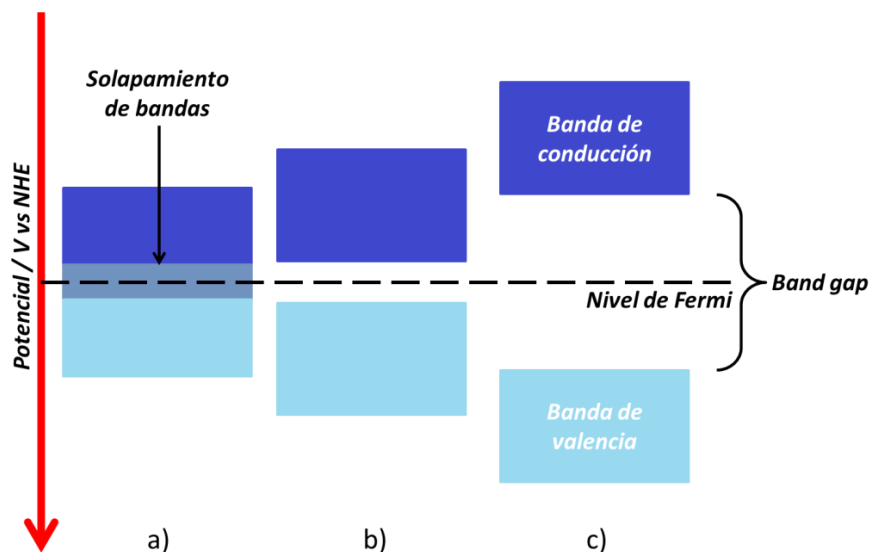
Evaluar la influencia de la presencia de mercurio (II) en la oxidación de cianuro.

3. ANTECEDENTES

3.1. LOS SEMICONDUCTORES Y SU PAPEL EN LOS PROCESOS FOTO-ELECTROQUÍMICOS

La teoría de bandas describe la estructura electrónica y los intervalos de energía que los electrones tienen en un sólido, y ésta es satisfactoriamente usada para explicar las propiedades de los sólidos. Por ejemplo, la diferencia en la conductividad de los materiales puede ser explicada por la brecha de energía prohibida, la cual es una separación energética entre las bandas de valencia (VB) y conducción (CB) (Figura 1).

Figura 1. Comparación de las brechas de energía prohibida para un a) metal, b) semiconductor intrínseco y c) aislante.



Fuente: autores.

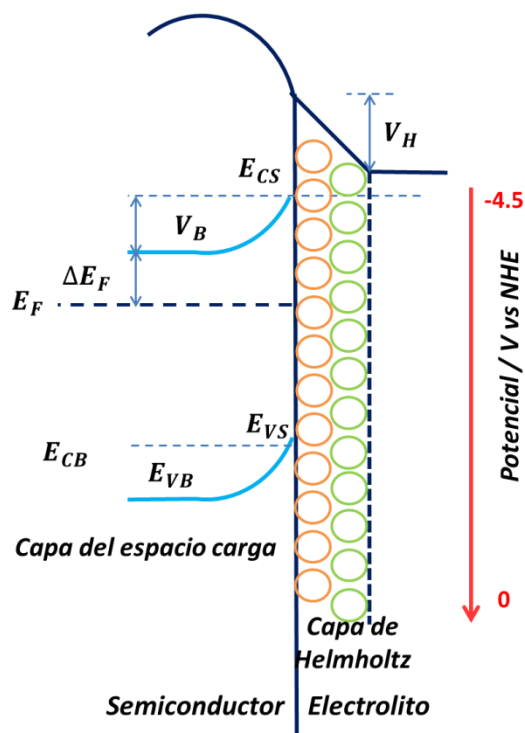
Las propiedades de los semiconductores son sensibles a la presencia de impurezas, en concentraciones tan bajas como una parte en 10^{10} , las cuales dopan al semiconductor y lo vuelven extrínseco. De esta forma, los átomos dopados forman una serie de niveles de energía que se encuentran en la brecha de energía prohibida. El dopaje se puede realizar a través de átomos con un mayor o menor número de electrones de valencia, lo cual determina el tipo de conducción que puede ser n o p , respectivamente. Cuando se tiene un semiconductor tipo n , los electrones del dopante se encuentran cerca de la parte baja de la CB, y los portadores de carga negativos o electrones son los portadores mayoritarios [15].

Diferentes formas de energía pueden promover la excitación de los electrones de la VB a la CB. En el caso que la energía de los fotones ($h\nu$) que incide sobre un semiconductor sea más grande que la energía de la brecha de energía prohibida, los electrones de la VB pueden ser promovidos a la CB y en consecuencia la conductividad del sólido se incrementa. Los estados electrónicos excitados tienen un tiempo de vida media más largo en los semiconductores que en los metales. Por lo tanto, la reactividad de los electrones en estos materiales puede cambiar drásticamente por la absorción de la luz, creando pares electrón-hueco (e^-h^+). En materiales dopados la concentración de los portadores de carga minoritarios puede verse incrementada bajo iluminación, contrariamente a lo que ocurre con los portadores mayoritarios. En estado basal la energía libre de los portadores de carga minoritarios es representada por el nivel de energía de Fermi de los portadores mayoritarios, de tal manera que la energía libre de los portadores minoritarios se incrementa bajo iluminación [16].

Cuando se establece un contacto semiconductor/electrolito, los electrones son transferidos a través de la interfase hasta que los potenciales electroquímicos se igualan en ambas fases. De esta manera, el potencial electroquímico de los electrones en el semiconductor es igual al nivel de Fermi, E_F , generando una

diferencia de potenciales de Galvani entre el semiconductor y el electrolito, diferencia que a su vez, genera una capacitancia del espacio carga, C_{sc} , en el semiconductor.

Figura 2. Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo n y un electrolito acuoso, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Posición de la banda de conducción y del borde de la banda de valencia en el interior del sólido (E_{CB} y E_{VB}) y en la interfase (E_{CS} y E_{VS}). V_B : doblamiento de la banda, V_{fb} : potencial de banda plana, V_H : caída de potencia de la capa de Helmholtz y E_F : nivel de Fermi.



Tomado y modificado de la referencia [32].

Por tanto, los bordes de las bandas de valencia y de conducción se curvan, de tal manera que se establece una barrera de potencial contra la transferencia de los electrones a través de la interfase. Como resultado, las energías de los bordes de

las bandas de valencia (E_{VBS}) y de conducción (E_{CBS}) se desvían de sus valores en el interior del sólido (E_{VB} y E_{CB}). La diferencia entre las energías E_{CBS} y E_{CB} o E_{VB} y E_{VBS} se conoce como el doblamiento de la banda, V_B (Figura 2) [17]. El espesor de la capa del espacio-carga depende del doblamiento de la banda y, principalmente, de la conductividad del semiconductor.

Por el lado de la solución, la doble capa de Helmholtz se debe a la adsorción de iones sobre la superficie del semiconductor para compensar la carga. Así, la capa de Helmholtz genera una caída de potencial adicional dentro del espacio carga del semiconductor, que el doblamiento de la banda compensa para que la transferencia electrónica a través de la interfase sea igual a cero en el equilibrio [18].

3.2. EL DIÓXIDO DE TITANIO

El semiconductor más utilizado para realizar procesos fotoquímicos es el dióxido de titanio, TiO_2 , el cual tiene una brecha de energía prohibida de 3.2 eV [19] y por tanto, la energía de los fotones para generar los pares e^-h^+ se encuentra en el ultravioleta que es mayor a 3.1 eV. Con el fin de aprovechar la energía solar, es deseable utilizar un material semiconductor con una brecha de energía prohibida en el intervalo energético de la luz visible. Para ello se ha dopado el TiO_2 con metales pesados y elementos electronegativos como el carbono (C), nitrógeno (N), flúor (F), fósforo (P) y azufre (S) [20]. Hoy en día se considera que de estos elementos el dopante más promisorio es el nitrógeno. En el N- TiO_2 la generación de portadores de carga bajo luz visible es debida a la presencia de estados aislados NO^x , los cuales se encuentran unas décimas de voltios por encima del borde de la banda de valencia. La concentración limitada de estos estados explica la moderada eficiencia global del proceso y por tanto de la actividad fotoquímica del N- TiO_2 [22].

Las propiedades de transporte electrónico son relevantes en procesos fotoelectroquímicos; en este sentido, las películas nanoparticuladas presentan una difusión electrónica menor que en el caso de un cristal. Este transporte lento es atribuido a una alta concentración de estados localizados, los cuales actúan como sitios de entrapamiento de electrones. La voltamperometría en la oscuridad es un método útil para determinar los estados localizados en la brecha de energía prohibida (trampas), los cuales pueden encontrarse en defectos en el seno de las partículas, en su superficie y/o en los límites de grano. Además, estos sitios pueden actuar como centros de recombinación de los portadores de carga [22].

3.3.LA OXIDACIÓN AVANZADA EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS.

Para la oxidación de diversos contaminantes disueltos en agua se han estudiado diferentes alternativas utilizando métodos de oxidación avanzada, como la fotocatalisis homogénea con el reactivo foto-Fenton [23], la fotocatalisis heterogénea [24], la aplicación de una corriente o un potencial sobre un ánodo conveniente, por ejemplo BDD o DSA [24], y la fotoelectrocatalisis [11]. La ventaja de estos métodos consiste en que el poder oxidante de los radicales hidroxilo, OH^\bullet , generados en la interfase, es mayor que en los procesos de oxidación convencionales (Tabla 1).

Tabla 1. Potenciales redox estándar de diversos agentes oxidantes [26].

Reacción	Potencial / V
$OH^- + h^+ \rightarrow HO^\bullet$	+2.8
$\frac{1}{3}O_3 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 3H_2O$	+2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.76
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$H_2O_2 + H^+ + e^+ \rightarrow OH^\bullet + H_2O$	+0.71
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.70
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40

Adicionalmente, en el caso de los procesos de fotocatalisis heterogénea y electrofotocatalisis, la oxidación puede llevarse a cabo por un mecanismo directo a través de los huecos fotogenerados (sección 3.1). El requisito para que la oxidación ocurra por este mecanismo es que la especie a oxidar sea adsorbida específicamente sobre el semiconductor. Cuando existe una interacción débil entre la especie a oxidar y el semiconductor se realiza un mecanismo de fotooxidación indirecta [26]. Por esta vía los huecos fotogenerados (Ec. 1) producen radicales hidroxilo unidos a la superficie del semiconductor (Ec. 2), parte de los cuales pueden perderse en el proceso de recombinación (Ec. 3) y parte de ellos pueden reaccionar con el soluto.



Recientemente se ha encontrado que la degradación fotoelectrocatalítica de cianuro ocurre por un proceso de transferencia de carga indirecto [27]. Esto es de esperarse ya que el pH del punto isoeléctrico del óxido de titanio (TiO_2) es ~ 6 , por lo cual en un medio alcalino la superficie del TiO_2 tendría un exceso de carga negativo, por lo que, el cianuro no es adsorbido específicamente [28].

Particularmente, la fotoelectrocatalisis ha mostrado resultados promisorios en la remoción de compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos, ya que la aplicación de un potencial evita los proceso de recombinación de los portadores de carga (e^-h^+) y aumenta la velocidad de oxidación con respecto al proceso fotocatalítico [11]. Su implementación técnica requiere el uso de un material semiconductor con buenas características energéticas (fotoactividad, niveles energéticos de la banda de valencia en relación a la especie a oxidar convenientes), físicas (buena adherencia al sustrato, resistencia a la abrasión -estabilidad mecánica bajo condiciones hidrodinámicas), químicas (estabilidad del material en la solución a tratar y al ser polarizado), entre otras. Debido a que la fotoelectrocatalisis requiere del uso de energía eléctrica, es de gran importancia determinar la densidad de corriente adecuada en el ánodo y el cátodo, para así alcanzar el debido potencial para llevar a cabo la oxidación o reducción de las especies contaminantes sin pérdidas de energía.

4. EXPERIMENTAL

Para la obtención del sol de N-TiO₂ se preparó una mezcla, agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente, la cual fue compuesta con 30 mL de agua desionizada, 0,6 mL de ácido nítrico (HNO₃) y 1mL de acetilacetona. A esta mezcla se le adicionó gota a gota una mezcla del precursor de TiO₂ (isopropóxido de titanio) y el solvente (isopropanol). Esta última mezcla se agitó por 12 horas, para después agregar gota a gota el agente dopante (triethylamina) y dejar nuevamente en agitación por 12 horas más. Posteriormente, con el sol preparado se recubrieron láminas de acero inoxidable AISI 304 (20 x 20 mm) por el método dip-coating a una velocidad de inmersión de 6 cm.min⁻¹. Una vez obtenido el recubrimiento se dejó secar por 30 minutos a temperatura ambiente. En el caso de recubrimientos con 2 y 3 capas, se repitió el procedimiento de dip-coating dejando el mismo tiempo de secado entre cada nuevo procedimiento. Las películas de sol se llevaron a tratamiento hidrotermal por 4 h y fueron calcinadas a 300°C, en aire, durante 1 h [29].

Las micrografías del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) se obtuvieron a 1 y 20 kV con los equipos JSM-7600F y QUANTA FEG 650, respectivamente.

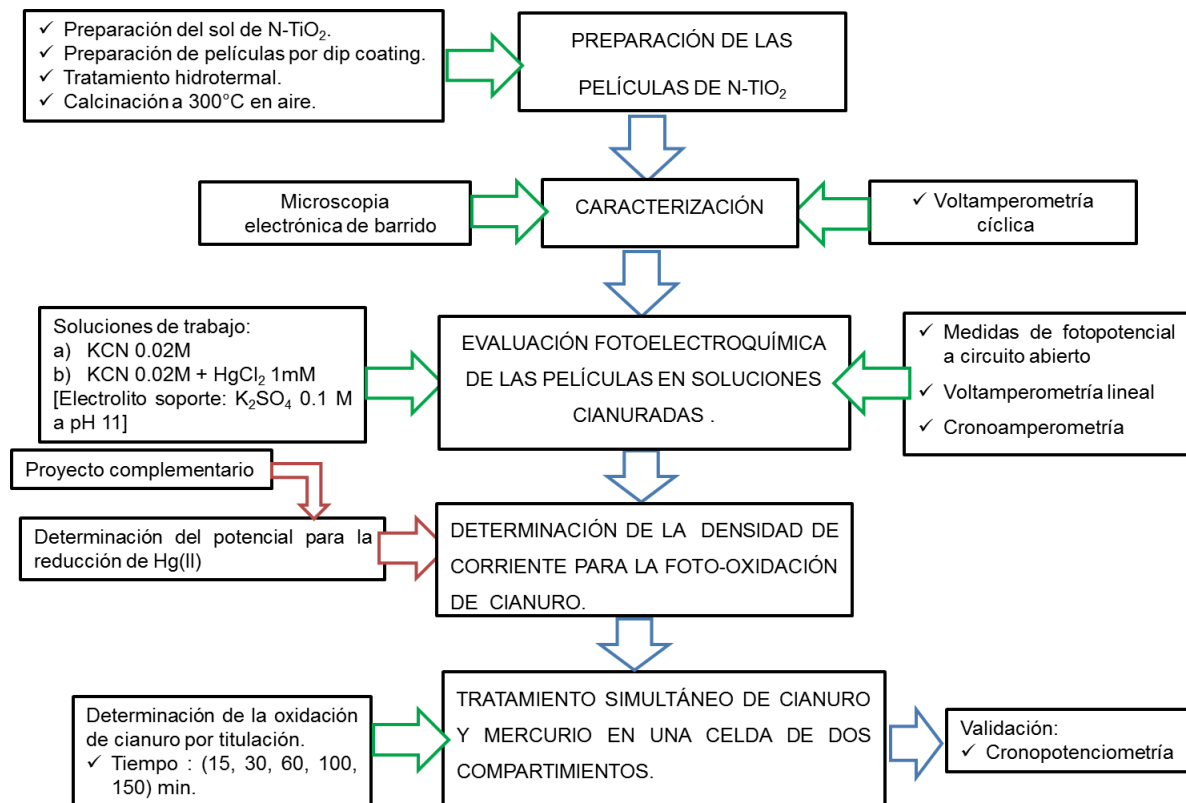
Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos y en una celda con los compartimientos anódico y catódico separados por un puente salino de 3 M KCl, con un potenciostato GAMRY 600. A menos que se indique lo contrario, los experimentos se realizaron sin remover el oxígeno disuelto en la solución. Las mediciones se realizaron en diferentes soluciones acuosas a pH 11: a) 0.1 MK₂SO₄, b) 0.02M KCN (520 ppm CN⁻) en 0.1 MK₂SO₄, y c) 0.02M KCN (520 ppm CN⁻) y 10⁻³ M HgCl₂ (206 ppm); el pH fue ajustado con KOH. Todas las

soluciones se prepararon con agua desionizada. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado de la marca GAMRY, acondicionado en un capilar de Luggin y como contra electrodo se utilizó una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar). El electrodo de trabajo fue un electrodo rectangular de acero inoxidable AISI 304, recubierto con una película de N-TiO₂ y con un área geométrica de 4 cm². El área del electrodo fue delimitada con esmalte y la parte posterior del electrodo fue también aislada con esmalte.

La remoción cianuro y mercurio se realizó en una celda de dos compartimientos separados con un puente salino de concentración 3 M KCl. Para contener el agar-agar antes de ser gelificado, la celda cuenta con dos paredes de vidrio poroso. En el compartimiento anódico se hizo pasar aire, mientras que en el catódico nitrógeno. La oxidación se realizó, con agitación de la solución con una barra magnética y el flujo de aire, sobre un electrodo de N-TiO₂ de 1.6 cm²; mientras que la reducción de mercurio (II) sobre dos electrodos de acero inoxidable AISI 316L, cada uno con un área de 12 cm² y agitación con flujo de nitrógeno. La oxidación del cianuro libre se midió por titulación con 0.01 M de nitrato de plata.

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida.



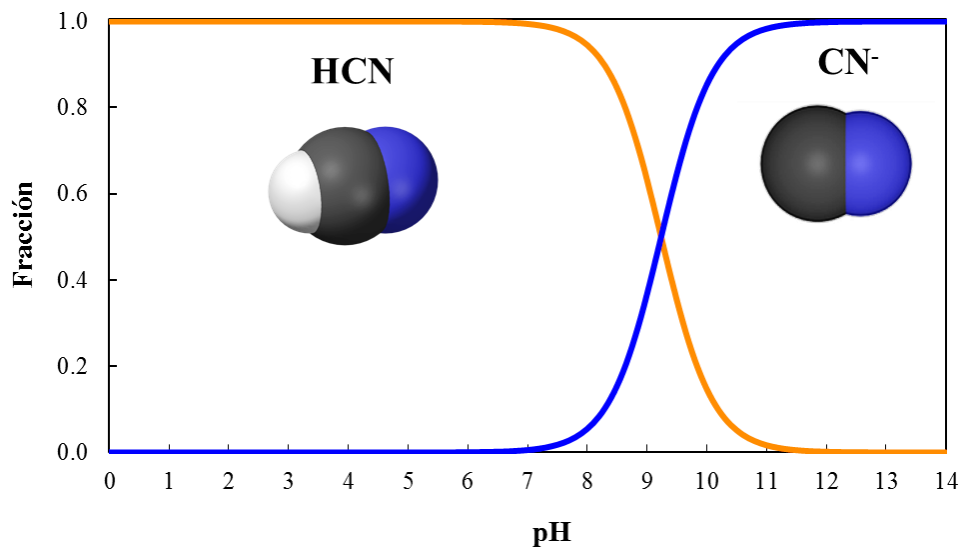
Fuente: autores.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN CIANURADA

La concentración de cianuro libre en la solución a estudiar es 0.02 molar, equivalente a 520 ppm de cianuro, la cual es una concentración común en procesos de cianuración [30]. Para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN), la condición de pH seleccionada fue de 11 (Figura 4) [13].

Figura 4. Diagrama de distribución de especies de cianuro a 25°C.



Fuente: referencia [32].

En lo que respecta a la concentración de mercurio, en los vertidos mineros, la cantidad de mercurio (II) ha disminuido a través de los años, esto es debido al apoyo de la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) y el Gobierno alemán [31]. Sin embargo, en zonas donde la minería no es regulada, la concentración de mercurio es alta y variable, pero se

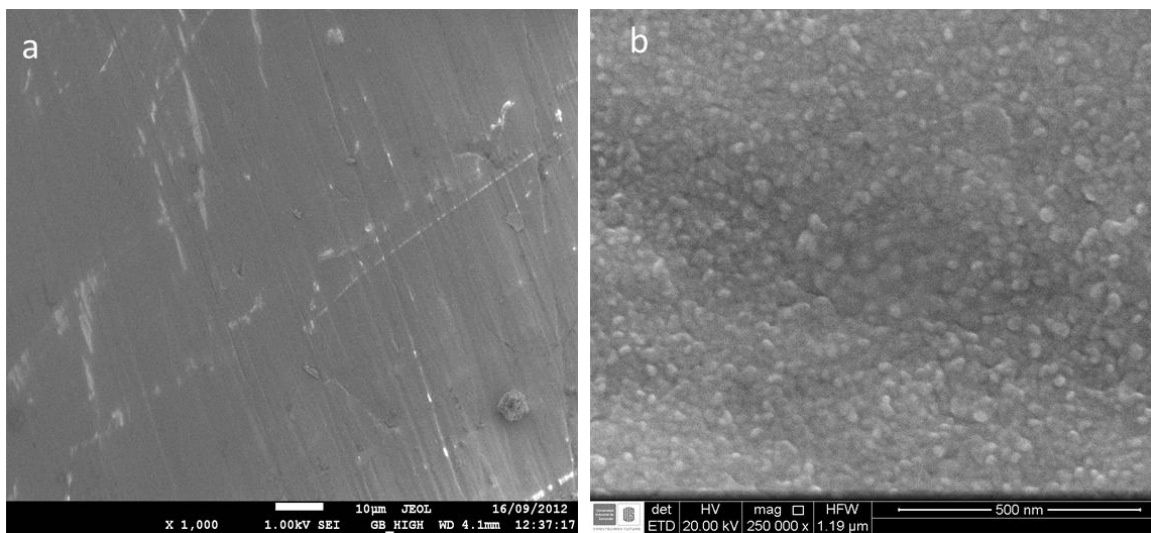
carece de información al respecto. Por lo tanto, la concentración de mercurio (II) que aquí se utiliza es de 10^{-3} molar, la cual equivale a 206 ppm de Hg(II).

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA SEMICONDUCTORA DE N-TiO₂

5.2.1. Microscopia electrónica de barrido y voltamperometría.

Películas de dióxido de titanio dopada con nitrógeno (N-TiO₂), soportadas en sustratos de acero inoxidable AISI SAE 304, fueron obtenidas por el método sol-gel y dip-coating [12]. Se realizaron recubrimientos con 1, 2 y 3 capas de sol de N-TiO₂; sin embargo, a diferencia del recubrimiento con una capa, la cual tiene una muy buena adherencia, las películas con 2 y 3 capas tienen una pobre adherencia al sustrato. La adherencia disminuye con el incremento en el número de capas, como también disminuye el grado de oxidación de cianuro durante el proceso fotoelectroquímico (resultados no mostrados). Por lo tanto, los resultados que se presentan sólo corresponden a 1 capa de N-TiO₂ depositada sobre acero inoxidable AISI 304. En la Figura 5 se observa que la película es uniforme, compacta y está formada por partículas de tamaño nanométrico.

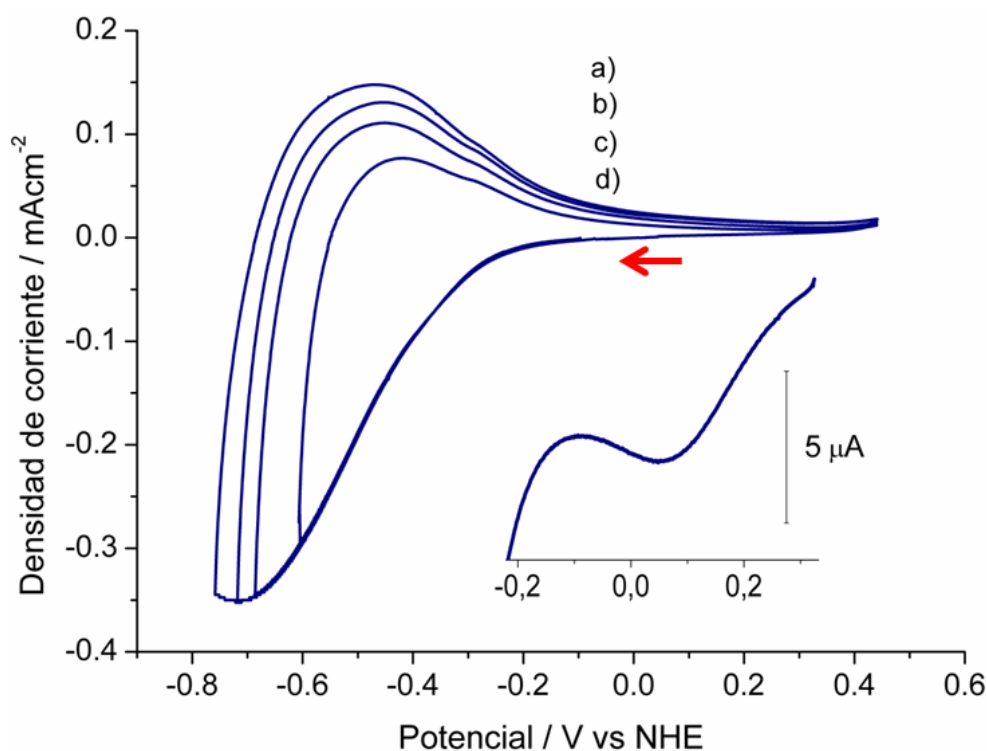
Figura 5. Micrografías de FESEM de la película de N-TiO₂, magnificación a) 1.000x y b) 250.000x.



Fuente: autores.

Una serie de voltamperogramas cíclicos característicos de la película de N-TiO₂, iniciando el barrido en dirección negativa y a diferentes potenciales de inversión, es presentada en la Figura 6.

Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de una película de N-TiO₂, soportada en acero inoxidable AISI 304, en contacto con una solución desaireada de 0.1 M K₂SO₄ a pH 11 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Potenciales de inversión a) -1, b) -0.96, c) -0.928 y d) -0.85 V vs NHE.



Fuente: autores.

Un pequeño pico, que se presenta después de iniciado el barrido de potencial (ampliación de la Figura 6), corresponde a estados localizados dentro de la brecha de energía prohibida, los cuales han sido extensamente descritos en la literatura [21]. A continuación de este primer pico, la corriente catódica se

incrementa de manera exponencial, debido a la carga acumulada en la zona del espacio carga [22,33]. Además, en el barrido de regreso se presenta un pico anódico que aumenta conforme se incrementa el potencial de inversión negativo; este comportamiento ha sido reportado anteriormente para electrodos nanocristalinos de TiO_2 [21].

Estudios potencioestáticos realizados en presencia y ausencia de oxígeno (resultados no mostrados) muestran que la oxidación de cianuro es mayor en las soluciones que contienen oxígeno, por lo que de aquí en adelante los resultados que se presentan fueron realizados en presencia de oxígeno.

5.2.2. Fotoactividad de la película semiconductor

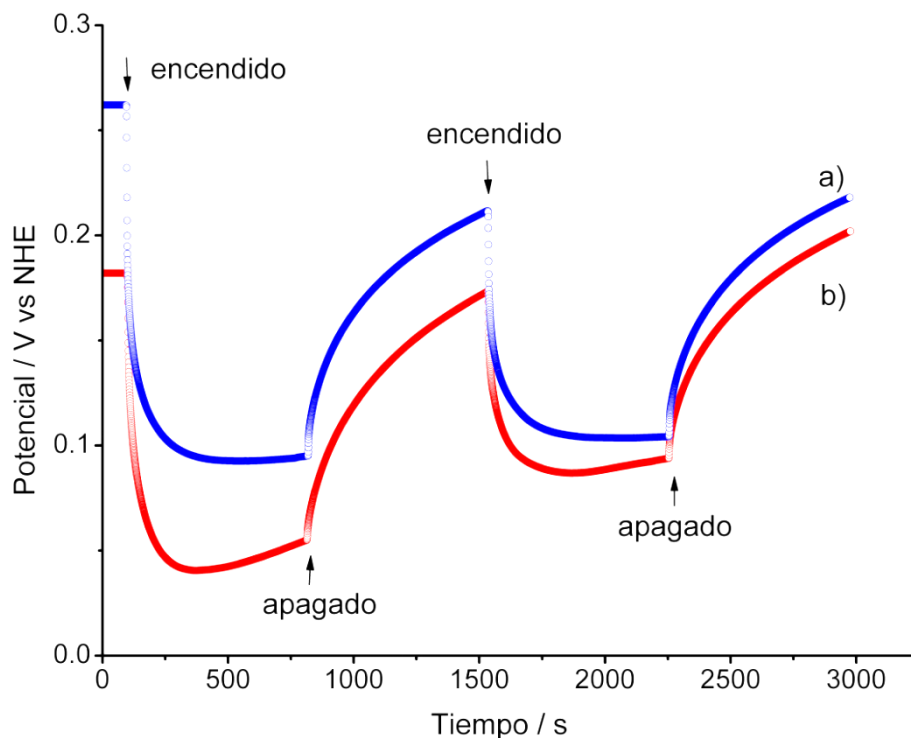
El potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) es una medida sin un flujo neto de corriente a través del circuito externo de la celda electroquímica. De esta manera, el OCP es una medida efectiva y sensible para registrar los fenómenos espontáneos que ocurren a corriente cero [30]. Por lo tanto, las medidas del OCP equivalen a registrar la condición energética interfacial de las partículas suspendidas en una solución. Al iluminar la película semiconductor de N-TiO_2 se generan pares electrón-hueco (e^-h^+), que ocasionan reacciones redox en la interfase, modificando los valores del OCP [16]. Los cambios del OCP de una película de N-TiO_2 , en contacto con una solución de cianuro 0.02 molar y otra de cianuro 0.02 molar y mercurio (II) 1 milimolar, se presentan en la Figura 7.

En general el comportamiento del OCP es similar para las dos soluciones, aunque la presencia de Hg(II) ocasiona un desplazamiento de los transitorios del OCP hacia potenciales menos positivos. Durante la iluminación a circuito abierto se generan pares electrón-hueco que se pueden acumular en el semiconductor. Como la solución contiene una mayor cantidad de especies reductoras (cianuro) en relación a las especies oxidantes (oxígeno y mercurio (II)), los electrones se acumulan ocasionando la variación del potencial. Por tanto, el que el OCP

se desplace hacia valores menos positivos indica que el N-TiO₂ es un semiconductor tipo n.

Después del rápido incremento del potencial, éste alcanza una estabilidad en el caso del cianuro, aunque en la solución con Hg(II) el potencial alcanza un máximo para luego aumentar en sentido anódico. No obstante, en el segundo ciclo de encendido y apagado, el aumento antes mencionado no es significativo. A diferencia de lo que ocurre al iluminar el electrodo, al apagar la luz el cambio del potencial ocurre a una velocidad lenta. Esto se debe a los estados superficiales de la película nanoparticulada de N-TiO₂ (trampas de electrones) [22], los cuales fueron encontrados por voltamperometría en la oscuridad (Figura 6).

Figura 7. Evolución del OCP de una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a) 0.02M KCN y b) 0.02M KCN + 1mMHg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄pH 11 y en presencia de O₂, cuando una lámpara de luz visible es encendida y apagada.



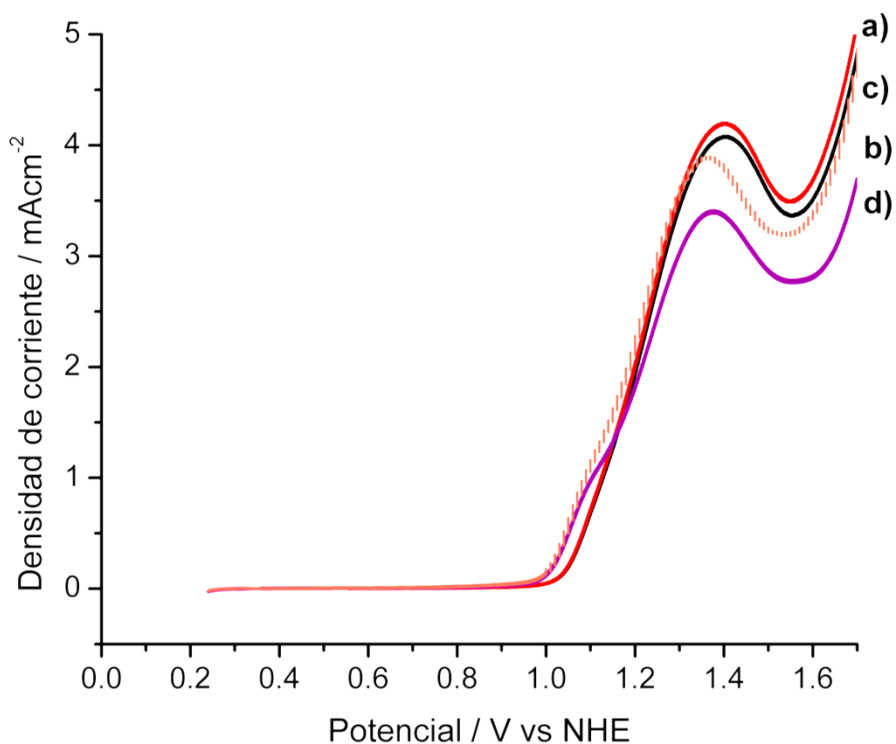
Fuente: autores.

5.3. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE CIANURO

5.3.1. Voltamperometría de barrido lineal en procesos limitados y controlados por difusión

En la Figura 8 se muestran los voltamperogramas característicos obtenidos en una solución de cianuro 0.02 molar y otra de cianuro 0.02 molar y mercurio (II) 1 milimolar, sobre películas de N-TiO₂ bajo iluminación, con energía lumínica que simula la solar, y en la oscuridad.

Figura 8. Voltamperogramas lineales característicos obtenidos a 20 mV s⁻¹ para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a, b) 0.02M KCN y c, d) 0.02M KCN + 1mM Hg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), bajo iluminación (a, c) y en la oscuridad (b, d).

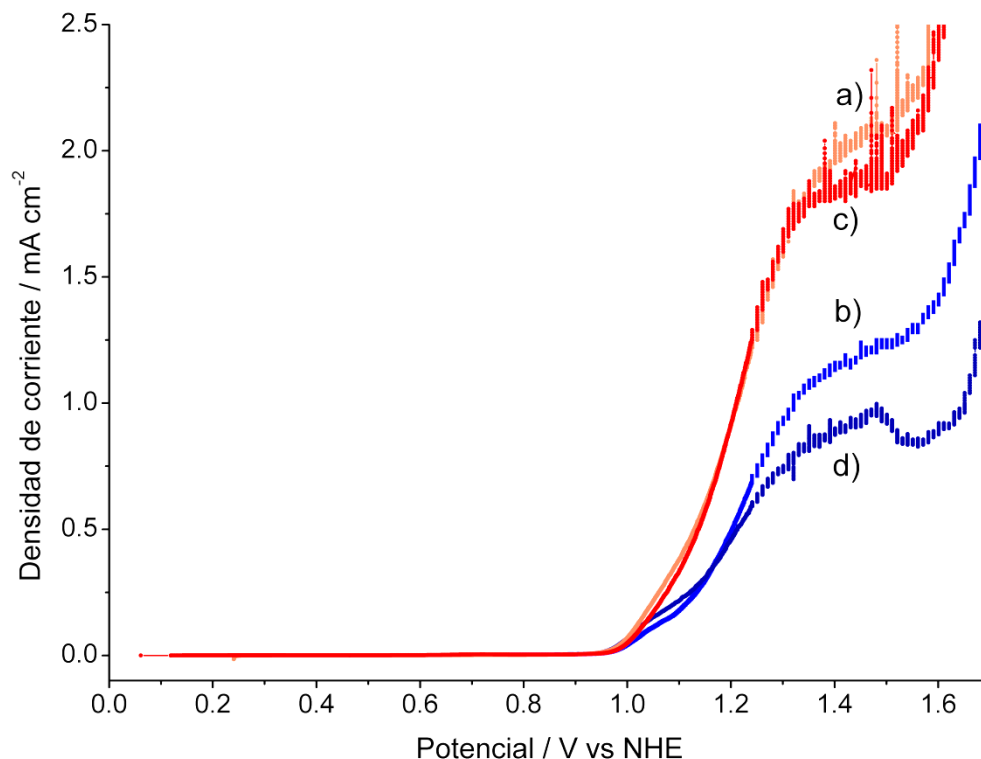


Fuente: autores.

Iniciando el barrido de potencial a partir del OCP, a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , se observa que la corriente debida a la oxidación de cianuro comienza a incrementarse a potenciales cercanos a 1.0 V vs NHE . A potenciales más positivos ($\sim 1.4 \text{ V vs NHE}$) la corriente alcanza un máximo, después del cual disminuye porque el proceso de oxidación se encuentra limitado por difusión; posteriormente la corriente aumenta debido a la evolución del medio. Comparativamente, el voltamperograma realizado en la solución de cianuro que contiene mercurio (II) (Figura 8d), muestra una menor magnitud en corriente que aquel realizado en solo cianuro (Figura 8b). Debido a que el mercurio (II) se encuentra enlazado a una fracción cercana a 0.2 de las moléculas de cianuro totales, la cantidad de cianuro libre es menor en la solución con mercurio (II), y por tanto, en la oscuridad sólo es posible oxidar al cianuro libre. Mientras que en las mediciones realizadas iluminando la película de N-TiO_2 se observa que las curvas para las dos soluciones son de magnitud similar (Figura 8 a, c), lo que indica que el proceso fotoelectroquímico permite oxidar no sólo al cianuro libre sino también al que se encuentra complejado con mercurio (II).

En soluciones sin agitación y a velocidades de barrido rápidas la capa de difusión aumenta y el gradiente de concentraciones disminuye en el tiempo con $t^{-1/2}$. Para prevenir, tanto como puede ser posible, la expansión de la capa de difusión sin agitar la solución, se realizaron experimentos a una velocidad de barrido lo suficientemente baja para alcanzar un estado estacionario. Así, en la Figura 9 se presentan los voltamperogramas lineales obtenidos a una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} para una solución de cianuro 0.02 M y otra de cianuro 0.02 M y mercurio (II) 1 mM . Es importante mencionar que se construyeron voltamperogramas de corriente muestreada (ver Anexo), los cuales son similares a voltamperogramas en estado estacionario; sin embargo, la fotocorriente generada en el tiempo de la medida para el proceso fotoelectroquímico no fue lo suficientemente significativa en comparación con el proceso electrolítico.

Figura 9. Voltamperogramas lineales característicos ($v = 0.1 \text{ mV s}^{-1}$) para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de a, b) 0.02M KCN y c, d) 0.02M KCN + 1mM Hg (II), ambas en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), a, c) bajo iluminación y b, d) en la oscuridad.



Fuente: autores.

En general, se observa en la Figura 9 que a potenciales mayores que 1.0 V vs NHE ocurre la oxidación de cianuro y el proceso se encuentra controlado por transferencia de carga, mientras que a potenciales mayores que 1.35 V vs NHE el proceso estaría controlado por difusión. Por lo tanto, es posible decidir sobre ¿cuál es el potencial más adecuado para realizar la degradación de cianuro sin que intervengan reacciones parásitas? Así, se decidió elegir una condición energética de 1.39 V vs NHE para oxidar al cianuro considerando a la vez que: i) la diferencia en corriente fuera la mayor posible entre la oxidación en la oscuridad (Figura 9d) y

bajo iluminación (Figura 9c), ii) el proceso se encuentre controlado por difusión, y iii) evitar en lo posible la reacción de evolución de oxígeno

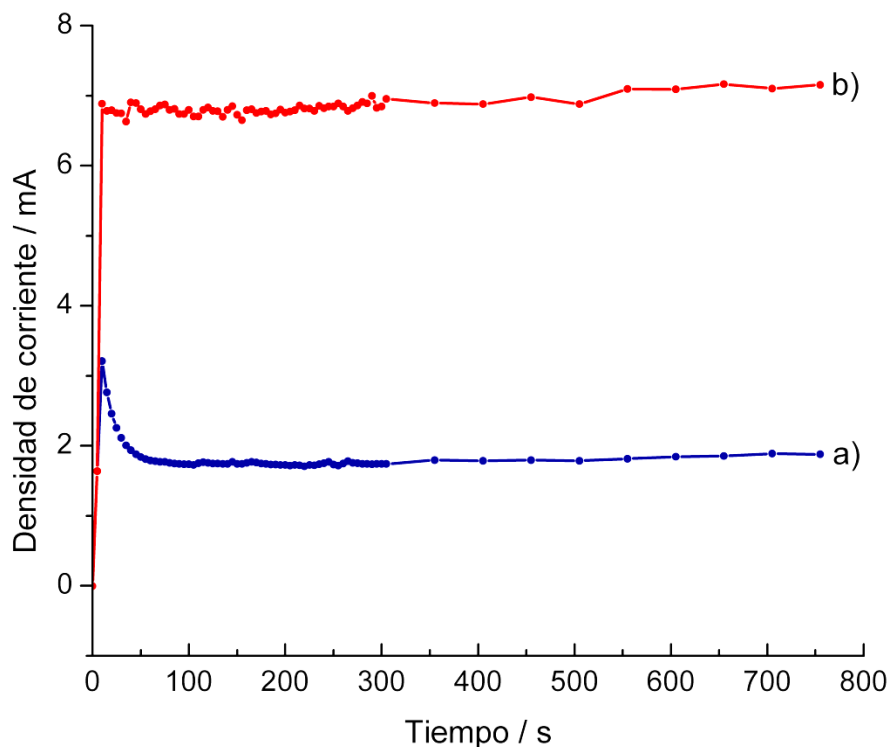
5.3.2. Cronoamperometría: encontrando la solución al problema de remoción simultánea

Debido a que el potencial seleccionado para la oxidación de cianuro se encuentra en una condición de control por transporte de masa, se realizó una medición potencioestática para la oxidación de cianuro en 1.39 V vs NHE, con la mayor agitación posible utilizando una barra de agitación en la solución. Así, se obtuvo que el proceso alcanza una densidad de corriente de 6.83 mA cm^{-2} (Figura 10).

Generalmente las celdas electroquímicas a nivel industrial sólo utilizan uno de los electrodos para obtener un producto de valor agregado, por ejemplo, en la electrosíntesis, la electro-recuperación de zinc, aluminio, los recubrimientos metálicos por electrodeposición, entre otros. Por lo tanto, el control del potencial en el electrodo opuesto, ya sea del cátodo o el ánodo, no es necesario controlarlo estrictamente en un valor determinado (aunque esto es lo deseable, como en el caso particular de la electro-recuperación de zinc). Sin embargo, el principal reto que se tiene al emplear ambos electrodos, en nuestro caso para remover simultáneamente dos contaminantes uno de ellos en el ánodo y otro en el cátodo, es que debido a que se trata de reacciones distintas el potencial para llevar a cabo tanto la reacción anódica como catódica es diferente.

En diversos trabajos que anteceden a éste [34-36], se ha impuesto una diferencia de potencial cercana a 2V para realizar la simultánea oxidación en un ánodo y la reducción en un cátodo de especies químicas distintas; sin embargo, esta aproximación presenta dos grandes problemas para realizar los procesos electroquímicos.

Figura 10. Cronoamperometría obtenida al aplicar un pulso de potencial de 1.391 V vs NHE, para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de 0.02M KCN + 1mM Hg (II) en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), bajo iluminación a) con agitación y b) sin agitación de la solución acuosa.



Fuente: autores.

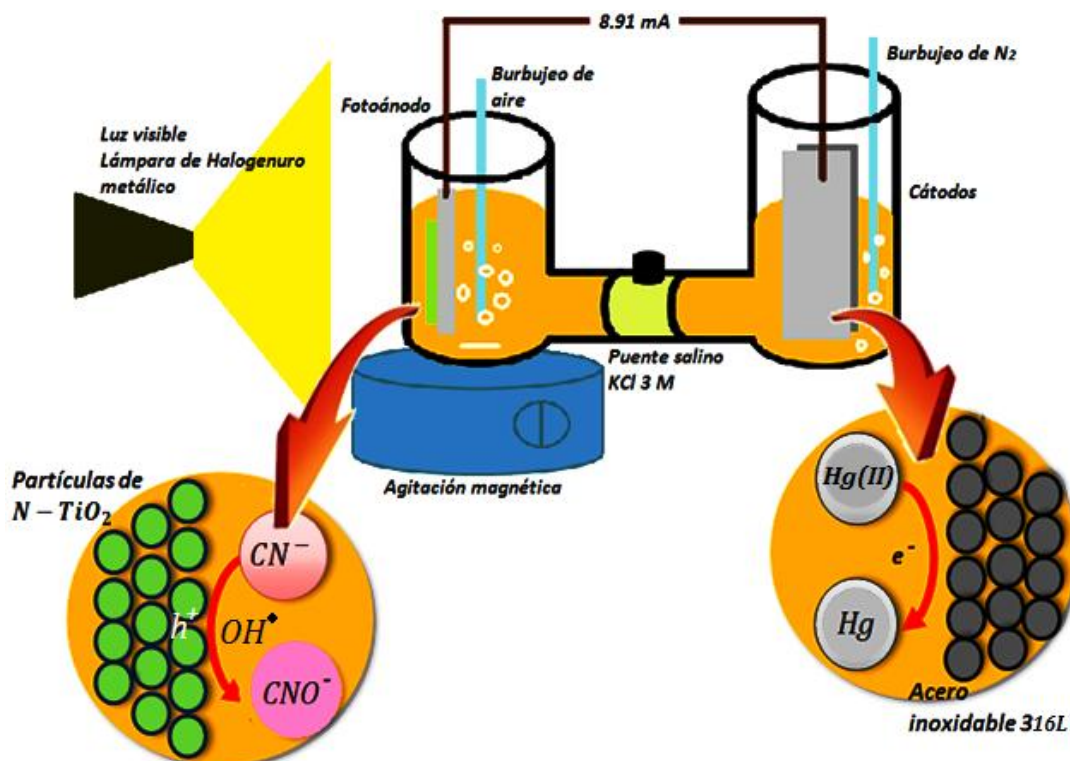
En primer lugar, en los trabajos antes mencionados no se determinó el potencial adecuado para realizar la oxidación y/o reducción de las especies químicas y por tanto, aunque empíricamente se haya encontrado una condición experimental para realizar uno de los dos procesos electroquímicos, como el proceso contrario (reducción u oxidación) no se controla, el proceso global debe ser ineficiente. En segundo lugar, no se midió el potencial en el ánodo y el cátodo durante el proceso electroquímico, y como con el paso del tiempo el potencial debe cambiar con el cambio de la composición de la solución, entonces el tiempo de duración de la

fotoelectrólisis y la electrólisis no se conoce y por tanto, ¡la eficiencia de los procesos disminuyen aún más!

Con el propósito de alcanzar las diferencias de potencial adecuadas (determinadas aquí y en la referencia [14]), para llevar a cabo los procesos fotoelectroquímico y electroquímico en una celda de dos electrodos, se impuso una corriente fija. Así, la estrategia que se tuvo para solucionar el reto que se surge de poder alcanzar los potenciales adecuados, 1.39 V vs NHE en el caso de la fotoelectrooxidación de cianuro y -0.9 V vs NHE para la electrorreducción de mercurio (II), fue modificar las áreas de cada electrodo para alcanzar las densidades de corriente adecuadas asociadas a los potenciales antes mencionados.

Debido a que la presencia de oxígeno aumenta la degradación de cianuro y la ausencia de oxígeno evita la redisolución del mercurio metálico [14], la descontaminación de estos compuestos se realizó en una celda con compartimientos separados por un puente salino, haciendo pasar aire en el compartimiento anódico y nitrógeno en el catódico. Como la geometría, configuración y dimensiones del reactor electroquímico con que se contaban (Figura 11), para realizar la descontaminación de las soluciones, son diferentes a las de la celda utilizada en los estudios previos, se realizó una medición potencioestática imponiendo un pulso de potencial de 1.39 V vs NHE, para realizar la oxidación de cianuro sobre un electrodo de N-TiO₂ (área: 1.6 cm²), con la mayor agitación posible utilizando una barra de agitación pequeña en la solución. Así, se obtuvo que el proceso de oxidación alcanza una densidad de corriente de 5.57 mA cm⁻², suministrado una corriente de 8.91 mA. Esta magnitud de corriente fue seleccionada para llevar a cabo la remoción simultánea. Procediendo de manera similar para llevar a cabo la reducción de mercurio, el área catódica fue establecida en 24 cm². De esta manera el área geométrica del cátodo es 15 veces más grande que el del N-TiO₂.

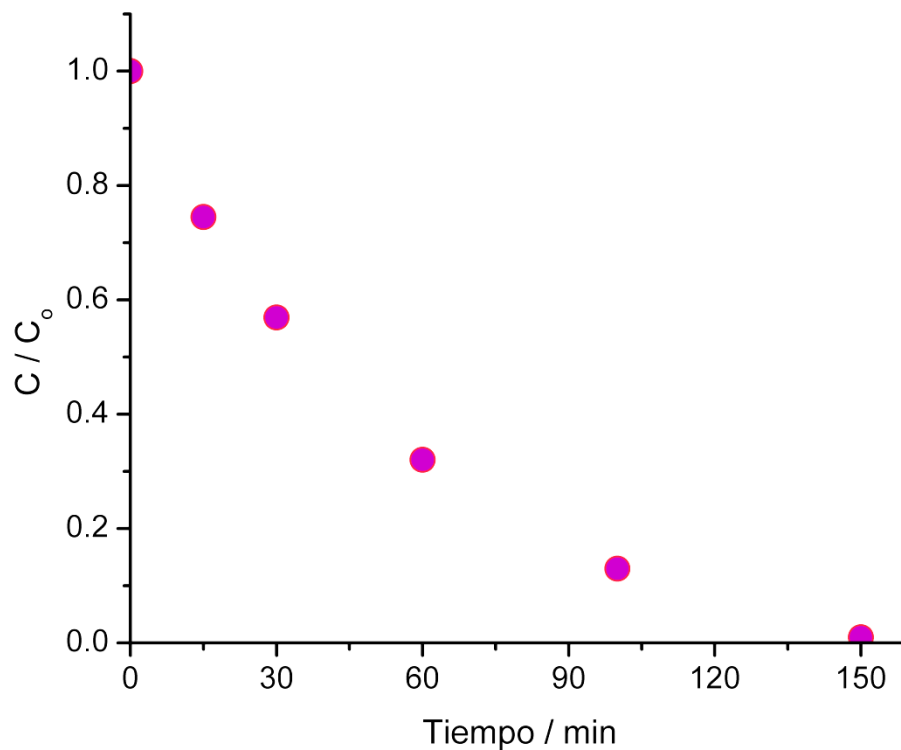
Figura 11. Esquema de la celda de dos compartimentos utilizada en la oxidación de cianuro y remoción de mercurio (II), a partir de una solución de 0.02 M KCN y 1 mM HgCl₂ en 0.1 M K₂SO₄ a pH 11.



Fuente: Autores

La fotoelectrooxidación de cianuro se presenta en la Figura 12. Por las dimensiones de la celda, la concentración de cianuro libre se determinó titulando la solución remanente después de la oxidación a cada uno de los tiempos mostrados en la Figura 12, lo que corresponde a 5 experimentos independientes. Así, la degradación de cianuro es alcanzada en 150 minutos, en el caso del mercurio (II) no fue posible determinar el grado de remoción; sin embargo, se comprobó que los depósitos eran de mercurio metálico.

Figura 12. Remoción fotoelectroquímica de cianuro libre a diferentes tiempos: 15, 30, 60, 100 y 150 min.



Fuente: autores.

Finalmente, con el fin de validar que en cada electrodo se alcanzaron los potenciales establecidos con la corriente suministrada, se realizaron experimentos cronopotenciométricos por separado, para la fotoelectrooxidación de mercurio y reducción electroquímica de mercurio (II) con la celda de dos compartimientos. De esta manera, se verificó que los potenciales eran los adecuados.

6. CONCLUSIONES

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de la película de N-TiO₂ mostró que el semiconductor tiene estados localizados, los cuales actúan como sitios de entrapamiento de electrones, ocasionando que la fotorespuesta sea lenta.

La fotoactividad del semiconductor bajo irradiación que simula la luz solar es moderada, por tanto se propuso una estrategia para establecerla condición energética para fotooxidar cianuro en condiciones de control difusional.

La remoción simultánea de ambos contaminantes aplicando una corriente fija, en una celda de dos compartimientos, fue posible modificando las áreas de los electrodos, para así obtener la densidad de corriente anódica y catódica apropiada, y de esta manera alcanzar el potencial adecuado para oxidar o reducir los contaminantes en condiciones controladas por transporte de masa.

La metodología electroquímica propuesta fue satisfactoria para encontrar el potencial (1.39 V vs NHE), la corriente (27.32 mA) y la densidad de corriente (6.83 mAcm⁻²) para tratar simultáneamente cianuro y mercurio (II) disueltos en agua (75 mL) a una concentración 0.02 M KCN y 10⁻³ M HgCl₂ en 0.1 M K₂SO₄.

Los parámetros encontrados pueden ser utilizados, como punto de partida, para llevar a cabo la remediación de soluciones acuosas contaminadas con cianuro y mercurio a una mayor escala en un reactor fotoelectroquímico.

7. RECOMENDACIONES

- Usar una membrana aniónica para separar de mejor manera el compartimiento anódico del catódico en la celda electroquímica.
- Ampliar el estudio con soluciones de diferentes proporciones cianuro/mercurio (II), y agregando otros cationes metálicos, Zn(II), Cu(II), Fe(II) y Fe(III), para conocer su efecto sobre la degradación de cianuro y remoción de mercurio, en concentraciones que simulen vertidos de la extracción artesanal del oro.
- Realizar mediciones de cianuro, mercurio (II) y otros aniones metálicos en vertidos de distintas zonas de extracción de oro por la vía artesanal, para poder preparar en el laboratorio soluciones contaminadas representativas de esta actividad.
- Teniendo en cuenta la oxidación de cianuro bajo una condición energética controlada por difusión, se recomienda el estudio bajo los parámetros hidrodinámicos según el diseño y configuración geométrica del reactor electroquímico, para poder optimizar el tratamiento para ambos contaminantes.
- Con el fin de imponer y medir la corriente y los potenciales de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo, respectivamente, se sugiere utilizar una fuente de poder *ad hoc* y un multímetro de alta impedancia con un electrodo de referencia, debido a que al aumentar de tamaño el reactor electroquímico, la corriente impuesta será más grande y la medición debe perturbar lo menos posible al sistema durante la operación.

8. REFERENCIAS

- [1] M.J. Logsdon, K. Hagesltein y T.M. Mudder, The management of cyanide in gold extraction, Ottawa: The International Council on Metals and the Environment, 1999.
- [2] A.G. Sharpe, The chemistry of cyano complexes of the transition metals, Londres: Academic Press, 1976.
- [3] F.A. Habashi, Short history of hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, vol. 79, p. 15–22, 2005.
- [4] F. Hruschka, Manejo ambiental en la pequeña minería, Agencia suiza para el Desarrollo y la Cooperación, Bolivia, 1998.
- [5] S. Siegel, “Threat of mercury poisoning rises with gold mining boom” [en línea]. En: Yale environment 360 (enero 2011, New Haven), Yale School of Forestry & Environmental Studies. <http://e360.yale.edu/feature/threat_of_mercury_poisoning_rises_with_gold_mining_boom/2354/> [Consulta: Noviembre de 2012].
- [6] J. Galvis Vergara, Una caldera volcánica en el macizo de Santander, *Revista Ciencia Avanzada de Colombia*, vol. XXII, nº 84, p. 358, 1998.
- [7] E.A. Oraby, M.I. Jeffrey, R.E. Browner y H.R. Nikraz, Mercury deportment in thiosulfate leaching and resin in pulp recovery of gold from ores. *Minerals and Metallurgy Processing*, vol. 10, pp. 184-189, 2010.

- [8] N. S. Bhadrinarayana, C. Ahmed Basha y N. Anantharaman, Electrochemical oxidation of cyanide and simultaneous cathodic removal of cadmium present in the plating rinse water, *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 6417-6424, 2007.
- [9] M. J. López Muñoz, J. Aguado, R. Van Grieken y J. Marugán, Simultaneous photocatalytic reduction of silver and oxidation of cyanide from dicyanoargentate solutions and spent plating baths, *Applied Catalysis B: Environmental*. vol. 86, pp. 53-62, 2008.
- [10] W. Scott Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix y J.H. Nelson, Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents, *Environmental pollution*, vol. 90, pp. 331-334, 1995.
- [11] T. A. Egerton, Does photoelectrocatalysis by TiO₂ work?, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, p. 1024–1031, 2011.
- [12] E.L. Castellanos Leal, E.M. Córdoba y A.M. Meléndez, El efecto del grosor de películas particuladas de TiO_{2-x}N_x en la degradación fotocatalítica y electrofotocatalítica de naranja de metilo bajo luz visible. En *Memorias en extenso del XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 5th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS)*, México, 2012.
- [13] A.M. Meléndez, R. Arroyo, I. González, On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem*, vol. 11, p. 2879–2886, 2010.

- [14] J.A. Bustamante, Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera, Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [15] L.E. Smart y E. Moore, Solid state chemistry, E.U.A: CRC Press Taylor & Francis, 2005.
- [16] J. Gerischer, The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochimica Acta*, vol. 35, pp 1677-1699, 1990.
- [17] Y. Xu y M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, vol. 85, p. 543–556, 2000.
- [18] W. Plieth, Electrochemistry for materials science, Países Bajos, *Elsevier*, pp. 265-270, 2008.
- [19] L. Zhou, X. Tan, L. Zhao y M. Sun , Photocatalytic oxidation of NO_x over visible-light-responsive nitrogen-doped TiO₂, *Journal of Chemical and Engineering*, vol. 24, pp. 1017-1021, 2007.
- [20] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki y Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, vol. 293, pp. 269-271, 2001.
- [21] G. Barolo, S. Livraghi, M. Chiesa, M.C. Paganini y E. Giamello, Mechanism of the photoactivity under visible light of N-doped titanium dioxide. Charge carriers migration in irradiated N-TiO₂ investigated by electron paramagnetic

resonance, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 20887–20894, 2012.

- [22] F. Frabregat Santiago, I. Mora Sero, G. Garcia Belmonte y J. Bisquert, Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 107, pp. 758-768, 2003.
- [23] A.M. Amat, A. Arques, L. Santos Juanes, M. Silvestre y R. Vicente, Eliminación de efluentes industriales cianurados. En: *Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, Castelám, 2008.
- [24] M. I. Litter, Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 23, p. 89-114, 1999.
- [25] J.M. Peralta Hernández, M.M. Méndez Tovar, R. Guerra Sánchez, C.A. Martínez Huitle y J.L. Nava, A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes, *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2012, pp. 1-18, 2012.
- [26] C. M. A. Brett y A. M. O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Nueva York: Bookcraft, 1993.
- [27] A. Brüger, N. Fafleka y M. Neumann Spallart, Cyanide degradation by photoelectrocatalysis, de *216th ECS Meeting*, *The Electrochemical Society*, Austria, 2009.

- [28] C. Karunakaran, P. Gomathisankar y G. Manikandan, Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO_2 , *Journal of Chemical & Engineering*, vol. 28, pp. 1214-1220, 2011.
- [29] E.L. Castellanos Leal, E.M. Córdoba Tuta y A.M. Meléndez, Foelectrocatalisis con luz visible para la remoción simultánea de cianuro y mercurio, En: *XXVII Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica 5th meeting of the mexican section ECS*, México, 2012.
- [30] A. M. Meléndez , E. Lima y I. González, Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite a-modified carbon paste electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 17206–17213, 2008.
- [31] L. Güiza Suárez, La minería de hecho en Colombia, Bogotá: Imprenta Nacional de Colombia, 2010.
- [32] A. M. Meléndez, Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata. Tesis de doctorado, México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.
- [33] M. Soon Lee, I. Chan Cheon y Y. Il Kim, Photoelectrochemical studies of nanocrystalline TiO_2 film electrodes, *The Korean Chemical Society*, vol. 24, pp. 1155-1162, 2003.
- [34] L.C. Jacome Contreras, Y.P. Cárdenas, Evaluación e implementación de un sistema catódico en una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro. Trabajo de pregrado,

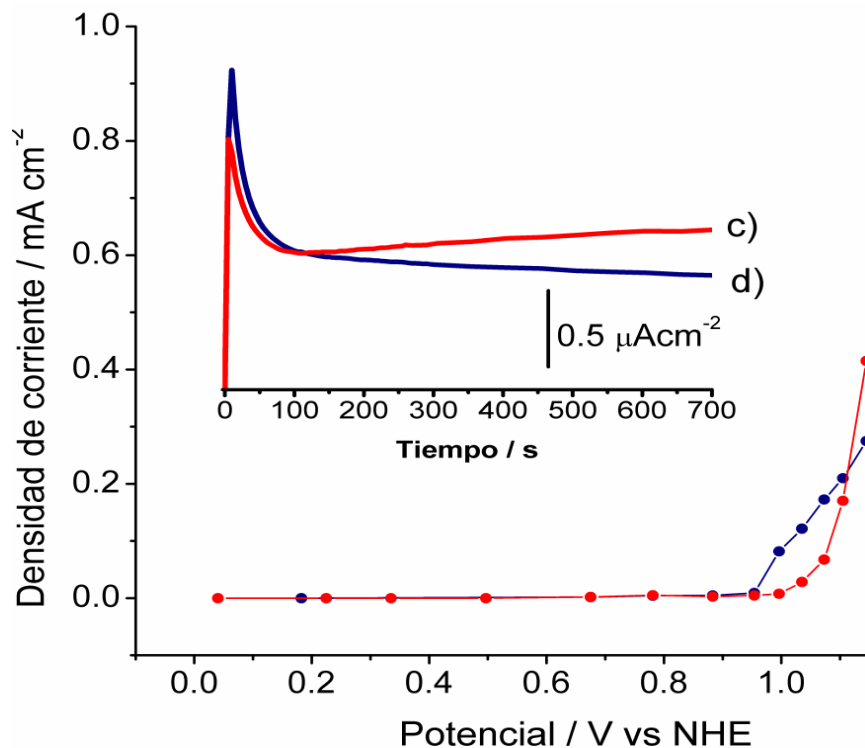
Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.

- [35] J.C. Osma Afanador y A.G. Tobo Nino, Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg(II) en soluciones cianuradas utilizando como fotoánodo TiO₂ soportado en acero inoxidable AISI.SAE 304. Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2010.
- [36] E.L. Castellanos Leal y M.L. Rey Veloza, Obtención de fotoánodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica con luz visible para su uso en la reducción fotoelectrocatalítica de mercurio. Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

9. ANEXO

Se construyeron curvas corriente vs potencial (Figura Ia, Ib), construidas a partir de cronoamperogramas bajo iluminación y en oscuridad, (recuadro de la Figura I) y registrados durante la oxidación de cianuro.

Figura I. Voltamperogramas construidos a partir de cronoamperogramas (recuadro superior izquierdo cronoamperograma a un pulso de potencial de 1.29 V vs NHE,) con datos de la densidad de corriente muestreada a 305 s vs el potencial de oxidación, para una película de N-TiO₂ en contacto con una solución de 0.02M KCN + 1mM Hg(II) en 0.1 M K₂SO₄ (pH 11), a, c) bajo iluminación y b, d) en la oscuridad.



Fuente: autores.

Para valores en el tiempo superiores a 100 s, la corriente de los transitorios correspondiente a la medición fotoelectroquímica (Figura 1c) registra valores de corriente mayores con respecto a la medición en la oscuridad (Figura 1d); sin embargo, aunque el aumento de la corriente es continuo, este aumento es lento con el paso del tiempo. Por lo que a los 5 minutos de iniciado el experimento, la diferencia de corriente no es significativa para las curvas corriente vs potencial bajo iluminación (Figura 1a) y en oscuridad (Figura 1b). Después de 11 minutos de iniciado el experimento la diferencia de corriente apenas es aproximadamente el doble que la obtenida a los 5 minutos (Figura 1c, 1d). La lenta respuesta de la fotocorriente en la medición fotoelectroquímica es atribuida a los estados localizados en la brecha de energía prohibida, que actúan como trampas de electrones.