

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO CATALIZADA
POR Cu(I) EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE ZnO EN NANOPARTÍCULAS
CORE/SHELL DE ZnO@TiO₂**

**YIRETH TATIANA CORREDOR GARCÍA
DARIO ALFONSO BUENO PARRA**

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

2014

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA OXIDACIÓN DE CIANURO CATALIZADA
POR Cu(I) EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE ZnO EN NANOPARTÍCULAS
CORE/SHELL DE ZnO@TiO₂**

**YIRETH TATIANA CORREDOR GARCÍA
DARIO ALFONSO BUENO PARRA**

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

**Director
ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES
Químico, Ph.D**

**Codirectores
DAVID A. RAMÍREZ ORTEGA
Químico**

**RUBÉN ARROYO MURILLO
Químico, Ph.D**

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

2014

DEDICATORIA

Dedicado a dios por estar siempre presente en mi vida como mi amigo incondicional, el cual me da la oportunidad de aprender cada día.

Este trabajo con el que concluyo mi carrera es dedicado a mi madre Esperanza quien ha sido el principal pilar de mi vida, a mi padre Luis por apoyarme en todos mis propósitos, mi hermana Adriana por siempre preocuparse por mi futuro, mi hermano Luis por orientarme y mi abuela Alicia por ser una segunda madre y un gran apoyo para mi familia.

A las personas que hicieron parte de este proceso: Victor, Adriana, Fabián, Liliana, Jorge, Marcela, Jhon, Jeferson, Jenny y a muchos amigos que han estado en mi camino para compartir muchas circunstancias.

A mi compañera de proyecto Tatiana con quien decidí emprender este reto y quien me ha enseñado a ser más curioso con las cosas.

A Isabel por su valiosa colaboración, disponibilidad y paciencia, mil gracias.

DARIO ALFONSO BUENO PARRA

DEDICATORIA

Dedicado a Dios por brindarme la fuerza necesaria para superar todos los obstáculos, por hacerme sentir una de sus consentidas con todo lo que me brinda, por ser mi guía y mi soporte permanente en todos los momentos de mi vida.

A mis padres, Argemiro Corredor y Myriam García, quienes han sido mi apoyo incondicional y que con su afecto me han hecho más fuerte para alcanzar las metas propuestas. A ellos es a quienes les debo lo que soy.

A Diego Osorio Gamboa, mi novio, por estar siempre a mi lado, por ser mi apoyo, mi fuerza y muchas veces mi cabeza fría; a él que con su amor y compañía me han hecho una mejor persona.

A mis hermanos, especialmente a Diana Corredor, quienes me han corregido, han sido mis cómplices, apoyo y para quienes quiero ser un ejemplo.

A Dario Bueno, mi compañero de proyecto, con quien compartimos varios momentos de esfuerzo y estrés, en los que muchas veces me regaló un poco de su paciencia.

A Alejandra Pedroza, Alexandra Valencia, Daniela Díaz y Laura Gualdrón, por estar siempre apoyándome y brindándome una verdadera amistad en la que cualquier adversidad se convertía en una sonrisa al final.

A mis compañeros de trabajo, especialmente a Ferney Vesga, Giovanni Juzga y Cristian Chaparro por el apoyo, el afecto y la paciencia. A mis familiares, amigos y compañeros que me brindaron buenos momentos en esta etapa de formación.

YIRETH TATIANA CORREDOR GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta tesis de grado expresamos nuestro agradecimiento a:

La Universidad Industrial de Santander por permitirnos crecer como personas, como sociedad y por formarnos intelectualmente.

La escuela de Ingeniería Metalúrgica y a todo el personal docente por brindar el ejemplo, la guía, la comprensión y, en general, por contribuir a una formación profesional integra y exitosa.

Nuestro director Dr. Ángel M. Meléndez por su tiempo brindando, por su profunda entrega para el desarrollo de éste proyecto, por su confianza y enseñanza en todos los aspectos de la vida, principalmente en el área profesional. Toda nuestra admiración para él.

Nuestros codirectores David A. Ramírez Ortega y Rubén Arroyo Murillo, quienes nos brindaron los recursos y materiales necesarios, apoyándonos desde la distancia para el desarrollo del proyecto.

Al grupo de investigación GIMBA y al *Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias*, por el apoyo y la acogida.

A todas las personas que participaron directa o indirectamente en el desarrollo del proyecto, leyendo, opinando, corrigiendo, dando ánimo y acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

Gracias a todos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. GENERAL	19
2.2. ESPECÍFICOS	19
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
3.1. PREPARACIÓN DE LOS ÓXIDOS NANOPARTICULADOS	20
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS	20
3.3. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	20
3.4. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS	21
3.5. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	21
3.6. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA	22
3.7. POTENCIAL Z	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS	24
5.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS CORE/SHELL CON ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO	28
5.3. ESPECIACIÓN QUÍMICA	30
5.4. EFECTO CATALÍTICO DEL COBRE(I) EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO.....	31
6. CONCLUSIONES.....	35
7. RECOMENDACIONES.....	36
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA GENERAL.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografías FESEM.....	24
Figura 2. a) Micrografía HRTEM.....	25
Figura 3. Perfiles de difracción de rayos X.....	26
Figura 4. Área superficial de los óxidos compuestos ZX-T	27
Figura 5. Tamaño de partícula para los compuestos ZX-T.....	28
Figura 6. Voltamperogramas cíclicos	29
Figura 7. Diagrama de distribución	31
Figura 8. Voltamperogramas con diferentes concentraciones de Cu(I).....	32
Figura 9. Voltamperogramas lineales	33
Figura 10. a) Potencial Z y b) carga de oxidación correspondiente a los voltamperogramas de la figura 9 de los óxidos compuestos.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación grafito.....	29
Tabla 2. Concentración de Cu(I) y fracción de especies químicas	30

RESUMEN

TÍTULO: Estudio comparativo de la oxidación de cianuro catalizada por Cu(I) en función de la cantidad de ZnO en nanopartículas core/shell de ZnO@TiO₂.*

AUTORES: CORREDOR GARCÍA, Yireth Tatiana; BUENO PARRA, Darío Alfonso**

PALABRAS CLAVES: Óxido compuestos, semiconductores core/shell, electrodos de pasta de carbono, degradación de cianuro, exceso de carga superficial.

DESCRIPCIÓN:

Se investiga el efecto catalítico del Cu(I) en la oxidación de cianuro sobre TiO₂, ZnO y óxidos compuestos tipo core ZnO/shell TiO₂ (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 12%, 16% y 20% de ZnO), se prepararon electrodos de pasta de carbono con estos materiales nanoparticulados, caracterizados por FESEM, HRTEM, XRD, DLS, potencial Z y análisis de área superficial BET. Con el objetivo de estudiar la reactividad de los óxidos compuestos, se encontró la proporción más adecuada grafito/óxido/aceite de silicón para preparar electrodos de pasta de carbono evaluando el comportamiento característico del TiO₂. La oxidación de cianuro fue investigada por voltamperometría en soluciones 0.03 M KCN con diferentes concentraciones de Cu(I): 1.87 mM, 5.61 mM y 9.35 mM. Se elaboraron diagramas de especiación química para determinar los complejos de cianuro y cobre presentes en las soluciones. En las condiciones estudiadas la especie química que cataliza la oxidación de cianuro es el complejo [Cu(CN)₃]²⁻. La cantidad de cianuro transformada varía con la cantidad de ZnO en los materiales semiconductores core ZnO/shell TiO₂. El efecto catalítico no es una función del tamaño de partícula, ni del área superficial de los materiales particulados. Las mediciones de potencial Z y la carga involucrada en el proceso de oxidación de cianuro (asociada con el grado de transformación) se encuentran directamente relacionadas. Por tanto, el grado de la transformación es asociada con la cantidad de cianuro adsorbida sobre la superficie de los materiales core/shell, debido al exceso de carga superficial sobre el TiO₂ (shell), la cual es modulada por el ZnO en el core.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Ángel Manuel Meléndez Reyes; Codirectores. David A. Ramírez Ortega; Rubén Arroyo Murillo

ABSTRACT

TITLE: Comparative study of the oxidation of cyanide catalyzed by Cu(I) depending on the amount of ZnO nanoparticle core/shell ZnO@TiO₂*

AUTHORS: CORREDOR GARCÍA, Yireth Tatiana; BUENO PARRA, Darío Alfonso** **

KEY WORDS: Compound oxides, semiconductor core/shell, carbon paste electrodes, cyanide degradation, excess surface charge.

DESCRIPTION:

Herein is studied the catalytic effect of Cu(I) in the cyanide oxidation on TiO₂, ZnO and composite oxides type core ZnO/shell TiO₂ (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 12%, 16% and 20% of ZnO), carbon paste electrodes were prepared with these nanoparticle materials and were characterized by FE-SEM, HRTEM, XRD, DLS, zeta potential and BET surface area analysis. In order to study the reactivity of composite oxides, the most appropriate proportion of oxide/graphite/silicone oil to prepare the electrodes by evaluating the behavior characteristic of TiO₂ was found. The oxidation of cyanide was investigated by voltammetry in 0.03 M KCN aqueous solutions with different concentrations of Cu(I): 1.87 mM, 5.61 mM and 9.35 mM. Chemical speciation diagrams were elaborated to identify copper cyanide complexes present in the solutions. Under the studied conditions the chemical species which catalyzes the oxidation of cyanide is the complex [Cu(CN)₃]²⁻. The degree of transformation varies with the amount of ZnO in the semiconductor materials ZnO core/shell TiO₂. The catalytic effect is not a function of particle size or surface area of the particulate materials. Zeta potential measurements and the charge involved in the oxidation of cyanide (associated with the degree of conversion) are directly related. Therefore, the degree of transformation is associated with the amount of cyanide adsorbed on the surface of the core/shell composite, due to the excess surface charge on the TiO₂ surface (shell), which is tuned by the ZnO in the core.

* Work Degree

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.
Director: Angel Manuel Melendez Reyes; Co-directors. David A. Ramírez Ortega; Ruben Arroyo Murillo

INTRODUCCIÓN

Las industrias de galvanoplastia, altos hornos, extracción de metales preciosos, producción de coque y gas, generan residuos acuosos de cianuro. Anualmente se utiliza más de un millón de toneladas de esta sustancia, de las cuales un 18% se consume en la minería, principalmente en la extracción de oro y plata mediante procesos de lixiviación, en los cuales el cianuro además de encontrarse en forma libre forma complejos metálicos de zinc, hierro y cobre, entre otros [1]. Así, el ion cianuro se presenta como un contaminante de aguas, razón por la cual se han desarrollado métodos para su atenuación y/o eliminación, ya sea por medio de la degradación natural, la precipitación o diferentes formas de oxidación química incluida la biodegradación.

En la búsqueda de alternativas para la degradación de cianuro, se han desarrollado numerosas técnicas basadas principalmente en su oxidación, entre las cuales se destacan las técnicas electroquímicas. La aceptación del método electroquímico reside en que se evita el uso de reactivos adicionales y la producción de lodos es casi nula, evitando tratamientos posteriores; además las eficiencias de corriente son elevadas y dependiendo de los potenciales de oxidación impuestos se forma el ion cianato, el cual es mil veces menos tóxico que el ion cianuro [2]. Las tecnologías electroquímicas requieren de materiales de electrodo que catalicen las reacciones de interés (electrocatalisis), disminuyendo el consumo energético, aumentando la velocidad de la reacción e incrementando la cantidad de materia transformada.

En esta investigación se estudiaron materiales que han sido diseñados *ad hoc* para ser usados como fotocatalizadores [3]; sin embargo, con la finalidad de saber si estos materiales pueden ser usados como electrocatalizadores, una serie de óxidos compuestos con estructura core/shell de ZnO/TiO_2 fueron evaluados en la oxidación de cianuro en presencia de $Cu(I)$. Partiendo de la hipótesis que la interacción entre ambos óxidos pueda variar la reactividad superficial de estos materiales, se buscó encontrar cuál es la propiedad de estos óxidos que está relacionada con un posible aumento en la oxidación de cianuro.

1. ANTECEDENTES

El cianuro es químicamente estable y requiere de una alta energía para ser oxidado, pero su uso garantiza la rentabilidad de varios procesos industriales, por lo que su sustitución por otro reactivo no se vislumbra en el corto plazo. Razón por la cual se han planteado y desarrollado varias alternativas para el tratamiento de las aguas contaminadas con cianuro [4-11]. Sin embargo, varios de los procesos que son usados industrialmente tienen altos costos, sólo pueden ser utilizados cuando las concentraciones de cianuro son bajas, o la degradación se realiza de forma incompleta.

El tratamiento de cianuro mediante métodos electroquímicos representa una alternativa atractiva por el alto rendimiento de la oxidación y por la afinidad que tiene con el medio ambiente. Gran parte del éxito de esta técnica radica en el aprovechamiento de las propiedades redox del cianuro permitiendo que se lleve a un estado oxidado y menos tóxico. Los primeros estudios sobre esta especie química se enfocaron en el uso de distintos materiales que promovieran su eficiente eliminación en aguas residuales [12]. Para ello se han probado distintos materiales de electrodo entre los que se encuentran el platino, grafito, dióxido de estaño y dióxido de plomo.

A partir de observaciones realizadas en el campo de la lixiviación, en las que el consumo de cianuro en la extracción de oro o plata era acelerado o inhibido, se sabe que el cobre es un catalizador de la degradación de cianuro [13]. Incentivados por una respuesta contraria a la que se tiene en los métodos de extracción, se desencadenan varios estudios de la oxidación de cianuro catalizada por iones de cobre. En estos procesos de catálisis están involucrados fenómenos de adsorción y de transferencia de carga, por lo que su naturaleza es electroquímica [14].

Dentro de las investigaciones documentadas, se plantea un mecanismo basado en la interconversión cíclica de Cu(I) a Cu(II) [15], la principal limitación de este estudio fue la baja concentración de cianuro utilizada ≤ 1 mM. Un estudio voltamperométrico realizado con tres diferentes materiales de electrodo (carbón vítreo, acero inoxidable 304 y titanio), mostró que al variar la relación $CN^-/Cu(I)$ se modifica el proceso catalítico de oxidación de

cianuro y de las especies adsorbidas que intervienen en el mecanismo [12]. Nuestro grupo de investigación ha estudiado el efecto catalítico del cobre(I), sobre superficies de N-TiO₂ fotoactivas en el intervalo de luz visible y usando nanotubos de dióxido de titanio dopados con iones fluoruro [16], encontrando que una buena selección de los materiales de electrodo es importante para conseguir un efecto fotoelectrocatalítico.

Entre los materiales de electrodo más usados se encuentran los basados en titanio, en los cuales la superficie catalítica está formada por dióxido de titanio TiO₂. Este es un óxido estable y no tóxico. El dióxido de titanio se encuentra en tres formas alotrópicas: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). La forma termodinámicamente más estable es el rutilo, pero la estabilidad también está influenciada por el tamaño de partícula, ya que para un tamaño menor a 14 nm la fase más estable es la anatasa. La química superficial del TiO₂ está asociada al fenómeno de adsorción y al estado de carga superficial [17].

El óxido de zinc es otro óxido de interés que no es tóxico, tiene alta estabilidad mecánica, térmica y química. Presenta tres diferentes estructuras cristalinas: wurtzita (hexagonal), blenda de zinc (cúbico) y sal de roca (cúbico). La wurtzita es la más estable de las fases del ZnO en condiciones normales de presión y temperatura. Una amplia variedad de nanoestructuras de ZnO han sido obtenidas (nano-hilos, nanotubos y nanovarillas), donde la morfología está ligada de forma directa al método de preparación [18].

El acoplamiento de diferentes óxidos semiconductores ha sido propuesto para el diseño de sistemas fotocatalíticos con el objetivo de disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco respecto a los óxidos por separado. Así, el acoplamiento del ZnO y el TiO₂ ha sido usado extensamente para la degradación de contaminantes orgánicos [3], mostrando una mejor actividad que la observada para los óxidos individuales. En particular la formación de estructuras core/shell, en la cual se tiene un núcleo por ejemplo de ZnO rodeado de otro óxido como el TiO₂ tienen un gran potencial de aplicaciones en óptica, bioquímica, biomedicina y fotocatálisis [20]. En la actualidad se utilizan diferentes rutas de síntesis tales como la técnica de microemulsión, el método sonoquímico, la reducción por extracción de solventes, los procesos sol-gel, entre otros [21].

El uso de electrodos de pasta de carbono electroactivos donde los óxidos son mezclados con polvo de grafito y aglomerados con aceite de silicón, resulta conveniente para el estudio de materiales particulados, aun cuando la resistividad de estos materiales es grande como es el caso de los óxidos. Pertenecen a un grupo especial de electrodos de carbono compuestos y son ampliamente utilizados para el estudio electroquímico de minerales semiconductores particulados (por ejemplo, calcopirita, galena, pirita y arsenopirita) [30-36]. Estos pueden ser preparados por un método simple y se han empleado para evaluar la oxidación de cianuro con luz sobre TiO_2 , encontrando que a medida que el pH se hace más básico la degradación de cianuro aumenta [22].

Dentro de las técnicas electroquímicas la voltamperometría ocupa un lugar importante. Esta es empleada principalmente para caracterizar las propiedades redox de compuestos químicos y para el estudio de mecanismos de reacción. La perturbación genera que la carga electrónica inyectada sea balanceada por los iones móviles del electrolito en estudio [17].

El comportamiento voltamperométrico del TiO_2 nanoparticulado es característico ya que se pueden distinguir corrientes aproximadamente reversibles a potenciales negativos debido al llenado y vaciado de los estados superficiales en los niveles de la banda de conducción [17]. Un reto para el desarrollo de materiales es su diseño para un propósito determinado. Este estudio fue desarrollado con la finalidad de entender cuáles son las propiedades relacionadas a una mejor actividad catalítica de una serie de materiales ZnO@TiO_2 , para a partir de ello poder desarrollar materiales con un propósito específico.

2. OBJETIVOS

2.1.GENERAL

Determinar el grado de oxidación de cianuro en presencia de Cu(I) usando nanopartículas core/shell modificando las proporciones de los óxidos de ZnO@TiO₂.

2.2.ESPECÍFICOS

- Caracterizar los óxidos nanoparticulados de TiO₂, ZnO y los óxidos compuestos core ZnO/shell TiO₂.
- Determinar la relación TiO₂/ZnO que genere la mayor oxidación de cianuro en presencia de Cu(I).
- Encontrar la propiedad de los compuestos core/shell que se encuentra relacionada con la modificación de la oxidación del cianuro.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE LOS ÓXIDOS NANOPARTICULADOS

Las nanopartículas de ZnO, TiO₂ y tipo core ZnO/shell TiO₂ fueron sintetizadas en la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa (México). La síntesis de los óxidos ZnO/TiO₂ con 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 12%, 16% y 20% en mol de ZnO se realizó por el método sol-gel a partir de nanopartículas de óxido de zinc [24] e isopropóxido de titanio como precursor del TiO₂ [3], esto con la finalidad que la nucleación y el crecimiento cristalino del TiO₂ ocurra en la superficie de las partículas de ZnO. A diferencia del método documentado recientemente para producir materiales core/shell de ZnO/TiO₂ [3], durante la preparación de estos materiales no se usó ultrasonido.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo se hicieron con un equipo JEOL 7600F, y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) realizada con un equipo JEOL 2100F. La identificación de las fases de los óxidos se hizo mediante difracción de rayos X obtenidos con un difractómetro Siemens D500, usando la radiación Cu K α con $\lambda = 0.15418$ nm. El área superficial de los óxidos se determinó por el método BET con un equipo Quantachrome Autosorb 3B. El tamaño de partícula fue medido por DLS en un instrumento Zetasizer nano zs90. Para ello se tomaron 0.5 g de cada óxido core/shell y se diluyeron en 10 mL de agua desionizada de alta pureza.

3.3. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

La elaboración de cada uno de los electrodos de pasta de carbono se hizo con 0.5 g de sólidos, correspondiente a la mezcla entre óxidos nanoparticulados y grafito (Alfa Aesar, pureza 99.99955%, 5-15 μ m). Las relaciones óxidos/grafito fueron 25/75, 30/70 y 40/60 % p/p para las cuales se utilizó como aglomerante aceite de silicón C₇H₈OS ($\delta = 0.963$ g/mL). Las relaciones aglomerante/sólidos fueron 35/65, 30/70 y 25/75 % p/p. Partiendo de las proporciones establecidas, se procedió a la mezcla de los óxidos con el grafito y el

aceite en un mortero de ágata. El proceso de mezclado de los sólidos inicial fue durante 10 minutos con una espátula, posteriormente se agregó el aceite de silicón (aglomerante) y se dejó reposar la mezcla por 5 minutos; después con el pistilo del mortero se mezcló durante 20 minutos. Con la espátula se cuarteó la mezcla en forma de rejilla por diez minutos, finalizando nuevamente con el pistilo para mezclar vigorosamente durante 30 minutos y obtener una textura uniforme. La pasta resultante se introdujo en un recipiente cilíndrico y el área geométrica del electrodo fue 0.03146 cm^2 . El contacto eléctrico con el potencióstato fue establecido con un alambre de cobre calibre 12, el cual fue soldado a un alambre de platino con soldadura de plata y sólo el alambre de platino entra en contacto con la pasta de carbono. Antes de iniciar la toma de medidas, la superficie del electrodo fue renovada empujando una pequeña cantidad de sólidos.

3.4. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Las mediciones se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, mediante voltamperometría en un potencióstato AUTOLAB PGSTAT/302N y el software NOVA 1.10. La celda contenía un volumen de 85 mL de solución. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando durante 40 minutos con nitrógeno de alta pureza (grado 5.0), manteniendo una atmósfera de nitrógeno sobre la solución en la celda durante las mediciones para impedir la entrada de oxígeno. Un electrodo de pasta de carbono modificado se utilizó como electrodo de trabajo; el contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995%, Alfa Aesar) de 6.15 mm de diámetro y 152 mm de longitud, y se utilizó un electrodo de referencia Metrohm Ag/AgCl(3.0 M KCl) ($E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{SHE}} - 0.210 \text{ V vs SHE}$), el cual se colocó dentro de un capilar de Luggin. Las medidas fueron realizadas por duplicado.

3.5. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se preparó una solución de concentración 1 M KOH y cuatro soluciones de cianuro 0.03 M, en ausencia de CuCN y en presencia de este bajo tres concentraciones: 1.87 mM, 5.61 mM y 9.35 mM, disueltas en el electrolito soporte 0.1 M K_2SO_4 . El pH de las soluciones se ajustó a 11 con adiciones de KOH. Todas las soluciones fueron preparadas

con agua desionizada de alta pureza (18.2 M Ω /cm) con el sistema de purificación Milli-Q.

3.6. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA

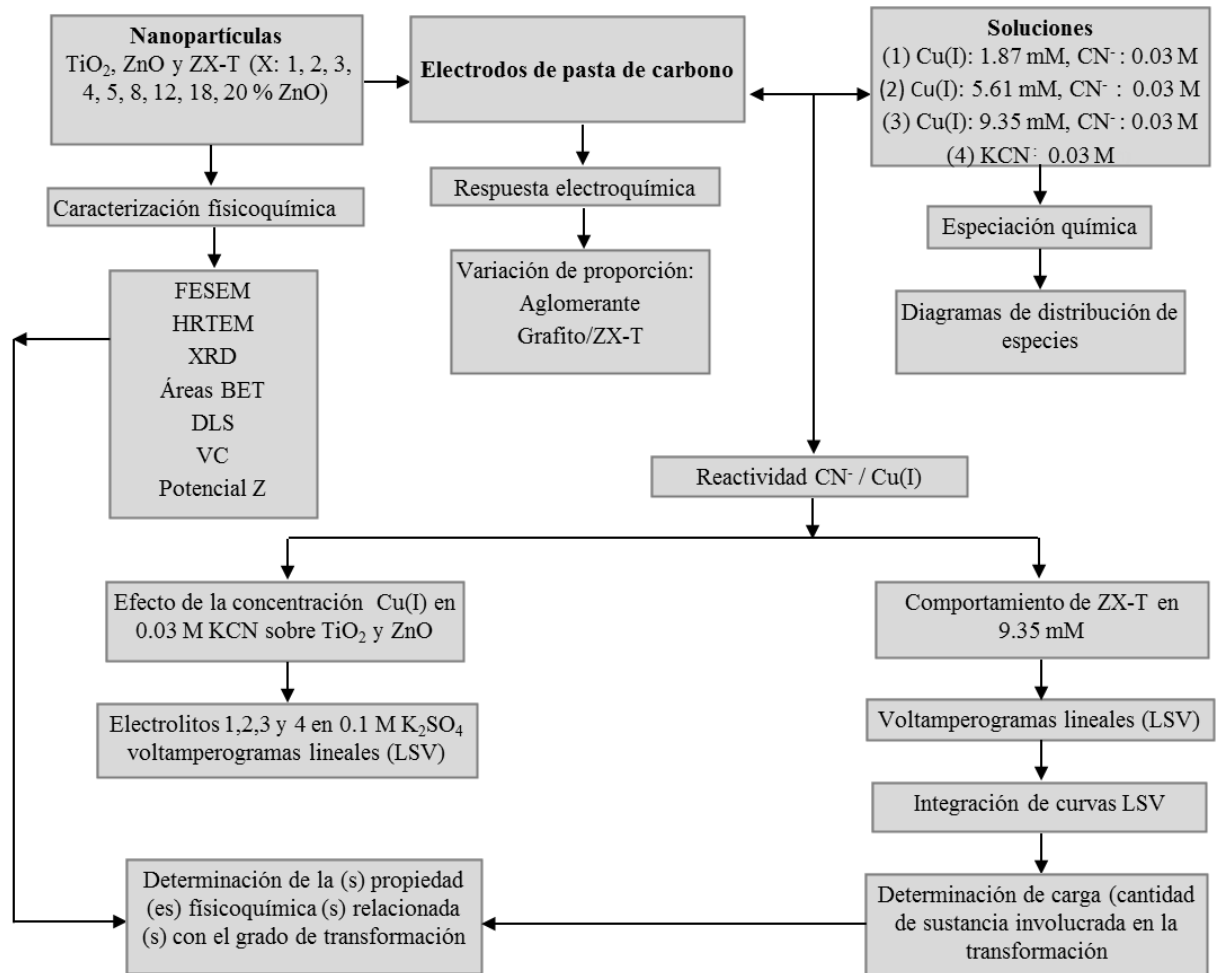
Los diagramas termodinámicos de especiación se realizaron con el software Chemical Equilibrium Diagrams© [25], que emplea el algoritmo reportado por Ericsson en 1979 [26], el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada.

3.7. POTENCIAL Z

Se tomaron 0.5 g de cada óxido core/shell y se diluyeron en 10 mL de agua desionizada de alta pureza (18.2 M Ω cm⁻¹). La suspensión obtenida se sumergió en un baño de ultrasonido durante 8 minutos a velocidad de 1 μ Ws⁻¹, con el fin de dispersar las nanopartículas. Cada una de las muestras se ubicó en un portamuestras del equipo DLS Zetaziser nano zs90.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Diagrama de flujo de la metodología seguida durante la realización de proyecto.



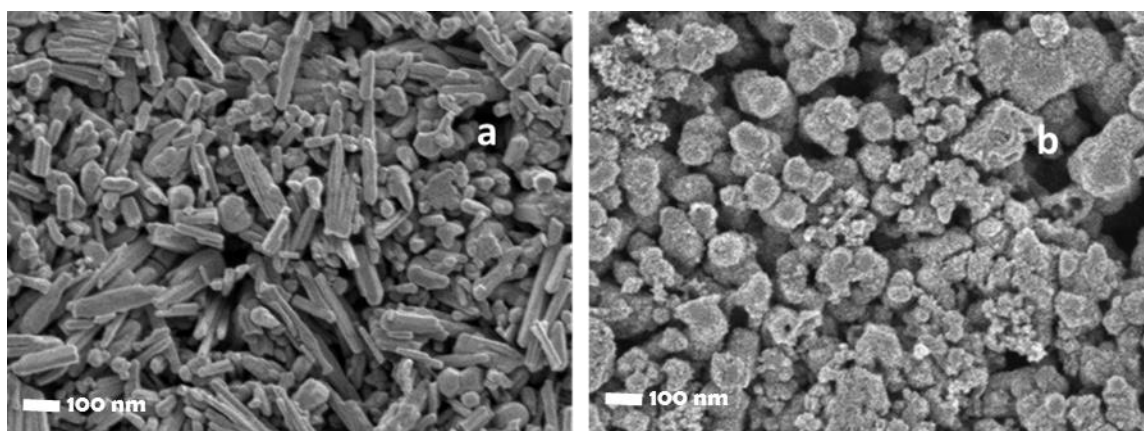
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS

Con el fin de caracterizar las nanopartículas de TiO_2 , ZnO y tipo core $\text{ZnO}/\text{shell TiO}_2$ (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 16 y 20 por ciento de ZnO), que de aquí en adelante se denotarán como ZX-T (donde X indica el contenido porcentual de ZnO), se realizó la caracterización de estos óxidos mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X (XRD) y dispersión dinámica de luz (DLS).

La figura 1 muestra las micrografías obtenidas por FESEM de los óxidos preparados por el método sol-gel [3,21]. En el caso del ZnO (Figura 1a), se observa una morfología con forma de barras de diferentes tamaños, los cuales son menores a $1\mu\text{m}$. En la figura 1b se presenta la morfología representativa de las nanopartículas core/shell, en la cual se muestra que la morfología es globular debido a que el TiO_2 rodea a las partículas de ZnO . Con el fin de confirmar esto último se realizaron mediciones de HRTEM-EDS.

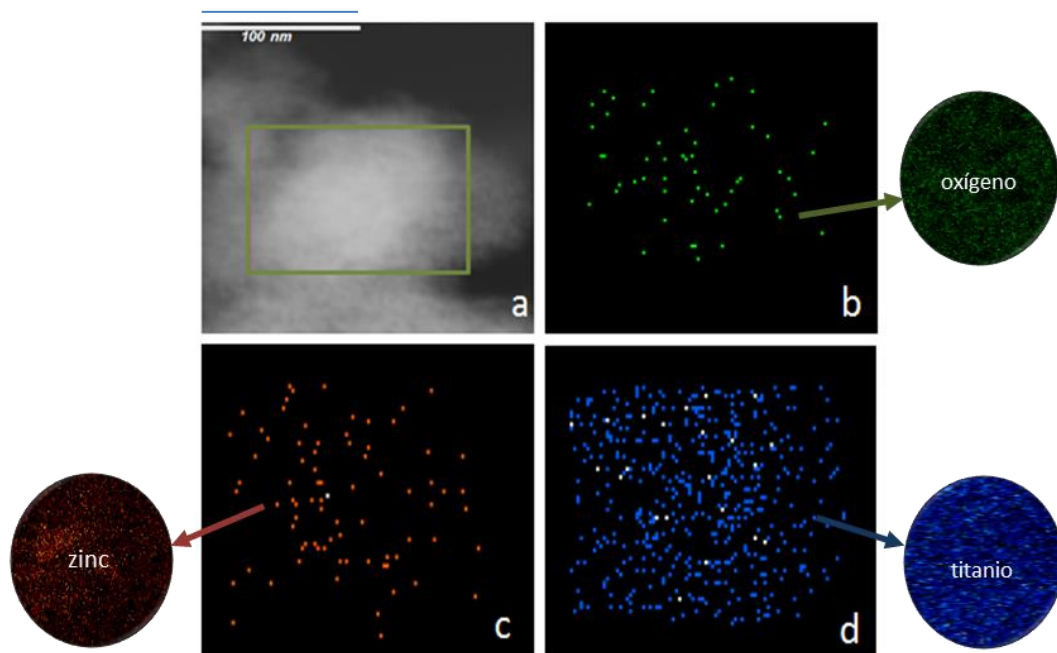
Figura 1. Micrografías FESEM correspondientes a los polvos de a) ZnO y b) Z20-T a 40.000X.



La figura 2 muestra los resultados representativos de la caracterización por HRTEM y el mapeo químico elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X realizado a

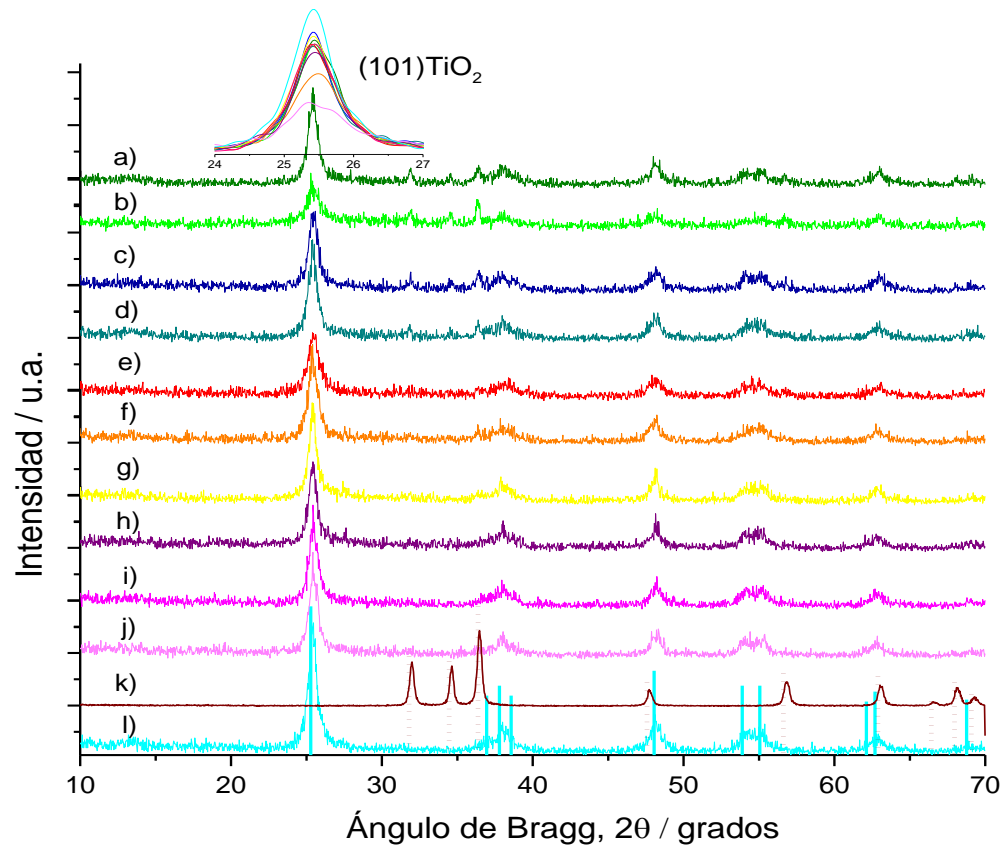
un ZX-T. En la figura 2a se observa una zona brillante y otra opaca que corresponden al ZnO y el TiO₂ respectivamente, ya que el zinc tiene un número atómico más grande que el titanio. El análisis elemental confirma que el ZnO se encuentra embebido en la matriz de TiO₂.

Figura 2. a) Micrografía HRTEM representativa de los óxidos core/shell correspondiente a la muestra Z8-T. Mapeo elemental de b) oxígeno, c) zinc y d) titanio correspondiente a la micrografía de la figura 2a.



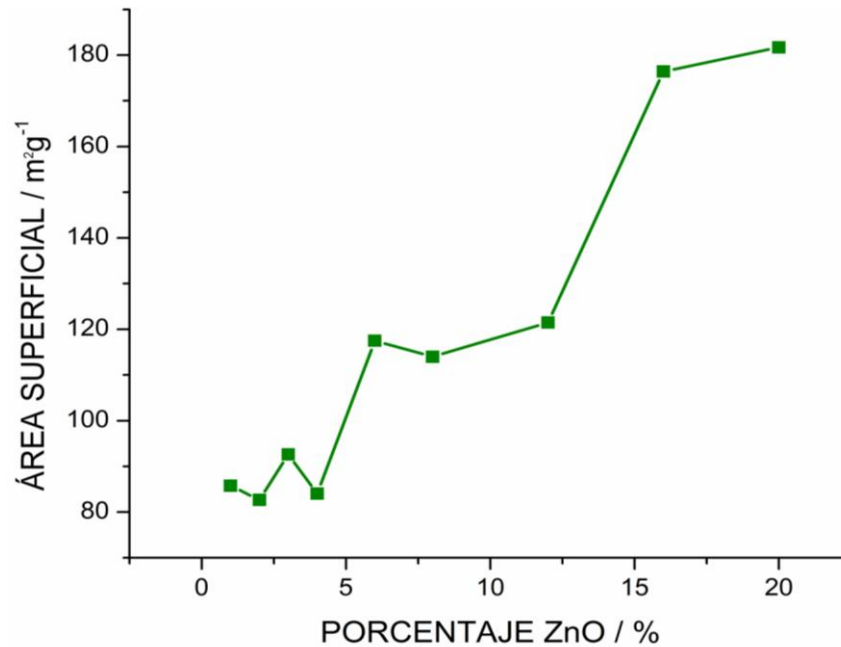
En la figura 3 se presentan los difractogramas de rayos X de todas las muestras estudiadas aquí. Los picos de difracción de cada uno de los óxidos se comparan con los patrones de la base de datos JCPDS-ICDD. Independientemente de la relación ZnO/TiO₂ los picos obtenidos coinciden con las líneas de difracción características para las fases anatasa TiO₂ (101, 103, 004, 112, 200, 105, 211, 204, 213, 116) y las fases cristalinas wurtzita ZnO (100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112). Además de estos picos, no se observan otros asociados a diferentes fases por lo que hasta donde puede ser detectado por los rayos X las muestras sólo contienen ZnO y TiO₂.

Figura 3. Perfiles de difracción de rayos X de los óxidos compuestos a) Z1-T, b) Z2-T, c) Z3-T, d) Z4-T, e) Z5-T, f) Z6-T, g) Z8-T, h) Z12-T, i) Z16-T y j) Z20-T y los óxidos k) ZnO y l) TiO₂. Las líneas de difracción punteadas corresponden a PDF 36-1451 ZnO y las líneas continuas a PDF 84-1286 TiO₂. En la ampliación se presenta de manera comparativa el pico de difracción (101) de la fase anatasa del TiO₂.



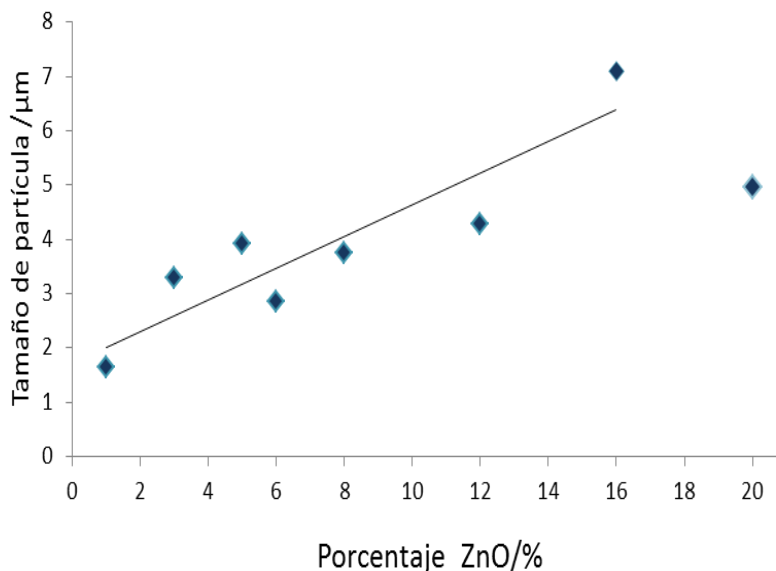
Por otra parte, con las isotermas de nitrógeno se calculó el área superficial por el método BET. En la Figura 4 se observa que el área superficial aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de ZnO en los óxidos compuestos ZX-T. Esto puede deberse a que las partículas de TiO₂ que crecieron sobre el ZnO son más pequeñas a medida que se incrementa la cantidad de ZnO, como ha sido informado recientemente en la literatura [3]. Con el propósito de comprobar lo anterior se determinó el tamaño de las partículas.

Figura 4. Área superficial de los óxidos compuestos ZX-T (método BET) en función del porcentaje de ZnO.



Los valores del tamaño de partícula fueron determinados mediante DLS. En la figura 5 se muestra que a medida que aumenta el porcentaje de ZnO el tamaño de las partículas se hace mayor; sin embargo, estos resultados son opuestos al argumento que se tiene sobre la disminución del tamaño de partícula del TiO₂ a medida que aumenta la cantidad de ZnO en los óxidos compuestos. La dispersión dinámica de luz es sensible a la presencia de partículas mayores a 0.5 μm [29], por lo que los tamaños de partícula determinados por DLS corresponden a los aglomerados que se forman sobre el ZnO y con otras partículas compuestas, esto último debido a que las nanopartículas tienden a aglomerarse. Así, las medidas con DLS determinan el tamaño de los aglomerados y no el tamaño del cristalito. Los argumentos anteriores son confirmados por las observaciones realizadas por FESEM y HRTEM. Por lo tanto, es recomendable que durante la síntesis de los materiales core/shell se emplee ultrasonido para separar las nanopartículas y disminuir la agregación. Sin embargo, tener aglomerados en el campo de la fotocatalisis puede resultar útil ya que la separación de los fotocatalizadores se dificulta menos con partículas más grandes.

Figura 5. Tamaño de partícula para los compuestos ZX-T en función del contenido de ZnO (por ciento en mol). La línea que se observa se obtuvo por regresión lineal sin tomar en cuenta el material con el 20 % ZnO.



5.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS CORE/SHELL CON ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

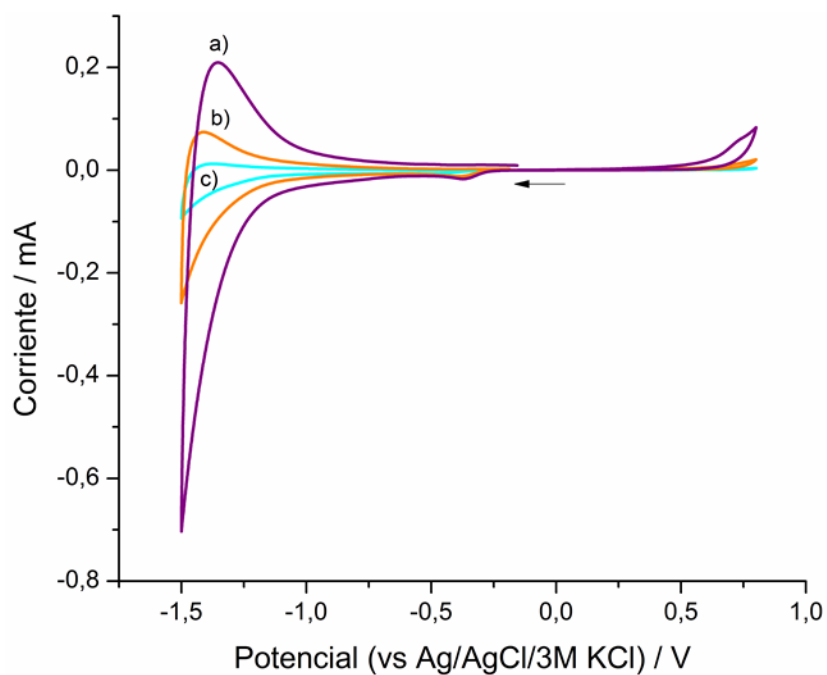
Para evaluar el comportamiento electroquímico de los compuestos ZX-T, es necesario elegir un electrodo que permita la caracterización de materiales en forma de partículas. Los electrodos de pasta de carbono CPE son útiles para este propósito, tienen la ventaja de poder generar una superficie renovada antes de cada medida, lo cual garantiza una cantidad similar de los óxidos en la superficie del electrodo. Por tanto, es posible comparar la reactividad de las partículas usando estos electrodos. Con el fin de hallar las proporciones adecuadas de los componentes del electrodo (grafito, óxido y aglomerante) y lograr la reproducibilidad y repetibilidad (precisión) de las mediciones, se determinó la cantidad más adecuada de aglomerante y la proporción de sólidos grafito/óxido. Para ello, se evaluó el comportamiento electroquímico del compuesto Z8-T (material con un valor intermedio de ZnO), en un CPE manteniendo constante el peso de los óxidos y variando la cantidad del aglomerante (Tabla 1).

Tabla 1. Relación grafito, muestra Z8-T y aceite de silicón utilizada en la elaboración de los electrodos.

Sólidos/aceite (%p/p)	Peso de los sólidos [g]	Grafito [g]	Z8-T [g]	Aceite de silicón [μ L]
65/35	0.5	0.35	0.15	280.0
70/30	0.5	0.35	0.15	222.5
75/25	0.5	0.35	0.15	173.0

En la figura 6 se muestran los voltamperogramas cíclicos característicos de la muestra Z8-T, en contacto con una solución 1 M KOH, cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa. El perfil voltamperométrico es característico de la fase anatasa del TiO_2 [17] lo cual es confirmado por las medidas de difracción de rayos X (Figura 3).

Figura 6. Voltamperogramas cíclicos característicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) de la muestra Z8-T obtenidos usando CPE en las proporciones a) 65/35, b) 70/30 y c) 75/25 (Tabla 1), en contacto con una solución acuosa 1 M KOH.



Lo anterior muestra que las partículas de TiO₂ (shell) encierran eficientemente a las partículas de ZnO (core). En el caso del electrodo con la menor cantidad de aglomerante (173 μL), el voltamperograma presenta un pico ancho en la región anódica en lugar del característico pico agudo [17], mientras que con la mayor cantidad de aglomerante (280 μL) se observa la oxidación de la pasta de carbono a potenciales positivos. Por lo tanto, la relación sólidos/aceite con la respuesta más adecuada es 70/30 (222.5 μL aglomerante). Por otra parte, se determinó la relación grafito/óxido para obtener una respuesta más adecuada, probando las relaciones 75/25, 70/30 y 60/40 encontrando que ésta última es la relación más adecuada. Por tanto, el efecto catalítico del Cu(I) en la oxidación de cianuro fue estudiado utilizando estas proporciones.

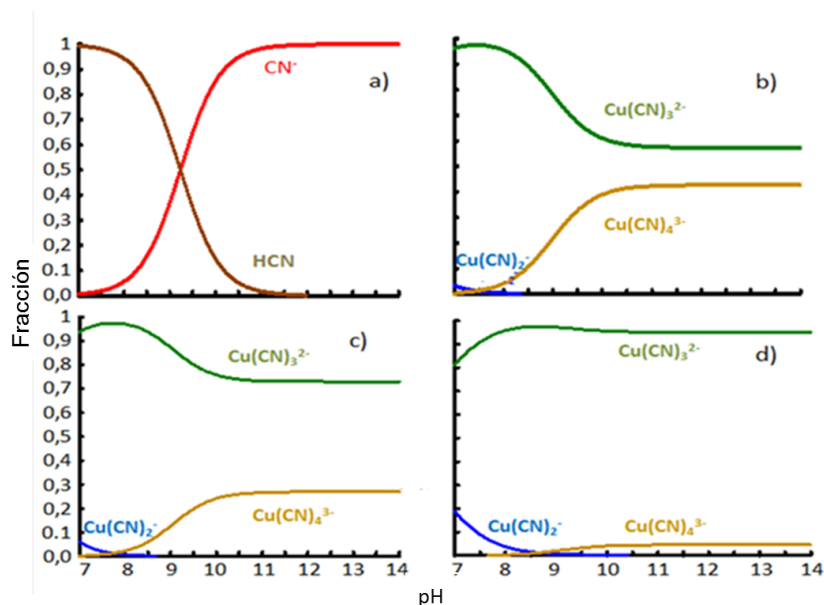
5.3. ESPECIACIÓN QUÍMICA

Se estudiaron cuatro soluciones de cianuro 0.03 M (780.5 ppm), la primera de ellas compuesta de sólo cianuro y las otras tres con distintas concentraciones de cobre(I): 1.87 mM (119 ppm), 5.61 mM (358 ppm) y 9.35 mM (596 ppm). Los estudios se realizaron a pH 11 para evitar la formación de HCN (Figura 7a). De acuerdo a los diagramas de especiación química (Figura 7b-d), a pH 11 todas las especies químicas de cobre se encuentran formando complejos solubles de cianuro. La fracción de las especies químicas es presentada en la Tabla 2. En todas las soluciones estudiadas con Cu(I) la especie predominante es el triciano complejo de cianuro [Cu(CN)₃]²⁻.

Tabla 2. Concentración de Cu(I) y fracción de especies químicas en las soluciones de cianuro 30 mM a pH 11.

Concentración de Cu(I) / mM	Fracción de las especies químicas		Especie predominante
1.87	[Cu(CN) ₃] ²⁻ 0.58	[Cu(CN) ₄] ³⁻ 0.42	[Cu(CN) ₃] ²⁻
5.61	[Cu(CN) ₃] ²⁻ 0.73	[Cu(CN) ₄] ³⁻ 0.27	[Cu(CN) ₃] ²⁻
9.35	[Cu(CN) ₃] ²⁻ 0.96	[Cu(CN) ₄] ³⁻ 0.04	[Cu(CN) ₃] ²⁻
*Concentración determinada a partir de los diagramas de especiación química.			

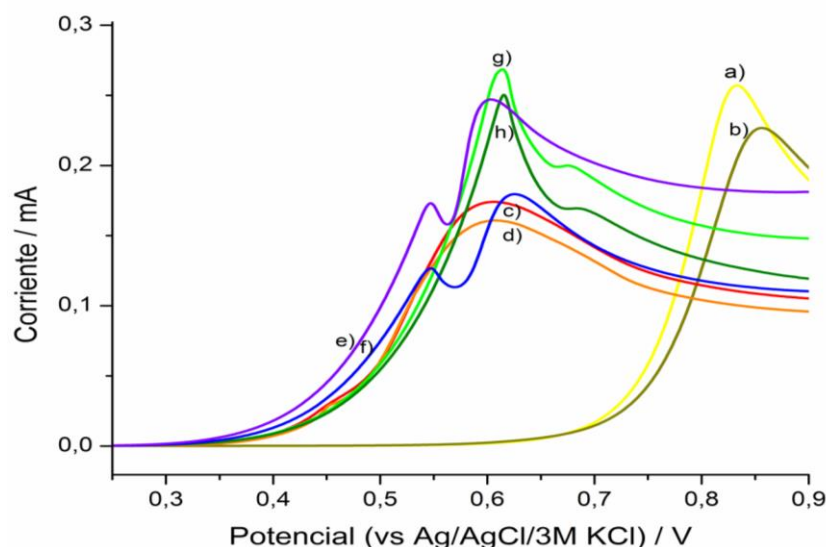
Figura 7. Diagrama de distribución del sistema a) C-N-H, y las soluciones con b) 1.87 mM Cu(I), b) 5.61 mM Cu(I), y c) 9.35 mM Cu(I) en 0.03 M de cianuro.



5.4. EFECTO CATALÍTICO DEL COBRE(I) EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO

En la figura 8 se muestran los voltamperogramas característicos del dióxido de titanio y el óxido de zinc en soluciones acuosas con una concentración total de cianuro 30 mM en presencia y ausencia de Cu(I). En la Figura 8a,b se muestra que el potencial de inicio de la oxidación de cianuro sobre TiO₂ y ZnO en ausencia de Cu(I) se encuentra alrededor de 0.7 V. Mientras que en presencia de Cu(I) figura 8c-h el proceso de oxidación inicia en aproximadamente en 0.35 V, lo cual muestra el efecto catalítico del Cu(I) al disminuir el potencial necesario para oxidar cianuro. Aunque sale de los alcances de este trabajo proponer las reacciones de oxidación de cianuro catalizado por Cu(I) que ocurren en la interfase electrodo/solución, en la literatura [27,28] se ha propuesto que los iones cianuro directamente enlazados a los cianocomplejos de cobre(I) son oxidado a iones cianato, por lo que el producto de la oxidación en presencia y ausencia de cobre puede ser el mismo para ambos procesos.

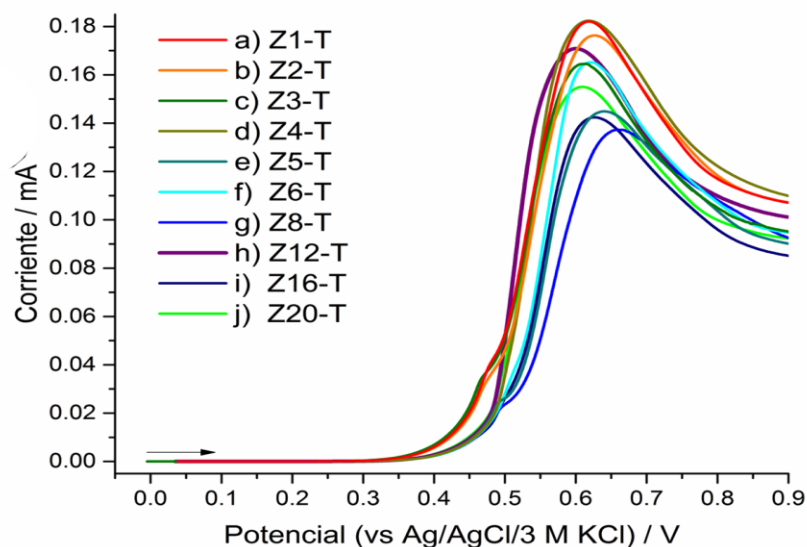
Figura 8. Voltamperogramas de a,c,e,g) TiO₂ y b,d,f,h) ZnO dispersados en electrodos de pasta de carbono en contacto con a,b) 0.03 M KCN, c,d) 9.35 mM CuCN en 20.65 mM CN⁻ e,f) 5.61 mM CuCN en 24.39 mM CN⁻, y g,h) 1.87 mM CuCN en 28.13 mM CN⁻.



Independientemente de la concentración de Cu(I) en la solución de cianuro, el potencial de inicio de la oxidación de esta especie química a través del cianocomplejo metálico es similar. Esto se debe a que la especie predominante de Cu(I) es la misma para las tres concentraciones de cianuro (Tabla 2). Consecuentemente el voltamperograma correspondiente a la solución que contiene 9.35mM Cu(I) (Figura 8c,d), presenta un solo pico de oxidación, ya que el porcentaje del complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ es del 96 %. Por tanto, los voltamperogramas correspondientes a las concentraciones 5.61mM Cu(I) (Figura 8e,f) y 1.87 mM Cu(I) (Figura 8g,h), presentan dos picos de oxidación. Así, de acuerdo a la ecuación de Nernst para la menor concentración de Cu(I) el pico de oxidación inicia a potenciales ligeramente menos positivos debido a la menor concentración del complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Es importante resaltar que en todos los casos la oxidación de cianuro es mayor sobre el TiO₂ que sobre el ZnO. Esto muestra que para la oxidación de cianuro es más conveniente tener materiales compuestos core/shell de ZnO@TiO₂ donde el óxido de la shell sea el dióxido de titanio. Con el objetivo de comparar la reactividad de los óxidos compuestos, estos se evaluaron en la solución de cianuro con la mayor concentración de Cu(I) de tal manera que la reacción de oxidación sólo involucre al complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

En la figura 9 se presentan de manera comparativa los voltamperogramas iniciados en dirección positiva de los óxidos compuestos ZX-T en 9.35 mM CuCN y 2.65 mM KCN. A pesar que los óxidos compuestos sólo exponen a la solución la shell de TiO₂ (interfase TiO₂/solución), hay una marcada diferencia en la altura de los picos y la inclinación de las curvas voltamperométricas directamente relacionadas con la velocidad del proceso de oxidación. Esta diferencia en reactividad no se debe a cuestiones de reproducibilidad ya que las medidas fueron realizadas por duplicado y en diferentes días. Además, a medida que aumenta la altura de los picos de oxidación la velocidad del proceso también aumenta.

Figura 9. Voltamperogramas lineales de a) Z1-T, b) Z2-T, c) Z3-T, d) Z4-T, e) Z5-T, f) Z6-T, g) Z8-T, h) Z12-T, i) Z16-T y j) Z20-T en 9.35 mM CuCN y 2.65 mM KCN. Electrolito soporte 0.1 M K₂SO₄. Velocidad de barrido $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

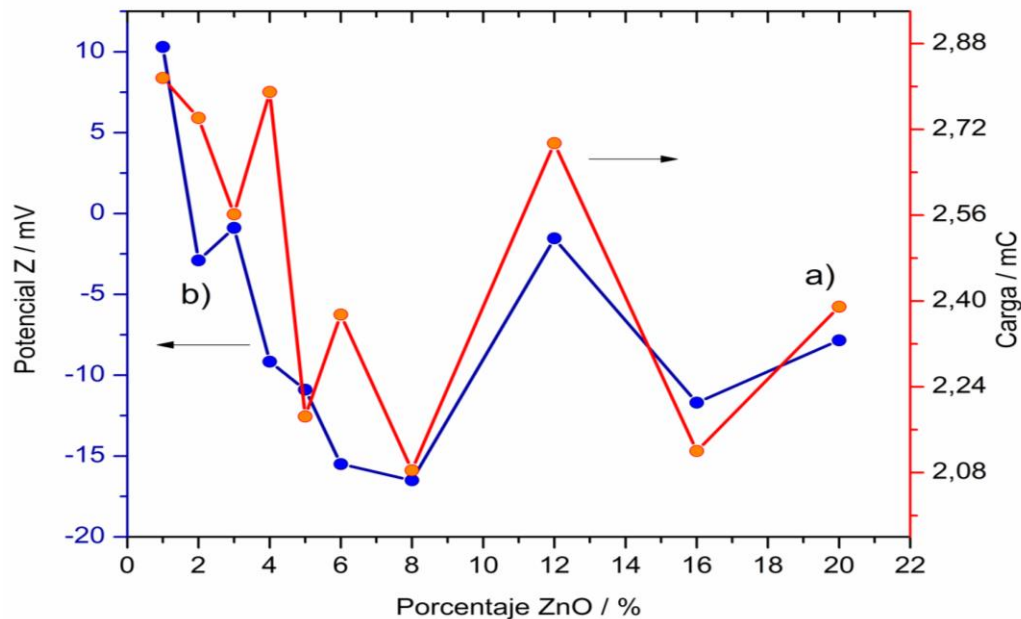


De acuerdo al primer principio de Faraday de la electrólisis, la carga es directamente proporcional a la cantidad del compuesto que reacciona $Q = zFn$. Donde Q es la carga, z es el número de electrones involucrados en la reacción de electrodo, F es la constante de Faraday ($96,845 \text{ Cmol}^{-1}$) y n es la cantidad de sustancia (mol) del compuesto reaccionante. Por tanto, con el objetivo de obtener una medida cuantitativa de la cantidad de sustancia transformada por los compuestos ZX-T, se integró el área bajo la curva voltamperométricas de la figura 9 y este valor fue dividido por la velocidad de barrido (ν

= 20 mVs⁻¹). De esta manera la carga asociada al proceso de oxidación se muestra en la figura 10a. Como puede observarse, la cantidad de cianuro oxidado no es función el porcentaje ZnO del área (Figura 4) o el tamaño de las partículas ZX-T (Figura 5).

Debido a que los óxidos compuestos ZX-T son de tamaño nanométrico, se generan estados superficiales que modifican su estructura electrónica. Estos estados superficiales podrían modificar su capacidad de adsorción en la interfase TiO₂/ solución electrolítica. Por lo tanto, se realizaron medidas de potencial Z para determinar si el exceso de carga superficial es modificado en estos óxidos compuestos. En la figura 10 se muestran los valores de potencial Z para cada compuesto ZX-T. al comparar esos valores con la carga asociada a la oxidación de cianuro se observa una relación directa entre ambas medidas. Así, a pesar que el ZnO se encuentra incluido en una matriz de TiO₂, esta asociación es suficiente para variar las propiedades electrónicas dentro del espacio carga del semiconductor y con ello es posible modular la reactividad de estos compuestos en la degradación de cianuro.

Figura 10. a) Potencial Z y b) carga de oxidación correspondiente a los voltamperogramas de la figura 9 de los óxidos compuestos a) Z1-T, b) Z2-T, c) Z3-T, d) Z4-T, e) Z5-T, f) Z6-T, g) Z8-T, h) Z12-T, i) Z16-T y j) Z20-T.



6. CONCLUSIONES

Materiales compuestos core/shell de ZnO@TiO_2 fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas. Las mediciones de VC muestran que el estado superficial de estos materiales sólo corresponde al TiO_2 .

Se encontró que la velocidad de oxidación de cianuro catalizada por Cu(I) no depende del área superficial de las partículas, ni del tamaño de estas. Sin embargo, el potencial Z de las partículas está directamente relacionado con la velocidad y el grado de transformación del cianuro sobre estos materiales compuestos. Por lo tanto, la carga superficial de los materiales compuestos influye de manera directa en estas variables, ya que entre más negativo es el potencial Z (exceso de carga negativa) menor es la velocidad y el grado de transformación del proceso, mientras que los valores de potencial Z positivos están relacionados con una mayor reactividad de los mismos. Esto se debe a que los complejos metálicos de cianuro están cargados negativamente y el que se encuentre cargada positivamente la superficie favorece el proceso de adsorción y con ello la oxidación de cianuro. En las condiciones estudiadas los materiales core/shell Z1-T y Z8-T son los materiales con la menor y la mayor concentración posible de ZnO , respectivamente. Un 8% mol ZnO en el core produce una mayor velocidad del proceso y por tanto una mayor transformación.

Si fuera posible modificar las características superficiales de los catalizadores se podrían desarrollar materiales que catalicen la degradación de diversos contaminantes. Para ello es importante también identificar en qué forma química se encuentra el ion o la molécula del contaminante a tratar.

7. RECOMENDACIONES

- Evaluar los materiales compuestos ZX-T en condiciones de macroelectrolisis para determinar las velocidades de oxidación y la cantidad de cianuro degradado.
- Sintetizar otros materiales core/shell a base de TiO_2 .
- Determinar las propiedades semiconductoras de los óxidos para encontrar cuál de ellas está relacionada con la capacidad de adsorción de estos materiales.
- Medir el tamaño de partículas por otras técnicas de caracterización.
- Determinar el efecto catalítico con Cu(II) sobre el cianuro.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Logsdon, K. Hagelstein, y T. Mudder, The management of cyanide in gold extraction, International Council on Metals and the Environment, Canadá, 1999.
- [2] J. C. Pérez Domínguez y O. F. Higuera Cobos, Comportamiento electroquímico del cianuro, Ingeniería y desarrollo, 24 (2008) 63.
- [3] D. Ramírez, A. M Meléndez, P. Acevedo, I. González y R. Arroyo, Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, Electrochimica Acta, 2014. En prensa. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.060
- [4] J. R. Parga y D. L. Cocke, Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide, Desalination 140 (2001) 289.
- [5] M. Kitis, A. Akcil, E. Karakaya y N.O. Yigit, Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores, Minerals Engineering 18 (2005) 353.
- [6] M. D. Gurol y W. M. Bremen, Environ, Oxidation of cyanides in industrial wastewaters by ozone, Sci. Technol. 19 (1985) 804.
- [7] F. R. Carrillo-Pedroza, F. Nava-Alonso y A. Uribe-Salas, Cyanide oxidation by ozone in cyanide tailings: Reaction kinetics, Miner. Eng., 13 (2000) 541.
- [8] A. Alicilar, M. Kömürcü y A. Murathan, Korean, The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor, J. Chem. Eng. 19 (2002) 273
- [9] S. J. Kim, K-R. Hwang, S-Y Cho y H. Moon, Simultaneous removal of cyanide and copper ions in a semi-fluidized ion exchanger bed, J. Chem. Eng. 16 (1999) 664.
- [10] K. Osathaphan, T. Boonpitak, T. Laopirojana y V. K. Sharma, Removal of cyanide and zinc–cyanide complex by an ion-exchange, Process water air soil pollut, 194 (2008) 179.

- [11] S. Christoskova, M. Stojanova y M. Georgieva, Low-temperature heterogeneous oxidation of sulfide ions on a higher Co oxide system in aqueous medium, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 67 (1999) 59.
- [12] V. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, I. González. Influencia de la relación CN^-/Cu^+ y el sustrato en la oxidación catalizada de cianuros por iones cobre, Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2004) EC.3 (1-10).
- [13] F. J. Huerta Arráez, La reactividad electroquímica de cianuro y α -aminoácidos sobre superficies monorientadas de platino. Efectos estructurales de naturaleza química y cristalográfica, Universidad de Alicante, 1999.
- [14] S. Cheng, M. Gattrell, T. Guena y B. MacDougall, The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3245.
- [15] C. S. Hofseth y T. W Chapman, Indirect electrochemical processes at a rotating disk electrode: catalytic alkaline cyanide oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2525.
- [16] J. A. Quintero, F. E. Quesada, 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, Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2014.
- [17] D. Monllor Satoca, Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad, Universidad de Alicante, 2010.
- [18] M. Moya Forero. Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas, Universidad de Valencia, España, 2012.
- [19] K. P. de-Jong, *Synthesis of solid catalysts*, Wiley –VCH, 2009.
- [20] J. Fang, J. He, E.Y. Shin, D. Grimm, C.J. O'Connor y M.-J. Jun, Colloidal preparation of $g\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$ [Core@Shell] nanoparticles, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 774 (2003) 149.

- [21] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, México, 5(2012)1.
- [22] P. Acevedo Peña, Utilización de electrodos de pasta de carbono para la evaluación fotoelectroquímica de materiales semiconductores: TiO_2 en soluciones cianuradas. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2007.
- [23] B. Fontal, A. López, O.P. Márquez y J. Márquez, High Pressure conductivity and photoconductivity of polyveratrole, Brasil, 1994.
- [24] W. Wu, Y. Cai, J. Chen, S. Shen, A. Martin, L. Wen, J Mater, Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO_3 nanoparticles synthesized via modified sol–gel method, Sci. 41 (2006) 5845.
- [25] I. Puigdomenech, Chemical Equilibrium Diagrams. Disponible en: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>
- [26] G. Eriksson, An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria, Anal. Chim. Acta, 112 (1979) 375.
- [27] C.S. Hofseth, T.W. Chapman y J. Electrochem, Electrochemical destruction of dilute cyanide by copper-catalyzed oxidation in a flowthrough porous electrode Soc. 138 (8) (1991)2321
- [28] A. Katagiri, S. Yoshimura, S. Yoshizawa, Inorg, Formation constant of the tetracyanocuprate(II) ion and the mechanism of its decomposition, Chem. 20 (1981)4143.
- [29] B. Akbari, M. Pirhadi Tavandashti, M. Zandrahimi, Particle size characterization of nanoparticles A-practical approach, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 8 (2011) 2.
- [30] A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, An approach to the reactivity of isomorphous proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in cyanide solutions. ECS Transactions 28 (2010) 191.

- [31] A.M. Meléndez, R. Arroyo, I. González, On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2879.
- [32] A.M. Meléndez, I. González, R. Arroyo, Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution. *ECS Transactions* 36 (2011) 491.
- [33] G. Urbano, A.M. Meléndez, V.E. Reyes, M.A. Veloz, I. González, Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. *Int. J. Min. Proc.* 82 (2007) 148.
- [34] C. Gerónimo, A.M. Meléndez, C. Lara, I. González, Electrochemical methodology based on carbon paste electroactive electrodes for determination of cyanide-leachable silver-bearing minerals in flotation heads. *ECS Transactions* 15 (2008) 545.
- [35] A.M. Meléndez, A. Hernández-Gómez, C. Lara, I. González, Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. *ECS Transactions* 28 (2010) 259.
- [36] A. F. Ortiz Castellanos y J. L. Villamizar Anaya, Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono, Universidad Industrial de Santander, 2014.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

ACEVEDO PEÑA, Próspero. Utilización de electrodos de pasta de carbono para la evaluación fotoelectroquímica de materiales semiconductores: TiO_2 en soluciones cianuradas. Bucaramanga, 2007, 4-78p. Trabajo de investigación (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

DOMÍNGUEZ PÉREZ, Julio e HIGUERA COBOS, Oscar Comportamiento electroquímico del cianuro. En: Ingeniería y desarrollo. Vol., 24. (Jul-Dic,2008); p. 64-75.

HOFSETH, Chae y CHAPMAN, Teo. Indirect electrochemical processes at a rotating disk electrode: catalytic alkaline cyanide oxidation. En: Journal. Electrochemical. Society. Vol., 139 (1992); p. 2525-2529.

HUERTA ARRÉZ, Francisco. La reactividad electroquímica de cianuro y α -aminoácidos sobre superficies monorientadas de platino. Efectos estructurales de naturaleza química y cristalográfica, Alicante, 1999, 23-47p. Trabajo de investigación (Doctor en ciencias químicas). Universidad de Alicante, Facultad de ciencias.

MELÉNDEZ, Ángel M., GONZÁLEZ, Ignacio y ARROYO, Rubén. An approach to the reactivity of isomorphous proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in cyanide solutions. En: ECS Transactions. Vol., 28. (Ab. 2010); p. 191.

ORTIZ CASTELLANO, Andrea y VILLAMIZAR ANAYA, Jenny. Estudio de las variables que intervienen en la respuesta electroquímica de sulfuros y sulfosales en electrodos de pasta de carbono. Bucaramanga, 2007, 15-44p. Trabajo de investigación (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

PUIGDOMENECH, I: Chemical Equilibrium Diagrams. {En línea}. {06 de Abril de 2014} disponible en: (<https://sites.google.com/site/chemdiagr/>).

QUINTERO RUIZ, José y QUESADA PLATA, Fabián. 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, Bucaramanga, 2014, 5-14p. Trabajo de investigación (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

RAMÍREZ, David. MELENDEZ, Ángel. ACEVEDO, Próspero. GONZALEZ, Ignacio y ARROYO, Rubén. Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. En: Elsevier, (Jun. 2014); p. 1-9.

ZANELLA, Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. En Mundo Nano. Vol. 1. (Ene-Jun. 2012); p.75-79.