

UTILIZACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA LA EVALUACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE MATERIALES SEMICONDUCTORES: TiO₂ EN SOLUCIONES CIANURADAS

Use of carbon paste electrodes for the photoelectrochemical evaluation of semiconductor materials: TiO₂ in cyanide solutions

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas constituyen una herramienta útil para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores puesto que las reacciones que tienen lugar son de naturaleza redox. Con este fin, preparar electrodos de trabajo resulta de fundamental importancia para obtener resultados confiables y reproducibles. En este trabajo se describe la preparación de electrodos de TiO₂-pasta de carbono y su evaluación en la fotooxidación de cianuro mediante las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel. Los resultados mostraron que este método de preparación de electrodos permite la adecuada evaluación fotoelectroquímica de semiconductores.

PALABRAS CLAVES: Fotoelectroquímica, Oxidación fotocatalítica de cianuro, Electrodos de pasta de carbono, Electrodo TiO₂-Grafito.

ABSTRACT

The electrochemical techniques constitute a useful tool for the evaluation of the photocatalytic activity of semiconductor materials since the reactions that take place are redox in nature. With this objective, the fabrication of working electrodes becomes very important to get reliable and reproducible results. In this work we describe the preparation of carbon paste electrodes employing TiO₂ powder and their electrochemical evaluation in the photooxidation of cyanide by using voltamperometry, chronoamperometry, linear resistance polarization and Tafel polarization curves. The results shown that this simple, fast and cheap method for the fabrication of electrodes allows the electrochemical evaluation of powder semiconductors.

KEYWORDS: Photoelectrochemistry, Photocatalytic oxidation of cyanide, Carbon paste electrodes, TiO₂-Graphite electrode.

1. INTRODUCCIÓN

El cianuro es un compuesto de gran aplicación industrial pero los residuos que lo contienen presentan un alto grado de toxicidad aún a muy bajas concentraciones. Esto ha llevado a proponer y desarrollar diferentes tecnologías para su neutralización. Sin embargo, la mayoría de las técnicas convencionales presentan algunos inconvenientes como el manejo de reactivos peligrosos, la formación de intermediarios tóxicos y subproductos volátiles, la incapacidad para degradar los complejos de cianuro y el alto costo de los reactivos y la energía [1]. Para dar solución a este problema, la fotocatalisis heterogénea se ha propuesto como una alternativa ambientalmente amigable y económicamente atractiva para la degradación de cianuro y sus complejos, los cuales pueden ser degradados aún si están presentes a muy bajas concentraciones [2-8].

El mecanismo de degradación fotocatalítica de contaminantes es bastante conocido: al iluminar un material semiconductor, como el TiO₂, con radiación UV-VIS suficientemente energética (mayor o igual a la brecha entre sus bandas) se generan pares electrón-hueco, que promueven la ocurrencia de reacciones simultáneas de oxidación y reducción en los compuestos que se encuentran adsorbidos. Cada partícula actúa como una pequeña celda electrolítica, con ánodos y cátodos sobre su superficie. Este hecho ha despertado el interés de muchos grupos de investigación por aplicar técnicas electroquímicas para el estudio de las reacciones fotocatalíticas [9-12]. Adicionalmente, cabe destacar que estas técnicas permiten el estudio por separado de cada una de las reacciones que suceden sobre el fotocatalizador, a diferencia de los estudios con partículas en suspensión.

Para la aplicación de las técnicas electroquímicas, es necesaria la preparación de electrodos a partir de los

PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
prosperoacevedopena@yahoo.com

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Químico, Mg.
Universidad Industrial de Santander
apedraza@uis.edu.co

JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS

Ingeniero Metalúrgico, Mg.
Universidad Industrial de Santander
jpedraza@uis.edu.co

polvos semiconductores. Para tal fin se han empleado una gran cantidad de técnicas como lo son la deposición electroforética, dip-coating, magnetron sputtering, spin coating, Dr. Blade, entre otras. Todas estas técnicas requieren la deposición de las partículas sobre un sustrato conductor y su posterior sinterización para que se adhieran a éste. De otra parte, aunque los electrodos de pasta de carbono (CPE, por sus siglas en inglés) han sido empleados para el estudio electroquímico de minerales en polvo (e.g. calcopirita, galena y pirita: semiconductores tipo *n*) y pueden ser preparados con un método simple, rápido y económico [16], a nuestro conocimiento, no habían sido empleados en la evaluación de fotocatalizadores [17].

En el presente trabajo se muestra el estudio de la aplicación de CPE para la evaluación fotoelectroquímica del TiO_2 en soluciones cianuradas. Se estudió el efecto de la relación TiO_2 :grafito sobre el desempeño del electrodo, el efecto de la radiación UV-VIS sobre la corriente generada y la resistencia a la transferencia de carga, y el efecto de la concentración de cianuro sobre la densidad de corriente de oxidación.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Como fotocatalizador se empleó TiO_2 (Merck, 99.5%). Para la fabricación de los electrodos de pasta de carbono se utilizó grafito (Aldrich, 99.99%) y aceite mineral (Aldrich, light). Para la evaluación de los electrodos, se prepararon soluciones acuosas usando NaCN (Aldrich, 97%), NaOH (J.T. Baker) y agua destilada ($\rho > 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$). N_2 (Praxair, 99.999%) fue empleado en las pruebas de voltametría y cronoamperometría. Todos los reactivos fueron empleados tal y como fueron adquiridos.

2.2. Caracterización del fotocatalizador

La composición cristalográfica del TiO_2 se determinó por difracción de rayos X en un equipo Rigaku D-MAX IIIB utilizando radiación UV-VIS $\text{K}\alpha$ de Cu. El área superficial específica se determinó realizando experimentos de adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77.3 K) en un equipo Quantachrome NOVA 1200, usando el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (BET). El punto isoelectrónico (IEP) del TiO_2 se determinó por mediciones electroforéticas del potencial zeta (ζ) a diferentes valores de pH, empleando un equipo Zeta-Meter 3.0+. La brecha entre las bandas del fotocatalizador se estimó por espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS, en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 4B. MgO fue usado como referencia (100% de reflectancia).

2.3. Preparación de los electrodos

Los electrodos de TiO_2 pasta de carbono (TiO_2 -CPE) fueron preparados mediante un procedimiento adaptado del descrito por Nava et al. para la evaluación electroquímica de minerales [13], y que se describe detalladamente a continuación: una pequeña cantidad de TiO_2 se maceró en un mortero de ágata hasta formar un polvo fino tipo talco; posteriormente, se agregó grafito en la proporción adecuada y se continuó la maceración hasta alcanzar una mezcla homogénea (aprox. 0,3 g); finalmente, se agregaron lentamente 0,2 mL de aceite mineral, para lograr una mezcla pastosa. La pasta fue colocada en un tubo de poliestireno y compactada con ayuda de un émbolo. El área geométrica de la superficie del electrodo fue 0.03 cm^2 . El contacto eléctrico de la pasta compactada se realizó con un alambre de platino soldado a un alambre de cobre. Una representación esquemática del electrodo preparado se muestra en la Figura 1.

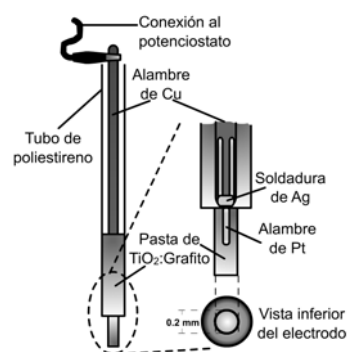


Figura 1. Electrodos de TiO_2 pasta de carbono (TiO_2 -CPE) preparados en el presente estudio.

2.4. Pruebas fotoelectroquímicas

El comportamiento fotoelectroquímico del electrodo TiO_2 -CPE fue evaluado en pruebas de voltamperometría cíclica y de barrido lineal, cronoamperometría, potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel. El montaje empleado se muestra en la Figura 2.

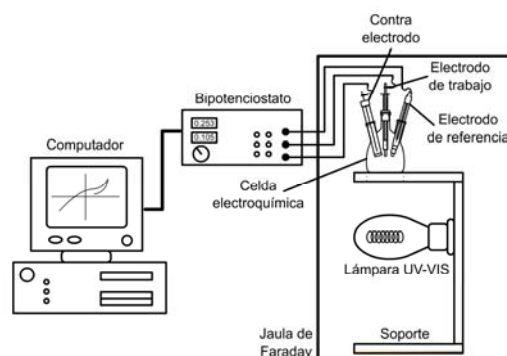


Figura 2. Montaje empleado para la evaluación fotoelectroquímica de los electrodos de CPE- TiO_2 .

Las pruebas de voltamperometría y cronoamperometría se realizaron utilizando un bipotenciostato Pine AFCBP1.

La determinación del potencial de circuito abierto, las pruebas de resistencia a la polarización lineal y las curvas de polarización de Tafel, se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry PC4/750. Todos los experimentos se realizaron en una celda de vidrio con fondo plano provista de cinco bocas, utilizando el electrodo de pasta de carbono preparado como electrodo de trabajo, un electrodo Ag/AgCl (3 M) como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo contador. Las pruebas se realizaron en ausencia y presencia de radiación UV-VIS, suministrada por una lámpara de mercurio de alta presión (General Electric, Kolorlux 125 W) ubicada bajo la celda siempre a la misma distancia. El flujo radiante incidente, estimado con un medidor de potencia óptica Newport 1815-C, fue de 45 mW/cm².

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del fotocatalizador

Los resultados de la caracterización del fotocatalizador se muestran a continuación en la Tabla 1.

Propiedad Físicoquímica	TiO ₂
Anatasa (% p.)	98
Rutilo (% p.)	2
Área superficial específica (m ² /g)	9
Punto isoeléctrico	3,7
λ _{máx.} (nm)	387
E _g (eV)	3,21

Tabla 1. Propiedades físicoquímicas del TiO₂ empleado como fotocatalizador.

3.2. Efecto de la relación TiO₂: grafito

Electrodos TiO₂-CPE se prepararon con diferente relación TiO₂: grafito y su respuesta fotoelectroquímica se evaluó con ensayos de voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de 75 mV/s en el rango entre -1000 y 2000 mV, utilizando un electrolito 0.2 M NaOH y 1000 ppm de CN⁻. Los ensayos se realizaron en ausencia y presencia de radiación UV-VIS. La actividad fotocatalítica fue estimada con base en la corriente generada durante el barrido de potencial. En la Figura 3 se muestran las curvas obtenidas de Corriente vs. Potencial en las diferentes condiciones estudiadas.

En la Figura 3 puede observarse de manera general que a altos potenciales aplicados las corrientes obtenidas son mayores. Este incremento se hace más evidente cuando se emplea una baja relación TiO₂: grafito (1:1). Sin embargo, la diferencia entre las corrientes en ausencia y ausencia de radiación UV-VIS aumenta cuando esta relación se incrementa un poco (7:3), pero vuelve a disminuir cuando se emplea una relación mayor (9:1).

El mayor incremento de la corriente a una baja relación TiO₂: grafito (1:1) se explica porque el electrodo es más conductor (mayor cantidad de grafito). El aumento de la

sensibilidad a la radiación UV-VIS con el incremento de la ésta relación (7:3) se explica por el mayor contenido de material fotoactivo (TiO₂) en la superficie del electrodo. El decremento de la respuesta fotoelectroquímica a mayores relaciones (9:1) se debe a la pérdida de estabilidad mecánica del electrodo cuando se pone contacto con el electrolito, como se esquematiza en la Figura 4.

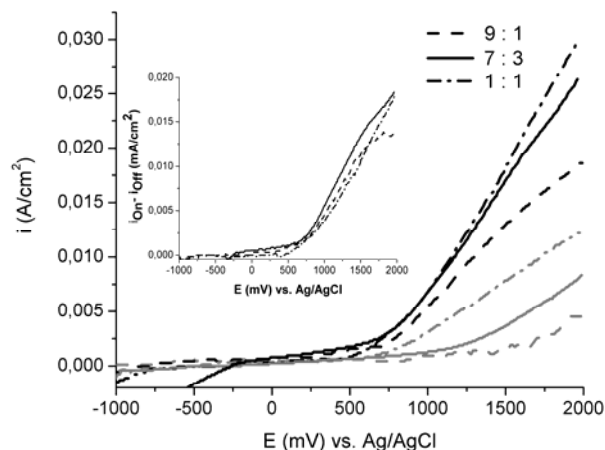


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos usando electrodos con diferente relación TiO₂: grafito en ausencia (líneas grises) y presencia (líneas negras) de radiación UV-VIS. La figura inserta muestra el valor de Diferencia de las corrientes sensadas en presencia y ausencia de luz UV-VIS $i_{On} - i_{Off}$ vs. E para los tres electrodos.

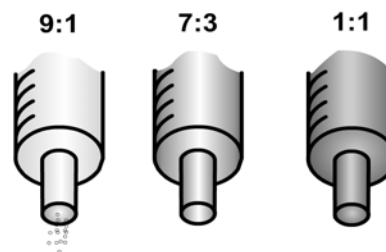


Figura 4. Efecto de la relación TiO₂: grafito sobre la estabilidad mecánica del electrodo.

Cabe mencionar que no se pudo obtener un electrodo 100% de TiO₂ utilizando métodos de compactación debido a su baja estabilidad mecánica.

Los mejores resultados se obtuvieron con el electrodo TiO₂-CPE cuya relación TiO₂: grafito era de 7:3, y por tanto electrodos con esta relación fueron utilizados en las pruebas que se presentan a continuación.

3.3. Cronoamperometría y voltamperometría

Los resultados obtenidos al aplicar la técnica de cronoamperometría se muestran en la Figura 5, como gráficas i vs. t para cada prueba cronoamperométrica. Estas se realizaron a diferentes valores de potencial, desde 0 hasta 2000 mV, con una duración de 60 segundos cada una, en ausencia y presencia de radiación UV-VIS.

En cada gráfica de la Figura 5 se observan incrementos en el valor de las corrientes obtenidas cuando el sistema es iluminado (On). Este incremento es mayor a medida que se incrementa el potencial aplicado.

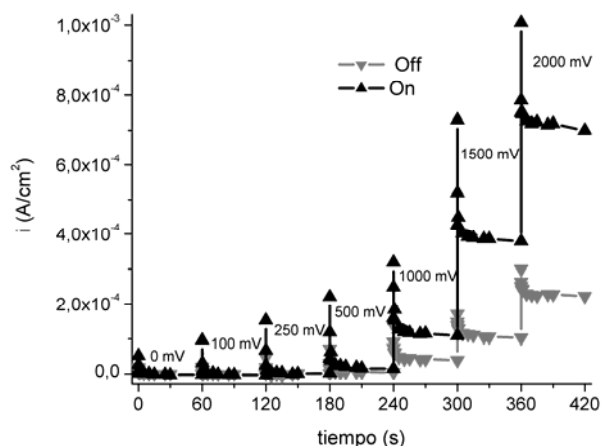
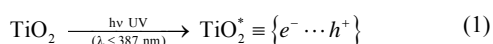


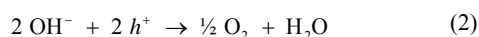
Figura 5. Curvas cronoamperométricas obtenidas a diferentes potenciales en ausencia (líneas grises) y presencia de radiación UV-VIS (líneas negras).

Este fenómeno se debe al efecto sinérgico entre el potencial externo aplicado y la radiación UV-VIS incidente (fotocatálisis asistida por potencial). La radiación UV-VIS genera pares electrón-hueco y el potencial aplicado disminuye su recombinación, pues conduce a los electrones fotogenerados por el circuito hacia el electrodo contador. Los huecos permanecen en la superficie del electrodo de trabajo, que está expuesta al electrolito, y por tanto permite que la reacción de oxidación se lleve a cabo.

En la Figura 6 se muestran los voltamperogramas tomados con el electrodo $\text{TiO}_2\text{-CPE}$ en una solución 200 mM de NaOH, saturada con N_2 , con diferentes concentraciones de NaCN. Sólo se muestra esta ventana de potencial pues arriba de 1200 mV vs. Ag/AgCl se presenta la evolución de O_2 , como producto de la oxidación del agua. Si se comparan las curvas obtenidas en ausencia y presencia de radiación UV-VIS con la solución que no contiene CN^- , se puede apreciar el efecto de la iluminación sobre las corrientes obtenidas. Este comportamiento se debe a que el TiO_2 en la superficie del electrodo absorbe radiación UV-VIS y se generan pares electrón-hueco (Ec. 1):



Durante el barrido anódico, los fotohuecos son aceptados por los iones OH^- en solución (Ec. 2):



Y los electrones fotogenerados viajan a través del circuito externo hasta el electrodo contador, donde ocurre la reducción del agua (Ec. 3):

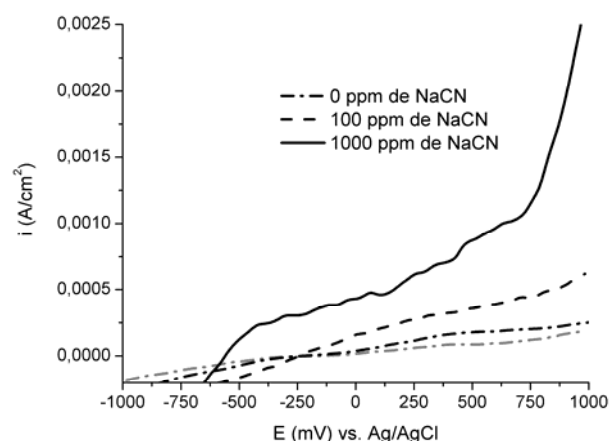
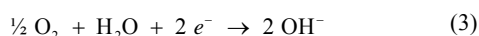
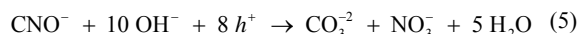
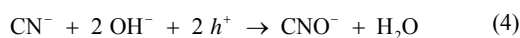


Figura 6. Voltamperogramas obtenidos en soluciones con diferentes concentraciones de NaCN, en ausencia (líneas grises) y presencia de radiación UV-VIS (líneas negras).

De esta manera la iluminación del electrodo conduce a la generación de corrientes más altas (i.e. un incremento en la eficiencia de las reacciones que ocurren sobre el electrodo).

Al agregar iones CN^- a la solución, se presenta un considerable incremento de la corriente anódica sensada, pues además de la oxidación de los iones OH^- se presenta también la oxidación del ion CN^- , la cual involucra otras reacciones de transferencia de carga (Ecs. 4,5):



Como productos intermedios de la oxidación de CN^- se han encontrado $(\text{CN})_2$, CNO^- , N_2 y NO_2^- , y como productos de la oxidación avanzada CO_3^{2-} y NO_3^- [1-3,7] (no en todas esas referencias hablan de los productos de oxidación avanzada e intermedia). Cabe mencionar que las curvas obtenidas en ausencia de radiación UV-VIS con las soluciones que contienen CN^- (no incluidas en la Figura 6), presentan un refuerzo considerable en cuanto a las corrientes sensadas.

3.4. Potencial de circuito abierto (E_{OC}), resistencia a la polarización lineal (R_p) y curvas de polarización de Tafel

En la Tabla 2 se presentan los valores obtenidos de E_{OC} y R_p para el electrodo $\text{TiO}_2\text{-CPE}$ en ausencia (Off) y presencia (On) de radiación UV-VIS, empleando una solución 200 mM de NaOH con diferentes concentraciones de NaCN. La velocidad de barrido utilizada en las curvas de polarización fue de 0.125 mV/s, en una ventana de potencial de $E_{OC} \pm 20$ mV.

Tanto la iluminación como el aumento en la concentración de CN^- condujeron a una disminución del E_{OC} , la cual se atribuye a la despolarización de las reacciones anódicas que se presentan espontáneamente sobre el electrodo.

[NaCN] (ppm)	E_{OC} (mV vs. Ag/AgCl)		R_p ($k\Omega/cm^2$)	
	Off	On	Off	On
0	55	50	1000.0	128.8
100	-95	-132	11.3	2.4
500	-173	-180	3.0	1.3
1000	-184	-198	1.1	0.7

Tabla 2. Valores de potencial de circuito abierto (E_{OC}) y resistencia a la polarización lineal (R_p) obtenidos con el electrodo TiO_2 -CPE en soluciones 200 mM de NaOH con diferentes concentraciones de NaCN.

Un efecto similar de la radiación UV-VIS sobre el E_{OC} ha sido reportado por otros investigadores que emplearon electrodos de TiO_2 preparados por otros métodos [11]. En estos trabajos se indicó que la iluminación puede llevar al electrodo hasta valores cercanos a -900 mV vs. SCE en un electrolito 200 mM de KOH CN^- (3×10^{-3} M) y es saturado con O_2 . Sin embargo, en el presente trabajo se observó sólo un pequeño cambio en el potencial de circuito abierto, lo cual puede atribuirse a la naturaleza conductora y no-fotoactiva del grafito.

La disminución drástica en el valor de R_p al agregar iones CN^- a la solución constituye una evidencia clara de su oxidación directa sobre el TiO_2 en electrodo. Teniendo en cuenta que la iluminación también condujo a una disminución en el valor de R_p se puede afirmar que efectivamente la velocidad de oxidación aumenta en presencia de radiación UV-VIS.

Cabe mencionar que las curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas para las concentraciones de CN^- en el rango estudiado (no incluidas en el presente artículo) presentan un comportamiento lineal, evidenciando que el proceso es controlado por la transferencia de carga [14].

En la Figura 6 se presentan las curvas de polarización de Tafel que fueron obtenidas con el electrodo TiO_2 -CPE, en soluciones con diferente concentración de CN^- . La velocidad de barrido fue de 0.125 mV/s, en una ventana de potencial de $E_{OC} \pm 250$ mV.

Esta técnica, a diferencia de la voltamperometría, permite la evaluación de las reacciones que ocurren sobre el electrodo a potenciales cercanos a su E_{OC} , mostrando de manera directa el efecto de las diferentes variables sobre la corriente total de oxidación (i.e. velocidad de oxidación). En todos los casos la iluminación condujo a un incremento en las corrientes anódicas, desplazando las curvas hacia arriba y hacia valores de potencial más negativos. El aumento en la concentración de los iones CN^- presenta un efecto similar, indicando que la corriente obtenida es función de esta variable.

El cálculo de la densidad de corriente de oxidación (i_{OX}) se realizó por el método de extrapolación de las pendientes de Tafel, las cuales fueron calculadas en $E_{OC} \pm 50$ mV [15]. En la Tabla 3 se presentan los

resultados obtenidos de las pendientes de Tafel, en ausencia (Off) y presencia (On) de radiación UV-VIS (ver además gráfica inserta en la Figura 7).

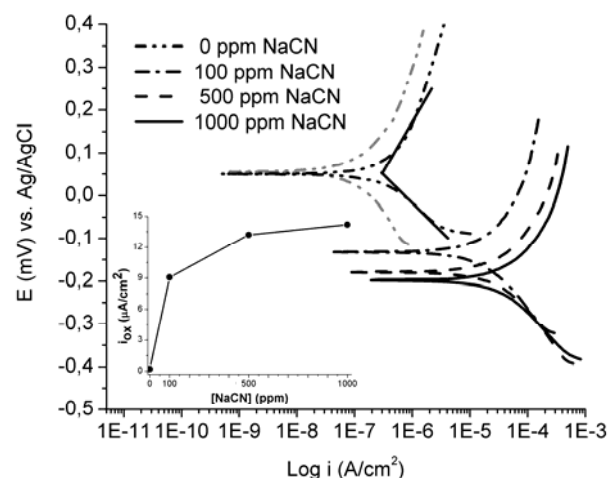


Figura 7. Curvas de polarización obtenidas en soluciones con diferentes concentración de NaCN, en ausencia (líneas grises) y presencia de radiación UV-VIS (líneas negras). La gráfica inserta muestra el valor de i_{OX} vs. concentración de NaCN en solución, en presencia de radiación UV-VIS.

[CN ⁻] (ppm)	β_a (mV/decada)		β_c (mV/decada)	
	Off	On	Off	On
0	155	145	142	117
100	129	110	116	105
500	118	93	111	110
1000	105	74	108	102

Tabla 3. Pendientes de Tafel anódicas (β_a) y catódicas (β_c) calculadas de la Figura 7.

Es importante señalar que la adición de una pequeña cantidad de CN^- (100 ppm de NaCN) a la solución conduce a un desplazamiento considerable de la curva hacia mayores valores de corriente (ver Figura 7). Posteriores incrementos en la concentración de CN^- no implican un aumento tan marcado en las corrientes de oxidación, en relación a la cantidad agregada. De estos resultados se puede interpretar que la iluminación aumenta la velocidad de la reacción y ésta se hace menos dependiente de las concentraciones de CN^- . Cabe mencionar que ésta es una de las ventajas que presenta la fotocatalisis heterogénea sobre las técnicas convencionales de degradación de contaminantes, las cuales son eficientes sólo a concentraciones altas de contaminante [1].

Si bien la iluminación aumenta la densidad de corriente, tanto en la rama catódica como en la anódica de la curva, y teniendo en cuenta que las pendientes de Tafel calculadas para la rama catódica son muy similares cuando hay CN^- en solución, en ausencia y presencia de radiación UV-VIS, podemos afirmar que el corrimiento del E_{OC} hacia valores más negativos se debe a la despolarización de la reacción anódica que sucede sobre

el electrodo de trabajo. La influencia de la concentración de CN^- sobre las curvas de polarización indica que la oxidación de CN^- se presenta en nuestro sistema por transferencia directa de carga y no por oxidación con productos intermedios oxidantes como el radical hidroxilo (OH^\cdot).

4. CONCLUSIONES

El empleo de técnicas electroquímicas utilizando electrodos de pasta de carbono constituye una buena alternativa para el estudio de las reacciones fotocatalíticas, ya que su respuesta presenta una alta sensibilidad y los resultados son confiables y reproducibles.

En el caso del presente estudio, la oxidación fotocatalítica de cianuro, los mejores resultados se obtuvieron con un electrodo que contenía 70% de TiO_2 , 30% de grafito y 0.2 mL de aceite mineral, y se analizó su desempeño mediante las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización de Tafel.

Los resultados revelaron que para el sistema en cuestión y bajo las condiciones de reacción empleadas en este estudio, la oxidación fotocatalítica de CN^- es controlada por la transferencia de carga.

Agradecimientos

Este trabajo contó con el apoyo económico de la UIS (DIEF Ciencias, Proyecto 5125).

Julio Andrés Pedraza Avella agradece a COLCIENCIAS por la beca doctoral que le fue otorgada a través de la convocatoria "Apoyo a la Comunidad Científica Nacional, a través de los Programas de Doctorados Nacionales, 2003".

Los autores agradecen al profesor Ignacio González (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Electroquímica, México D.F., México) y al profesor Custodio Vásquez (Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Grupo de Investigaciones en Corrosión - GIC, Bucaramanga, Colombia) por sus comentarios y sugerencias.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.A. Young and T.S. Jordan. Cyanide Remediation: Current and Past Technologies, Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University, Manhattan (Kansas), USA, May 23-24, 1995. p. 104-129.
- [2] S.N. Frank and A.J. Bard. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solution at Semiconductor Powders, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484-1488.
- [3] N. Serpone, E. Borgarello and E. Pelizzetti. Photoreduction and Photodegradation of Inorganic Pollutants: I. Cyanides, *en*: M. Schiavello (Ed.), *Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1988. p. 499-526.
- [4] J. Peral, J. Muñoz and X. Doménech. Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper-cyanide solutions over TiO_2 and ZnO , *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 53 (1992) 93-96.
- [5] B.V. Mihaylov, J.L. Hendrix and J.H. Nelson. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72 (1993) 173-177.
- [6] W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix and J.H. Nelson. Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents, *Environ. Pollut.* 90 (1995) 331-334.
- [7] V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, M.J. López-Muñoz, G. Marci, L. Palmisano and M. Schiavello. Photodegradation of Free and Complex Cyanides in Irradiated Homogeneous and Heterogeneous Systems, *Fresenius Environ. Bull.* 8 (1999) 350-357.
- [8] J.R. Parga, S.S. Shukla and F.R. Carrillo-Pedroza. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol, *Waste Manage.* 23 (2003) 183-191.
- [9] M. Sarla, M. Pandit, D.K. Tyagi and J.C. Kapoor. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, *J. Hazard. Mater.* 116 (2004) 49-56.
- [10] R. van Grieken, M.-J. López-Muñoz, J. Aguado, and J. Marugán. Photocatalytic Oxidation of Aqueous Cyanide with TiO_2/SiO_2 Mixed Oxides, Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Technology in the Environmental Field, Lanzarote (Canary Islands), Spain, 6-8 February 2006. Proceeding 501-060.
- [11] K. Kogo, H. Yoneyama and H. Tamura. Photocatalytic Oxidation of Cyanide on Platinized TiO_2 , *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1705-1710.
- [12] B.-J. Hwang and S.-S. Jeng. Photoelectrochemical Study for Destruction of Cyanide Waste with Modified TiO_2 Electrodes, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 24 (1993) 401-406.
- [13] J.L. Nava y I. González. Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos, *Quim. Nova* 28 (2005) 901-909.
- [14] J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña and J.E. Pedraza-Rosas. Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO_2 : an electrochemical approach, *Catal. Today* (in press).
- [15] R.G. Nelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker. New York. 2003.