

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO CON NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN
SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL**

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO CON NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN
SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL**

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

(Químico, Ingeniero Químico y Magíster en Química)

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de
Doctor en Química

Directores:

Edgar Alberto Páez Mozo, Ph. D.

Profesor Emérito, Escuela de Química,

Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

José Ricardo Gómez Romero, Dr.

Profesor Distinguido, Departamento de Química,

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F., México

Fernando Martínez Ortega, Dr.

Profesor Titular, Escuela de Química,

Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2009

Este trabajo fue realizado entre septiembre de 2004 y diciembre de 2008 en los laboratorios del Grupo ECOCATAL (Área de Catálisis, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, UAM-I, México), el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, GIMBA (Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, UIS, Colombia), y el Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT (Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, UIS, Colombia).

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas", COLCIENCIAS, y el Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior, ICETEX, por la beca crédito-condonable concedida a través de la Convocatoria "Apoyo a la Comunidad Científica Nacional, a través de los Programas de Doctorados Nacionales, 2003".

A la Universidad Industrial de Santander, UIS, por el apoyo económico recibido a través de la Dirección de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias, Proyecto 5125: Degradación fotocatalítica de cianuro con materiales nanoestructurados basados en el óxido de titanio(IV) preparados por el método sol-gel.

A los profesores Edgar Páez y Fernando Martínez por la confianza y el apoyo.

Al profesor Ricardo Gómez por la orientación y colaboración.

A los profesores y compañeros de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, UAM-I (Alejandro López Gaona, Tessy López, Emma Ortiz, Mayra Álvarez, Albino Moreno, Félix Galindo, Víctor Hugo Lara, Antonio Campero, Ignacio González, Gloria del Ángel, Virineya Bertín, Gilberto Torres, Ignacio López, Carlos Guzmán, Marcial Zamora, Juan Manuel Padilla, Rosendo López, Francisco Tzompantzi, Miroslava Barrera, Vicente Rodríguez, Patricia Castillo, Odilón Vázquez), la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, UAM-A (Agileo Hernández, Marcos May, Ana Karina Medina), el Instituto Mexicano del Petróleo, IMP (Marina Morán, Salvador Castillo, Juan Navarrete), la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP (Mildred Quintana, Socorro Oros, Imelda Esparza, Elías Pérez), la Universidad Industrial de Santander, UIS (Adriana Becerra, Juan José Bravo, Julio Elías Pedraza, Olger Mendoza, Próspero Acevedo, Custodio Vásquez, José Antonio Henao, José Luis Caballero, Andelfo Pinilla, Javier Espinosa, Carlos Mario Fortich, Wilfredo Quintanilla, Maribel Sánchez, Rafael Cabanzo, Juan Francisco Pedraza, Yaneth Quintero), y en general a todos los que contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis padres y hermanos por el soporte emocional y afectivo.

A mi familia y amigos por los momentos de esparcimiento.

Y sobre todo a Dios, en quien confío, mi refugio y fortaleza.

*Dedicada con amor a Juliana Carolina Vidal Prada
quien ha llenado mi vida de ilusiones, sueños y alegrías...*

*En memoria del profesor Wolfgang Meyersohn (1930-2001)
quien me enseñó los cuidados del trabajo en el laboratorio
y siempre temió al cianuro.*

"Es soñando con lo imposible que el hombre ha realizado siempre lo posible. Los que se han conformado con lo que les parecía posible no han avanzado nunca de un solo paso."

Mijaíl Bakunin (1814-1876)

TABLA DE CONTENIDO

	p.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) UTILIZANDO ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO	10
2.1. MARCO CONCEPTUAL	10
2.2. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS	12
2.3. PARTE EXPERIMENTAL	20
2.3.1. Materiales	20
2.3.2. Caracterización del fotocatalizador	20
2.3.3. Preparación de los electrodos	21
2.3.4. Caracterización de la lámpara	21
2.3.5. Pruebas fotoelectroquímicas	21
2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
2.4.1. Caracterización del fotocatalizador	22
2.4.2. Caracterización de la lámpara	23
2.4.3. Pruebas fotoelectroquímicas	23
2.4.3.1. <i>Voltamperometría</i>	23
2.4.3.2. <i>Resistencia a la polarización lineal</i>	27
2.4.3.3. <i>Polarización de Tafel</i>	28
2.5. CONCLUSIONES	32
3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Mo, Cu y V) POR EL MÉTODO SOL-GEL	41
3.1. MARCO CONCEPTUAL	41
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.2.1. Preparación de los materiales	53
3.2.2. Caracterización de los materiales	54
3.2.2.1. <i>Dispersión dinámica de luz</i>	54
3.2.2.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	54

3.2.2.3.	<i>Difracción de rayos X</i>	54
3.2.2.4.	<i>Espectroscopía Raman</i>	55
3.2.2.5.	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>	56
3.2.2.6.	<i>Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa</i>	56
3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.3.1.	Caracterización morfológica	57
3.3.2.	Caracterización estructural	59
3.3.3.	Caracterización optoelectrónica	67
3.4.	CONCLUSIONES	71
4.	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y LA FOTODEGRADACIÓN DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Fe, Co y Cu) AL 1.0%	91
4.1.	MARCO CONCEPTUAL	91
4.2.	PARTE EXPERIMENTAL	94
4.2.1.	Caracterización de los fotocatalizadores	95
4.2.1.1.	<i>Dispersión dinámica de luz</i>	95
4.2.1.2.	<i>Difracción de rayos X</i>	95
4.2.1.3.	<i>Adsorción de nitrógeno</i>	95
4.2.1.4.	<i>Potencial zeta</i>	96
4.2.1.5.	<i>Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa</i>	96
4.2.2.	Pruebas de adsorción	96
4.2.3.	Pruebas de fotodegradación	97
4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	98
4.3.1.	Caracterización de los fotocatalizadores	98
4.3.2.	Estudio de la adsorción	100
4.3.3.	Estudio de la fotodegradación	101
4.4.	CONCLUSIONES	103
5.	GRADO DE AVANCE DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Mo y Cu) AL 0.5%	107
5.1.	MARCO CONCEPTUAL	107
5.2.	PARTE EXPERIMENTAL	108
5.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	110
5.4.	CONCLUSIONES	116

6. EFICIENCIA FOTÓNICA DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Mo y Cu) AL 0.1 %	121
6.1. MARCO CONCEPTUAL	121
6.2. PARTE EXPERIMENTAL	127
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	130
6.4. CONCLUSIONES	132
7. CONCLUSIONES GENERALES	145
ANEXOS	146

LISTA DE FIGURAS

	p.
Figura 2.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - H_2O con los potenciales de las bandas del TiO_2 en fase anatasa y las regiones de estabilidad de los agentes reductores y oxidantes en soluciones acuosas.	14
Figura 2.2. Diagrama de Latimer para las especies del oxígeno en solución alcalina.	18
Figura 2.3. Espectro de emisión de la lámpara General Electric Kolorlux 125 W.	23
Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un TiO_2 -CPE en una solución 200 mM de NaOH, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.	24
Figura 2.5. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos con un TiO_2 -CPE en soluciones 200 mM de NaOH y diferente concentración de NaCN, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.	25
Figura 2.6. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos con un TiO_2 -CPE en soluciones de 1000 ppm de NaCN y diferente concentración de NaOH, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.	26
Figura 2.7. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas con un TiO_2 -CPE en una solución 200 mM de NaOH y 100 ppm NaCN, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.	28
Figura 2.8. Curvas de polarización de Tafel obtenidas con un TiO_2 -CPE en soluciones 200 mM de NaOH y diferente concentración de NaCN, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.	29
Figura 2.9. Curvas de polarización de Tafel obtenidas con un TiO_2 -CPE en soluciones de 1000 ppm de NaCN y diferente concentración de NaOH, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.	29

Figura 3.1. Estructuras cristalinas del TiO_2 : (a) brookita, (b) anatasa y (c) rutilo.	43
Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el TiO_2 en fase anatasa: (a) orbitales atómicos, (b) desdoblamiento del campo cristalino y (c) estados finales de interacción.	45
Figura 3.3. (a) Esquema simplificado de la superficie (001) del TiO_2 en fase anatasa y (b) su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de H_2O .	50
Figura 3.4. Micrografías TEM de las muestras (a) TiO_2 -Cr 1.0%, (b) TiO_2 -Mo 1.0%, (c) TiO_2 -Cu 1.0% y (d) TiO_2 -V 1.0%, a una magnificación de 60000x.	58
Figura 3.5. Patrones XRD de los materiales TiO_2 -M 5.0% (M = Cr, Mo, Cu, V).	59
Figura 3.6. Patrones XRD de la serie de materiales TiO_2 -Cr.	60
Figura 3.7. Perfiles RDF de los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Mo, Cu, V).	61
Figura 3.8. Espectros Raman de las series de materiales (a) TiO_2 -Cr, (b) TiO_2 -Mo, (c) TiO_2 -Cu y (d) TiO_2 -V.	63
Figura 3.9. Espectros XPS correspondientes al (a) Cr 2p del TiO_2 -Cr 1.0%, (b) Mo 3d del TiO_2 -Mo 1.0%, (c) Cu 2p del TiO_2 -Cu 1.0% y (d) V 2p del TiO_2 -V 1.0%.	64
Figura 3.10. Espectros XPS correspondientes al (a) Cr 2p del TiO_2 -Cr 0.1%, (b) Ti 2p del TiO_2 -Cr 0.1%, (c) O 1s del TiO_2 -Cr 0.1%, (d) Cr 2p del TiO_2 -Cr 5.0%, (e) Ti 2p del TiO_2 -Cr 5.0%, (f) O 1s del TiO_2 -Cr 5.0%.	67
Figura 3.11. Espectros UV-VIS DRS de las series de materiales (a) TiO_2 -Cr, (b) TiO_2 -Mo, (c) TiO_2 -Cu y (d) TiO_2 -V.	68
Figura 3.12. Gráficos de Tauc de las series de materiales (a) TiO_2 -Cr, (b) TiO_2 -Mo, (c) TiO_2 -Cu y (d) TiO_2 -V.	69
Figura 4.1. Comportamiento anfotérico del TiO_2 .	92
Figura 4.2. Mecanismo de adsorción de CN^- sobre TiO_2 .	93
Figura 4.3. Patrones XRD de los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Fe, Co, V).	99
Figura 4.4. Curvas potencial zeta vs. pH de los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Fe, Co, V).	99
Figura 4.5. Espectros UV-VIS DRS de los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Fe, Co, V).	100
Figura 4.6. Cantidad de CN^- adsorbido sobre los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Fe, Co, V) vs. tiempo.	100

Figura 4.7. Cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% (M = Cr, Fe, Co, V) vs. punto isoeléctrico.	101
Figura 4.8. Espectro de emisión de la lámpara UVP Pen-Ray 5.5 W, en ausencia y presencia del filtro químico.	101
Figura 4.9. Conversión de CN^- obtenida con los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% (M = Cr, Fe, Co, Cu) bajo irradiación UV-VIS vs. cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio (en la oscuridad).	102
Figura 4.10. Conversión de CN^- obtenida con los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% (M = Cr, Fe, Co, Cu) bajo irradiación VIS vs. cantidad relativa de absorción de luz visible de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0%.	102
Figura 5.1. Productos de la oxidación de CN^- obtenidos con los fotocatalizadores (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 0.5% y (c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% bajo irradiación UV-VIS.	110
Figura 5.2. Productos de la oxidación de CN^- obtenidos con los fotocatalizadores (a) $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 0.5% y (b) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% bajo irradiación VIS.	111
Figura 5.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - OCN^- - CO_3^{2-} - NO_2^- - NO_3^- - H_2O : a) especies de C, b) especies de N.	116
Figura 6.1. Micrografías TEM de la muestra 0.5% Pt/ $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.1%, a una magnificación de (a) 390000x y (b) 530000x.	131

LISTA DE TABLAS

	p.
Tabla 2.1. Caracterización del TiO_2 .	22
Tabla 2.2. Potenciales de circuito abierto de los TiO_2 -CPEs en función de las concentraciones de CN^- y HO^- , en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.	27
Tabla 2.3. Densidades de corriente de oxidación medidas sobre los TiO_2 -CPEs en función de las concentraciones de CN^- y HO^- , en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.	30
Tabla 2.4. Parámetros cinéticos intrínsecos de la oxidación de CN^- sobre los TiO_2 -CPEs, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.	31
Tabla 3.1. Tamaño de los materiales TiO_2 -M.	57
Tabla 3.2. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria de la serie de materiales TiO_2 -Cr.	60
Tabla 3.3. Abundancia relativa de las especies Cr^{+3} y Cr^{+6} en la serie de materiales TiO_2 -Cr.	66
Tabla 3.4. Propiedades ópticas de los materiales TiO_2 -M.	70
Tabla 4.1. Caracterización de los materiales TiO_2 -M 1.0%.	98
Tabla 6.1. Procesos primarios y tiempos característicos en TiO_2 nanoparticulado.	122
Tabla 6.2. Eficiencias fotónicas obtenidas con los fotocatalizadores basados en TiO_2 -M 0.1% (M = Cr, Mo, Cu) bajo irradiación UV-VIS y VIS en la oxidación fotocatalítica de CN^- .	131

LISTA DE ANEXOS

p.

Anexo 1. Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para las especies reaccionantes.	147
Anexo 2. Determinación de la brecha de energía entre las bandas (E_g) de un semiconductor por espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa.	149
Anexo 3. Resultados de la fotodegradación de CN^- con los materiales TiO_2 -M.	153
Anexo 4. Estructuras de resonancia de los productos de oxidación.	154

TÍTULO: OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL *

AUTOR: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés[†]

PALABRAS CLAVE: Dióxido de titanio; Cianuro en soluciones acuosas; Técnicas electroanalíticas; Dopaje catiónico; Absorción de luz visible; Adsorción y fotoactividad; Oxidación avanzada; Eficiencia fotónica

RESUMEN: Este trabajo constituye una investigación fundamental sobre la oxidación fotocatalítica de CN^- con materiales basados en TiO_2 capaces de ser activados con radiación VIS. En el primer capítulo se analiza la problemática de las aguas contaminadas con CN^- y se presenta la fotocatálisis heterogénea como una solución alternativa. El segundo capítulo contiene un estudio fotoelectroquímico, usando electrodos de TiO_2 -pasta de carbono, encaminado al discernimiento de la ruta por la cual procede la oxidación fotocatalítica de CN^- sobre TiO_2 . En ausencia de limitaciones de transferencia de masa, se encontró que ésta transcurre preferentemente a través de fotohuecos que vía radicales hidroxilo fotogenerados. El tercer capítulo describe la síntesis sol-gel de nanopartículas de TiO_2 -dopado con metales de transición (TiO_2 -M, M = Cr, Mo, Cu y V, al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% m/m) capaces de absorber radiación VIS. Con base en la caracterización estructural y espectroscópica, se identificó la ocurrencia de procesos redox en los dopantes durante la preparación y el tratamiento térmico. Las propiedades optoelectrónicas de los materiales preparados se atribuyeron a la formación de centros de color. En el cuarto capítulo se correlacionan las características de adsorción de CN^- y absorción de radiación VIS de los materiales TiO_2 -M 1.0% (M = Cr, Fe, Co y Cu) con su fotoactividad bajo radiación UV-VIS y VIS. El quinto capítulo está consagrado a la identificación de intermediarios y productos usando TiO_2 -M 0.5% (M = Mo y Cu). Se evidenció el efecto positivo del dopaje con metales de transición en la oxidación avanzada de CN^- . En el sexto capítulo se comparan las eficiencias fotónicas de los fotocatalizadores más activos, TiO_2 -M 0.1% (M = Cr, Mo y Cu), y se analiza el efecto del depósito adicional de metales nobles (Pt y Au). En el séptimo capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo.

* Tesis doctoral.

[†] Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directores: PÁEZ MOZO, Edgar Alberto; GÓMEZ ROMERO, José Ricardo; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando.

TITLE: PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF CYANIDE BY NANOPARTICLES OF TITANIUM(IV) OXIDE DOPED WITH TRANSITION METALS SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD^{*}

AUTHOR: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés[†]

KEYWORDS: Titanium dioxide; Aqueous cyanide solutions; Electroanalytical techniques; Cation doping; Visible light absorption; Adsorption and photoactivity; Advanced oxidation; Photonic efficiency

ABSTRACT: This work constitutes a fundamental research on the photocatalytic oxidation of cyanide by TiO₂-based materials able to be activated with VIS light. In the first chapter the problem of waters polluted with cyanide is analyzed and the heterogeneous photocatalysis is presented as an alternative solution. The second chapter contains a photoelectrochemical study, using TiO₂-carbon paste electrodes, guided to the discernment of the route by which the photocatalytic oxidation of CN⁻ by TiO₂ proceeds. In the absence of mass transfer limitations, it was found that this occurs preferably through photoholes than via photogenerated hydroxyl radicals. The third chapter describes the sol-gel synthesis of transition metal doped TiO₂ nanoparticles (TiO₂-M, M = Cr, Mo, Cu y V, at 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0 wt. %) able to absorb VIS light. Based on the structural and spectroscopic characterization, it was identified the occurrence of redox processes in the dopants during the preparation and the thermal treatment. The optoelectronic properties of the prepared materials were attributed to the formation of color centers. In the fourth chapter the CN⁻ adsorption and VIS light absorption features of TiO₂-M 1.0% (M = Cr, Fe, Co y Cu) materials were correlated with their photoactivity under UV-VIS and VIS light. The fifth chapter is devoted to the identification of intermediates and products by using TiO₂-M 0.5% (M = Mo y Cu). The positive effect of transition metal doping in the advanced oxidation of CN⁻ was evidenced. In the sixth chapter the photonic efficiencies of more active photocatalysts, TiO₂-M 0.1% (M = Cr, Mo y Cu), were compared and the effect of the additional deposit of noble metals (Pt y Au) is analyzed. In the seventh chapter the general conclusions of the work are presented.

^{*} Doctoral Thesis.

[†] Faculty of Sciences, School of Chemistry, Research advisors: PÁEZ MOZO, Edgar Alberto; GÓMEZ ROMERO, José Ricardo; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando.

"Los científicos iberoamericanos tenemos un doble reto: generar nuevo conocimiento y ayudar a que éste sirva para la construcción de mejores países."

Martin Schmal en la entrega del Premio México de Ciencia y Tecnología 2002, "por su contribución a mejorar los procesos catalíticos para la obtención de gasolinas y fibras sintéticas, y la disminución de la contaminación producida por automotores".

Las aguas contaminadas con cianuro (CN^-) constituyen un grave problema ambiental a nivel mundial que aún no cuenta con una solución efectiva^{1,2}. Su toxicidad está asociada a la elevada capacidad complejante de este ion, el cual se coordina fácilmente con muchos oligoelementos metálicos inhibiendo procesos biológicos como la respiración y la fotosíntesis³. En dosis letales, la inhalación o ingestión de cianuro produce la muerte en minutos^{4,5}. La legislación colombiana establece como valores admisibles para el agua segura 0.1 mg/L de cianuro libre y 0.2 mg/L de cianuro totalⁱ.

Grandes cantidades de efluentes cianurados se producen en la extracción de oro y plata, los procesos de gasificación del carbón, el endurecimiento del acero, la industria de los acabados metálicos, el pulimento químico de las joyas, la elaboración de plásticos y fibras sintéticas, la fabricación de colorantes y la industria farmacéutica⁶. Todos estos sectores industriales están presentes en Colombiaⁱⁱ y particularmente en Santander la mayor parte de las descargas provienen de pequeñas industrias de tecnología rudimentaria dedicadas a la minería del oro⁷⁻¹⁹, la galvanoplastia^{20,21} y la joyería²²⁻²⁴, que por lo general arrojan sus vertimientos al ambiente, sin ningún tratamiento previo, excediendo el límite permitido de 1.0 mg/L de cianuroⁱⁱⁱ.

ⁱ República de Colombia, Ministerio de Salud, Decreto No. 475 de 1998, Artículo 8.

ⁱⁱ Ver: (a) Alarma por cianuro que cayó en el río Magdalena. El Tiempo, Información General, 31 de agosto de 2008; (b) M. Rodríguez Becerra, Caos minero y ambiental. El Tiempo, Opinión, 5 de marzo de 2009; (c) C. Quiroga Sánchez, El precio del agua. El Espectador, Medio Ambiente, 29 de junio de 2009.

ⁱⁱⁱ República de Colombia, Ministerio de Agricultura, Decreto No. 1594 de 1984, Artículo 74.

Los procesos tradicionales para tratar aguas contaminadas con cianuro incluyen métodos físicos, biológicos y químicos. Los métodos físicos, como el intercambio iónico, la adsorción y la precipitación, permiten retirar el cianuro de las aguas contaminadas pero no solucionan el problema de su disposición final. Los métodos biológicos permiten degradar el cianuro pero se limitan a bajas concentraciones y su manipulación se dificulta por el control de los microorganismos. Los métodos químicos, que emplean reactivos como el hipoclorito de calcio, la mezcla dióxido de azufre-aire, el peróxido de hidrógeno y el ozono, permiten la oxidación del cianuro, inclusive en soluciones concentradas, pero presentan algunos inconvenientes como el manejo de reactivos peligrosos, la formación de intermediarios tóxicos y subproductos volátiles, la sensibilidad ante las interferencias y la inhabilidad para degradar los complejos; así como limitaciones por el alto costo de los reactivos y el consumo de energía, especialmente a pequeña escala²⁵.

Dentro de las nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas se destaca la fotocatalisis heterogénea, una alternativa promisoría para países de la zona tórrida ya que posibilita el aprovechamiento de los recursos naturales disponibles, como son la radiación solar y el oxígeno atmosférico, y la implementación de procesos avanzados de oxidación bajo condiciones ambientales de temperatura y presión. Ésta se basa en la aptitud que tienen ciertos materiales de tipo semiconductor para absorber fotones y adsorber reactivos de manera simultánea, y promover reacciones de óxido-reducción en su superficie²⁶⁻³².

Varios trabajos de investigación se han dedicado al estudio de la oxidación fotocatalítica de cianuro, tanto a nivel fundamental como aplicado³³⁻⁹⁵; sin embargo, su mecanismo no ha sido convenientemente explicado y aún faltan por esclarecer algunos aspectos relacionados con la oxidación avanzada.

Diferentes óxidos y sulfuros se han empleado en este tipo de aplicaciones^{35,49,96-99}, entre los cuales se destaca el óxido de titanio(IV), también conocido como dióxido de titanio o titania (TiO_2), en virtud de su notable fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo⁹⁸⁻¹⁰¹. No obstante, la necesidad de radiación ultravioleta para su activación constituye una limitación importante para la utilización eficiente de la energía solar⁹⁸⁻¹⁰¹.

Con el advenimiento de la nanotecnología, la utilización de TiO_2 nanoestructurado ha adquirido especial importancia debido a las excepcionales

propiedades que este exhibe cuando su tamaño se reduce a escala nanométrica y que en la mayoría de los casos se traduce en un aumento de su actividad fotocatalítica^{30b,97,99,102,103}. En este sentido, el método sol-gel constituye una ruta fácil y confiable para la fabricación de nanomateriales con las propiedades deseadas¹⁰⁴⁻¹¹¹.

En el presente trabajo se estudiaron aspectos fundamentales de la oxidación fotocatalítica de CN^- sobre TiO_2 utilizando electrodos de pasta de carbono y técnicas electroquímicas, se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopado con metales de transición (Cr, Mo, Fe, Co, Cu y V) por el método sol-gel buscando extender su respuesta espectral a la región visible; se analizó la influencia de la adsorción en la fotodegradación de CN^- y se investigó el efecto del dopaje en la oxidación avanzada.

"La hermana tierra quiere llorar al ver al hombre tratarla mal. Mira más allá..."

La Unión en "Hermana Tierra", Psychofunkster Au Lait (1993).

REFERENCIAS

- ¹ (a) R. Eisler, Cyanide Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Report No. 85(1.23), Washington, 1991; (b) R. Eisler, D. R. Clark Jr., S. N. Wiemeyer y C. J. Henny, Sodium Cyanide Hazards to Fish and Other Wildlife from Gold Mining Operations, en: J. M. Azcue (Ed.), Environmental Impacts of Mining Activities: Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. Springer-Verlag, Berlín, 1999. p. 55; (c) R. Eisler y S. N. Wiemeyer, Rev. Environ. Contam. Toxicol., 2004, 183, 21; (d) R. Eisler, Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals. Elsevier, Amsterdam, 2007. p. 201.
- ² (a) D. B. Donato, O. Nichols, H. Possingham, M. Moore, P. F. Ricci y B. N. Noller, Environ. Int., 2007, 33, 974; (b) D. Donato, P. F. Ricci, B. Noller, M. Moore, H. Possingham y O. Nichols, Environ. Int., 2008, 34, 727.
- ³ M. G. Jones, D. Bickar, M. T. Wilson, M. Brunori, A. Colosimo y P. Sarti, Biochem. J., 1984, 220, 57.
- ⁴ D. A. Labianca, J. Chem. Educ., 1979, 56, 788.
- ⁵ U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (J. Taylor, N. Roney, C. Harper, M. E. Fransen y S. Swarts, Auts.), Toxicological Profile for Cyanide. Atlanta, 2006.
- ⁶ Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Obras e do Meio Ambiente, Departamento de Águas e Energia Elétrica (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Gerência de Resíduos Sólidos Industriais (P. S. Filho, E. L. Straus y G. I. de Souza Neto, Auts.)), Resíduos Contendo Cianeto. São Paulo, 1978.
- ⁷ S. Mogollón Mogollón (H. Pedraza R., Dir.), Estudio de la contaminación de un sector del Río Suratá y posibles soluciones para controlarla, Trabajo de grado (Ingeniería Civil), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1972.
- ⁸ A. Arenas Ordóñez (J. F. Pedraza R., Dir.), Análisis de cianuros y de otros factores de contaminación de los ríos La Baja, Vetás y Suratá. Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1985.
- ⁹ G. Herrera Jaimes y F. M. de las M. Rodríguez Delgado (J. Avella Salcedo, Dir.; J. F. Pedraza Rosas, Codir.), Prevención de la contaminación del Río Suratá por mercurio, sales de cianuro y cianuro libre provenientes de los distritos mineros de Vetás y California. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1986.
- ¹⁰ F. T. Ortiz Ortega y S. Rodríguez Gómez (L. A. León S., Dir.; G. Gavilán, Codir.), Presas bajas para el control de la contaminación en el Río Suratá, Trabajo de grado (Ingeniería Civil), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1988.
- ¹¹ A. M. Pinto Borja (C. Vásquez Q., Dir.; M. L. Pinzón, Codir.), Formulación de alternativas para la cianuración de minerales auríferos del Distrito Minero de California (Santander) y posterior control del cianuro residual en sus colas. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1991.
- ¹² Republica de Colombia, Ministerio de Minas y Energía (J. Vásquez García, M. Acevedo López, M. C. González C., L. Rivera Peña y J. D. Castañeda H., Auts.), Procesamiento de Minerales Auríferos, Cartilla No. 1: El Control Analítico en el Procesamiento de Minerales; Cartilla No. 2: Técnicas para la Extracción Aurífera - Procesos de Cianuración y Amalgamación; Cartilla No. 3: Preservación Ambiental. Bogotá, 1995.
- ¹³ F. Jiménez Toloza (M. Velasco, Dir.), Alternativas de solución para la contaminación generada por los procesos de explotación y beneficio del mineral de oro en el Distrito Minero de Vetás Departamento de Santander. Monografía (Especialización en Ingeniería de Preservación de Recursos Hídricos y Suelos), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1996.

-
- ¹⁴ J. de J. Pallares Cáez (J. Puente Bruges, Dir.), Tratamiento de aguas naturales con contenido de mercurio y/o cianuro para fines de consumo humano. Monografía (Especialización en Química de Aguas), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1996.
- ¹⁵ J. E. Cala Gómez y J. I. Peñaloza Bueno (P. M. Ferrada y W. Pardavé Livia, Dirs.), Tratamiento con sulfato ferroso de efluentes cianurados del Distrito Minero de Vetas (Santander). Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1997.
- ¹⁶ Cooperación Técnica Colombo-Alemana (L. Hahn, J. F. Córdova, E. Wolff, J. M. Pinzón, O. Landazábal, J. Quintero, J. J. Gómez y L. M. Gómez, Aut.), Proyecto "Reducción de la Contaminación Ambiental Debida a la Pequeña Minería en la Cuenca del Río Suratá", Etapa de Diagnóstico, Informe Operaciones de Beneficio. Bucaramanga, 1998.
- ¹⁷ P. P. Marcony Páez (J. Puente Bruges, Dir.), Diagnostico de la contaminación ambiental en el municipio de California - Santander. Monografía (Especialización en Ingeniería Ambiental), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1999.
- ¹⁸ G. Neira, G. Prieto, D. Laverde e I. García, Recorrido por la minería iberoamericana: Colombia, en: J. A. Espí (Ed.), El libro de la minería del oro en Iberoamérica. Red CYTED XIII-B/Gráficas Monterreina, Madrid, 2001. p. 233.
- ¹⁹ Cooperación Técnica Colombo-Alemana (L. Feldhaus, N. Ballesteros, A. León, Y. Arboleda, E. Wolff, C. Amaya y L. H. Villamizar, Orgs.), Seminario-Taller Pequeña Minería Aurífera: Hacia un Manejo Ambiental de Mercurio y Cianuro, Bucaramanga (Colombia), 28-30 de julio de 2004.
- ²⁰ A. J. Guerrero Gómez y L. M. Romero Cabezas (H. Escalante Hernández, Dir.), Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2006.
- ²¹ E. Ballesteros Carrillo y R. D. Martínez Monsalve (H. Escalante Hernández, Dir.), Diseño de alternativas para la oxidación de cianuros y remoción de metales presentes en los efluentes de la empresa electrorrecubrimientos Fantaxias Ltda. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2007.
- ²² O. J. Sanabria Suescún (H. Escalante, Dir.), Estudio de los vertimientos líquidos producidos por la industria de la joyería en Bucaramanga. Monografía (Especialización en Ingeniería Ambiental), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2000.
- ²³ E. Guerrero Vanega y M. Y. Mindiola Camargo (H. Escalante H., Dir.), Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de refinación química de oro y plata con ácido nítrico en los talleres de joyería de Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2003.
- ²⁴ D. A. Arcila García (H. Escalante Hernández, Dir.), Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de pulimento químico de piezas de oro y plata en talleres de joyería de Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2003.
- ²⁵ (a) British Columbia Technical and Research Committee on Reclamation, Cyanide Sub-Committee (T. W. Higgs Associates Ltd. (T. Higgs, Aut.) en asociación con E. V. S. Consultants Ltd. (K. Liber y A. Sobolewski, Aut.), ASL Laboratories Ltd. (A. Maynard y B. Szczachor, Aut.) y Gormely Process Engineering (L. Gomerly, Aut.)), Technical Guide for the Environmental Management of Cyanide in Mining. Vancouver, 1992; (b) República del Perú, Ministerio de Energía y Minas, Sub-sector Minería (Dirección General de Asuntos Ambientales, Proyecto EMTAL), Guía ambiental para el manejo del cianuro. Lima, 1996.
- ²⁶ D. F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 1522.
- ²⁷ M. A. Fox y M. T. Dulay, Chem. Rev., 1993, 93, 341.
- ²⁸ O. Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun, Chem. Rev., 1993, 93, 671.

-
- ²⁹ (a) A. Mills, R. H. Davies y D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 22, 417; (b) A. Mills y S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 108, 1; (c) A. Mills y S.-K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 152, 233; (d) A. Mills y M. A. Valenzuela, *Materiales Avanzados* (Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México), 2004, 2, 19; (e) S.-K. Lee y A. Mills, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2004, 10, 173.
- ³⁰ (a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69; (b) S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M. R. Hoffmann, Photochemical destruction of chemical contaminants on quantum-sized semiconductor particles, *en*: W. B. Stine, T. Tanaka y D. E. Claridge (Eds.), 1995 Solar Engineering. American Society of Mechanical Engineers, New York, 1995; Vol. 1, p. 409.
- ³¹ (a) J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 1995, 24, 157; (b) J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 1999, 53, 115; (c) J.-M. Herrmann, *Top. Catal.*, 2005, 34, 49.
- ³² J. R. Gómez Romero, J. A. Pedraza Avella, S. Castillo Cervantes y M. Morán Pineda, La fotocatalisis heterogénea: una alternativa promisorio para combatir la contaminación ambiental, *en*: L. García-Colín Scherer y J. R. Varela Ham (Comps.), *Contaminación atmosférica V*. El Colegio Nacional, México, 2006. p. 1.
- ³³ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 303.
- ³⁴ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4667.
- ³⁵ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1484.
- ³⁶ K. Kogo, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1705.
- ³⁷ T. L. Rose y C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3766.
- ³⁸ E. Borgarello, R. Terzian, N. Serpone, E. Pelizzetti y M. Barbeni, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2135.
- ³⁹ N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, P. Pichat, J.-M. Hermann y M. A. Fox, *J. Photochem.*, 1987, 36, 373.
- ⁴⁰ N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, Photoreduction and Photodegradation of Inorganic Pollutants: I. Cyanides, *en*: M. Schiavello (Ed.), *Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*. Kluwer, Dordrecht, 1988. p. 499.
- ⁴¹ J. Doménech y J. Peral, *Sol. Energy*, 1988, 41, 55.
- ⁴² J. Peral, J. Casado y X. Doménech, *Electrochim. Acta*, 1989, 34, 1335.
- ⁴³ J. Peral, J. Muñoz y X. Doménech, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, 55, 251.
- ⁴⁴ J. Peral y X. Domenech, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1992, 53, 93.
- ⁴⁵ D. Bhakta, S. S. Shukla, M. S. Chandrasekharaiah y J. L. Margrave, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 625.
- ⁴⁶ Cy. H. Pollema, J. L. Hendrix, E. B. Milosavljević, L. Solujić y J. H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 66, 235.
- ⁴⁷ H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya y J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 66, 367.
- ⁴⁸ X. Doménech, Photocatalysis for aqueous phase decontamination: Is TiO₂ the better choice?, *en*: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 337.
- ⁴⁹ B. V. Mihaylov, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 72, 173.
- ⁵⁰ W. S. Rader, L. Solujić, E. B. Milosavljević y J. L. Hendrix, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1875.

-
- ⁵¹ B.-J. Hwang y S.-S. Jeng, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 1993, 24, 401.
- ⁵² M. S. Ahmed y Y. A. Attia, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186, 402.
- ⁵³ W. S. Rader, L. Solujic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, *Environ. Pollut.*, 1995, 90, 331.
- ⁵⁴ V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano y M. J. López-Muñoz, *J. Catal.*, 1997, 166, 272.
- ⁵⁵ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3 (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.)) y MSE Technology Applications Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Nitrate and Cyanide. Butte, 1997.
- ⁵⁶ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3A (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.)) y MSE-TA Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Metal-Complexed Cyanides. Butte, 1998.
- ⁵⁷ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3B (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.)) y MSE-Technology Applications, Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions - Berkeley Pit Water. Butte, 1998.
- ⁵⁸ V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, G. Marci y L. Palmisano, *Adv. Environ. Res.*, 1999, 3, 179.
- ⁵⁹ V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, G. Marci, L. Palmisano y M. Schiavello, *Fresenius Environ. Bull.*, 1999, 8, 350.
- ⁶⁰ V. Augugliaro, J. Blanco Gálvez, J. Cáceres Vázquez, E. García López, V. Loddo, M. J. López Muñoz, S. Malato Rodríguez, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello y J. Soria Ruiz, *Catal. Today*, 1999, 54, 245.
- ⁶¹ M. Nowakowska, N. A. D. Burke y J. E. Guillet, *Chemosphere*, 1999, 39, 2249.
- ⁶² S. P. Hudson, M. Shirkhanzadeh y C. A. Pickles, *Miner. Process. Extr. Metall.*, 2000, 109, 137.
- ⁶³ M. A. Artale, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano y M. Schiavello, *Fresenius Environ. Bull.*, 2001, 10, 310.
- ⁶⁴ S. G. Lee, S. Lee y H.-I. Lee, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 207, 173.
- ⁶⁵ H.-J. Kim, L. Lu, J.-H. Kim, C.-H. Lee, T. Hyeon, W. Choi y H.-I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, 22, 1371.
- ⁶⁶ S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J. C. Oliveira y M. Vincent, *Chemosphere*, 2002, 47, 235.
- ⁶⁷ R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz y J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 315.
- ⁶⁸ J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz y J. Marugán, *Catal. Today*, 2002, 75, 95.
- ⁶⁹ B. Dąbrowski, A. Zaleska, M. Janczarek, J. Hupka y J. D. Miller, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 151, 201.
- ⁷⁰ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *Adv. Environ. Res.*, 2002, 6, 471.
- ⁷¹ M. D. Hernández-Alonso, J. M. Coronado, A. J. Maira, J. Soria, V. Loddo y V. Augugliaro, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 39, 257.
- ⁷² J. R. Parga, S. S. Shukla y F. R. Carrillo-Pedroza, *Waste Manage.*, 2003, 23, 183.
- ⁷³ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, 285.
- ⁷⁴ A. A. Ismail, I. A. Ibrahim y R. M. Mohamed, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 45, 161.

-
- ⁷⁵ J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover y T. Leal, Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte, *en*: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 85.
- ⁷⁶ J.-H. Kim y H.-I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, 21, 116.
- ⁷⁷ A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed y H. El-Shall, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 445.
- ⁷⁸ A. Bozzi, I. Guasaquillo y J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 51, 203.
- ⁷⁹ M. A. Barakat, Y. T. Chen y C. P. Huang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 53, 13.
- ⁸⁰ M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi y J. C. Kapoor, *J. Hazard. Mater.*, 2004, 116, 49.
- ⁸¹ R. van Grieken, J. Aguado, M.-J. López-Muñoz y J. Marugán, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, 55, 201.
- ⁸² L. Szpyrkowicz, F. Ricci, M. F. Montemor y R. M. Souto, *J. Hazard. Mater.*, 2005, 119, 145.
- ⁸³ E. Gil Pavas, P. A. Camargo M., C. Castro Jones y T. F. Pineda V., Oxidación fotocatalítica de cianuro. Universidad EAFIT, Cuaderno de Investigación No. 29, Medellín, 2005.
- ⁸⁴ E. Gil Pavas, C. Giraldo, P. A. Camargo Montoya y C. Ossa Abad, Proceso "acoplado" físico químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro. Universidad EAFIT, Cuaderno de Investigación No. 38, Medellín, 2005.
- ⁸⁵ N. A. Correa Jaramillo, Fotodegradación de cianuro mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 utilizando colector solar y lámpara de luz ultravioleta. XII Congreso Colombiano de Minería, Medellín (Colombia), 16-18 de noviembre de 2005.
- ⁸⁶ R. van Grieken, M.-J. López-Muñoz, J. Aguado y J. Marugán, Photocatalytic Oxidation of Aqueous Cyanide with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Mixed Oxides. 2nd IASTED International Conference on Advanced Technology in the Environmental Field, Lanzarote (España), 6-8 de febrero de 2006.
- ⁸⁷ J. Aguado, R. van Grieken, M.-J. López-Muñoz y J. Marugán, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 312, 202.
- ⁸⁸ R. Mestre Martínez, J. Mendoza Romeo, A. L. Barbosa y R. Muñoz, Degradación fotocatalítica de los cianuros presentes en las aguas residuales mineras del sur de Bolívar usando TiO_2 y TiO_2 dopado con heteropolimolibdato de metales de transición como catalizadores. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Gramado (Brasil), 17-22 de septiembre de 2006.
- ⁸⁹ M. D. Hernández-Alonso, J. M. Coronado, J. Soria, J. C. Conesa, V. Loddo, M. Addamo y V. Augugliaro, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, 33, 205.
- ⁹⁰ J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano y O. M. Alfano, *Catal. Today*, 2007, 129, 143.
- ⁹¹ H. P. Cano C. y A. L. Barbosa, Oxidación fotocatalítica de los cianuros utilizando dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con heteropolimolibdato de cobre(II) y molibdato de hierro(II). XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Benalmádena Costa (España), 22-27 de junio de 2008.
- ⁹² I. M. Castro Sierra, A. Camargo Avila, E. Meza, O. De la Rosa y A. L. Barbosa Lopez, Degradación fotocatalítica de cianuro presente en la zona minera Barranco de Loba (Sur de Bolívar)-Colombia, usando catalizadores a base de niobio. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Benalmádena Costa (España), 22-27 de junio de 2008.
- ⁹³ A. A. Ismail y I. A. Ibrahim, Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Aerogel Monoliths for Phenol and Cyanide Photodegradation from Industrial Wastewaters. 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italia), 4-8 de octubre de 2008.
- ⁹⁴ J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano y O. M. Alfano, Scaling-up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Oxidation of Cyanide with TiO_2 and Silica-supported TiO_2 Suspensions. 5th

European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italia), 4-8 de octubre de 2008.

⁹⁵ J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano y O. M. Alfano, *Catal. Today*, 2009, 144, 87.

⁹⁶ P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 267.

⁹⁷ A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 49.

⁹⁸ A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735.

⁹⁹ J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada y M. A. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, en: M. A. Blesa y J. Blanco Gálvez (Eds.), *Solar Safe Water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM/ByToner, La Plata, 2005. p. 129.

¹⁰⁰ A. Fujishima, T. N. Rao y D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2000, 1, 1.

¹⁰¹ A. Fujishima y X. Zhang, *C. R. Chim.*, 2006, 9, 750.

¹⁰² (a) X. Chen y S. S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6, 906; (b) X. Chen y S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891.

¹⁰³ G. Colón-Ibáñez, C. Belver-Coldeira y M. Fernández-García, *Nanostructured Oxides in Photocatalysis*, en: J. A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 491.

¹⁰⁴ (a) J. Livage, *J. Solid State Chem.*, 1986, 64, 322; (b) J. Livage, M. Henry y C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, 18, 259; (c) J. Livage, C. Sanchez, M. Henry y S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 1989, 32-33, 633; (d) J. Livage y C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145, 11; (e) J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1997, 2, 132.

¹⁰⁵ H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 51.

¹⁰⁶ J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 162.

¹⁰⁷ (a) D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 174; (b) D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, 121, 465.

¹⁰⁸ L. L. Hench y J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.

¹⁰⁹ M. A. Cauqui y J. M. Rodríguez-Izquierdo, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 147-148, 724.

¹¹⁰ B. E. Yoldas, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1993, 1, 65.

¹¹¹ D. K. Ward y E. I. Ko, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 34, 421.

2

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) UTILIZANDO ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

"Si uno empieza con certezas acabará con dudas pero si se conforma con empezar con dudas conseguirá acabar con certezas aún faltando las palabras."

Heródoto (484-425 a. C.)

2.1. MARCO CONCEPTUAL

La oxidación fotocatalítica de cianuro (CN^-) con TiO_2 ha sido objeto de varios trabajos de investigación¹⁻²⁶. En ellos se ha encontrado que el cianato (OCN^-) constituye el producto primario de su oxidación y que bajo ciertas condiciones este ion también puede ser oxidado fotocatalíticamente formando productos menos tóxicos como carbonato (CO_3^{2-}), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2). Sin embargo, es debatible si la oxidación transcurre a través de los fotohuecos formados en la superficie del TiO_2 (h_{bv}^+) por una ruta puramente heterogénea o por medio de los radicales hidroxilos fotogenerados, ya sea por una ruta heterogénea indirecta vía radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del TiO_2 ($\text{HO}^*_{\text{(ads)}}$) o por una ruta homogénea vía radicales hidroxilo difundidos en la solución (HO^*)^{20,22}.

Resulta conveniente esclarecer la ruta predominante con el fin de diseñar fotocatalizadores basados en TiO_2 que permitan una degradación de CN^- más eficiente o la obtención de productos de oxidación avanzada. En este sentido, es importante señalar el creciente interés por las técnicas electroquímicas para el entendimiento y el mejoramiento de los procesos fotocatalíticos, debido a la naturaleza redox de las reacciones que ellos involucran²⁷⁻⁷⁶. Cabe destacar específicamente aquellos trabajos encaminados al discernimiento de la ruta por la cual proceden algunas reacciones fotocatalíticas^{42,66,74c} y mencionar que para el caso de la oxidación fotocatalítica de CN^- sólo se han llevado a cabo algunos estudios electroquímicos en forma exploratoria^{28,31,35,38}.

Las técnicas electroquímicas permiten una completa evaluación de las reacciones que tienen lugar sobre los fotocatalizadores (en electrodos de trabajo), brindando información termodinámica y cinética de manera rápida y precisa (estudios *in situ* y *operando*). Parámetros relevantes en la experimentación fotocatalítica tales como la masa del fotocatalizador, el flujo radiante y la concentración efectiva de los reactantes pueden ser controlados minuciosamente manteniendo constante la composición del electrodo y el área iluminada, y una baja relación entre el área del electrodo y el volumen del electrolito, para que el paso de corriente no altere las concentraciones de las especies electroactivas en el seno de la solución^{53,55,60,73,77}.

Por otra parte, dichas técnicas permiten el estudio independiente de las dos semireacciones que usualmente ocurren de manera simultánea sobre el fotocatalizador, la oxidación (reacción anódica) y la reducción (reacción catódica), pues en los estudios electroquímicos ellas tienen lugar en electrodos separados. Adicionalmente, la aplicación de un potencial externo permite suprimir la recombinación de los pares electrón-hueco y así manipular el paso limitante del proceso fotocatalítico global (i.e. transferencia de carga o transferencia de masa)^{53,60,73}. De esta manera es posible estudiar los fenómenos de adsorción^{44,57,62,70} y superar la limitación de la remoción de electrones por el oxígeno disuelto (reducción de O₂), un aspecto importante de los sistemas en suspensión que a menudo controla la cinética del proceso fotocatalítico⁷⁸⁻⁸⁰.

Con un estudio electroquímico la corriente resultante de la oxidación fotocatalítica puede ser fácilmente medida y utilizada para determinar la velocidad instantánea de reacción (cinética intrínseca), la cual refleja directamente la eficiencia fotocatalítica del sistema, independientemente del tipo de compuesto utilizado o su grado de oxidación⁷³. Esto contrasta con el método convencional de los estudios cinéticos en el cual la velocidad inicial de desaparición del reactante es empleada para expresar la velocidad de la reacción fotocatalítica (cinética aparente)⁸¹.

La aplicación de las técnicas electroquímicas al estudio de los procesos fotocatalíticos requiere el uso de electrodos de trabajo que contengan al fotocatalizador; con este fin se han utilizado monocristales de TiO₂^{31,35}, láminas de titanio oxidadas electroquímicamente^{35,38,43,68,75} o térmicamente⁴³ y películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre placas metálicas (titanio^{42,43,48,49,66a,72,76}, níquel⁵⁹, aluminio⁶⁵ o acero inoxidable⁶⁷) o de vidrio conductor (ITO, *Indium Tin Oxide* (*tin-doped indium oxide*)^{37,44,47,52,53,57,58,60,62,69,73} o FTO, *Fluorine-doped Tin Oxide*)^{56,63,66c,70,71,74}.

Aunque no existen reportes que indiquen la utilización de electrodos de pasta de carbono (CPEs, *Carbon Paste Electrodes*) en este tipo de aplicaciones, cabe señalar que estos han mostrado ser convenientes para el estudio electroquímico de minerales en polvo, como en el caso de calcopirita, galena y pirita (semiconductores tipo *n*), con la ventaja de que pueden ser preparados de una manera simple y repetible⁸²⁻⁸⁶.

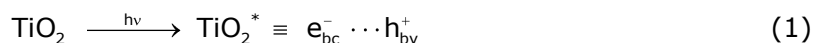
Los CPEs pueden ser preparados a partir de fotocatalizadores en polvo, mezclándolos con grafito (conductor) y utilizando un material aglomerante, que puede ser o no electroactivo. Los aglomerantes no conductores, como aceites orgánicos o minerales, usualmente son hidrofóbicos y por lo tanto aseguran que la reacción ocurra solamente en la interfase electrodo-electrolito. La fabricación de CPEs posibilita una renovación simple de la superficie del electrodo para cada nuevo experimento sin alterar su composición, permitiendo así lograr resultados precisos y exactos⁸²⁻⁸⁶.

Recientemente se ha reportado que la mezcla física de TiO₂ con carbón en polvo (de tamaño micrométrico, μm) no afecta significativamente las propiedades optoelectrónicas ni fotocatalíticas del TiO₂⁸⁷ y que ésta puede ser utilizada en la fabricación de electrodos para celdas solares fotosensibilizadas con un desempeño mejorado y efectos colaterales menores⁸⁸.

Este capítulo constituye un acercamiento desde el punto de vista electroquímico al estudio de la oxidación fotocatalítica de CN⁻ con TiO₂, utilizando electrodos de pasta de carbono (TiO₂-CPEs) y las técnicas de voltamperometría, resistencia a la polarización lineal y polarización de Tafel. Los resultados obtenidos permiten establecer algunos aspectos de la ruta fotocatalítica y determinar los parámetros cinéticos intrínsecos de reacción⁸⁹⁻⁹².

2.2. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

Cuando un fotocatalizador de tipo semiconductor, como el TiO₂, es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su brecha de energía entre las bandas (E_g , *band-gap energy*), esto es 3.23 eV (384 nm) para la fase anatasa y 3.02 eV (411 nm) para la fase rutilo⁹³, ocurre la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco: electrones libres en la banda de conducción (e_{bc}^-) y fotohuecos en la banda de valencia (h_{bv}^+), como se muestra en la Ec. (1)^{94,95}:



Los pares electrón-hueco que no sufren una rápida recombinación (Ec. (2))⁹⁴⁻⁹⁶ pueden alcanzar la superficie de la partícula y entonces producirse una transferencia de e_{bc}^- hacia especies aceptoras (Ec. (3)) o una transferencia de h_{bv}^+ hacia especies donoras (Ec. (4)), dependiendo del potencial de banda plana del semiconductor (U_{fb} , *flat-band potential*) y el potencial redox de las especies adsorbidas^{97,98} (i.e. los niveles de Fermi del sólido y de la solución⁹⁹). Cabe aclarar que la transferencia de h_{bv}^+ corresponde en realidad una transferencia de electrones desde las especies donoras hacia el semiconductor^{94,95}.



Desde el punto de vista termodinámico, la especie A sólo puede ser reducida por e_{bc}^- si el potencial de la banda de conducción es más negativo que su potencial redox. De la misma forma, la especie D sólo puede ser oxidada por h_{bv}^+ si el potencial de la banda de valencia es más positivo que su potencial redox. Es importante resaltar que estas reacciones deben ocurrir simultáneamente para el mantenimiento de la electroneutralidad del sistema (reacciones conjugadas)¹⁰⁰.

Cabe indicar que los potenciales de las bandas del TiO_2 varían en función del pH siguiendo una dependencia nernstiana, disminuyen 59 mV por unidad de pH (ecs. (5) y (6))ⁱ; por consiguiente, la habilidad de los e_{bc}^- y los h_{bv}^+ para participar en procesos redox está determinada por el pH del medio¹⁰¹.

$$E_{bc} \text{ (V vs. SHE)} = -0.05 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (\text{fase anatasa, } 25^\circ\text{C}) \quad (5)$$

$$E_{bv} \text{ (V vs. SHE)} = 3.15 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (\text{fase anatasa, } 25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

Representar esta dependencia, junto con los campos de estabilidad de las especies de un sistema acuoso en particular, en un diagrama E vs. pH (diagrama de Pourbaix¹⁰²) puede utilizarse para establecer las reacciones fotocatalíticas que pueden ocurrir de manera espontánea y predecir los posibles productos de oxido-reducción en función del pH.

ⁱ Los potenciales están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*).

El diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - H_2O obtenido con el programa HSC Chemistry 4.1 (Outokumpu Research Oy, Pori, Finlandia) se muestra en la Fig. 2.1. Las líneas negras indican las zonas de estabilidad de las especies químicas consideradas, las líneas azules representan el campo de estabilidad del agua, las líneas rojas punteadas indican los potenciales de las bandas del TiO_2 en fase anatasa¹⁰¹ y las líneas grises a trazos demarcan las regiones de estabilidad de los agentes reductores y oxidantes en soluciones acuosas¹⁰².

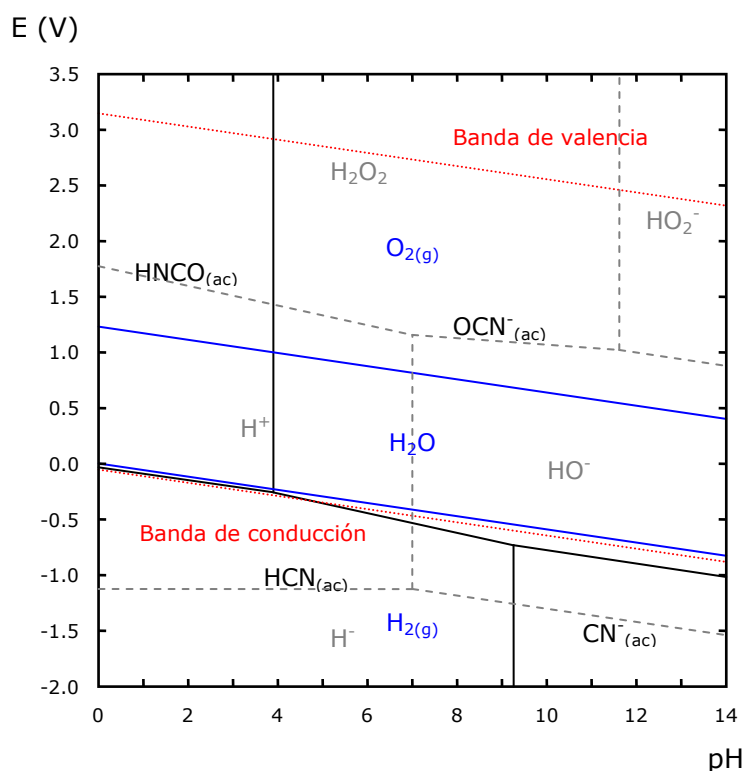


Figura 2.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - H_2O con los potenciales de las bandas del TiO_2 en fase anatasa y las regiones de estabilidad de los agentes reductores y oxidantes en soluciones acuosas. Especies consideradas: CN^- ⁱⁱ, HCN , $(\text{CN})_2$, OCN^- ⁱⁱⁱ y HNCO ^{iv}; Concentraciones: 1 m de C y 1 m de N; Temperatura: 25°C; Presión: 1 bar.

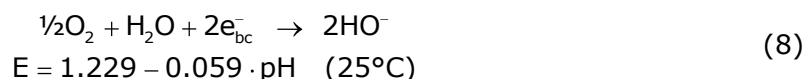
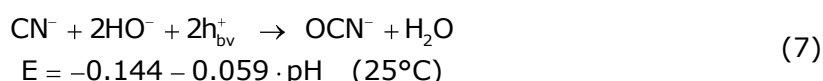
ⁱⁱ El ion cianuro (CN^-) presenta tautomería por deslocalización electrónica: $\text{CN}^- \leftrightarrow \text{CN}^-$.

ⁱⁱⁱ El ion cianato (OCN^-) es tautómero del ion isocianato (NCO^-) e isómero del ion fulminato (CNO^-)¹⁰³.

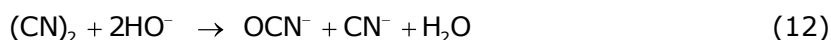
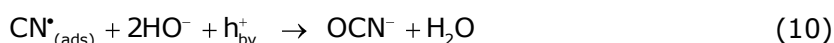
^{iv} El ácido isociánico (HNCO) es tautómero del ácido ciánico (HOCN) y constituye la forma predominante en todos los solventes. El ácido ciánico puro no ha sido aislado. La información presentada para el ácido ciánico en algunas referencias corresponde realmente al ácido isociánico¹⁰⁴. El ácido ciánico y el ácido isociánico son isómeros del ácido fulmínico (HCNO), un compuesto altamente inestable, muy tóxico y potencialmente explosivo¹⁰⁵.

En la Fig. 2.1 puede observarse que la oxidación fotocatalítica de CN^- es termodinámicamente permitida sobre el TiO_2 (el potencial de la banda de valencia es más positivo que su potencial redox) para formar OCN^- , así como la reducción de O_2 (el potencial de la banda de conducción es más negativo que su potencial redox) para formar HO^- . La formación del altamente tóxico cianuro de hidrógeno, también conocido como ácido cianhídrico (HCN), debe evitarse manteniendo un $\text{pH} > 10^{\text{v}}$. La protonación del OCN^- sólo ocurre a un $\text{pH} < 4^{\text{vi}}$.

Estas reacciones pueden ser descritas mediante las siguientes ecuaciones de transferencia de carga (ecs. (7) y (8)^{107,108}), como ha sido indicado en trabajos anteriores referentes a la oxidación fotocatalítica de CN^- con TiO_2 ^{1,2,5-14,16,20,21}. Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para las especies reaccionantes se muestran en el Anexo 1.



Teniendo en cuenta que la oxidación de CN^- (ver ecs. (9)-(12)) en su paso inicial (oxidación por un electrón) involucra la formación del radical ciano (CN^*) y que éste puede combinarse consigo mismo para dar lugar al cianógeno ($(\text{CN})_2$)^{3,4,20,35,109}, éste último también fue considerado en la construcción del diagrama de Pourbaix. Sin embargo, debido a su inestabilidad termodinámica en el agua éste no aparece en la Fig. 2.1^{vii}.

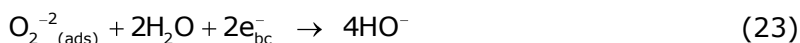
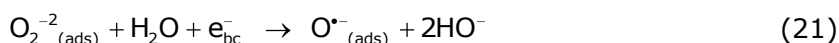
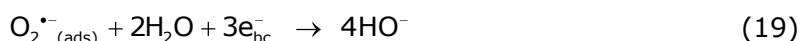
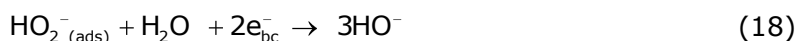
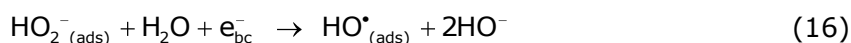
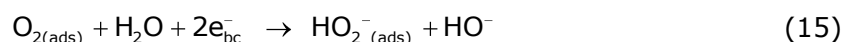
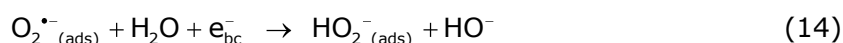


^v $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ ($\text{pK}_a = 9.21$)¹⁰⁶.

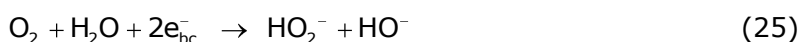
^{vi} $\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCN}^-$ ($\text{pK}_a = 3.46$)¹⁰⁶.

^{vii} No debe descartarse la posibilidad de que el cianógeno ($(\text{CN})_2$) en estado gaseoso se escape a la atmósfera.

Por su parte, la reducción de O_2 en medio alcalino (ver ecs. (13)-(23)¹⁰⁸), que en su paso inicial (reducción por un electrón) involucra la formación del anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)^{5,7,10}, puede dar origen a otras especies reactivas del oxígeno como el anión hidroperóxido (HO_2^-), el radical hidroxilo ($HO^\bullet$), el anión peróxido (O_2^{-2}) y el anión radical oxígeno atómico ($O^\bullet$)¹¹⁰⁻¹¹². Sin embargo, debido a su inestabilidad estas especies probablemente sólo se forman de manera transitoria en fase adsorbida^{viii}.



Aún cuando algunos trabajos señalan que en la reducción de O_2 puede conducir a la formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o anión hidroperóxido (HO_2^-)^{ix}, según las ecs. (24)^{2,6,9,10,12,13} y (25)²⁰ respectivamente, la Fig. 2.1 indica que si bien esto es termodinámicamente factible resulta menos probable que la formación del anión hidroxilo (HO^-), de acuerdo con la Ec. (8), pues las regiones de estabilidad de estas especies se encuentran por fuera del campo de estabilidad del agua.



^{viii} Si bien el tiempo de vida media del anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) en soluciones alcalinas es del orden de los diez segundos, su coeficiente de difusión es muy bajo comparado con el de otras especies de peso molecular similar; lo cual sugiere que esta especie permanece adsorbida sobre el TiO_2 ¹¹³.

^{ix} En condiciones fuertemente alcalinas el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) forma el anión hidroperóxido (HO_2^-): $H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$ ($pK_a = 11.64$)¹⁰⁶.

Otros trabajos sugieren que la formación de H_2O_2 puede ocurrir a través de la Ec. (26)^{5,8}, lo cual resulta aún menos probable teniendo en cuenta el medio alcalino requerido para la estabilidad de las soluciones cianuradas.



Aunque existen evidencias de la generación de H_2O_2 durante la fotodegradación de colorantes con TiO_2 ^{112,114}, cabe mencionar que para este sistema de reacción no se ha detectado la presencia de H_2O_2 en solución después de la iluminación⁵, probablemente debido a la formación de peroxocomplejos de titanio estables en la superficie del TiO_2 (H_2O_2 fuertemente quimisorbido: $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{+4}$ y $\text{Ti}(\text{O}_2)^{+2}$)^{11,115-119}, su alta reactividad^x o su descomposición espontánea^{xi}.

Por otra parte, es importante indicar que de acuerdo con la Fig. 2.1 la oxidación de HO^- (Ec. (27))^{30,34} también es termodinámicamente posible, compitiendo con la oxidación de CN^- por los h_{bv}^+ del fotocatalizador (Ec. (7)).



La oxidación de HO^- en su paso inicial (oxidación por un electrón) involucra la formación del radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$)^{xii}, según la Ec. (28)^{5,7}:



Los pasos subsiguientes involucran la formación de especies reactivas del oxígeno, como el anión radical oxígeno atómico ($\text{O}^\bullet$), el birradical oxígeno atómico triplete (O^2), el oxígeno atómico singulete (O), el anión hidropéroxido (HO_2^-), el péroxido de hidrógeno (H_2O_2) y el radical hidropéroxido ($\text{HO}_2^\bullet$), las cuales debido a su inestabilidad probablemente sólo se forman de manera transitoria en fase adsorbida y conducen a la formación de dióxigeno (O_2) y agua (H_2O)¹²²⁻¹²⁴.

^x El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es capaz de actuar como agente oxidante o como agente reductor. En condiciones alcalinas (como HO_2^-), presenta un potencial de reducción ($\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{HO}^-$) de 0.87 V vs. SHE y un potencial de oxidación ($\text{HO}_2^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) de -0.07 V vs. SHE^{107,108}.

^{xi} La desproporción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2): $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, es un proceso altamente exotérmico ($\Delta\text{H}^\circ = -98.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y termodinámicamente muy favorable ($\Delta\text{G}^\circ = -119.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Su velocidad es dependiente de la temperatura y la concentración de H_2O_2 , así como del pH y la presencia de impurezas y estabilizadores^{120,121}.

^{xii} Obsérvese que el radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) también puede producirse de manera transitoria en fase adsorbida en uno de los pasos involucrados en la reducción de dióxigeno (O_2), ver Ec. (16).

En la Fig. 2.2 se muestran las especies del oxígeno que pueden existir en solución alcalina, indicando el valor del potencial estándar (en V vs. SHE) entre ellas (diagrama de Latimer)¹⁰⁸.

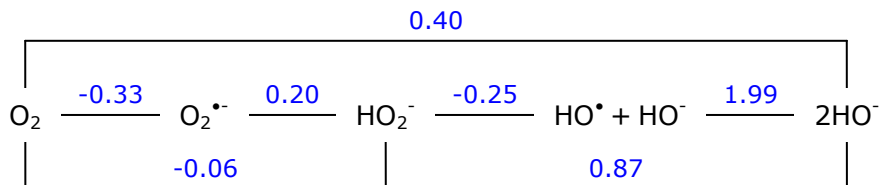
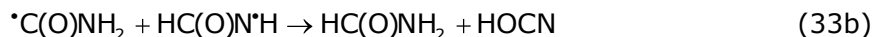
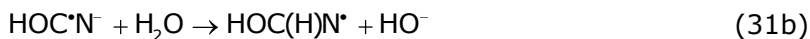
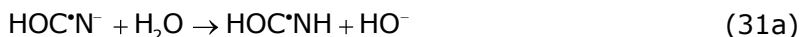


Figura 2.2. Diagrama de Latimer para las especies del oxígeno en solución alcalina^{xiii}.

Sin embargo, el tiempo de vida media del HO[•] en soluciones alcalinas es del orden de algunos segundos^{113,126}, por lo cual podría migrar al seno de la solución (Ec. (29)) y como es un poderoso agente oxidante atacar al CN⁻.



Es un hecho bien conocido, por estudios de radiólisis de pulso (*pulse radiolysis*), que el HO[•] y el CN⁻ pueden reaccionar para formar el radical formamida. Y después de la desproporciónación, dos radicales formamida dar como productos el OCN⁻ y la formamida (HCONH₂), ver ecs. (30)-(35)¹²⁷⁻¹³¹.



^{xiii} Como el potencial a la derecha de las especies O₂^{•-} y HO[•] + HO⁻ es mayor que el de su izquierda, éstas tienden a desproporcionarse espontáneamente. En condiciones ácidas el anión radical superóxido (O₂^{•-}) se protona para formar el radical hidropéroxido (HO₂[•]): O₂^{•-} + H⁺ ⇌ HO₂[•], (pK_a = 4.8)^{78d,108,131} y en condiciones fuertemente alcalinas el radical hidroxilo (HO[•]) forma el anión radical oxígeno atómico (O^{•-}): HO[•] ⇌ O^{•-} + H⁺ (pK_a = 11.8)^{108,111}.

Nótese que el CN^- no dispone de átomos de hidrógeno abstraibles para reaccionar con el $\text{HO}^\bullet$ y no hay evidencia de la formación de productos de adición estables^{131,132}. Estas observaciones sugieren que la oxidación directa de CN^- por $\text{HO}^\bullet$ descrita por las ecs. (36)^{3,4,7,8} y (37)^{7,8,133-136} no se ajusta correctamente al mecanismo de reacción.



Aunque algunos estudios de fotólisis de pulso (*pulse photolysis*) han mostrado que el $\text{CN}^\bullet$ puede reaccionar directamente con el O_2 , según la Ec. (38)^{137,138}, cabe mencionar que bajo las condiciones experimentales usadas en este sistema de reacción se ha encontrado que la velocidad de oxidación directa de CN^- por O_2 , según la Ec. (39)⁷, es despreciable en ausencia de iluminación^{xiv,xv,xvi}.



Si bien algunos trabajos ponen de manifiesto la gran dificultad^{xvii} para distinguir si la oxidación transcurre a través de h_{bv}^+ o por medio de $\text{HO}^\bullet$ (especialmente $\text{HO}^\bullet_{(\text{ads})}$) cuando los productos de oxidación son idénticos (como sucede con los contaminantes orgánicos)¹³⁹⁻¹⁴⁴, para el caso de la oxidación fotocatalítica de CN^- (en donde los reactantes y los productos son iones) esta diferenciación es factible utilizando técnicas electroquímicas y teniendo en cuenta que los $\text{HO}^\bullet_{(\text{ads})}$, al igual que los $\text{HO}^\bullet$ difundidos en la solución (Ec. (29)), se deben producir por la oxidación de $\text{HO}^-_{(\text{ads})}$ (Ec. (28)), la cual compite con la oxidación directa de CN^- por h_{bv}^+ (Ec. (9)).

^{xiv} Recuérdese que la oxidación del ion cianuro (CN^-) en su paso inicial involucra la formación del radical ($\text{CN}^\bullet$), de acuerdo con la Ec. (9).

^{xv} Adviértase que la formación del radical ciano ($\text{CN}^\bullet$) requiere la iluminación con un haz monocromático y coherente de alta intensidad y direccionalidad (Nd:YAG láser) o con una radiación adecuada ($h\nu \geq E_g$) en presencia de un fotocatalizador de tipo semiconductor (TiO_2).

^{xvi} Nótese que en el sistema de reacción en cuestión la probabilidad de interacción del radical ciano ($\text{CN}^\bullet$) con aniones hidroxilo (HO^-), de acuerdo con la Ec. (10), es mucho mayor que con el oxígeno disuelto (O_2), según la Ec. (38).

^{xvii} Inclusive con estudios de radiólisis de pulso, fotólisis de centelleo (*flash photolysis*), espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR, *Electron Paramagnetic Resonance*) y espectroscopía de tiempo resuelto (*time-resolved spectroscopy*).

2.3. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. Materiales

Los siguientes reactivos se usaron tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional: TiO_2 (Merck, 99.5%), grafito en polvo (Aldrich, malla -100, 99.99%), aceite mineral (Aldrich, ligero), NaCN (Aldrich, 97%)^{xviii}, NaOH en lentejas (J.T. Baker, bajo en carbonato, 98.0%), agua destilada ($> 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), nitrógeno (Praxair, 5.0 Analítico, 99.999%) y NaCl (Merck, para análisis, 99.5%).

2.3.2. Caracterización del fotocatalizador

La identificación de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) con un difractómetro Rigaku D/MAX-IIIB usando radiación $\text{Cu K}\alpha$. El porcentaje en masa de anatasa (W_A , *Weight percentage of Anatase*) se calculó^{xix} usando las reflexiones (110) del rutilo y (101) de la anatasa. El tamaño de cristal (D_c , *crystallite size*) se estimó con la ecuación de Scherrer^{xx} usando la reflexión (101) de la anatasa¹⁴⁵.

El área superficial específica (SSA, *Specific Surface Area*) se determinó por el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (BET)^{xxi} a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido en un aparato Quantachrome NOVA 1200. El volumen total de poros (TPV, *Total Pore Volume*) y el diámetro promedio de poro (APD, *Average Pore Diameter*) se calcularon por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH)^{xxii} usando la isoterma de adsorción/desorción. La muestra fue previamente desgasificada al vacío durante toda la noche a 120°C ¹⁴⁶.

El punto isoeléctrico (IEP, *Iso-Electric Point*) se estimó de la curva potencial zeta vs. pH trazada con el programa SigmaPlot 8.0 (SPSS, Chicago, USA). Los valores

^{xviii} Ver: J. A. Young, J. Chem. Educ., 2003, 80, 997.

^{xix} $W_A = 100/(1 + 1.265I_R/I_A)$, en donde W_A es el porcentaje en masa de anatasa, I_R es la intensidad del pico más intenso del rutilo ($2\theta \approx 27.45^\circ$) e I_A es la intensidad del pico más intenso de la anatasa ($2\theta \approx 25.28^\circ$). Ver: (a) R. A. Spurr y H. Myers, Anal. Chem., 1957, 29, 760; (b) JCPDS Card No. 21-1272; (c) JCPDS Card No. 21-1276.

^{xx} $D_c = K\lambda/B\cos\theta$, en donde D_c es el tamaño de cristal en $\text{\AA}$, $K = 0.9$ es la constante de Scherrer, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de la radiación $\text{Cu K}\alpha$, B es la anchura total a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) en rad del pico más intenso y θ su ángulo de Bragg en $^\circ$. Los valores de FWHM se obtuvieron con el programa PowderX (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Aplicando este método se alcanza una exactitud de $\pm 10\%$. Ver: (a) B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2 ed. Addison-Wesley, Reading, 1978. p. 102; (b) J. I. Langford y A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst., 1978, 11, 102; (c) V. Uvarov y I. Popov, Mater. Charact., 2007, 58, 883.

^{xxi} Ver: S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.

^{xxii} Ver: E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373.

de potencial zeta fueron calculados con la ecuación de Smoluchowski^{xxiii} a partir de los datos de movilidad electroforética medidos con un equipo Zeta-Meter 3.0+ en suspensiones diluidas (5.5 mg/L) a diferentes valores de pH (2-12)¹⁴⁵.

La brecha de energía entre las bandas (E_g) del fotocatalizador se estimó por espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa (UV-VIS DRS, *UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy*) con un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia), como se indica en el Anexo 2.

2.3.3. Preparación de los electrodos

Los TiO₂-CPEs se prepararon siguiendo el procedimiento descrito por González y col.^{82,83}, usando una mezcla TiO₂:grafito con una relación másica de 7:3 y tubos de plástico de 7 cm de longitud y 0.03 cm² de área transversal¹⁴⁷.

2.3.4. Caracterización de la lámpara

El espectro de emisión de la lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (General Electric Kolorlux, 220 V) utilizada en las pruebas fotoelectroquímicas fue registrado con un espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR.

El flujo radiante incidente fue cuantificado con un medidor de potencia óptica Newport 1815-C equipado con un detector de silicio 818-UV (190-1100 nm).

2.3.5. Pruebas fotoelectroquímicas

Los TiO₂-CPEs fueron evaluados usando las técnicas de voltamperometría cíclica y lineal, resistencia a la polarización lineal y polarización de Tafel. Las pruebas voltamperométricas se realizaron con un bipotenciostato Pine AFCBP1. Las pruebas de resistencia a la polarización lineal y polarización de Tafel se realizaron con un potenciostato/galvanostato/ZRA Gamry PC4/750.

^{xxiii} $\zeta = u_E \eta / \epsilon$, en donde ζ es el potencial zeta de las partículas en mV, u_E es su movilidad electroforética en $\mu\text{m/s}$ por V/cm, $\eta = 0.890 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ es la viscosidad del medio (H₂O, 25°C) y $\epsilon = 707 \text{ pF/m}$ es la permitividad del agua. Ver: (a) R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, London, 1981. p. 69; (b) A. W. Adamson y A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 ed. Wiley-Interscience, New York, 1997. p. 183.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos compuesta por un vaso de vidrio Pyrex de 250 mL (Ace Glass 6961-70, estilo europeo, 3 bocas, 2 conectores) con fondo plano para evitar la dispersión de la radiación, un TiO_2 -CPE como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como electrodo contador y un electrodo Ag/AgCl (3 M) como electrodo de referencia.

Soluciones con diferente concentración de CN^- (0, 100, 500 y 1000 ppm de NaCN) y HO^- (1, 50 y 200 mM de NaOH) se emplearon como electrolito. Las soluciones fueron desoxigenadas antes de cada experimento por burbujeo con nitrógeno durante 10 min. Durante los ensayos se mantuvo el flujo de nitrógeno en la superficie de la solución para lograr una atmósfera inerte. Las pruebas se iniciaron 10 min después de sumergir los electrodos en 175 mL de solución para conseguir la adsorción de los reactantes, la estabilización de la lámpara y en algunos casos el potencial de circuito abierto. Los ensayos se realizaron en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, instalando la lámpara a 4 cm por debajo de la celda. La superficie del TiO_2 -CPE fue completamente iluminada desde el fondo de la celda. Todo el montaje se ubicó dentro de una jaula de Faraday para evitar interferencias externas por corrientes inducidas (cargas electrostáticas u ondas electromagnéticas).

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1. Caracterización del fotocatalizador

Los resultados de la caracterización del TiO_2 se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Caracterización del TiO_2 .

W_A (% m/m)	D_c (nm)	SSA (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	APD ($\text{\AA}$)	IEP (pH)	E_g (eV)
97	33.9	8.9	0.026	57.8	3.70	3.25

El TiO_2 esta compuesto predominantemente por la fase anatasa, presenta un tamaño de cristal grande y, en consecuencia, una baja área superficial específica¹⁴⁸, es un material no poroso, con una superficie ácida y requiere radiación de $\lambda \leq 381$ nm para su excitación.

Si bien el grafito no exhibe propiedades fotofísicas relevantes para este tipo de aplicaciones, estudios posteriores con la mezcla TiO_2 -grafito podrían ser de utilidad para la estimación del efecto del grafito sobre las propiedades optoelectrónicas del TiO_2 , así como sobre sus propiedades texturales.

2.4.2. Caracterización de la lámpara

La lámpara usada en las pruebas fotoelectroquímicas presentó un espectro con líneas de emisión en 366, 406 (409), 437, 547, 578 (580), 595, (616) 620 y 699 (705) nm, como se muestra en la Fig. 2.3.

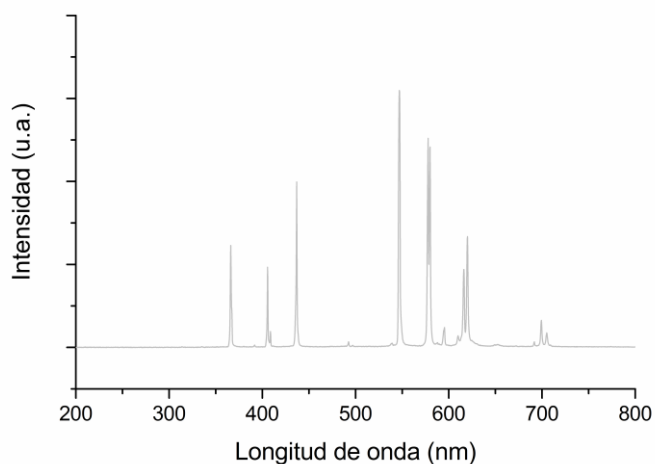


Figura 2.3. Espectro de emisión de la lámpara General Electric Kolorlux 125 W.

El flujo radiante incidente, medido al interior de la celda fotoelectroquímica, fue de aproximadamente 5.65 mW/cm^2 .

2.4.3. Pruebas fotoelectroquímicas

2.4.3.1. Voltamperometría

Los comportamientos electroquímicos de un CPE (100% grafito) en una solución 200 mM de NaOH y 100 ppm de NaCN, y un TiO_2 -CPE en agua destilada (usando NaCl como electrolito de soporte¹⁴⁹, 0.25 M) se estudiaron por voltamperometría cíclica, en la oscuridad y con iluminación. Se encontró que aunque la oxidación electroquímica de CN^- tiene lugar sobre el CPE en la oscuridad, ésta no presentó ninguna mejora con la

iluminación. Se encontró también que la oxidación fotocatalítica de grafito o aceite mineral con TiO_2 puede descartarse entre -1000 y 1000 mV vs. Ag/AgCl pues ninguna corriente anódica fue detectada en ese rango de potencial durante la evaluación del TiO_2 -CPE con iluminación¹⁴⁷.

Teniendo en cuenta que la oxidación de HO^- (Ec. (27)) puede competir con la oxidación de CN^- (Ec. (7)) por los h_{bv}^+ del fotocatalizador, el comportamiento electroquímico de un TiO_2 -CPE en una solución 200 mM de NaOH (usando NaCl como electrolito de soporte¹⁴⁹, 0.25 M) se estudió por voltamperometría cíclica, en la oscuridad y con iluminación. Los voltamperogramas resultantes se muestran en la Fig. 2.4.

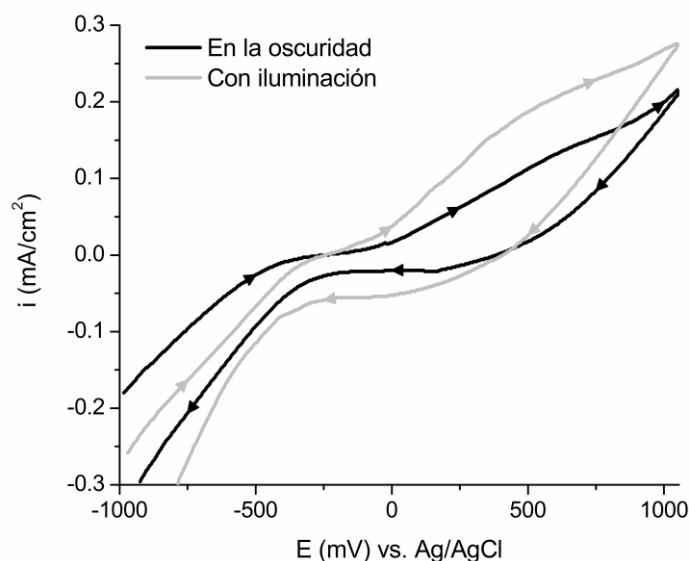


Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un TiO_2 -CPE en una solución 200 mM de NaOH, en la oscuridad (línea negra) y con iluminación UV-VIS (línea gris), a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Fig. 2.4 puede observarse claramente un aumento de las corrientes con la iluminación debido a la reacción fotocatalítica. Nótese la aparición de corrientes catódicas al inicio del barrido. Las corrientes anódicas debidas a la oxidación de HO^- aparecen en el rango de potencial de 0 a 1000 mV vs. Ag/AgCl.

El efecto de la concentración de CN^- (0, 100 y 1000 ppm de NaCN) en una solución 200 mM de NaOH se estudio por voltamperometría de barrido lineal, en la oscuridad y con iluminación. Los voltamperogramas resultantes se muestran Fig. 2.5.

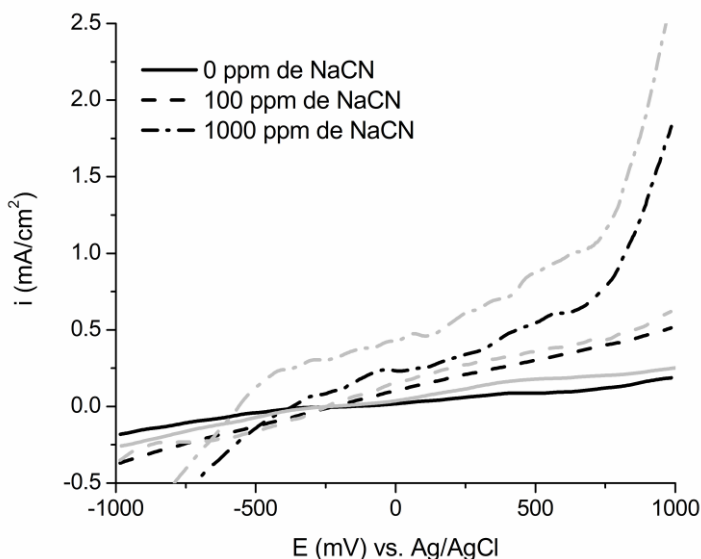


Figura 2.5. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos con un TiO_2 -CPE en soluciones 200 mM de NaOH y diferente concentración de NaCN, en la oscuridad (líneas negras) y con iluminación UV-VIS (líneas grises), a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Fig. 2.5, además del efecto positivo de la iluminación en el aumento de las corrientes, puede observarse un efecto significativo de la concentración de CN^- sobre la forma de las curvas. Con el incremento de la concentración de CN^- , se observa la aparición de corrientes anódicas a potenciales más negativos y en general un aumento de las corrientes en todo el rango de potencial. Esto es atribuido a la oxidación de CN^- , Ec. (7), la cual tiene lugar en el rango de potencial de -500 a 0 mV vs. Ag/AgCl, por debajo del rango de potencial correspondiente a la oxidación de HO^- . Estos resultados indican que la oxidación de CN^- directamente por los h_{vb}^+ es termodinámicamente más favorable que la oxidación de HO^- (y, por consiguiente, que generación de HO^*), en concordancia con el diagrama de Pourbaix (Fig. 2.1). El aumento repentino de las corrientes registrado al final del barrido, en el rango de potencial de 750 a 1000 mV vs. Ag/AgCl, cuando se incrementó la concentración de CN^- es atribuido a la oxidación avanzada de CN^- (i.e. oxidación de OCN^-). Este efecto es especialmente pronunciado en la solución de 1000 ppm de NaCN.

Con el fin de investigar dicho efecto se realizó otra serie de voltamperogramas de barrido lineal en soluciones de 1000 ppm de NaCN y diferente concentración de NaOH (1, 50 y 200 mM), en la oscuridad y con iluminación. Los voltamperogramas resultantes se muestran Fig. 2.6.

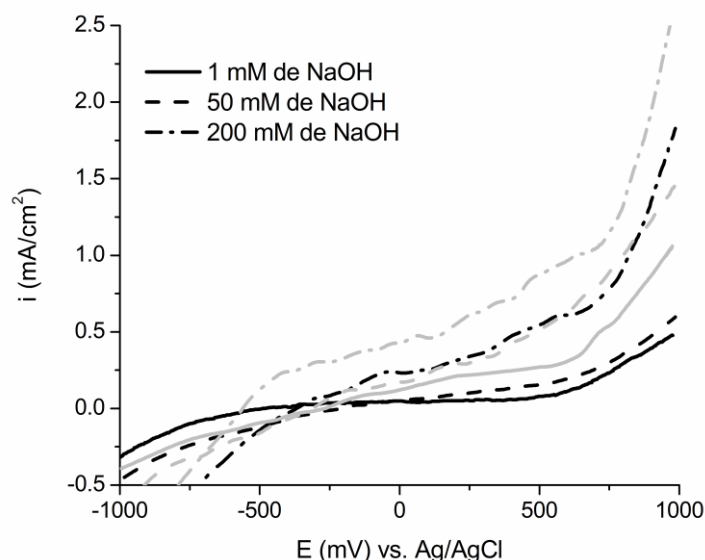


Figura 2.6. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos con un $\text{TiO}_2\text{-CPE}$ en soluciones de 1000 ppm de NaCN y diferente concentración de NaOH, en la oscuridad (líneas negras) y con iluminación UV-VIS (líneas grises), a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Fig. 2.6, además del efecto positivo de la iluminación en el aumento de las corrientes por la oxidación de CN^- y HO^- , puede observarse el aumento repentino de las corrientes al final del barrido. Nótese que todas las curvas presentaron la misma forma. Es importante destacar que ese aumento se reforzó con el incremento de la concentración de HO^- . Estos resultados sugieren que a altos potenciales la oxidación avanzada de CN^- (i.e. oxidación de OCN^-) puede ocurrir junto con la oxidación de HO^- en la superficie del electrodo. Cabe señalar la factibilidad termodinámica para que ocurra la oxidación de OCN^- sobre el TiO_2 de acuerdo con la Fig. 2.1. (el potencial de la banda de valencia es más positivo que su potencial redox).

Otras reacciones de naturaleza no electroquímica o en fase homogénea, como la hidrólisis del OCN^- ¹⁵⁰, también pueden ocurrir; sin embargo, ellas no pueden ser detectadas por las técnicas electroquímicas.

Si bien en este estudio se obtuvo suficiente información para enunciar las presentes conclusiones, mediciones voltamperométricas con F/TiO₂-CPE podrían ser de utilidad para descartar la influencia de los grupos -OH en la superficie del TiO₂^{20,22,151-153}, así como también el uso de soluciones sintéticas de (CN)₂^{109,154-157} y OCN⁻¹⁵⁰, y la detección de las especies reactivas del oxígeno para confirmar el mecanismo propuesto¹⁵⁸.

2.4.3.2. Resistencia a la polarización lineal

Los experimentos de resistencia a la polarización lineal se llevaron a cabo al potencial de circuito abierto (E_{ca}). Los valores de E_{ca} medidos con los TiO₂-CPEs en las soluciones estudiadas, en la oscuridad y con iluminación, se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Potenciales de circuito abierto de los TiO₂-CPEs en función de las concentraciones de CN⁻ y HO⁻, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.

[NaCN] (ppm)	[NaOH] (mM)	E_{ca} (mV vs. Ag/AgCl)	
		En la oscuridad	Con iluminación
0	200	55	50
100	200	-95	-132
500	200	-173	-180
1000	200	-184	-198
1000	50	-79	-106
1000	1	231	-18

El incremento en las concentraciones de CN⁻ y HO⁻, así como la iluminación, implicó una disminución en el valor del E_{ca} , el cual se atribuye a la despolarización de las reacciones anódicas (reacciones de oxidación) que ocurren espontáneamente sobre el electrodo de trabajo.

Todas las curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas con los TiO₂-CPEs en las soluciones con concentraciones de CN⁻ y HO⁻ dentro del rango estudiado mostraron un comportamiento lineal, indicando que el proceso es controlado por transferencia de carga¹⁵⁹. Las curvas obtenidas para la solución 200 mM de NaOH

y 100 ppm de NaCN (la menor concentración de CN^-), en la oscuridad y con iluminación, se muestran en la Fig. 2.7.^{xxiv}

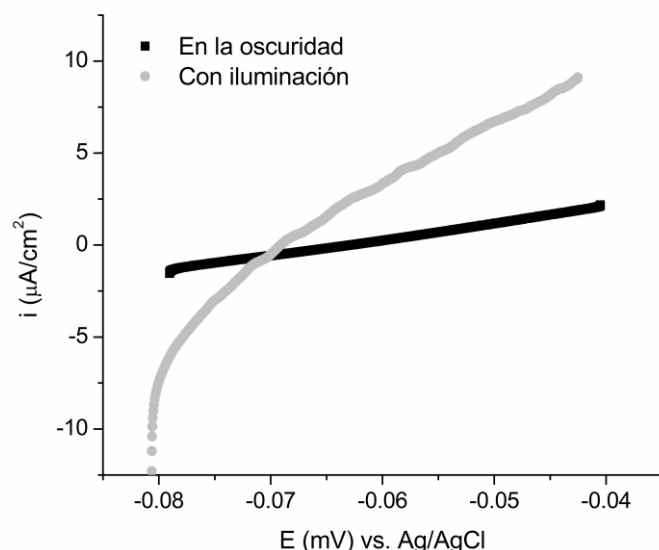


Figura 2.7. Curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas con un TiO_2 -CPE en una solución 200 mM de NaOH y 100 ppm de NaCN, en la oscuridad (puntos negros) y con iluminación UV-VIS (puntos grises), a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.

La realización de las medidas 10 min después de sumergir los electrodos (tiempo de preadsorción), el efecto positivo del grafito en la adsorción de CN^- ¹⁰⁹, los cortos tiempos requeridos para la evaluación electroquímica y la aplicación de un potencial externo, hicieron posible que el proceso fuera controlado por transferencia de carga. Esto contrasta con la oxidación fotocatalítica de CN^- usando TiO_2 en suspensión, en la cual la baja adsorción de CN^- constituye una limitante de la reacción²⁰.

Con el fin de estudiar los fenómenos de difusión y adsorción, experimentos adicionales podrían llevarse a cabo con agitación y en presencia de surfactantes¹⁰⁹.

2.4.3.3. Polarización de Tafel

Esta técnica habilita la evaluación de las reacciones que ocurren sobre el electrodo de trabajo en las proximidades del E_{ca} y permite determinar el efecto de

^{xxiv} Cuando el proceso es controlado por transferencia de masa la curva de resistencia a la polarización lineal es discontinua.

diferentes variables (p.e. concentraciones de los reactantes) en la corriente de oxidación total (i.e. velocidad de oxidación). Los parámetros cinéticos intrínsecos de la reacción (i.e. constantes de velocidad y órdenes de reacción) pueden estimarse cuando el proceso es controlado por transferencia de carga, como en el presente caso¹⁶⁰.

Las curvas de polarización de Tafel obtenidas con un TiO_2 -CPE en soluciones con concentraciones de CN^- y HO^- dentro del rango estudiado, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS, se muestran en las figs. 2.8 y 2.9.

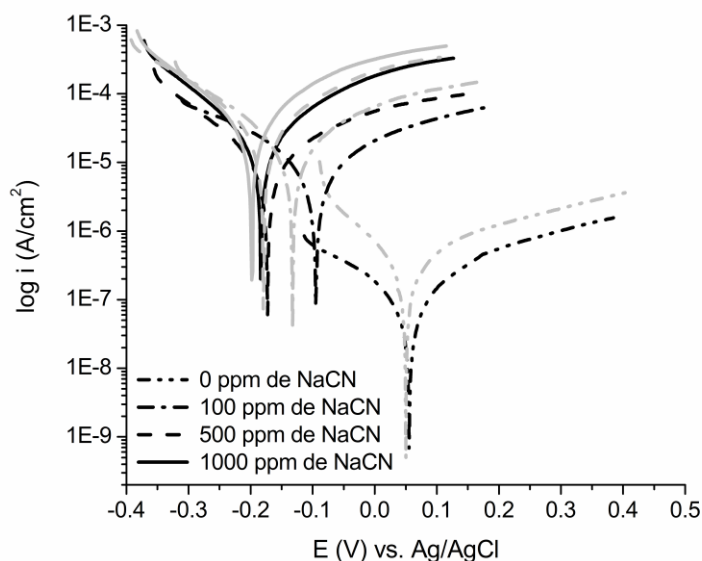


Figura 2.8. Curvas de polarización de Tafel obtenidas con un TiO_2 -CPE en soluciones 200 mM de NaOH y diferente concentración de NaCN, en la oscuridad (líneas negras) y con iluminación UV-VIS (líneas grises), a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.

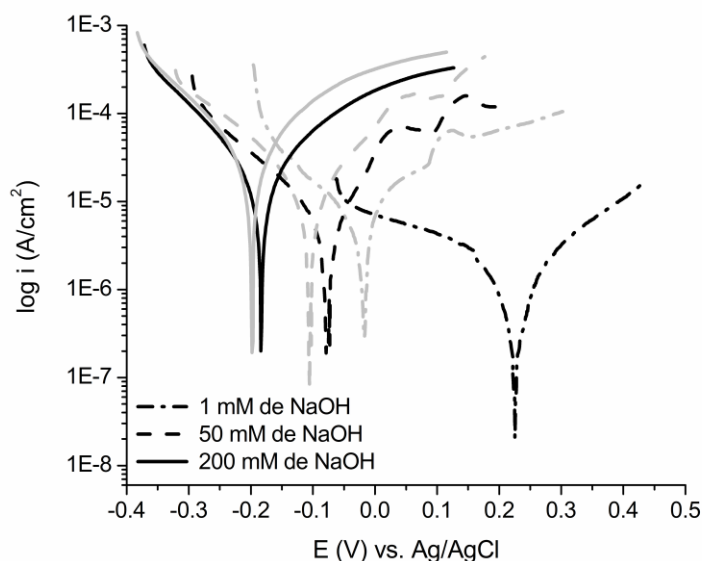


Figura 2.9. Curvas de polarización de Tafel obtenidas con un TiO_2 -CPE en soluciones de 1000 ppm de NaCN y diferente concentración de NaOH, en la oscuridad (líneas negras) y con iluminación UV-VIS (líneas grises), a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s.

En todos los casos, la iluminación condujo a un aumento de las corrientes y al desplazamiento de las curvas hacia potenciales más bajos. El incremento en las concentraciones de CN^- y HO^- implicó un efecto similar, evidenciando que las corrientes obtenidas son función de estas variables.

En la Fig. 2.8 es importante señalar que una baja concentración de CN^- (100 ppm de NaCN) conduce a un aumento importante de las corrientes. Incrementos posteriores en la concentración de CN^- no producen aumentos tan significativos, indicando que la concentración de CN^- en el equilibrio de adsorción es baja.

En la Fig. 2.9 se puede observar que la iluminación presenta una influencia más fuerte a una baja concentración de HO^- (NaOH 1 mM), presumiblemente debido a la contribución por la oxidación fotoelectrocatalítica de H_2O (Ec. (40))^{108,161,162}.

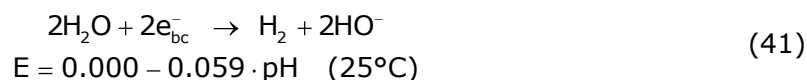


Los valores de densidad de corriente de oxidación (i_{ox}), en la oscuridad y con iluminación, obtenidos por el método de extrapolación de Tafel de las figs. 2.8 y 2.9 se muestran en la Tabla 2.3. Las pendientes fueron estimadas en las regiones lineales bien definidas (al menos por una década de corriente) de las ramas catódica y anódica, a aproximadamente 50 mV del E_{ca} ¹⁶³.

Tabla 2.3. Densidades de corriente de oxidación medidas sobre los TiO_2 -CPEs en función de las concentraciones de CN^- y HO^- , en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.

Concentración (mM)	i_{ox} (A/cm ²)	
	En la oscuridad	Con iluminación
[CN ⁻]		
0	4.56×10^{-8}	2.04×10^{-7}
2.04	2.66×10^{-6}	9.07×10^{-6}
10.20	6.00×10^{-6}	1.32×10^{-5}
20.41	1.18×10^{-5}	1.42×10^{-5}
[HO ⁻]		
1	7.28×10^{-7}	2.72×10^{-6}
50	5.14×10^{-6}	7.04×10^{-6}
200	1.18×10^{-5}	1.42×10^{-5}

Puesto que las pruebas de Tafel se llevaron a cabo en ausencia de O₂ y cerca del E_{ca} (a potenciales inferiores al rango donde la oxidación de HO⁻ u OCN⁻ adquiere importancia), el proceso electroquímico global involucra solamente la oxidación de CN⁻ (Ec. (7)) y la reducción de H₂O en medio alcalino (Ec. (41)), las cuales pueden ocurrir espontáneamente sobre el TiO₂ de acuerdo con la Fig. 2.1.



En consecuencia, la cinética intrínseca del proceso puede describirse mediante la siguiente expresión (Ec. (42)):

$$r = k[\text{CN}^-]^{n_1} [\text{HO}^-]^{n_2} [\text{H}_2\text{O}]^{n_3} \quad (42)$$

Como las concentraciones de CN⁻ y HO⁻ fueron variadas independientemente y la concentración de H₂O puede considerarse constante, la cinética intrínseca para la oxidación de CN⁻ puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones (ecs. (43) y (44)):

$$r_1 = k_1 [\text{CN}^-]^{n_1} \quad (43)$$

$$r_2 = k_2 [\text{HO}^-]^{n_2} \quad (44)$$

Teniendo presente la proporcionalidad entre el *i*_{ox} y la velocidad de oxidación (*r*), se construyeron las gráficas ln *r*₁ vs. ln [CN⁻] y ln *r*₂ vs. ln [HO⁻]. Los valores para las constantes de velocidad y los órdenes de reacción, en la oscuridad y con iluminación, fueron calculados por regresión lineal y se muestran en la Tabla 2.4 junto con los coeficientes de la correlación obtenidos (R²).

Tabla 2.4. Parámetros cinéticos intrínsecos de la oxidación de CN⁻ sobre los TiO₂-CPEs, en la oscuridad y con iluminación UV-VIS.

Especie	Constante	Orden	R ²
CN ⁻			
En la oscuridad	3.88×10 ⁻⁶	0.62	0.97
Con iluminación	1.05×10 ⁻⁵	0.20	0.98
HO ⁻			
En la oscuridad	7.16×10 ⁻⁷	0.52	0.99
Con iluminación	2.61×10 ⁻⁶	0.30	0.98

En la Tabla 2.4 puede observarse que la iluminación condujo a un aumento en las constantes de velocidad y una disminución en los órdenes de reacción, tanto para el CN^- y como para el HO^- . En ambos casos, la iluminación tuvo un efecto positivo sobre la velocidad de reacción.

Cabe mencionar que la baja dependencia de la velocidad de oxidación con respecto a la concentración de los contaminantes es una gran ventaja de la fotocatálisis heterogénea sobre las técnicas convencionales de tratamiento de agua, las cuales usualmente sólo son efectivas para concentraciones altas de contaminantes¹⁶⁴.

2.5. CONCLUSIONES

Los electrodos de pasta de carbono son apropiados para la evaluación electroquímica de semiconductores en polvo en reacciones fotocatalíticas.

La evaluación voltamperométrica indicó que la oxidación de HO^- (i.e. generación de $\text{HO}^\bullet$) ocurre a potenciales más altos que la oxidación de CN^- y a potenciales ligeramente más bajos que la oxidación de OCN^- . Esto implica que cuando el proceso es controlado por transferencia de carga (i.e. en ausencia de limitaciones de transferencia de masa), como se demostró en el presente estudio mediante las curvas de resistencia a la polarización lineal, la oxidación de CN^- procederá preferentemente a través de h_{bv}^+ que vía $\text{HO}^\bullet$ fotogenerados. La oxidación avanzada de CN^- (oxidación de OCN^-) transcurrirá por h_{bv}^+ si y solo si el OCN^- permanece en fase adsorbida.

El análisis de las pendientes de las curvas de polarización de Tafel mostró que la iluminación UV-VIS condujo a un aumento en la velocidad intrínseca de reacción y la hizo menos dependiente de las concentraciones de las especies reaccionantes, pues esta implica un aumento en las constantes de velocidad y una disminución en los órdenes de reacción con respecto al CN^- y al HO^- .

"No hay que temer a nada en la vida, sólo tratar de comprender."

Marie Curie (1867-1934)

REFERENCIAS

- ¹ S. N. Frank y A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 303.
- ² S. N. Frank y A. J. Bard, J. Phys. Chem., 1977, 81, 1484.
- ³ N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, P. Pichat, J.-M. Hermann y M. A. Fox, J. Photochem., 1987, 36, 373.
- ⁴ N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, Photoreduction and Photodegradation of Inorganic Pollutants: I. Cyanides, en: M. Schiavello (Ed.), Photocatalysis and Environment: Trends and Applications. Kluwer, Dordrecht, 1988. p. 499.
- ⁵ J. Peral, J. Muñoz y X. Domènech, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1990, 55, 251.
- ⁶ Cy. H. Pollema, J. L. Hendrix, E. B. Milosavljević, L. Solujić y J. H. Nelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992, 66, 235.
- ⁷ H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya y J. Zhao, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992, 66, 367.
- ⁸ X. Domènech, Photocatalysis for aqueous phase decontamination: Is TiO₂ the better choice?, en: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 337.
- ⁹ B. V. Mihaylov, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993, 72, 173.
- ¹⁰ V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano y M. J. López-Muñoz, J. Catal., 1997, 166, 272.
- ¹¹ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3 (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.) y MSE Technology Applications Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Nitrate and Cyanide. Butte, 1997.
- ¹² V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, G. Marcì, L. Palmisano y M. Schiavello, Fresenius Environ. Bull., 1999, 8, 350.
- ¹³ V. Augugliaro, J. Blanco Gálvez, J. Cáceres Vázquez, E. García López, V. Loddo, M. J. López Muñoz, S. Malato Rodríguez, G. Marcì, L. Palmisano, M. Schiavello y J. Soria Ruiz, Catal. Today, 1999, 54, 245.
- ¹⁴ S. P. Hudson, M. Shirkhanzadeh y C. A. Pickles, Miner. Process. Extr. Metall., 2000, 109, 137.
- ¹⁵ M. A. Artale, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano y M. Schiavello, Fresenius Environ. Bull., 2001, 10, 310.
- ¹⁶ S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J. C. Oliveira y M. Vincent, Chemosphere, 2002, 47, 235.
- ¹⁷ B. Dąbrowski, A. Zaleska, M. Janczarek, J. Hupka y J. D. Miller, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 151, 201.
- ¹⁸ M. D. Hernández-Alonso, J. M. Coronado, A. J. Maira, J. Soria, V. Loddo y V. Augugliaro, Appl. Catal. B: Environ., 2002, 39, 257.
- ¹⁹ J. R. Parga, S. S. Shukla y F. R. Carrillo-Pedroza, Waste Manage., 2003, 23, 183.
- ²⁰ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 193, 285.
- ²¹ J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover y T. Leal, Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 85.
- ²² J.-H. Kim y H.-I. Lee, Korean J. Chem. Eng., 2004, 21, 116.

-
- ²³ A. Bozzi, I. Guasaquillo y J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 51, 203.
- ²⁴ E. Gil Pavas, P. A. Camargo M., C. Castro Jones y T. F. Pineda V., *Oxidación fotocatalítica de cianuro*. Universidad EAFIT, Cuaderno de Investigación No. 29, Medellín, 2005.
- ²⁵ N. A. Correa Jaramillo, *Fotodegradación de cianuro mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ utilizando colector solar y lámpara de luz ultravioleta*. XII Congreso Colombiano de Minería, Medellín (Colombia), 16-18 de noviembre de 2005.
- ²⁶ M. D. Hernández-Alonso, J. M. Coronado, J. Soria, J. C. Conesa, V. Loddo, M. Addamo y V. Augugliaro, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, 33, 205.
- ²⁷ A. Fujishima y K. Honda, *Nature*, 1972, 238, 37.
- ²⁸ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4667.
- ²⁹ A. J. Bard, *J. Photochem.* 1979, 10, 59.
- ³⁰ (a) Yu. Ya. Gurevich, Yu. V. Pleskov y Z. A. Rotenberg, *Photoelectrochemistry*. Consultants Bureau, New York, 1980; (b) Yu. V. Pleskov y Yu. Ya. Gurevich (P. N. Bartlett, Traduc.), *Semiconductor Photoelectrochemistry*. Consultants Bureau, New York, 1986.
- ³¹ K. Kogo, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1705.
- ³² (a) D. O. Hall y W. Palz (Eds.), *Photochemical, Photoelectrochemical and Photobiological Processes*, Vol. 1. D. Reidel, Dordrecht, 1982; (b) D. O. Hall, W. Palz y D. Pirwitz (Eds.), *Photochemical, Photoelectrochemical and Photobiological Processes*, Vol. 2. Kluwer, Boston, 1983.
- ³³ W. L. Wallace, A. J. Nozik, S. K. Deb y R. H. Wilson (Eds.), *Proc. Electrochem. Soc.*, 1982, Vol. 3: *Photoelectrochemistry: Fundamental Processes and Measurement Techniques*.
- ³⁴ M. Schiavello (Ed.), *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments*. Kluwer, Boston, 1985.
- ³⁵ T. L. Rose y C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3766.
- ³⁶ H. O. Finklea (Ed.), *Semiconductor Electrodes*. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- ³⁷ (a) K. Vinodgopal, S. Hotchandani y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9040; (b) K. Vinodgopal, U. Stafford, K. A. Gray y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 6797; (c) K. Vinodgopal y P. V. Kamat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1995, 38, 401; (d) K. Vinodgopal y P. V. Kamat, *CHEMTECH* 1996, 4, 18.
- ³⁸ B.-J. Hwang y S.-S. Jeng, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 1993, 24, 401.
- ³⁹ T. L. Rose, B. E. Conway, O. J. Murphy y E. J. Rudd (Eds.), *Proc. Electrochem. Soc.*, 1994, Vol. 19: *Water Purification by Photocatalytic, Photoelectrochemical, and Electrochemical Processes*.
- ⁴⁰ K. Rajeshwar, J. G. Ibanez y G. M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24, 1077.
- ⁴¹ K. Rajeshwar y J. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*. Academic Press, San Diego, 1997.
- ⁴² J. M. Kesselman, O. Weres, N. S. Lewis y M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2637.
- ⁴³ I. M. Butterfield, P. A. Christensen, A. Hamnett, K. E. Shaw, G. M. Walker, S. A. Walker y C. R. Howarth, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27, 385.
- ⁴⁴ J. M. Kesselman, N. S. Lewis y M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 2298.
- ⁴⁵ K. Rajeshwar, L. M. Peter, A. Fujishima, D. Meissner y M. Tomkiewicz (Eds.), *Proc. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 20: *Photoelectrochemistry*.
- ⁴⁶ N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier, Amsterdam, 1998.

-
- ⁴⁷ (a) P. Mandelbaum, S. A. Bilmes, A. E. Regazzoni y M. A. Blesa, *Sol. Energy* 1999, 65, 75; (b) P. A. Mandelbaum, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa y S. A. Bilmes, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 5505.
- ⁴⁸ R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A. R. de Andrade, J. Reyes y N. Durán, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 22, 83.
- ⁴⁹ (a) R. J. Candal, W. A. Zeltner y M. A. Anderson, *J. Environ. Eng.*, 1999, 125, 906; (b) R. J. Candal, W. A. Zeltner y M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3443.
- ⁵⁰ D. A. Tryk, A. Fujishima y K. Honda, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2363.
- ⁵¹ R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- ⁵² (a) M. E. Calvo, R. J. Candal y S. A. Bilmes, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 4132; (b) M. E. Calvo, R. J. Candal y S. A. Bilmes, *Catal. Today*, 2002, 76, 133.
- ⁵³ D. Jiang, H. Zhao, Z. Jia, J. Cao y R. John, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 144, 197.
- ⁵⁴ A. J. Bard, M. Stratmann y S. Licht (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002; Vol. 6: *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*.
- ⁵⁵ N. Alonso-Vante (Ed.), *Electroquímica y Electrocatalisis*. e-libro.net/Ciudad Educativa, Buenos Aires, 2003; vols. Ia y Ib: *Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*; vols. IIa y IIb: *Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ*.
- ⁵⁶ F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte y J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 758.
- ⁵⁷ D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John y G. D. Will, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 156, 201.
- ⁵⁸ C. He, Y. Xiong y X. Zhu, *Catal. Commun.*, 2003, 4, 183.
- ⁵⁹ Y. Xiaoli, S. Huixiang y W. Dahui, *Korean J. Chem. Eng.*, 2003, 20, 679.
- ⁶⁰ D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang y R. John, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 12774.
- ⁶¹ S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb y J. Rodríguez, *Fotocatálisis asistida por potencial*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 215.
- ⁶² D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang y R. John, *J. Catal.*, 2004, 223, 212.
- ⁶³ T. Lana Villarreal, P. Bogdanoff, P. Salvador y N. N. Alonso-Vante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 83, 347.
- ⁶⁴ K. Honda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 166, 63.
- ⁶⁵ Z. Jiang, H. Wang, H. Huang y C. Cao, *Chemosphere*, 2004, 56, 503.
- ⁶⁶ (a) T. Lana Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 15172; (b) T. Lana Villarreal, R. Gómez, M. González y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 20278; (c) I. Mora-Seró, T. Lana Villarreal, J. Bisquert, Á. Pitarch, R. Gómez y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 3371.
- ⁶⁷ L. Szpyrkowicz, F. Ricci, M. F. Montemor y R. M. Souto, *J. Hazard. Mater.*, 2005, 119, 145.
- ⁶⁸ X. Quan, S. Yang, X. Ruan y H. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 3770.
- ⁶⁹ T. A. McMurray, J. A. Byrne, P. S. M. Dunlop y E. T. McAdams, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, 723.
- ⁷⁰ (a) T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Pérez y R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12601; (b) T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes y R. Gómez, *Catal. Today*, 2007, 129, 86.

-
- ⁷¹ (a) T. Lana-Villarreal y R. Gómez, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 414, 489; (b) T. Lana-Villarreal y R. Gómez, *Electrochem. Commun.*, 2005, 7, 1218.
- ⁷² J. Y. Shi, W. H. Leng, W. C. Zhu, J. Q. Zhang y C. N. Cao, *Chem. Eng. Technol.*, 2006, 29, 146.
- ⁷³ (a) D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang y R. John, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 177, 253; (b) D. Jiang, S. Zhang y H. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 303; (c) H. Zhao, D. Jiang, S. Zhang y W. Wen, *J. Catal.*, 2007, 250, 102.
- ⁷⁴ (a) T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca y R. Gómez, *Electrochem. Commun.*, 2006, 8, 1713; (b) T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca y R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 9936; (c) T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca y R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 15920.
- ⁷⁵ M. Zlamal, J.M. Macak, P. Schmuki y J. Krýsa, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 2822.
- ⁷⁶ J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, C. McCullagh y P. S. M. Dunlop, *Int. J. Photoenergy*, 2008, 631597.
- ⁷⁷ A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed. Wiley, New York, 2001.
- ⁷⁸ (a) H. Gerischer y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 5261; (b) H. Gerischer y A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:1, 113; (c) H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 3; (d) J. Schwitzgebel, J. G. Ekerdt, H. Gerischer y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 5633.
- ⁷⁹ J. M. Kesselman, G. A. Shreve, M. R. Hoffmann y N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13385.
- ⁸⁰ A. Hagfeldt, H. Lindström, S. Södergren y S.-E. Lindquist, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 381, 39.
- ⁸¹ J. F. Walling, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 109.
- ⁸² I. Lázaro, N. Martínez-Medina, I. Rodríguez, E. Arce y I. González, *Hydrometallurgy*, 1995, 38, 277.
- ⁸³ I. Cisneros-González, M. T. Oropeza-Guzmán y I. González, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2729.
- ⁸⁴ C. M. V. B. Almeida y B. F. Giannetti, *Electrochem. Commun.*, 2002, 4, 985.
- ⁸⁵ J. L. Nava e I. González, *Quim. Nova*, 2005, 28, 901.
- ⁸⁶ O. G. Mendoza Villabona (J. E. Pedraza Rosas, Dir.), *Evaluación voltamétrica de la disolución de oro y de plata en la cianuración intensiva de concentrados auroargentíferos refractarios, en presencia de catalizadores e inhibidores. Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2005.*
- ⁸⁷ M. E. Rincón, M. E. Trujillo-Camacho y A. K. Cuentas-Gallegos, *Catal. Today*, 2005, 107-108, 606.
- ⁸⁸ S. H. Kang, J.-Y. Kim, Y.-K. Kim y Y.-E. Sung, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, 186, 234.
- ⁸⁹ P. Acevedo Peña, J. A. Pedraza Avella y J. E. Pedraza Rosas, *Evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro con TiO₂. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Gramado (Brasil), 17-22 de septiembre de 2006.*
- ⁹⁰ P. Acevedo-Peña, J. A. Pedraza-Avella y J. E. Pedraza-Rosas, *Utilización de electrodos de pasta de carbono para la evaluación fotoelectroquímica de materiales semiconductores: TiO₂ en soluciones cianuradas. IV Congreso Internacional de Materiales, Pereira (Colombia), 10-14 de septiembre de 2007.*

-
- ⁹¹ P. Acevedo-Peña, J. A. Pedraza-Avella y J. E. Pedraza-Rosas, *Scientia et Technica* (Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia) 2007, 36, 701.
- ⁹² J. A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña y J. E. Pedraza-Rosas, *Catal. Today*, 2008, 133-135, 611.
- ⁹³ K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, 1067.
- ⁹⁴ D. Bahnemann, A. Henglein y L. Spanhel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, 78, 151.
- ⁹⁵ (a) J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 1995, 24, 157; (b) J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 1999, 53, 115; (c) J.-M. Herrmann, *Top. Catal.*, 2005, 34, 49.
- ⁹⁶ S.-Y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki y B. Ohtani, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, 33, 285.
- ⁹⁷ (a) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1969, 13, 265; (b) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1969, 18, 97; (c) H. Gerischer, *Surf. Sci. Lett.*, 1980, 101, A451; (d) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1980, 101, 518; (e) H. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 1356.
- ⁹⁸ S. R. Morrison, *Prog. Surf. Sci.*, 1971, 1, 105.
- ⁹⁹ H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3783.
- ¹⁰⁰ M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 23, 89.
- ¹⁰¹ D. Chen y A. K. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56, 1561.
- ¹⁰² M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, Oxford, 1966. pp. 51, 100.
- ¹⁰³ G. B. Kauffman, G. E. Foust y Peggy Tun, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 141.
- ¹⁰⁴ A. S. Narula y K. Ramachandran, *Isocyanic Acid*, en: L. A. Paquette (Ed.), *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Wiley, New York, 2001. doi: 10.1002/047084289X.ri072m
- ¹⁰⁵ F. Kurzer, *J. Chem. Educ.*, 2000, 77, 851.
- ¹⁰⁶ J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 ed. McGraw-Hill, New York, 1999. p. 8.19.
- ¹⁰⁷ G. Milazzo y S. Caroli (con la cooperación de V. K. Sharma), *Tables of Standard Electrode Potentials*. Wiley, New York, 1978. pp. 147, 229, 229.
- ¹⁰⁸ A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, New York, 1985. pp. 199, 54, 61, 57, 65, 60, 59, 63.
- ¹⁰⁹ V. Reyes-Cruz, I. González y M. T. Oropeza, *J. Solid State Electrochem.*, 2005, 9, 566.
- ¹¹⁰ Y. Nosaka, Y. Yamashita y H. Fukuyama, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 5822.
- ¹¹¹ T. Hirakawa y Y. Nosaka, *Langmuir*, 2002, 18, 3247.
- ¹¹² J. Yang, C. Chen, H. Ji, W. Ma y J. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 21900.
- ¹¹³ T. Tsuruta, M. Okuda y K. Katayama, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 456, 47.
- ¹¹⁴ T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka y N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4862.
- ¹¹⁵ A. H. Boonstra y C. A. H. A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 1940.
- ¹¹⁶ (a) D. Duonghong y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1597; (b) Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1629; (c) Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84, 197.
- ¹¹⁷ (a) B. Gu, J. Kiwi y M. Grätzel, *Nouv. J. Chim.*, 1985, 9, 539; (b) J. Kiwi y M. Grätzel, *J. Mol. Catal.*, 1987, 39, 63.
- ¹¹⁸ I. J. Ferrer, H. Muraki y P. Salvador, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2805.

-
- ¹¹⁹ (a) M. Ulmann, N. R. de Tacconi y J. Augustynski, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6523; (b) P. Salvador y D. Tafalla, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2075; (c) J. Augustynski y M. Ulmann, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2076.
- ¹²⁰ N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. p. 633.
- ¹²¹ W. Eul, A. Moeller y N. Steiner, *Hydrogen Peroxide*, en: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5 ed. Wiley, Hoboken, 2007; Vol. 14, p. 35.
- ¹²² C. D. Jaeger y A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 3146.
- ¹²³ H. Muraki, T. Saji, M. Fujihira y S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 169, 319.
- ¹²⁴ J. R. Harbour, J. Tromp y M. L. Hair, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 204.
- ¹²⁵ D. T. Sawyer y M. J. Gibian, *Tetrahedron*, 1979, 35, 1471.
- ¹²⁶ B. G. Ershov, M. Kelm y E. Janata, *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, 59, 309.
- ¹²⁷ D. Behar y R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 3945.
- ¹²⁸ D. Behar, *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 2660.
- ¹²⁹ Hch. Büchler, R. E. Bühler y R. Cooper, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1549.
- ¹³⁰ B. H. J. Bielski y A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5931.
- ¹³¹ F. Muñoz, M. N. Schuchmann, G. Olbrich y C. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 4, 655.
- ¹³² X. Doménech y J. Peral, *Química ambiental de sistemas terrestres*. Reverté, Barcelona, 2006. p. 158.
- ¹³³ M. S. Ahmed y Y. A. Attia, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186, 402.
- ¹³⁴ S. G. Lee, S. Lee y H.-I. Lee, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 207, 173.
- ¹³⁵ A. A. Ismail, I. A. Ibrahim y R. M. Mohamed, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 45, 161.
- ¹³⁶ M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi y J. C. Kapoor, *J. Hazard. Mater.*, 2004, 116, 49.
- ¹³⁷ J. de Juan, I. W. M. Smith y B. Veyret, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 69.
- ¹³⁸ I. R. Sims y I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1988, 84, 527.
- ¹³⁹ D. Behar, P. L. T. Bevan y G. Scholes, *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 1537.
- ¹⁴⁰ R. B. Draper y M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 4628.
- ¹⁴¹ R. B. Draper y M. A. Fox, *Langmuir*, 1990, 6, 1396.
- ¹⁴² D. Lawless, N. Serpone y D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 5166.
- ¹⁴³ N. Serpone, E. Pelizzetti y H. Hidaka, *Identifying primary events and the nature of intermediates formed during photocatalyzed oxidation of organics mediated by irradiated semiconductors*, en: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 225.
- ¹⁴⁴ S. Goldstein, G. Czapski y J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 6586.
- ¹⁴⁵ X. Z. Li y F. B. Li, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 2381.
- ¹⁴⁶ T. López, J. Hernández-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi y A. García, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 167, 101.
- ¹⁴⁷ P. Acevedo Peña (J. E. Pedraza Rosas, Dir.; J. A. Pedraza Avella, Codir.), *Evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre materiales basados en TiO₂*. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2006.

-
- ¹⁴⁸ L. J. Alemany, M. A. Bañares, E. Pardo, F. Martín-Jiménez y J. M. Blasco, *Mater. Charact.*, 2000, 44, 271.
- ¹⁴⁹ Z. Zainal, C. Y. Lee, M. Z. Hussein, A. Kassim y N. A. Yusof, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 172, 316.
- ¹⁵⁰ A. Bravo, J. Garcia, X. Doménech y José Peral, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 2461.
- ¹⁵¹ (a) C. Minero, G. Mariella, V. Maurino y E. Pelizzetti, *Langmuir*, 2000, 16, 2632; (b) C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione y E. Pelizzetti, *Langmuir*, 2000, 16, 8964.
- ¹⁵² M. S. Vohra, S. Kim y W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 160, 55.
- ¹⁵³ X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, Y. M. Xu, J. Q. Zhang y C. N. Cao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8725.
- ¹⁵⁴ G. J. Janz, H. M. Woodburn, J. T. Pecka y T. J. Dolce, *Cyanogen*, en: T. Moeller (Ed.), *Inorg. Synth.*, 1957, Vol. 5, p. 43.
- ¹⁵⁵ T. K. Brotherton y J. W. Lynn, *Chem. Rev.*, 1959, 59, 841.
- ¹⁵⁶ G. Brauer (Ed.), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2 ed. Academic Press, New York, 1963; Vol. 1, p. 660.
- ¹⁵⁷ F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química inorgánica avanzada*, 4 ed. Limusa, México, 2001. p. 449.
- ¹⁵⁸ L. Á. Rojas Prada y L. E. Sánchez Contreras (E. A. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.), *Determinación de especies activas generadas con luz visible por el TiO₂ sensibilizado con ftalocianinas metálicas. Trabajo de grado (Química)*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2006.
- ¹⁵⁹ R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith y R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Dekker, New York, 2003. p. 125.
- ¹⁶⁰ C. W. Hwang, Y. Y. Wang y C. C. Wan, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 1993, 24, 349.
- ¹⁶¹ X. Doménech, W. F. Jardim y M. I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 17.
- ¹⁶² M. A. Grela, B. Loeb, G. M. Restrepo, M. G. Lagorio y E. San Román, *Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid, 2004. p. 126.
- ¹⁶³ E. McCafferty, *Corros. Sci.*, 2005, 47, 3202.
- ¹⁶⁴ O. Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 671.

El hecho de que la oxidación fotocatalítica de CN^- , en ausencia de limitaciones de transferencia de masa (asociadas a restricciones difusionales o al equilibrio de adsorción), transcurriese preferentemente a través de los fotohuecos formados en la superficie del TiO_2 evidenció la factibilidad termodinámica de una ruta puramente heterogénea.

Con base en este resultado y teniendo en cuenta que los estudios convencionales (usando TiO_2 en suspensión) han mostrado que la baja adsorción de CN^- limita la reacción fotocatalítica, se planteó el uso de nanopartículas (con una alta área superficial específica) de TiO_2 dopado con metales de transición que permitan el aprovechamiento de la luz visible y puedan mejorar la adsorción de CN^- (mediante un mecanismo de complejación superficial).

3

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Mo, Cu y V) POR EL MÉTODO SOL-GEL

"Desde hace mucho tiempo tengo yo por axioma el de que las cosas pequeñas son infinitamente las más importantes."

*Sherlock Holmes en Un caso de identidad
de Arthur Conan Doyle*

3.1. MARCO CONCEPTUAL

A partir de 1955, cuando se informó sobre las propiedades fotocatalíticas del óxido de zinc (ZnO), el dióxido de titanio (TiO_2) y el trióxido de antimonio (Sb_2O_3), el interés por la fotocatálisis heterogénea ha venido en aumento y especialmente desde finales de los años 80s ha sido objeto de una intensa investigación, tanto en los aspectos fundamentales como en las perspectivas de su aplicación²⁻⁸.

Las investigaciones se han enfocado en el uso del óxido de titanio(IV), TiO_2 , debido a sus notables propiedades optoelectrónicas y fotocatalíticas, estabilidad fisicoquímica, no toxicidad, bajo costo y fácil preparación⁹⁻¹⁷. Dichas propiedades dependen en buena medida de la fase cristalina¹⁸⁻²², los parámetros estructurales²³, el tamaño y la forma de la partícula^{18,19,24-26}, las características superficiales^{11,27-30}, las propiedades texturales³¹⁻³⁴, el comportamiento ácido-base^{34,35}, la tendencia a la aglomeración en suspensión^{36,37} y las propiedades de adsorción de cada sustrato específico³⁸⁻⁴⁰; las cuales están determinadas por el método de preparación⁴¹⁻⁵⁵ y los tratamientos térmicos⁵⁶⁻⁶⁰.

El TiO_2 se presenta en la naturaleza principalmente en tres formas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica); aunque se conocen también varias formas metaestables, artificiales o de alta presión⁶²⁻⁷¹.

El rutilo es la forma más común y también la más estable; consiste en un sólido blanco que se destaca como el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial debido a sus efectivas propiedades de dispersión de luz⁷².

La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (< 600°C); razón por la cual presenta una mayor superficie específica y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y la catálisis⁷³. A pesar de que la brecha de energía entre las bandas (E_g) es menor para el rutilo (3.02 eV, 411 nm) que para la anatasa (3.23 eV, 384 nm)⁷⁴, en la mayoría de los casos se ha encontrado que la anatasa es fotocatalíticamente más activa que el rutilo⁷⁵⁻⁷⁷ y por tal motivo es la forma preferida para este tipo de aplicaciones⁷⁸⁻⁸⁶. Sin embargo, cabe señalar que el fotocatalizador comercial más utilizado, el TiO₂ Degussa P-25, contiene anatasa y rutilo en una relación másica de 3-4:1⁸⁷⁻⁸⁹, y algunos trabajos indican la conveniencia de esta mezcla en determinadas situaciones⁹⁰⁻⁹⁵.

La brookita es la forma menos conocida y su obtención como fase pura es difícil^{20,22,43,96-102}. Estudios estructurales sugieren una relación más cercana de la brookita con el TiO₂ amorfo que con las otras formas cristalinas¹⁰³. Su E_g se ha estimado en 3.14-3.4 eV^{20,104-106} y su actividad fotocatalítica también ha sido reportada^{20,106-112}; algunos trabajos indican que ésta es comparable o incluso mayor, en ciertas circunstancias, que la correspondiente a la anatasa^{106,108,110,112}.

La brookita, la anatasa y el rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados, formando octaedros irregulares de [TiO₆]. En la brookita los octaedros comparten 3 aristas y 6 vértices, formando una estructura con túneles a lo largo del eje z; en la anatasa los octaedros comparten 4 aristas y 4 vértices, formando una cadena en zig-zag con un eje de tornillo; y en el rutilo los octaedros comparten 2 aristas y 8 vértices, formando una cadena lineal (ver Fig. 3.1).

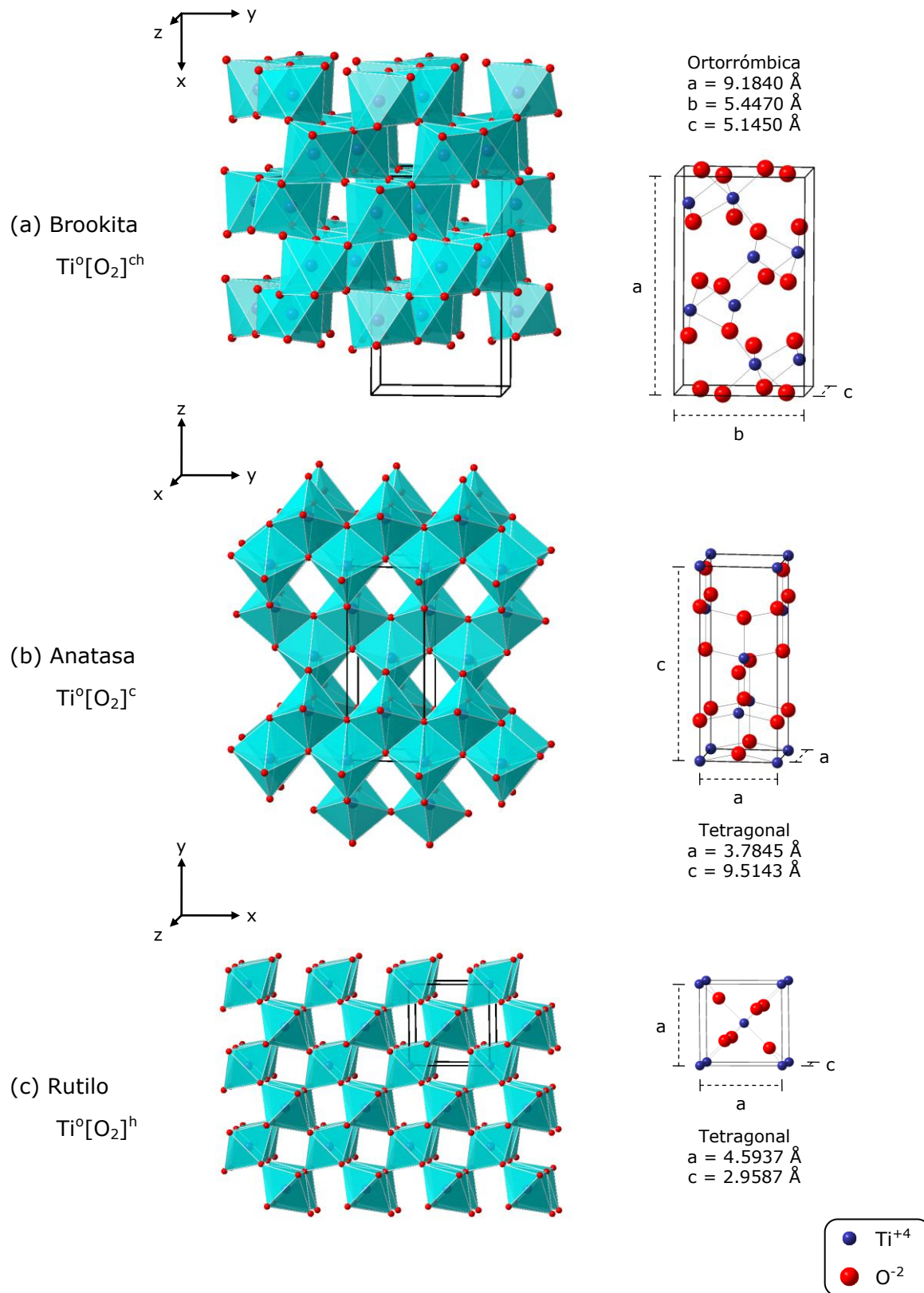


Figura 3.1. Estructuras cristalinas del TiO_2 : (a) Brookita, (b) Anatasa y (c) Rutilo¹¹³.

En la Fig. 3.1 puede observarse que cada octaedro en la brookita está en contacto con 9 vecinos, en la anatasa con 8 vecinos y en el rutilo con 10 vecinos; lo cual explica sus densidades relativas: 4.12 (brookita), 3.90 (anatasa) y 4.27 g/cm³ (rutilo)¹¹⁴. También puede observarse que los octaedros de [TiO₆] están más deformados en la brookita que en la anatasa y estos a su vez ligeramente más deformados que en el rutilo; razón por la cual la brookita posee una simetría más baja (ortorrómbica) que los otros dos polimorfos (tetragonales).

Las transformaciones de fase que involucran las diferentes formas cristalinas del TiO₂ han sido extensamente estudiadas en la literatura^{115,116}. De manera general, puede afirmarse que por calentamiento el TiO₂ amorfo se transforma en brookita (150-350°C), la brookita se convierte en anatasa (450-550°C) y la anatasa en rutilo (> 600°C)^{117,118}; aunque también se ha informado sobre la transformación directa de brookita en rutilo^{119,120}. Los rangos de transición dependen del método de preparación, la velocidad de calentamiento, el tiempo de calcinación, el tamaño de cristal y las impurezas presentes.

En redes tridimensionales como las que se muestran en la Fig. 3.1 el solapamiento de los orbitales atómicos para formar los orbitales moleculares va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por todo el retículo; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos "permitidos". Entre estas bandas, existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos constituye una "banda de energía prohibida" o "brecha de energía". Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los semiconductores, las bandas que limitan la brecha de energía de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía, las cuales surgen respectivamente del solapamiento de los orbitales moleculares ocupados más altos y los orbitales moleculares desocupados más bajos (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital* y LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)¹³.

Cabe mencionar que experimentalmente se ha determinado que las distancias Ti-Ti son más cortas en el rutilo (2.96 y 3.57 Å) que en la anatasa (3.04 y 3.79 Å)^{11,121,122}, y por tanto en el rutilo los orbitales t_{2g} del Ti se combinan debido a la interacción metal-metal¹²³, mientras que en la anatasa los orbitales d_{xy} del Ti permanecen aislados en el fondo de la banda de conducción (ver Fig. 3.2)¹²⁴.

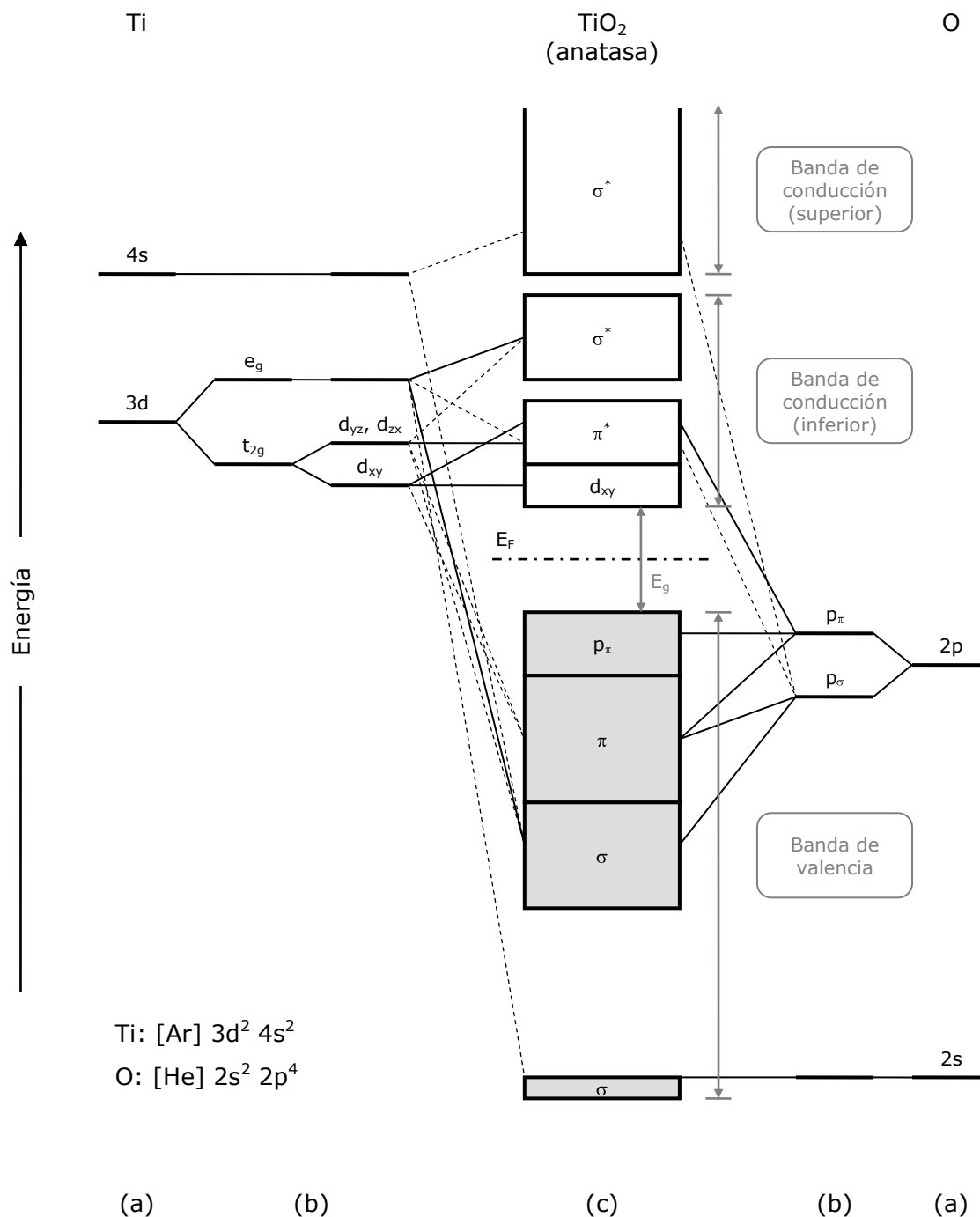


Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el TiO_2 en fase anatasa: (a) orbitales atómicos, (b) desdoblamiento del campo cristalino y (c) estados finales de interacción. Las líneas sólidas y punteadas representan respectivamente las contribuciones grandes y pequeñas a la estructura de bandas por el solapamiento de orbitales atómicos. Los niveles de energía ocupados en el estado fundamental a 0 K aparecen con sombra gris¹²⁴.

Las determinaciones experimentales también han mostrado que en la anatasa y en el rutilo cuatro de los átomos de oxígeno se encuentran ligeramente más cerca del titanio (distancia basal) que los otros dos (distancia apical)^{11,121,122,125-127}, mientras que en la brookita cada uno de los seis átomos de oxígeno se encuentra a una distancia diferente^{103,128}. Cabe indicar que las distancias Ti-O son ligeramente más cortas en la anatasa (1.934 y 1.980 Å) que en el rutilo (1.949 y 1.980 Å)^{11,127}.

Las redes tridimensionales mostradas en la Fig. 3.1 se extienden de manera casi infinita dando lugar a los cristales, los cuales se agrupan en forma de granos originando las partículas sólidas^{129,130}. Durante la última década las investigaciones se han concentrado en el estudio del TiO₂ nanoestructuradoⁱ pues este ha mostrado ser un material promisorio para aplicaciones en catálisis, fotocátalisis, fotoelectrocátalisis, remediación ambiental, conversión de energía solar, producción de hidrógeno, dispositivos fotovoltaicos, recubrimientos ópticos, superficies autolimpiantes, membranas de separación y sensores de gases^{55,131-150}.

Los materiales nanoestructuradosⁱⁱ, y en particular las nanopartículasⁱⁱⁱ, están a la vanguardia de la nueva ola tecnológica¹⁵¹. Las partículas de tamaño nanométrico poseen propiedades fotofísicas y fisicoquímicas singulares, resultantes del confinamiento cuántico de los portadores de carga: electrones libres en la banda de conducción (e_{BC}^-) y fotohuecos en la banda de valencia (h_{BV}^+), y la enorme relación superficie/volumen¹⁵²⁻¹⁵⁶.

ⁱ Los granos de un material nanoestructurado son entre mil y cien veces más pequeños que los de un material común. En el interior de un material común encontraremos granos con poblaciones típicas de miles de millones de átomos (cuya dimensión que oscila entre μm y mm de diámetro), mientras que en un material nanoestructurado descubriremos poblaciones granulares menores a decenas de miles de átomos (con un tamaño máximo de 100 nm de diámetro). Si comparamos un material común y uno nanoestructurado con volúmenes idénticos, por ejemplo dos muestras de TiO₂ de un centímetro cúbico, notaremos que la muestra de material nanoestructurado posee cerca del 0.001% de los átomos que contiene el material común. Ver: (a) Y.-M. Chiang, J. Electroceram., 1997, 1, 205; (b) E. Ocampo Ruiz, Revista Construcción y Tecnología (Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto), Febrero de 1998, Vol. X, No. 117, p. 28; (c) P. Moriarty, Rep. Prog. Phys., 2001, 64, 297; (d) J.A. Rodríguez y M. Fernández-García, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 1.

ⁱⁱ El auge de la nanotecnología ha dado origen a la publicación de diferentes revistas especializadas como son: Nanotechnology (Institute of Physics), J. Nanopart. Res. (Springer), Nano Lett. (American Chemical Society), J. Nanosci. Nanotechnol. (American Scientific Publishers), Nano Today (Elsevier), Small (Wiley), Curr. Nanosci. (Bentham Science Publishers), J. Exp. Nanosci. (Taylor & Francis), Nanoscale Res. Lett. (Springer), Nat. Nanotechnol. (Nature Publishing Group), J. Phys. Chem. C (American Chemical Society), ACS Nano (American Chemical Society), Nano Res. (Tsinghua University Press-Springer), J. Nano Res. (Trans Tech Publishers) y próximamente Nanoscale (Royal Society of Chemistry).

ⁱⁱⁱ A pesar de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de una nanopartícula, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm; una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 μm) y la escala atómico-molecular (alrededor de 0.2 nm). Ver: (a) M. Steigerwald y L.E. Brus, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 183; (b) H. Weller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1993, 32, 41; (c) C.F. Landes, M. Braun y M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 10554; (d) M.A. El-Sayed, Acc. Chem. Res., 2004, 37, 326; (e) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan y M.A. El-Sayed, Chem. Rev., 2005, 105, 1025.

En un semiconductor de tamaño micrométrico, el electrón excitado por la absorción de luz encuentra una alta densidad de estados en la banda de conducción, en donde puede existir con diferentes energías cinéticas. Sin embargo, en el caso de las nanopartículas, su tamaño muchas veces es igual o menor que la distancia de equilibrio del primer estado excitado y, en consecuencia, el electrón libre y el fotohueco solo pueden encajar asumiendo un estado de energía cinética más alta²⁵. Esto implica un incremento en la E_g (corrimiento al azul en el borde de absorción) y un aumento en la reactividad de e_{BC}^- y h_{BV}^+ (refuerzo de su potencial electroquímico)¹⁵⁷.

Cuando el tamaño de partícula de un semiconductor se reduce por debajo de un diámetro crítico^{iv}, el confinamiento espacial de los portadores de carga en un pozo de potencial, como el de una "partícula en una caja"¹⁵⁸, conduce a un comportamiento cuántico¹⁵⁹. Desde la perspectiva del estado sólido, esto significa que estados electrónicos cuantizados aparecen en las bandas de valencia y de conducción, y transiciones electrónicas discretas surgen del continuo, a semejanza de las transiciones atómicas^{160,161}; razón por la cual se dice que las nanopartículas se comportan como "átomos artificiales"¹⁶². Cabe mencionar que existen ciertos números de átomos que hacen a las nanopartículas especialmente estables, a semejanza de ciertos números de protones y neutrones que hacen más estable el núcleo de los átomos¹⁶³, los cuales se conocen también como "números mágicos"^{152,164-167}.

Otra consecuencia del confinamiento cuántico es la relajación más lenta del electrón excitado (i.e. mayor tiempo de vida media)¹⁶⁸, lo cual facilita la transferencia de carga a las especies en solución¹⁶⁹⁻¹⁷³ y conduce a eficiencias fotónicas mayores^{174,175}. La observación directa de este fenómeno usualmente es difícil debido al atrapamiento superficial de los portadores de carga (*surface trapping*)¹⁷⁶⁻¹⁸⁷.

Las nanopartículas semiconductoras que exhiben propiedades ópticas y electrónicas, dependientes del tamaño^v se conocen como partículas Q o puntos cuánticos (*Q-particles* o *quantum dots*)¹⁸⁸⁻¹⁹⁴ y representan una ventaja para las aplicaciones fotocatalíticas^{25,141,195-200}.

^{iv} El diámetro crítico de las nanopartículas de TiO_2 se ha estimado en 10 nm^{25,198-200,202,212}.

^v En virtud de esta dependencia es posible determinar el tamaño de partícula a partir de los espectros de absorción de las nanopartículas. Ver: (a) H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss y E. Dieman, Chem. Phys. Lett., 1986, 124, 557; (b) N.S. Pesika, K.J. Stebe y P.C. Searson, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 10412.

A pesar de que las nanopartículas requieren de radiación con una longitud de onda más corta para su activación^{vi}, en la mayoría de los estudios se ha encontrado que éstas han mejorado la fotoactividad con respecto a sus contrapartes de mayor tamaño²⁰¹⁻²⁰⁷. En los trabajos en que se ha informado el resultado contrario²⁰⁸⁻²¹³, las características superficiales parecen controlar la fotorreactividad^{vii}.

Algunos trabajos han indicado que existe un tamaño de partícula óptimo^{viii} que conduce a la máxima eficiencia fotocatalítica^{24,26}. Los resultados sugieren que en partículas grandes, la recombinación de los portadores de carga al interior del semiconductor constituye el proceso dominante. Cuando se reduce su tamaño, los portadores de carga pueden alcanzar la superficie más rápidamente y entonces la transferencia de carga interfacial se convierte en el proceso dominante^{ix}. Sin embargo, cuando el tamaño se reduce por debajo de cierto límite, la recombinación de los portadores de carga en la superficie pasa a ser el proceso dominante.

Desde el punto de vista estructural, es importante señalar que la preparación de nanomateriales conduce a la formación de óxidos no-estequiométricos^{121,214}, los cuales se caracterizan por la presencia de defectos puntuales. En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse como TiO_x , estos defectos generalmente se traducen en vacancias de oxígeno que son compensadas con la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio^{13,215}. Los iones Ti^{+3} actúan como donores de electrones y el material se comporta como un semiconductor tipo n ^{216,217}.

Un comportamiento similar se presenta cuando existen iones intersticiales de Ti^{+3} en la estructura del TiO_2 ^{215,218-221}, pues los dos casos implican una deficiencia de oxígeno^x; aunque estudios teóricos han revelado ciertas diferencias^{237,238}. Por el contrario, una conducta de semiconductor tipo p se manifiesta cuando hay un exceso de oxígeno o vacancias de titanio^{220,239,240}.

^{vi} Esto implica que un menor porcentaje de radiación policromática podrá ser aprovechada para la fotocatalisis.

^{vii} Cabe señalar que para el caso del TiO_2 se ha desestimado el efecto de la mezcla anatasa-rutilo^{208,210-212}.

^{viii} El tamaño de partícula óptimo del TiO_2 puro se ha estimado en 11 nm para la descomposición de cloroformo²⁴ y en 10 nm para la fotooxidación de fenol²⁶.

^{ix} En términos catalíticos esta reducción de tamaño conduce a un aumento en el área superficial específica que puede traducirse en un aumento de los sitios activos disponibles.

^x Este hecho ha sido observado en nanopartículas y películas delgadas preparadas por diferentes métodos²²²⁻²³⁰ y en ocasiones ha sido inducido a través de distintos tratamientos reductivos²³¹⁻²³⁶ en busca de una mayor actividad fotocatalítica. Dicha estrategia se conoce como auto-dopaje (*self-doping*) o dopaje reductivo (*reductive doping*).

Los nanomateriales se caracterizan también por presentar numerosos defectos superficiales debido a la gran cantidad de átomos en los bordes de los cristales que exponen un número de coordinación disminuido. La reactividad de estos átomos es mayor que la de los átomos en el interior del cristal, y esta aumenta aun más en aristas, vértices y otros tipos de defectos, en los que los números de coordinación son todavía menores. El caso más sencillo, correspondiente a una superficie (001) del TiO_2 , se esquematiza en la Fig. 3.3(a); allí pueden observarse átomos de titanio pentacoordinados y átomos de oxígeno dicoordinados^{13,241}.

En contacto con el agua tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa de H_2O , como se muestra en la Fig. 3.3(b); allí pueden distinguirse dos tipos de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$): aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A), aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En las esquinas se generan un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos $-\text{OH}$ (sitios C)^{xi,xii}.

Diferentes trabajos han examinado la influencia de la hidroxilación superficial en la actividad fotocatalítica del TiO_2 y en la mayoría de los casos se ha encontrado un efecto positivo²⁵⁰⁻²⁵⁴. Algunos resaltan el papel de los grupos hidroxilo^{xiii} como trampas superficiales^{178,180-183,186,187,198} y otros destacan su importancia en la fotorreducción del oxígeno²⁵⁵⁻²⁶². Sin embargo, un efecto inhibitorio ha sido reportado en la generación de oxígeno, debido a la formación de peroxocomplejos de titanio enlazados a la superficie²⁶³.

^{xi} Ver: C. Contescu, V.T. Popa y J.A. Schwarz, J. Colloid Interface Sci., 1996, 180, 149.

^{xii} La identificación y cuantificación de los grupos $-\text{OH}$ superficiales puede realizarse por diferentes técnicas experimentales²⁴²⁻²⁴⁷ o estimarse a través de modelos teóricos^{248,249}.

^{xiii} Estos grupos pueden participar activamente en el atrapamiento irreversible de los portadores de carga o mediar en su recombinación^{178,180-183,186,187,198,259}.

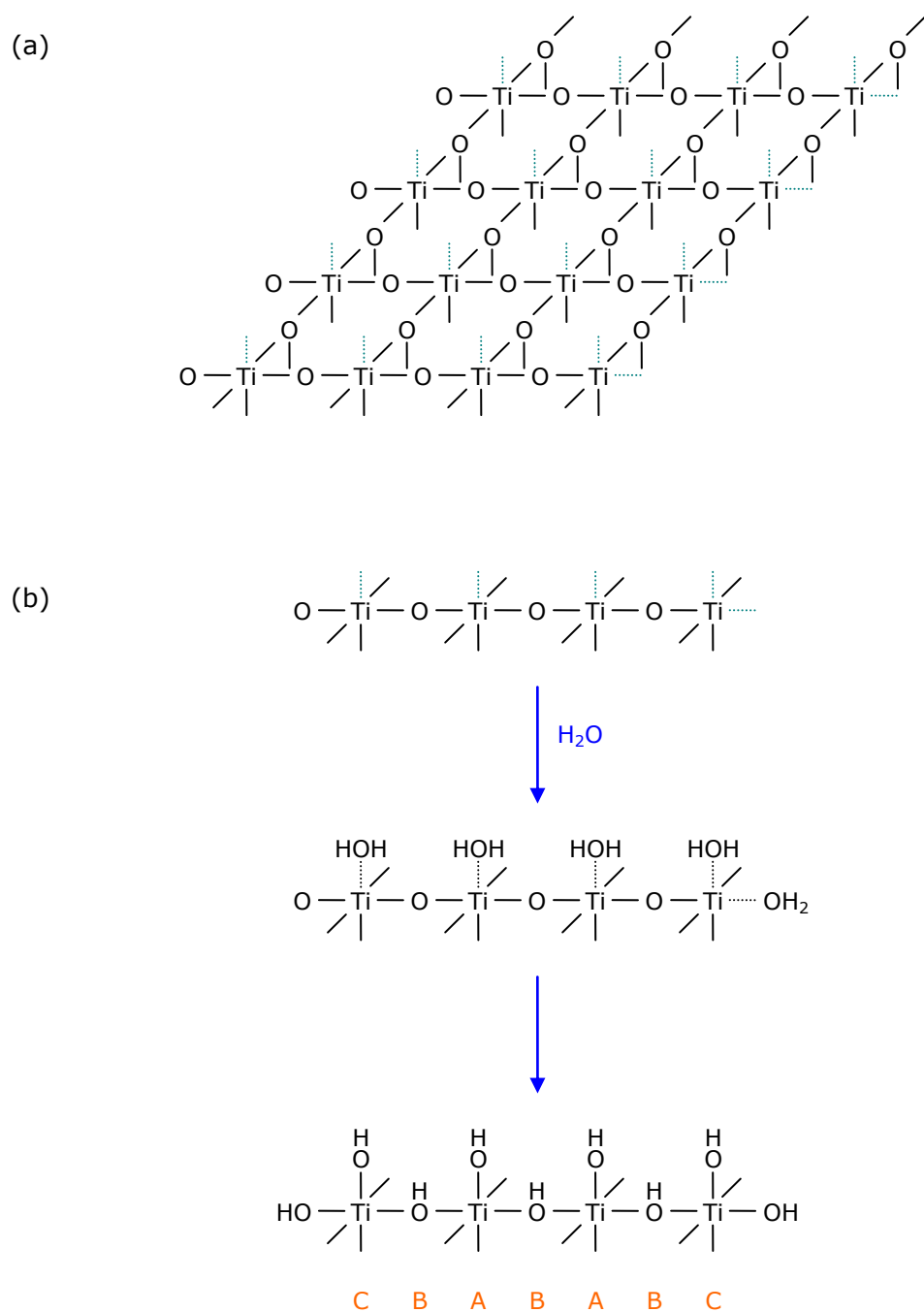


Figura 3.3. (a) Esquema simplificado de la superficie (001) del TiO_2 en fase anatasa y (b) su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa de H_2O . Las líneas punteadas denotan los enlaces no balanceados en los átomos de titanio^{13,241}.

A pesar de las numerosas ventajas que ofrece el TiO₂ nanoestructurado, su aplicación en fotocátalisis está condicionada por la necesidad de radiación ultravioleta para lograr su activación^{12,17,29}. Sin embargo, esta limitación puede superarse modificando sus propiedades ópticas y electrónicas en la dirección deseada mediante el dopaje con diferentes elementos (i.e. aniones no metálicos o cationes metálicos). Nanomateriales basados en TiO₂ pueden diseñarse para aplicaciones específicas a través de una cuidadosa selección de los dopantes en la concentración adecuada^{264,265}.

El dopaje con iones metálicos ha mostrado ser una estrategia útil para aprovechar la radiación visible²⁶⁶⁻²⁸⁵. Varias investigaciones se han consagrado a este tema y diferentes especies dopantes de cromo^{266,267,270-278,280-282,286-321}, molibdeno^{267a,268,269,271,273,275,277,278,281,282,284,322-334}, cobre^{266,267a,271f,275,277,279,283-285,335-368}, vanadio^{266,267a,268-272,274-283,285,369-392} y en general de casi todos los metales de transición han sido ensayadas con este fin.

No obstante, se han encontrado algunos resultados contradictorios puesto que pequeñas diferencias en el método de preparación, los tratamientos térmicos, el metal dopante y el contenido de dopante pueden conducir a comportamientos diferentes. Su interpretación no resulta sencilla pues como se ha mencionado el comportamiento de estos materiales depende de múltiples propiedades; además, la comparación entre los resultados reportados se dificulta debido a que las condiciones experimentales bajo las cuales se evalúa su actividad fotocatalítica usualmente son diferentes. Por lo tanto, estudios minuciosos que permitan relacionar estructura y actividad son necesarios para determinar el verdadero potencial de la estrategia del dopaje en aplicaciones particulares.

Es bien sabido que las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales dopados están íntimamente relacionadas con la especiación del dopante. Nanopartículas que contienen dopantes en la red cristalina generalmente se comportan de manera diferente que aquellas en las que las impurezas se encuentran segregadas en su superficie³⁹³. Además, su estado de oxidación resulta un factor determinante para las propiedades fisicoquímicas del material resultante. En este sentido el método y las condiciones de preparación juegan un papel muy importante, en especial cuando los dopantes son metales de transición que pueden exhibir diferentes estados de oxidación y por tanto reacciones redox pueden ocurrir durante la síntesis³⁹⁴.

Por otra parte, el mecanismo fotofísico responsable de la absorción de luz visible por el TiO_2 dopado aun no se ha esclarecido completamente. Una explicación común y bastante generalizada señala dicha absorción se debe a la disminución de la E_g como consecuencia de la introducción de estados electrónicos localizados que permiten la transferencia de carga a la banda de valencia (o a la banda de conducción) o una transición d-d en el campo cristal^{271,395}. Sin embargo, estudios teóricos indican que una verdadera disminución de la E_g de un óxido semiconductor sólo es posible con altos contenidos de dopante y en este caso es cuestionable si el material retiene su integridad original^{124,396}.

Recientemente, una explicación alternativa ha sido propuesta argumentando que el corrimiento al rojo en el borde de absorción se debe a la formación de centros de color³⁹⁷, los cuales promueven la transferencia fotoinducida de electrones a través del llamado mecanismo de antena³⁹⁸. En especímenes de TiO_2 puro estos centros de color han sido asociados con las vacancias de oxígeno³⁹⁹. En muestras de TiO_2 dopado es razonable suponer que dichos centros están relacionados con las radículas excitables con luz visible que contienen los átomos dopantes^{281,329}. Su presencia implicaría un refuerzo en la absorción de luz visible por el despliegue de bandas adicionales y no una disminución de la E_g ^{400,401}.

En este capítulo se describe la preparación de TiO_2 dopado con diferentes metales de transición, $\text{TiO}_2\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{V}$) y diferentes contenidos nominales de dopante (0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% m/m) por el método sol-gel, en busca de la incorporación homogénea del dopante en la red cristalina del TiO_2 ^{343,402-404}, seguido de un tratamiento térmico, encaminado a la obtención de la fase anatasa. Se utilizó dispersión dinámica de luz para la determinación del tamaño de partícula; microscopía electrónica de transmisión para la determinación del tamaño de grano; difracción de rayos X para la identificación de la fase cristalina, la determinación del tamaño de cristal y la investigación estructural del tipo de dopaje; espectroscopía Raman como prueba analítica del dopaje sustitucional; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para determinar el estado de oxidación de las especies dopantes y espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa para estimar la absorción de luz y la brecha de energía entre las bandas⁴⁰⁵⁻⁴¹⁵.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparación de los materiales

Los siguientes reactivos se usaron tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional: butóxido de titanio(IV), $\text{Ti}(\text{OBut})_4$ (Aldrich, 97%), 1-butanol, ButOH (Aldrich, 99.4%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker, ACS reagent), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), NH_4VO_3 (J.T. Baker, ACS reagent), HNO_3 (J.T. Baker, ACS reagent) y agua destilada-desionizada ($> 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Una preparación típica, para el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, se realizó de la siguiente manera: 0.0777 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 18 mL de agua. Luego se añadieron 44 mL de ButOH y unas cuantas gotas de $\text{HNO}_3^{\text{xiv}}$, hasta lograr pH 2^{xv}. La solución resultante se calentó bajo reflujo hasta 70°C, en un balón de 3 bocas de 100 mL equipado con un termómetro y agitación magnética^{xvi}. Posteriormente se agregaron gota a gota 44 mL de $\text{Ti}(\text{OBut})_4^{\text{xvii}}$, con un embudo de adición por un periodo de 4 h^{xviii}. El sol resultante fue añejado a $70 \pm 4^\circ\text{C}$, bajo reflujo y con agitación permanente por 24 h, hasta completar la formación del gel. El sólido obtenido se secó en una estufa a 70°C durante 24 h^{xix} y después fue finamente molido en un mortero de ágata^{xx}. El producto fue calcinado a 500°C durante 4 h en una atmósfera estática de aire, usando una velocidad de calentamiento de 2°C/min.^{xxi}, y finalmente fue molido y homogenizado.

Las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ con los demás contenidos de dopante fueron preparadas por el mismo procedimiento utilizando la cantidad correspondiente de precursor del dopante, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

^{xiv} El ButOH y el HNO_3 se usaron respectivamente como solvente y catalizador de la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBut})_4$.

^{xv} En el presente trabajo el pH fue estimado con papel indicador. Se recomienda su determinación potenciométrica.

^{xvi} La adición del HNO_3 y el calentamiento fueron necesarios para la completa disolución del precursor del dopante, en el caso de los materiales $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ con altos contenidos de dopante y especialmente en la preparación de los materiales $\text{TiO}_2\text{-V}$.

^{xvii} Ocasionalmente se formaron depósitos, en la punta del embudo y en la boca del balón, por la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBut})_4$ lo cuales fueron removidos con un espátula y agregados a la solución.

^{xviii} La relación molar agua:alcóxido fue de 8:1 y la relación volumétrica alcóxido:alcohol fue de 1:1.

^{xix} La rotoevaporación puede emplearse de manera alternativa para la obtención del xerogel.

^{xx} Este paso resulta muy importante para la obtención de nanopartículas.

^{xxi} Altas velocidades de calentamiento pueden conducir a la formación de partículas más pequeñas pero también pueden acelerar la transformación anatasa rutilo.

Las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Mo}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ y $\text{TiO}_2\text{-V}$ fueron preparadas por procedimientos análogos usando como precursores $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 , respectivamente. TiO_2 puro (sin dopar) fue preparado también por un procedimiento análogo (sin usar precursor alguno) con propósitos comparativos.

3.2.2. Caracterización de los materiales

3.2.2.1. *Dispersión dinámica de luz*

El tamaño promedio de partícula (D_p , *particle size*) y la distribución de tamaños se estimaron por dispersión dinámica de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) en un equipo Nicomp 380/ZLS.

3.2.2.2. *Microscopía electrónica de transmisión*

El tamaño de grano (D_g , *grain size*) se determinó de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) obtenidas en un microscopio Jeol JEM-1230 operado a 100 KV.

3.2.2.3. *Difracción de rayos X*

Los perfiles de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) fueron tomados con un difractómetro Siemens D-500. Los especímenes fueron preparados empacando los polvos en un portamuestras de vidrio. El goniómetro D-500 con mando θ - 2θ fue colocado en la geometría Bragg-Brentano. Se utilizó un generador de rayos X modelo Kristalloflex con un detector de centelleo en estado sólido acoplado al mando 2θ . Como fuentes de rayos X se emplearon tubos de cobre y molibdeno operados a 35 kV y 25 mA. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en un modo de barrido continuo.

La identificación de las fases cristalinas se realizó con los difractogramas obtenidos usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, la cual fue seleccionada con un filtro de níquel y un monocromador de grafito en el haz secundario. La intensidad de difracción fue medida en función del ángulo de difracción (2θ) entre 4 y 70° , usando un tamaño de paso de 0.03° y un tiempo de 0.3 s por paso.

El tamaño de cristal (D_c , *crystallite size*) se estimó por el método de Debye-Scherrer^{xxii} usando la reflexión (101) de la anatasa⁴¹⁶. Los parámetros de red fueron calculados aplicando la ley de Bragg y la definición de los índices de Miller^{xxiii} a las reflexiones (101) y (200) de la anatasa⁴¹⁷.

La función de distribución radial (RDF, *Radial Distribution Function*) se calculó con los datos obtenidos usando radiación Mo $K\alpha$, la cual fue seleccionada con un filtro de zirconio. Los valores de la intensidad fueron adquiridos en el rango de 2θ entre 4 y 130°, usando un tamaño de paso de 0.125° y una velocidad de barrido de 1°/min. con el fin de alcanzar valores altos del parámetro angular s ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, en donde θ es el ángulo Bragg y $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de la radiación Mo $K\alpha$) y estimar así de manera adecuada las distancias interatómicas promedio en materiales nanocristalinos^{418,419}. La RDF fue obtenida con el programa desarrollado por Magini y Cabrini⁴²⁰ e interpretada en términos de los radios iónicos. Aplicando este método se alcanzó una precisión de $\pm 0.1 \text{ \AA}$.

3.2.2.4. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro dispersivo Termo Nicolet ALMEGA equipado con un láser de Nd:YVO₄ (532 nm, 25 mW). El haz fue doblemente enfocado sobre la muestra colocada en un tubo capilar. La luz dispersada a 90° fue focalizada en la entrada de un monocromador doble y detectada con un dispositivo CCD. Se usaron rejillas ópticas de alta definición para lograr una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente entre 4250 y 100 cm^{-1} , usando 16 barridos y un tiempo de exposición de 1 s por barrido.

^{xxii} $D_c = K\lambda / \beta \cos \theta$, $\beta^2 = B^2 - b^2$, $\varepsilon_D = (BD/\beta^2)\varepsilon_B$, en donde D_c es el tamaño de cristal en $\text{\AA}$, $K = 0.9$ es la constante de Scherrer, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de la radiación Cu $K\alpha$, β es la anchura real en rad del pico más intenso, θ su ángulo de Bragg en °, B es su anchura total a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) medida en rad, $b = 1.75 \text{ mrad}$ es el ensanchamiento instrumental, ε_D es el error absoluto en D y $\varepsilon_B = 0.87 \text{ mrad}$ es el error instrumental en B . Los valores de FWHM se obtuvieron con el programa PowderX (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Ver: C.R. Berry, *Acta Cryst.*, 1966, 21, 433.

^{xxiii} $d = \lambda / 2 \sin \theta$ y $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ en donde d es la distancia entre los planos con índices de Miller h , k y l , $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de la radiación Cu $K\alpha$ y θ es el ángulo de Bragg en ° de la reflexión en cuestión y a , b y c los parámetros de red. Para la fase anatasa (tetragonal): $a = b \neq c$. Ver: A. Taylor y H. Sinclair, *Proc. Phys. Soc.*, 1945, 57, 126.

3.2.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico Termo VG Scientific ESCALAB 250 equipado con un analizador hemisférico y una fuente monocromática de rayos X Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV), operado a 10 mA y 15 kV en modo de paso de energía constante. Los espectros se deconvolucionaron, después de restar la señal de fondo (*background*), ajustando los datos a curvas Gaussianas-Lorentzianas. El área de los picos resultantes se estimó por integración con el programa Origin 7.0 (OriginLab, Northampton, USA). Las energías de enlace (BE, *Binding Energies*) fueron referidas a la señal C 1s del carbón adventicio que apareció en 284.6 eV.

3.2.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa

Los espectros UV-VIS de reflectancia difusa (UV-VIS DRS, *UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy*) fueron obtenidos con un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia). Los datos fueron adquiridos entre 800 y 200 nm, en los modos absorbancia y porcentaje de reflectancia, usando una velocidad de barrido de 600 nm/min., un tamaño de paso de 1 nm y un tiempo de integración de 0.1 s.

El porcentaje de absorción de luz visible (VLA, *Visible Light Absorption*) se calculó con los espectros tomados en el modo absorbancia, integrando las curvas en los rangos de 200-800 nm y 400-700 nm con el programa Origin 7.0 (OriginLab, Northampton, USA)⁴²¹.

La brecha de energía entre las bandas (E_g) se determinó con los espectros tomados en el modo porcentaje de reflectancia, transformando los datos en una magnitud proporcional al coeficiente de extinción a través de la función de Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$, en donde R es la reflectancia), trazando los correspondientes gráficos de Tauc ($(F(R) \times E)^{1/2}$ vs. E) y extrapolando la línea recta de la curva a la abscisa con el programa Origin 7.0 (OriginLab, Northampton, USA)^{363,422}, ver Anexo 2. Aplicando este método se alcanzó una precisión de ± 0.01 eV.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Caracterización morfológica

Todas las muestras presentaron un tamaño promedio de partícula del mismo orden (17-23 nm) y exhibieron una distribución unimodal. El tamaño de grano fue ligeramente menor (12-16 nm) indicando su baja aglomeración en las partículas, probablemente debido a la alta hidroxilación de la superficie. El tamaño de cristal mostró una buena concordancia con el tamaño de grano (9-15 nm) sugiriendo que la mayoría de granos están formados por un solo cristal (ver Tabla 3.1). Todos los materiales presentaron granos con forma cuasi-esférica (ver Fig. 3.4).

Tabla 3.1. Tamaño de los materiales TiO₂-M.

Muestra	D _p (nm)	D _g (nm)	D _c (nm)
TiO ₂	22.6	14.9	13.9 ± 1.2
TiO ₂ -Cr 0.1%	21.7	14.8	13.8 ± 1.2
TiO ₂ -Cr 0.5%	21.0	13.6	12.5 ± 1.2
TiO ₂ -Cr 1.0%	19.5	13.8	12.6 ± 1.2
TiO ₂ -Cr 5.0%	17.7	11.6	10.1 ± 1.2
TiO ₂ -Mo 0.1%	21.8	–	13.6 ± 1.2
TiO ₂ -Mo 0.5%	21.5	–	12.7 ± 1.1
TiO ₂ -Mo 1.0%	21.0	14.6	13.3 ± 1.1
TiO ₂ -Mo 5.0%	17.5	–	9.8 ± 0.6
TiO ₂ -Cu 0.1%	21.4	–	13.6 ± 1.2
TiO ₂ -Cu 0.5%	20.3	–	12.4 ± 0.9
TiO ₂ -Cu 1.0%	18.3	15.5	11.8 ± 0.9
TiO ₂ -Cu 5.0%	17.0	–	8.8 ± 0.5
TiO ₂ -V 0.1%	22.6	–	13.7 ± 1.2
TiO ₂ -V 0.5%	20.8	–	12.6 ± 1.0
TiO ₂ -V 1.0%	19.0	13.9	12.1 ± 0.9
TiO ₂ -V 5.0%	18.6	–	9.1 ± 0.5

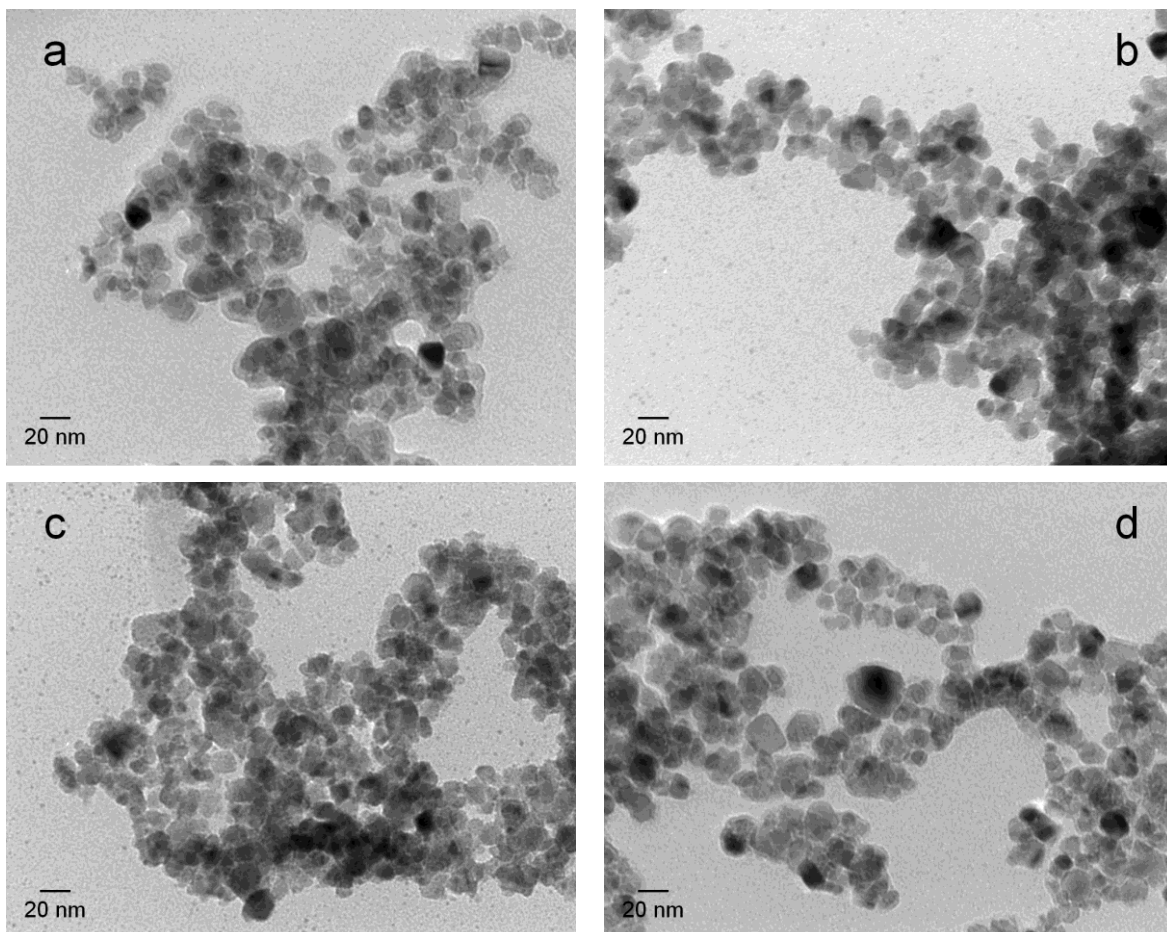


Figura 3.4. Micrografías TEM de las muestras (a) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 1.0%, (b) $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 1.0%, (c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 1.0% y (d) $\text{TiO}_2\text{-V}$ 1.0%, a una magnificación de 60000x.

La uniformidad en estos resultados puede explicarse debido a que las condiciones de gelación (relación molar agua:alcóxido, relación volumétrica alcóxido:alcohol, pH, temperatura y tiempo de añejamiento) y calcinación (velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de calcinación) se mantuvieron constantes en todas las síntesis y al bajo contenido de dopante⁴²³.

Sin embargo, cabe señalar que cuando se incrementó el contenido de dopante se obtuvieron tamaños ligeramente menores, indicando que la presencia del dopante interfiere en el proceso de condensación. El cambio más pronunciado ocurre cuando se incrementó el contenido de dopante por encima del 1.0%. No se observaron diferencias significativas atribuibles a los diferentes metales dopantes (ver Tabla 3.1).

Si bien se ha informado que en ciertas aplicaciones fotocatalíticas el tamaño de partícula óptimo del TiO_2 puro es de 10-11 nm²⁴⁻²⁶, tamaños un poco mayores como los obtenidos en este trabajo podrían resultar más adecuados para el TiO_2 dopado, con el fin de disminuir la recombinación superficial, ya que los dopantes pueden actuar también como centros de recombinación.

3.3.2. Caracterización estructural

Todas las muestras presentaron una estructura tipo anatasa. Sus perfiles de difracción se caracterizan por un pico intenso en $2\theta = 25.4^\circ$ correspondiente a la reflexión (101) de la fase anatasa⁴²⁴. No hubo evidencia de rutilo (en 27.4°)⁴²⁵ o brookita (en 30.8°)⁴²⁶. No se presentaron reflexiones correspondientes a los óxidos o los titanatos de los dopantes ni se encontraron evidencias de depósitos metálicos⁴²⁷, aún a los contenidos más altos de dopante, como se muestra en la Fig. 3.5.

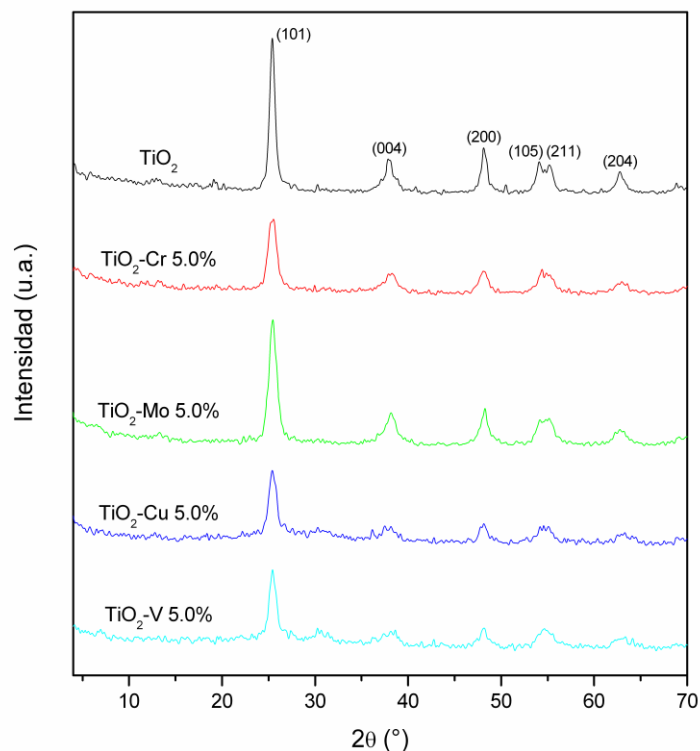


Figura 3.5. Patrones XRD de los materiales TiO_2 -M 5.0% (M = Cr, Mo, Cu, V).

El pequeño incremento en la intensidad observado en 30.3° para el TiO_2 -Cu 5.0% y especialmente para el TiO_2 -V 5.0% puede atribuirse a perturbaciones en la red inducidas por la presencia del dopante (ver Fig. 3.5).

Cabe señalar que la cristalinidad de todos los materiales disminuyó a medida que se incrementó el contenido de dopante, como se muestra para los especímenes de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ en la Fig. 3.6.

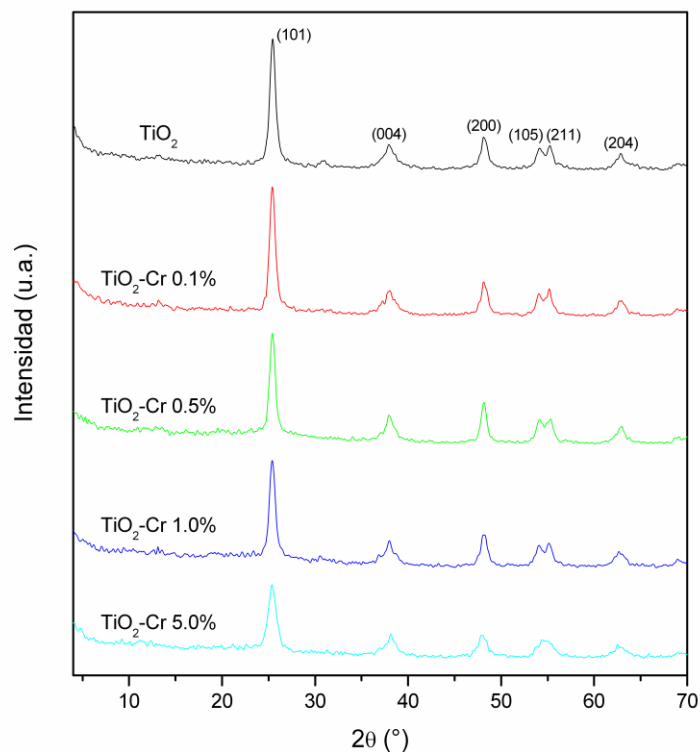


Figura 3.6. Patrones XRD de la serie de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$.

Obsérvese que aunque las reflexiones características del TiO_2 en fase anatasa aparecen en todas las muestras, la intensidad del pico correspondiente a la reflexión (101) disminuye con el incremento en el contenido de dopante. Los parámetros de red calculados para esta serie se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria de la serie de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$.

Muestra	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
TiO_2	3.779	9.260	132.2
$\text{TiO}_2\text{-Cr 0.1\%}$	3.779	9.336	133.3
$\text{TiO}_2\text{-Cr 0.5\%}$	3.775	9.403	134.0
$\text{TiO}_2\text{-Cr 1.0\%}$	3.770	9.554	135.8
$\text{TiO}_2\text{-Cr 5.0\%}$	3.792	9.215	132.5

En la Tabla 3.2 puede observarse que a medida que se incrementó el contenido de dopante los parámetros de red se modificaron gradualmente ($a = b$ disminuyeron y c aumentó) y el volumen de celda unitaria aumentó monótonamente, hasta un contenido del 1.0%, sugiriendo la incorporación del dopante en la red del TiO_2 . La muestra de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0% presentó un volumen de celda unitaria similar al TiO_2 puro, sugiriendo la segregación del dopante. Resultados similares fueron reportados con materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ preparados por coprecipitación⁴²⁸.

Los perfiles RDF de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% se muestran en la Fig. 3.7.

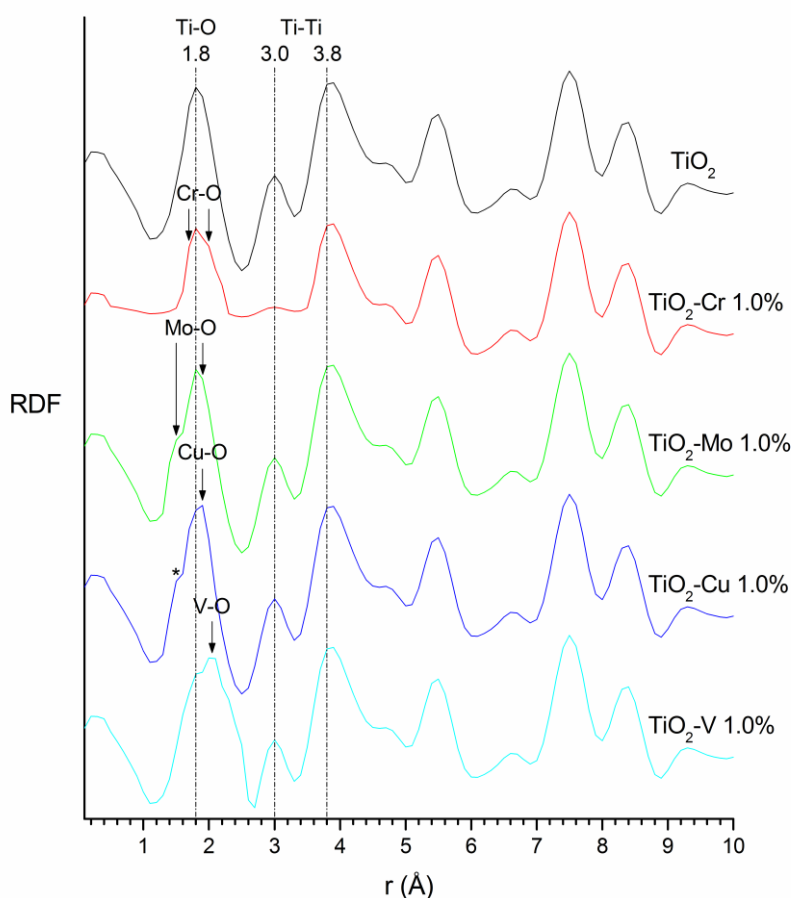


Figura 3.7. Perfiles RDF de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{V}$).

En la Fig. 3.7 pueden observarse las ligeras distorsiones en la red del TiO_2 inducidas por la presencia de los diferentes dopantes, especialmente en el pico correspondiente al enlace Ti-O en 1.8 Å. Es importante mencionar que la distancia calculada para este enlace es de 1.965 Å, teniendo en cuenta la suma de los radios iónicos del Ti^{+4} hexacoordinado (0.745 Å) y el O^{2-} tricoordinado (1.22 Å)⁴²⁹. Sin

embargo, cabe recordar que tanto para cationes como para aniones el radio iónico efectivo decrece a medida que el número de coordinación disminuye, como sucede en los átomos de la superficie de nanomateriales^{xxiv}. Por tanto, la menor longitud determinada experimentalmente es atribuida al tamaño nanométrico de los materiales preparados^{xxv}.

Los dos hombros que aparecen en el pico del Ti-O en la muestra TiO₂-Cr 1.0% son atribuidos a las distorsiones inducidas por los dos tipos de enlace Cr-O debidos a la presencia de Cr⁺³ hexacoordinado (0.755 Å) y Cr⁺⁶ hexacoordinado (0.58 Å), como se indica más adelante en los resultados de XPS (ver Fig. 3.9(a)). Estos iones estarían sustituyendo al Ti⁺⁴ en la red del TiO₂ en fase anatasa.

De la misma manera, los dos hombros que aparecen en el pico Ti-O en la muestra TiO₂-Mo 1.0% son atribuidos a la presencia en la red de Mo⁺⁶ hexacoordinado (0.73 Å) y Mo⁺⁴ hexacoordinado (0.79 Å) (ver Fig. 3.9(b)). Esta afirmación coincide con los reportes que indican la incorporación del Mo en la red de TiO₂ como radículas de [MoO₆] en materiales preparados por impregnación en ausencia de Na⁴³⁰.

El pequeño desplazamiento del pico Ti-O hacia longitudes mayores en la muestra TiO₂-Cu 1.0% es atribuido a la presencia en la red del voluminoso Cu⁺¹ hexacoordinado (0.91 Å) (ver Fig. 3.9(c)). El pequeño hombro (*) es atribuido a la compresión de los enlaces Ti-O localizados alrededor del dopante, con el fin de conservar la estructura tipo anatasa.

Un caso particular ocurre en la muestra TiO₂-V 1.0% donde se detectó la presencia de V⁺⁵ hexacoordinado (0.68 Å) (ver Fig. 3.9(d)). El desplazamiento del pico Ti-O hacia longitudes mayores puede explicarse teniendo en cuenta que el entorno del dopante puede presentar la estructura abierta del V₂O₅⁴³¹⁻⁴³³, introduciendo enlaces V=O y V-O-Ti⁴³⁴ que conducen a la formación de defectos puntuales^{435,436}.

Las distancias Ti-Ti determinadas experimentalmente en 3.0 y 3.8 Å presentan una buena concordancia con los valores reportados para la fase anatasa (3.04 y 3.79 Å)^{11,127}.

^{xxiv} El número de coordinación disminuido de los átomos superficiales permite comprimir los átomos centrales, reduciendo así su radio cristalino y en consecuencia también las distancias interatómicas.

^{xxv} La resolución de esta técnica no permite distinguir entre las dos distancias Ti-O que han sido reportadas para la fase anatasa^{11,121,122,125-127}.

Los espectros Raman mostrados en la Fig. 3.8 confirman que la fase anatasa es la única presente en los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$.

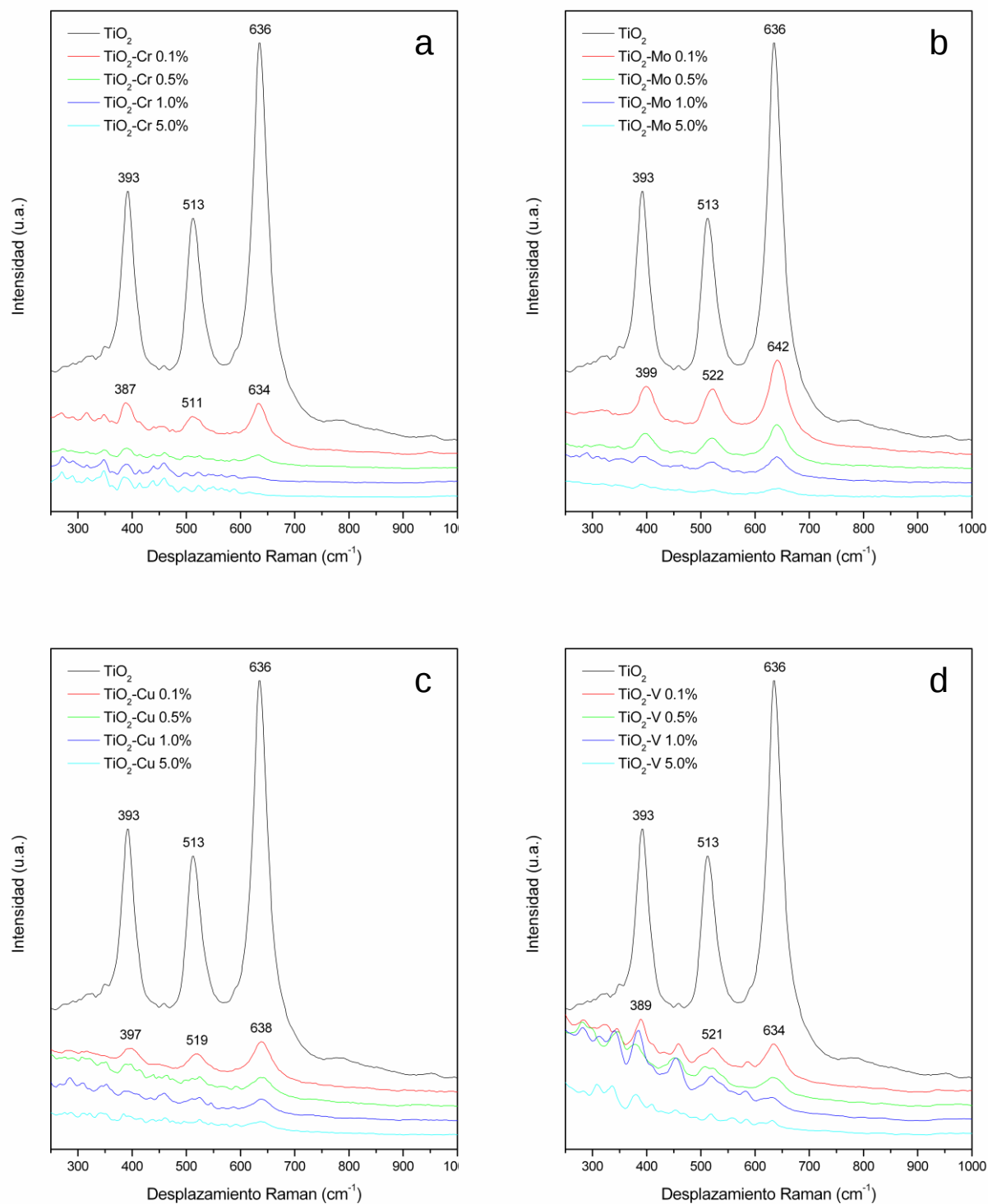


Figura 3.8. Espectros Raman de las series de materiales (a) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-Mo}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ y (d) $\text{TiO}_2\text{-V}$.

En el espectro Raman del TiO_2 puro pueden apreciarse picos bien definidos en 393, 513 y 636 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ y E_{1g} de la fase anatasa^{437,438}. No hubo evidencia de brookita (en 247, 326 o 366 cm^{-1}) o rutilo (en 447 o 612 cm^{-1}). No se presentaron vibraciones correspondientes a los óxidos de los dopantes: Cr_2O_3 , CrO_3 , MoO_3 , MoO_2 , Cu_2O o V_2O_5 (entre 800 y 1000 cm^{-1})^{427,439-443}. Los ligeros desplazamientos en las posiciones de los picos, así como la marcada disminución en la intensidad a medida que se incrementa el contenido de dopante, constituyen una evidencia del dopaje sustitucional, al menos hasta un contenido del 1.0%.

Estudios de XPS en las muestras $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% indicaron que el porcentaje atómico de los dopantes en la superficie ($\sim 2.0\%$ at.) era superior a su contenido nominal ($1.0\% \text{ m/m} \approx 1.0\% \text{ at.}$), revelando su localización preferencial en la superficie de la red (*surface lattice*). Las regiones de los espectros correspondientes a los dopantes se muestran en la Fig. 3.9.

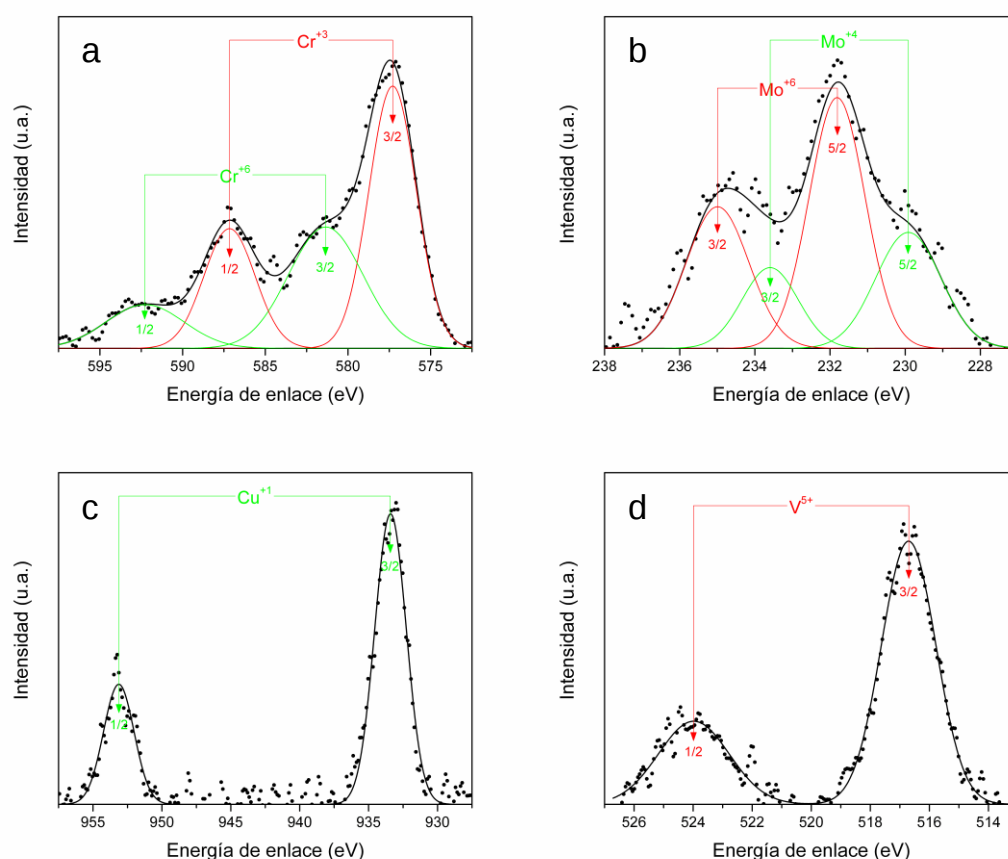


Figura 3.9. Espectros XPS correspondientes al (a) Cr 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 1.0%, (b) Mo 3d del $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 1.0%, (c) Cu 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 1.0% y (d) V 2p del $\text{TiO}_2\text{-V}$ 1.0%.

La deconvolución del espectro XPS de la muestra TiO₂-Cr 1.0% en la región correspondiente al Cr 2p (ver Fig. 3.9(a)) presentó dos dobletes asociados al Cr⁺³ (en 577.3 y 587.2 eV) y el Cr⁺⁶ (en 581.3 y 592.3 eV)^{444,445}, evidenciando la oxidación parcial del Cr⁺³ presente en el precursor. Esto es atribuido a las condiciones de gelación oxidativas (pH = 2, HNO₃) usadas en la preparación de los materiales^{446,447}.

La deconvolución del espectro XPS de la muestra TiO₂-Mo 1.0% en la región correspondiente al Mo 3d (ver Fig. 3.9(b)) presentó también dos dobletes asociados al Mo⁺⁶ (en 231.8 y 235.0 eV) y Mo⁺⁴ (en 229.9 y 233.6 eV)^{445,448}, evidenciando la reducción parcial del Mo⁺⁶ presente en el precursor. Esto es atribuido al carácter reductivo del tratamiento térmico usado en la preparación de los materiales⁴⁴⁹.

Es un hecho bien conocido que los materiales semiconductores preparados por el método sol-gel presentan superficies altamente hidroxiladas⁴²³. Se ha demostrado por resonancia paramagnética de electrones (EPR, *Electron Paramagnetic Resonance*)⁴⁵⁰, espectroscopía Mössbauer⁴⁰⁴ y estudios de reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*)⁴⁵¹ que el proceso de deshidroxilación que tiene lugar durante la calcinación tiene un carácter reductivo, independientemente de la atmósfera empleada (reductiva, inerte u oxidante)⁴⁵⁰. En consecuencia, los iones de metales de transición, en la superficie (>Mⁿ⁺-OH) o en el interior de la red (>Mⁿ⁺<), pueden ser reducidos mediante una ruta directa (Ec. (1)) o indirecta (Ecs. (2) y (3)):



La deconvolución del espectro XPS de la muestra TiO₂-Cu 1.0% en la región correspondiente al Cu 2p (ver Fig. 3.9(c)) presentó un solo doblete asociado al Cu⁺¹ (en 933.4 y 953.1 eV)^{363,445,452}, evidenciando la reducción total del Cu⁺² presente en el precursor⁴⁵³. Esto también es atribuido al carácter reductivo del tratamiento térmico usado en la preparación de los materiales⁴⁵⁴⁻⁴⁵⁶.

La deconvolución del espectro XPS de la muestra TiO₂-V 1.0% en la región correspondiente al V 2p (ver Fig. 3.9(d)) presentó un solo doblete asociado al V⁺⁵ (en 516.7 y 524.0 eV)^{445,457,458}, evidenciando la gran estabilidad de esta especie⁴⁵⁹ y sugiriendo una estequiometría V₂O₅ que mantiene la estructura anatasa⁴⁶⁰.

Obsérvese que el molibdeno, el cobre y el vanadio se encuentran en los precursores en su máximo estado de oxidación (Mo^{+6} , Cu^{+2} y V^{+5}) y por tanto, a diferencia del cromo (Cr^{+3}), no son afectados por las condiciones oxidativas de gelación.

La reducibilidad de los iones dopantes frente al tratamiento térmico mostró una buena correlación con sus potenciales redox ($\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$: 1.38 V, $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+4}$: 0.646 V, $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$: 0.159 V y $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$: 1.000 V)⁴⁶¹.

Cabe mencionar que para los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ los espectros XPS en la región correspondiente al dopante presentaron los mismos componentes (ver Figs. 3.10(a) y 3.10(d)) y la abundancia relativa de las especies^{xxvi} se mantuvo constante ($\text{Cr}^{+3}:\text{Cr}^{+6} \approx 60:40$) hasta un contenido del 1.0%, como se muestra en la Tabla 3.3. Sin embargo, a un contenido del 5.0% esta relación se modificó ($\text{Cr}^{+3}:\text{Cr}^{+6} = 47:53$), sugiriendo la segregación del dopante⁴⁶².

Tabla 3.3. Abundancia relativa de las especies Cr^{+3} y Cr^{+6} en la serie de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$.

Muestra	Cr^{+3} (%)	Cr^{+6} (%)
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%	61	39
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.5%	62	38
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 1.0%	58	42
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0%	47	53

Las regiones correspondientes al cromo, el titanio y el oxígeno en los espectros XPS de las muestras $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1% y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0% se presentan en la Fig 4.10.

^{xxvi} Calculada de las áreas correspondientes a los picos 3/2.

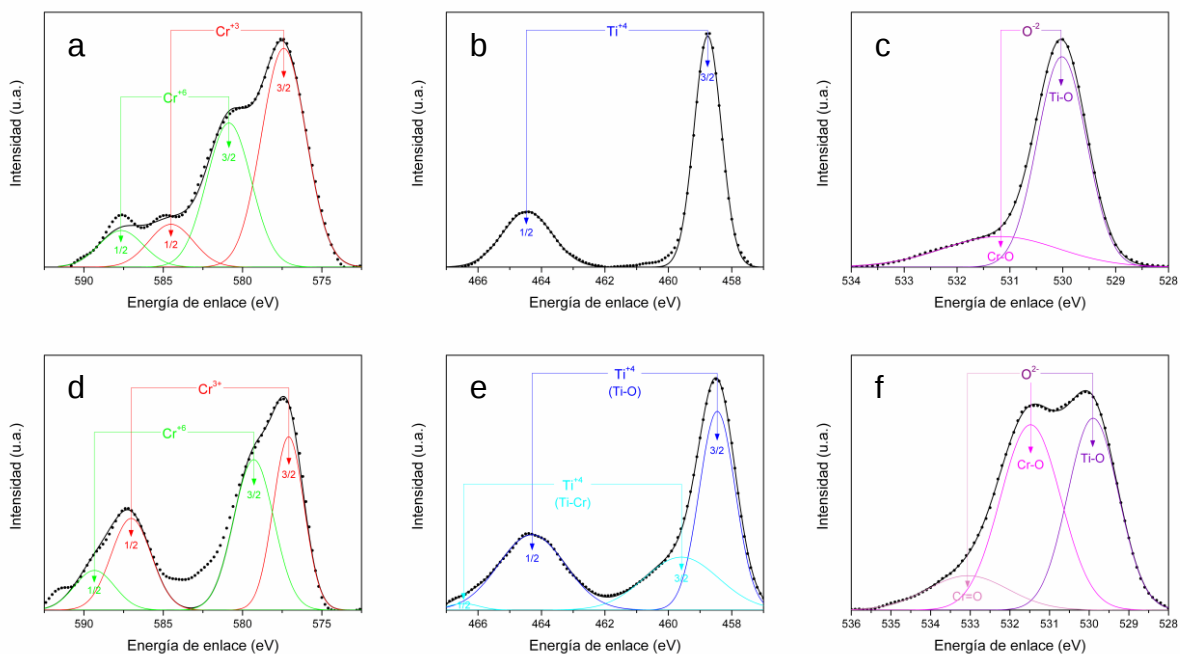


Figura 3.10. Espectros XPS correspondientes al (a) Cr 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, (b) Ti 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, (c) O 1s del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, (d) Cr 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0%, (e) Ti 2p del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0%, (f) O 1s del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0%.

Comparando las Figs. 3.10(b) y 3.10(e) puede observarse que la deconvolución del pico correspondiente al Ti 2p de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0% presenta un doblete adicional, asociado a trazas de titanato de cromo ($\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$) en la superficie del material^{463,464}.

Comparando las Figs. 3.10(c) y 3.10(f) puede apreciarse que la deconvolución del pico correspondiente al O 1s de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 5.0% presenta un componente adicional, atribuido a especies de cromato (CrO_4) ancladas a la superficie hidroxilada del TiO_2 ^{440,441}.

3.3.3. Caracterización optoelectrónica

Los espectros UV-VIS DRS de los materiales preparados se muestran en la Fig 3.11.

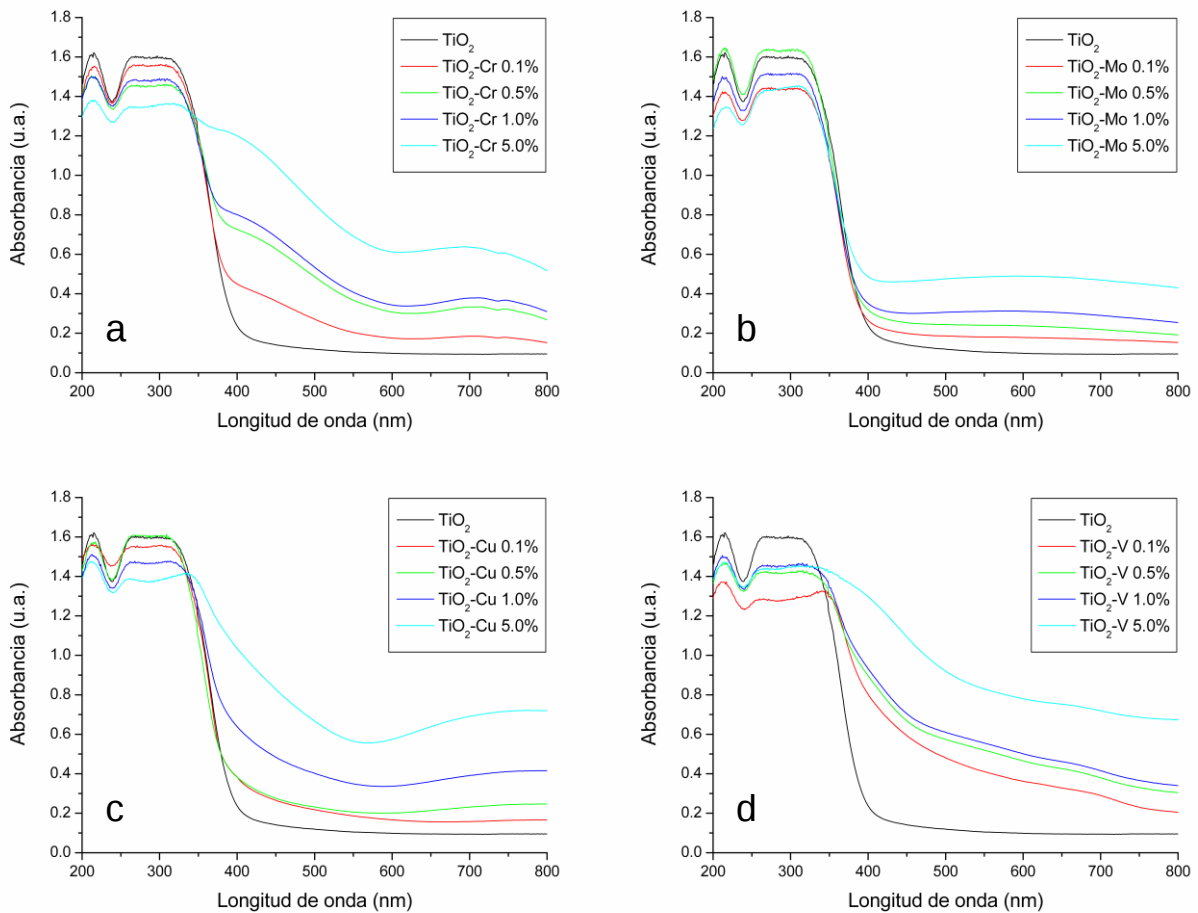


Figura 3.11. Espectros UV-VIS DRS de las series de materiales (a) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-Mo}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ y (d) $\text{TiO}_2\text{-V}$.

En la Fig. 3.11 puede observarse que el dopaje implicó la aparición de nuevas bandas de absorción en la región visible cuya intensidad aumentó a medida que se incrementó el contenido de dopante.

La pendiente de la curva de absorción no mostró cambios significativos, al menos hasta un contenido del 1.0% en las series de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$, $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$.

El cambio en la pendiente observado en la serie de materiales $\text{TiO}_2\text{-V}$ puede atribuirse al solapamiento de las bandas de absorción del TiO_2 y los entornos locales de V_2O_5 ⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁷. En este caso, así como en los materiales con un contenido de dopante del 5.0%, es cuestionable si se retiene la integridad original del TiO_2 .

Los correspondientes gráficos de Tauc utilizados para la determinación de las E_g se muestran en la Fig. 3.12.

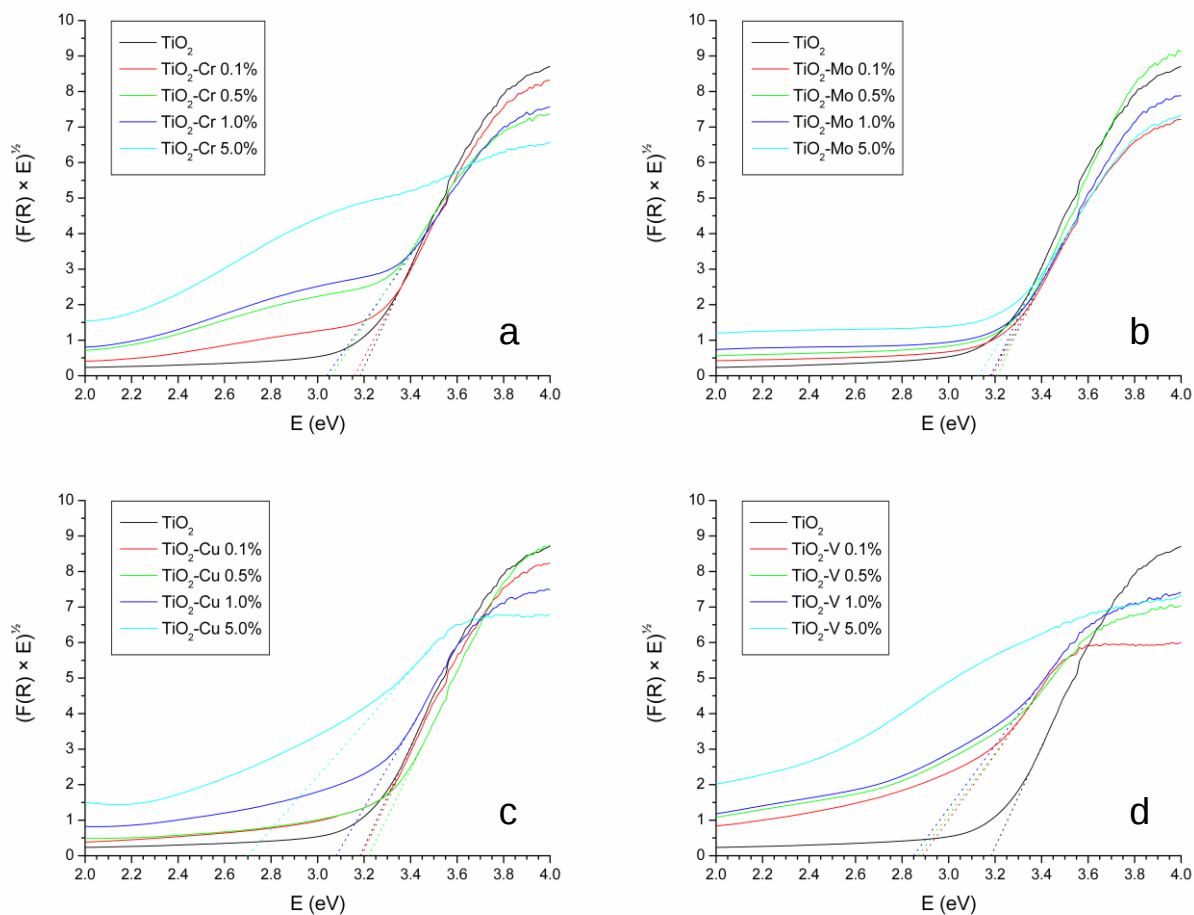


Figura 3.12. Gráficos de Tauc de las series de materiales (a) TiO_2 -Cr, (b) TiO_2 -Mo, (c) TiO_2 -Cu y (d) TiO_2 -V.

Las propiedades ópticas de los materiales preparados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Propiedades ópticas de los materiales TiO₂-M.

Muestra	$\int_{200}^{800} \text{UV-VIS DRS}$ (nm × u.a.)	$\int_{400}^{700} \text{UV-VIS DRS}$ (nm × u.a.)	VLA (%)	E _g (eV)
TiO ₂	305.90	35.18	12	3.18
TiO ₂ -Cr 0.1%	350.58	74.85	21	3.16
TiO ₂ -Cr 0.5%	418.86	130.87	31	3.06
TiO ₂ -Cr 1.0%	441.11	145.21	33	3.04
TiO ₂ -Cr 5.0%	558.63	237.16	42	(1.78)
TiO ₂ -Mo 0.1%	307.61	56.18	18	3.19
TiO ₂ -Mo 0.5%	358.15	73.15	20	3.21
TiO ₂ -Mo 1.0%	366.58	92.24	25	3.18
TiO ₂ -Mo 5.0%	427.87	143.35	34	3.13
TiO ₂ -Cu 0.1%	337.19	62.24	18	3.19
TiO ₂ -Cu 0.5%	353.12	71.02	20	3.22
TiO ₂ -Cu 1.0%	420.90	121.39	29	3.08
TiO ₂ -Cu 5.0%	544.87	205.64	38	2.70
TiO ₂ -V 0.1%	405.50	135.18	33	2.89
TiO ₂ -V 0.5%	461.67	163.71	35	2.87
TiO ₂ -V 1.0%	482.43	174.49	36	2.85
TiO ₂ -V 5.0%	620.40	268.71	43	(1.44)

La menor E_g obtenida para el TiO₂ nanoparticulado (3.18 eV) en comparación al TiO₂ común (3.23 eV)⁷⁴ puede estar asociada al efecto cuántico por la reducción del tamaño¹⁵⁷ o al incremento de las transiciones directas en este semiconductor indirecto⁴⁶⁸.

Todos los materiales dopados mostraron un incremento en la absorción de luz visible: TiO₂-V > TiO₂-Cr > TiO₂-Cu > TiO₂-Mo > TiO₂, asociado principalmente con la aparición de nuevas bandas y no con la disminución efectiva de la E_g, al menos hasta un contenido del 1.0%, en las series de materiales TiO₂-Cr, TiO₂-Mo y TiO₂-Cu.

3.4. CONCLUSIONES

Nanopartículas (17-22 nm) cuasi-esféricas de TiO_2 dopadas con Cr, Mo, Cu y V fueron preparadas por el método sol-gel.

Todos los materiales presentaron estructura tipo anatasa. La ausencia de otras fases, en los estudios de XRD y espectroscopia Raman, sugiere la sustitución de átomos de Ti por átomos de los dopantes, al menos hasta un contenido del 1.0% en las series de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$, $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$. Los dopantes se incorporaron en la red del TiO_2 principalmente en su superficie (*surface doping*).

En el caso de los materiales $\text{TiO}_2\text{-V}$, así como en los materiales con un contenido de dopante del 5.0%, es cuestionable si se retiene la integridad original del TiO_2 ($\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) o se obtiene una solución sólida ($\text{M}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$).

La oxidación del $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ fue atribuida a las condiciones de gelación oxidativas empleadas en la síntesis (HNO_3 , $\text{pH} = 2$). La reducción de $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$ y $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+1}$ fue atribuida al carácter reductivo de la deshidroxilación durante la calcinación. El V^{+5} mostró una estabilidad superior y los estudios de RDF sugieren la retención de la estructura abierta del V_2O_5 en el entorno local del dopante modificando la estructura global tipo anatasa.

Todos los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ mostraron un incremento en la absorción de luz visible, asociado principalmente con la aparición de nuevas bandas y no con la disminución efectiva de la E_g , al menos hasta un contenido del 1.0%, en las series de materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$, $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la formación de centros de color.

"Es un error capital teorizar antes de tener datos. Sin darse cuenta, uno empieza a deformar los hechos para que se ajusten a las teorías, en lugar de ajustar las teorías a los hechos."

*Sherlock Holmes en Escándalo en Bohemia
de Arthur Conan Doyle*

REFERENCIAS

- ¹ S.M.C. Markham, J. Chem. Educ., 1955, 32, 540.
- ² M. Schiavello (Ed.), Photocatalysis and Environment: Trends and Applications. Kluwer, Dordrecht, 1988.
- ³ N. Serpone y E. Pelizzetti (Eds.), Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Wiley-Interscience, New York, 1989.
- ⁴ D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- ⁵ M. Schiavello (Ed.), Heterogeneous Photocatalysis. Wiley, Chichester, 1997.
- ⁶ M. Kaneko y I. Okura (Eds.), Photocatalysis: Science and Technology. Kodansha-Springer, Tokyo, 2002.
- ⁷ M.A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. CIEMAT, Madrid, 2004.
- ⁸ M.A. Blesa y J. Blanco Gálvez (Eds.), Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM/ByToner, La Plata, 2005.
- ⁹ X. Domènech, en: D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 337.
- ¹⁰ A. Wold, Chem. Mater., 1993, 5, 280.
- ¹¹ A.L. Linsebigler, G. Lu y J.T. Yates Jr., Chem. Rev., 1995, 95, 735.
- ¹² A. Fujishima, T.N. Rao y D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 2000, 1, 1.
- ¹³ R.J. Candal, S.A. Bilmes y M.A. Blesa, en: M.A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. CIEMAT, Madrid, 2004. p. 107.
- ¹⁴ O. Carp, C.L. Huisman y A. Reller, Prog. Solid State Chem., 2004, 32, 33.
- ¹⁵ A.G. Agrios y P. Pichat, J. Appl. Electrochem., 2005, 35, 655.
- ¹⁶ J. Rodríguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada y M.A. Blesa, en: M.A. Blesa y J. Blanco Gálvez (Eds.), Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM/ByToner, La Plata, 2005. p. 129.
- ¹⁷ A. Fujishima y X. Zhang, C.R. Chim., 2006, 9, 750.
- ¹⁸ B. Ohtani, Y. Ogawa y S.-i. Nishimoto, J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 3746.
- ¹⁹ L. Gao y Q. Zhang, Scr. Mater., 2001, 44, 1195.
- ²⁰ A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato y L. Palmisano, Colloids Surf. A, 2008, 317, 366.
- ²¹ M. Kanna y S. Wongnawa, Mater. Chem. Phys., 2008, 110, 166.
- ²² H. Xu y L. Zhang, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 1785.
- ²³ X. Wang, M. Shui, R. Li y Y. Song, Mater. Res. Bull., 2008, 43, 2476.
- ²⁴ (a) C.-C. Wang, Z. Zhang y J.Y. Ying, Nanostruct. Mater., 1997, 9, 583; (b) Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria y J.Y. Ying, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 10871.
- ²⁵ D. Beydoun, R. Amal, G. Low y S. McEvoy, J. Nanopart. Res., 1999, 1, 439.
- ²⁶ S. Liu, N. Jaffrezic y C. Guillard, Appl. Surf. Sci., 2008, 255, 2704.
- ²⁷ (a) U. Diebold, Appl. Phys. A, 2002, 76, 681; (b) U. Diebold, Surf. Sci. Rep., 2003, 48, 53; (c) U. Diebold, N. Ruzycki, G.S. Herman y A. Selloni, Catal. Today, 2003, 85, 93.

-
- ²⁸ T.L. Thompson y J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4428.
- ²⁹ A. Fujishima, X. Zhang y D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515.
- ³⁰ J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.*, 2009, 603, 1605.
- ³¹ O. Heintz, D. Robert y J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, 135, 77.
- ³² G. Colón, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 138, 79.
- ³³ Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. de A.A. Soler-Illia y C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 77.
- ³⁴ M. Addamo, M. Del Arco, M. Bellardita, D. Carriazo, A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano y V. Rives, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, 33, 465.
- ³⁵ M.D. Hernández-Alonso, A.R. Almeida, J.A. Moulijn y G. Mul, *Catal. Today*, 2009, 143, 326.
- ³⁶ H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, 1277.
- ³⁷ D. Gumy, S.A. Giraldo, J. Rengifo y C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 78, 19.
- ³⁸ H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas y J.Y. Bottero, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, 85, 179.
- ³⁹ Y. Xu y C.H. Langford, *Langmuir*, 2001, 17, 897.
- ⁴⁰ J.P.S. Valente, P.M. Padilha y A.O. Florentino, *Chemosphere*, 2006, 64, 1128.
- ⁴¹ A. Sclafani, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 829.
- ⁴² H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao y L. Qi, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 663.
- ⁴³ P. Arnal, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin y A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1925.
- ⁴⁴ S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić y K. Furić, *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, 47, 33.
- ⁴⁵ C.-C. Wang y J.Y. Ying, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3113.
- ⁴⁶ W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Koltypin y A. Gedanken, *Chem. Commun.*, 2000, 1415.
- ⁴⁷ A. Piscopo, D. Robert y J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 139, 253.
- ⁴⁸ R.F. de Farias, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 239, 584.
- ⁴⁹ K.R. Lee, S.J. Kim, J.S. Song, J.H. Lee, Y.J. Chung y S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 341.
- ⁵⁰ M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng y R. Xu, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1974.
- ⁵¹ C.B. Almquist y P. Biswas, *J. Catal.*, 2002, 212, 145.
- ⁵² M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddò, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 3303.
- ⁵³ Y. Li, T.J. White y S.H. Lim, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 1372.
- ⁵⁴ S. Watson, D. Beydoun, J. Scott y R. Amal, *J. Nanopart. Res.*, 2004, 6, 193.
- ⁵⁵ (a) X. Chen y S.S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6, 906; (b) X. Chen y S.S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891.
- ⁵⁶ M. Vallet-Regí, J. Peña, A. Martínez y J.M. González-Calbet, *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 2336.
- ⁵⁷ J.C. Yu, J. Lin, D. Lo y S.K. Lam, *Langmuir*, 2000, 16, 7304.
- ⁵⁸ H. Zhang, M. Finnegan y J.F. Banfield, *Nano Lett.*, 2001, 1, 81.
- ⁵⁹ Y. Li, T. White y S.H. Lim, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, 5, 211.

-
- ⁶⁰ P. Górská, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J.W. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz y J. Hupka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 84, 440.
- ⁶¹ C. Klein y C.S. Hurlbut Jr., *Manual of Mineralogy* (after James D. Dana), 21 ed. Wiley, New York, 1993. p. 381.
- ⁶² P.Y. Simons y F. Dachille, *Acta Crystallogr.*, 1967, 23, 334.
- ⁶³ J.C. Jamieson y B. Olinger, *Science*, 1968, 161, 893.
- ⁶⁴ L.-G. Liu, *Science*, 1978, 199, 422.
- ⁶⁵ R. Marchand, L. Brohan y M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, 1980, 15, 1129.
- ⁶⁶ M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand y M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 1989, 81, 78.
- ⁶⁷ H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura y K. Kusaba, *Science*, 1991, 251, 786.
- ⁶⁸ J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki y H. Takei, *J. Solid State Chem.*, 1994, 113, 27.
- ⁶⁹ L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm y B. Johansson, *Nature*, 2001, 410, 653.
- ⁷⁰ N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V.B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J.M. Osorio-Guillen y B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87, 275501.
- ⁷¹ M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson y R. Ahuja, *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 212101.
- ⁷² J.H. Braun, *J. Coat. Technol.*, 1997, 69, 59.
- ⁷³ J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 1999, 53, 115.
- ⁷⁴ K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, 25, 1067.
- ⁷⁵ Y.-p. Weng, F.-y. Wang, L.-m. Lin y R. Xie, *en*: D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 713.
- ⁷⁶ A. Sclafani y J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13655.
- ⁷⁷ Z. Ambrus, K. Mogyorósi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi y P. Sipos, *Appl. Catal. A: General*, 2008, 340, 153.
- ⁷⁸ S. Ito, S. Inoue, H. Kawada, M. Hara, M. Iwasaki y H. Tada, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 216, 59.
- ⁷⁹ J. Ovenstone, *J. Mater. Sci.*, 2001, 36, 1325.
- ⁸⁰ P.S. Awati, S.V. Awate, P.P. Shah y V. Ramaswamy, *Catal. Commun.*, 2003, 4, 393.
- ⁸¹ G. Sivalingam, K. Nagaveni, M.S. Hegde y G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 45, 23.
- ⁸² S. Yang y L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88, 968.
- ⁸³ C.H. Cho, M.H. Han, D.H. Kim y D.K. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 92, 104.
- ⁸⁴ K. Funakoshi y T. Nonami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89, 2381.
- ⁸⁵ A.L. Castro, M.R. Nunes, A.P. Carvalho, F.M. Costa y M.H. Florêncio, *Solid State Sci.*, 2008, 10, 602.
- ⁸⁶ S. Li, G. Ye y G. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 4031.
- ⁸⁷ R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano y R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 1991, 92, 178.
- ⁸⁸ A.K. Datye, G. Riegel, J.R. Bolton, M. Huang y M.R. Prairie, *J. Solid State Chem.*, 1995, 115, 236.

-
- ⁸⁹ T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.*, 2001, 203, 82.
- ⁹⁰ R.R. Bacsá y J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, 16, 19.
- ⁹¹ B. Sun y P.G. Smirniotis, *Catal. Today*, 2003, 88, 49.
- ⁹² C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua y Z. Gao, *Catal. Today*, 2004, 93-95, 863.
- ⁹³ G. Li, L. Chen, M.E. Graham y K.A. Gray, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 275, 30.
- ⁹⁴ T. van der Meulen, A. Mattson y L. Österlund, *J. Catal.*, 2007, 251, 131.
- ⁹⁵ L. Jing, S. Li, S. Song, L. Xue y H. Fu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, 92, 1030.
- ⁹⁶ T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera y M. Chatterjee, *Chem. Lett.*, 1999, 28, 911.
- ⁹⁷ H. Kominami, M. Kohno y Y. Kera, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1151.
- ⁹⁸ Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun y H. Xingfang, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19, 1445.
- ⁹⁹ A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles y J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1116.
- ¹⁰⁰ J.H. Lee y Y.S. Yang, *J. Mater. Sci.*, 2006, 41, 557.
- ¹⁰¹ K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura y M. Kakihana, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 2378.
- ¹⁰² B.I. Lee, X. Wang, R. Bhave y M. Hu, 2006, 60, 1179.
- ¹⁰³ W.H. Baur, *Acta Cryst.*, 1961, 14, 214.
- ¹⁰⁴ M. Grätzel y F.P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 118, 474.
- ¹⁰⁵ M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemales y J.P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, 312.
- ¹⁰⁶ T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe y K. Hashimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 1359.
- ¹⁰⁷ H. Kominami, J.-i. Kato, S.-y. Murakami, Y. Ishii, M. Kohno, K.-i. Yabutani, T. Yamamoto, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui y B. Ohtani, *Catal. Today*, 2003, 84, 181.
- ¹⁰⁸ H. Kominami, Y. Ishii, M. Kohno, S. Konishi, Y. Kera y B. Ohtani, *Catal. Lett.*, 2003, 91, 41.
- ¹⁰⁹ J.-G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda y T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 1358.
- ¹¹⁰ M. Addamo, M. Bellardita, A. Di Paola y L. Palmisano, *Chem. Commun.*, 2006, 4943.
- ¹¹¹ A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli y L. Palmisano, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 3527.
- ¹¹² C.A. Nolph, D.E. Sievers, S. Kaewgun, C.J. Kucera, D.H. McKinney, J.P. Rientjes, J.L. White, R. Bhave y B.I. Lee, *Catal. Lett.*, 2007, 117, 102.
- ¹¹³ K. Brandenburg, *Diamond 3.1f - Crystal and Molecular Structure Visualization Software (Crystal Impact, Bonn, Alemania)*, 2008.
- ¹¹⁴ J. Smyth (Department of Geological Sciences, University of Colorado at Boulder, USA), Mineral Structure and Property Data, TiO₂ Group <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (30 de octubre de 2009).
- ¹¹⁵ (a) A.W. Czanderna, C.N.R. Rao y J.M. Honig, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 1069; (b) C.N.R. Rao, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 498; (c) S.R. Yoganarasimhan y C.N.R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 1579.
- ¹¹⁶ (a) H. Zhang y J.F. Banfield, *Am. Mineral.*, 1999, 84, 528; (b) R.L. Penn y J.F. Banfield, *Am. Mineral.*, 1999, 84, 871; (c) H. Zhang y J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 3481; (d) H. Zhang y J.F. Banfield, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4145; (e) H. Zhang y J.F. Banfield, *Chem. Mater.*,

-
- 2005, 17, 3421; (f) M.P. Finnegan, H. Zhang y J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 1962; (g) H. Zhang y J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6621.
- ¹¹⁷ S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovsky y N. Petrova, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1709.
- ¹¹⁸ D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss y G. Oskam, *Nanotechnology*, 2008, 19, 145605.
- ¹¹⁹ C.N.R. Rao, S.R. Yoganarasimhan y P.A. Faeth, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, 504.
- ¹²⁰ J.-G. Li y T. Ishigaki, *Acta Mater.*, 2004, 52, 5143.
- ¹²¹ A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3 ed. Clarendon Press/Oxford University Press, London, 1967. p. 460, 475.
- ¹²² H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid y F. Lévy, *Solid State Commun.*, 1993, 87, 847.
- ¹²³ P.I. Sorantin y K. Schwarz, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 567.
- ¹²⁴ R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt y A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459.
- ¹²⁵ D.T. Cromer y K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 4708.
- ¹²⁶ W.H. Baur, *Acta Cryst.*, 1956, 9, 515.
- ¹²⁷ J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson Jr. y J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 3639.
- ¹²⁸ R. Zallen y M.P. Moret, *Solid State Commun.*, 2006, 137, 154.
- ¹²⁹ D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 3 ed. International Thomson Editores, México, 1998. p. 12.
- ¹³⁰ W.F. Smith con la colaboración de J. Hashemi, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 3 ed. McGraw-Hill Interamericana de España, Madrid, 2004. p. 80.
- ¹³¹ J.Y. Ying y T. Sun, *J. Electroceram.*, 1997, 1, 219.
- ¹³² B. Levy, *J. Electroceram.*, 1997, 1, 239.
- ¹³³ (a) P.V. Kamat y D. Meisel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 282; (b) P.V. Kamat y D. Meisel, *C.R. Chim.*, 2003, 6, 999.
- ¹³⁴ A.T. Bell, *Science*, 2003, 299, 1688.
- ¹³⁵ P.R. Mishra, P.K. Shukla, A.K. Singh y O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28, 1089.
- ¹³⁶ S.C. Tjong y H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R*, 2004, 45, 1.
- ¹³⁷ K. Onozuka, B. Ding, Y. Tsuge, T. Naka, M. Yamazaki, S. Sugi, S. Ohno, M. Yoshikawa y S. Shiratori, *Nanotechnology*, 2006, 17, 1026.
- ¹³⁸ A.B. Murphy, P.R.F. Barnes, L.K. Randeniya, I.C. Plumb, I.E. Grey, M.D. Horne y J.A. Glasscock, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, 31, 1999.
- ¹³⁹ D. Lutic, M. Sanati y A. Lloyd Spetz, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 411.
- ¹⁴⁰ J. Bisquert, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 451.
- ¹⁴¹ G. Colón-Ibáñez, C. Belver-Coldeira y M. Fernández-García, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 491.
- ¹⁴² T. Yuranova, D. Laub y J. Kiwi, *Catal. Today*, 2007, 122, 109.

-
- ¹⁴³ X. Zhao, Q. Zhao, J. Yu y B. Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354, 1424.
- ¹⁴⁴ C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul y C. Thanachayanont, *Ceram. Int.*, 2008, 34, 1067.
- ¹⁴⁵ M.R. Mohammadi, D.J. Fray y M. Ghorbani, *Solid State Sci.*, 2008, 10, 884.
- ¹⁴⁶ A.V. Korzhak, N.I. Ermokhina, A.L. Stroyuk, V.K. Bukhtiyarov, A.E. Raevskaya, V.I. Litvin, S.Ya. Kuchmiy, V.G. Ilyin y P.A. Manorik, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, 198, 126.
- ¹⁴⁷ M. Boutonnet, S. Lögdberg y E. Elm Svensson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2008, 13, 270.
- ¹⁴⁸ M. Antoniadou, P. Bouras, N. Strataki y P. Lianos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 5045.
- ¹⁴⁹ N.R. Shiju y V.V. Guliants, *Appl. Catal. A: General*, 2009, 356, 1.
- ¹⁵⁰ A. Alem, H. Sarpoolaky y M. Keshmiri, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29, 629.
- ¹⁵¹ (a) M.J. Pitkethly, *Mater. Today*, 2003, 6:12:1, 36; (b) M.J. Pitkethly, *Mater. Today*, 2004, 7:12:1, 20.
- ¹⁵² A. Henglein, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1861.
- ¹⁵³ Y. Wang y N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 525.
- ¹⁵⁴ M. Grätzel, *Nature* 1991, 349, 740.
- ¹⁵⁵ C.Q. Sun, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 7.
- ¹⁵⁶ L. Vayssieres, en: J.A. Rodríguez y M. Fernández-García (Eds.), *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. Wiley-Interscience, New York, 2007. p. 49.
- ¹⁵⁷ (a) L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 5566; (b) L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 4403; (c) L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2555.
- ¹⁵⁸ T. Kippeny, L.A. Swafford y S.J. Rosenthal, *J. Chem. Educ.*, 2002, 79, 1094.
- ¹⁵⁹ (a) A. Henglein, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1987, 73, 1; (b) A. Henglein, *Top. Curr. Chem.*, 1988, 143, 113.
- ¹⁶⁰ (a) H. Weller, *Adv. Mater.*, 1993, 5, 88; (b) H. Weller y A. Eychmüller, *Adv. Photochem.*, 1995, 20, 165.
- ¹⁶¹ P.V. Kamat, K. Murakoshi, Y. Wada y S. Yanagida, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 3. Academic Press, San Diego, 2000. p. 291.
- ¹⁶² M.A. Kastner, *Phys. Today*, 1993, 46, 24.
- ¹⁶³ V.N. Ostrovsky, *Found. Chem.*, 2001, 3, 145.
- ¹⁶⁴ Ch.-H. Fischer, H. Weller, L. Katsikas y A. Henglein, *Langmuir*, 1989, 5, 429.
- ¹⁶⁵ (a) S.N. Khanna y P. Jena, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69, 1664; (b) S.N. Khanna y P. Jena, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71, 208.
- ¹⁶⁶ A.W. Castleman Jr. y K. H. Bowen Jr., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 12911.
- ¹⁶⁷ M. Quintana, S. Oros, J.A. Pedraza-Avella y E. Pérez, *Spectroscopic Evidence of CdS Nanoparticle Size Reduction to a More Stable Configuration*, *J. Nano Res.*, 2009, en prensa.
- ¹⁶⁸ N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov y E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 16655.
- ¹⁶⁹ D.S. Boudreaux, F. Williams y A.J. Nozik, *J. Appl. Phys.*, 1980, 51, 2158.
- ¹⁷⁰ D. Duonghong, J. Ramsden y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2977.
- ¹⁷¹ J.J. Kasinski, L.A. Gomez-Jahn, K.J. Faran, S.M. Gracewski y R.J. Dwayne Miller, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 1253.

-
- ¹⁷² T. Asahi, A. Furube y H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 275, 234.
- ¹⁷³ J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 7239.
- ¹⁷⁴ R.T. Ross y A.J. Nozik, *J. Appl. Phys.*, 1982, 53, 3813.
- ¹⁷⁵ M.A. Grela y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 18214.
- ¹⁷⁶ D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie y L. Spanhel, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 709.
- ¹⁷⁷ R.F. Howe y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 4495.
- ¹⁷⁸ G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone y D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 8054.
- ¹⁷⁹ M.A. Grela, M.E.J. Coronel y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 16940.
- ¹⁸⁰ D.W. Bahnemann, M. Hilgendorff y R. Memming, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 4265.
- ¹⁸¹ S.H. Szczepankiewicz, J.A. Moss y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 2922.
- ¹⁸² J. Nelson, A.M. Eppler y I.M. Ballard, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 25.
- ¹⁸³ S.H. Szczepankiewicz, J.A. Moss y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7654.
- ¹⁸⁴ N. Beermann, G. Boschloo y A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 152, 213.
- ¹⁸⁵ T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa y M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 3817.
- ¹⁸⁶ T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T.L. Thompson y J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 6061.
- ¹⁸⁷ S.-C. Ke, T.-C. Wang, M.-S. Wong y N.O. Gopal, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 11628.
- ¹⁸⁸ (a) R. Rossetti, S. Nakahara y L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 1086; (b) R. Rossetti, J.L. Ellison, J.M. Gibson y L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 4464; (c) R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson y L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 552.
- ¹⁸⁹ U. Koch, A. Fojtik, H. Weller y A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 122, 507.
- ¹⁹⁰ D.W. Bahnemann, C. Kormann y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3789.
- ¹⁹¹ M. Haase, H. Weller y A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 482.
- ¹⁹² C. Kormann, D.W. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 5196.
- ¹⁹³ P.V. Kamat y B. Patrick, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 6829.
- ¹⁹⁴ J.Z. Zhang, Z.-l. Wang, J. Liu, S. Chen y G.-y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*. Kluwer, New York, 2002. p. 177, 201.
- ¹⁹⁵ A. Henglein, *Pure Appl. Chem.*, 1984, 56, 1215.
- ¹⁹⁶ L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 2693.
- ¹⁹⁷ A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 49.
- ¹⁹⁸ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69.
- ¹⁹⁹ S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M.R. Hoffmann, *in*: W.B. Stine, T. Tanaka y D.E. Claridge (Eds.), 1995 *Solar Engineering*, Vol. 1. American Society of Mechanical Engineers, New York, 1995. p. 409.
- ²⁰⁰ R.F. Howe, *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.*, 1998, 6, 55.
- ²⁰¹ J.M. Nedeljković, M.T. Nenadović, O.I. Mičić y A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 12.
- ²⁰² M. Anpo, T. Shima, S. Kodama y Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 4305.
- ²⁰³ Y. Nosaka, N. Ohta y H. Miyama, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 3752.

-
- ²⁰⁴ A.J. Hoffman, H. Yee, G. Mills y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5540.
- ²⁰⁵ A.J. Hoffman, G. Mills, H. Yee y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5546.
- ²⁰⁶ A.J. Hoffman, E.R. Carraway y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 776.
- ²⁰⁷ H.-S. Lee, C.-S. Woo, B.-K. Youn, S.-Y. Kim, S.-T. Oh, Y.-E. Sung y H.-I. Lee, *Top. Catal.*, 2005, 35, 255.
- ²⁰⁸ S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwaru y T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, 81, 61.
- ²⁰⁹ B.C. Faust, M.R. Hoffmann y D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 6371.
- ²¹⁰ W. Lee, Y.-M. Gao, K. Dwight y A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, 1992, 27, 685.
- ²¹¹ G.P. Lepore, C.H. Langford, J. Víchová y A. Vlček Jr., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 75, 67.
- ²¹² (a) S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, 90, 3315; (b) S.T. Martin, H. Herrmann y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, 90, 3323.
- ²¹³ B.R. Müller, S. Majoni, R. Memming y D. Meissner, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2501.
- ²¹⁴ K. Kosuge, *Chemistry of Non-stoichiometric Compounds*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- ²¹⁵ T.L. Thompson y J.T. Yates Jr., *Top. Catal.*, 2005, 35, 197.
- ²¹⁶ M.D. Earle, *Phys. Rev.*, 1942, 61, 56.
- ²¹⁷ (a) D.C. Cronmeyer, *Phys. Rev.*, 1952, 87, 876; (b) D.C. Cronmeyer, *Phys. Rev.*, 1959, 113, 1222.
- ²¹⁸ J.S. Anderson y B.G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, 28, 1393.
- ²¹⁹ H. Sawatari, E. Iguchi y R.J.D. Tilley, *J. Phys. Chem. Solids*, 1982, 43, 1147.
- ²²⁰ J.W. Schultze, L. Elfenthal, K. Leitner y O. Meyer, *Electrochim. Acta*, 1988, 33, 911.
- ²²¹ M.A. Henderson, *Surf. Sci.*, 1999, 419, 174.
- ²²² M. Hirasawa, T. Seto, T. Orii, N. Aya y H. Shimura, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197-198, 661.
- ²²³ I. Justicia, P. Ordejón, G. Canto, J.L. Mozos, J. Fraxedas, G.A. Battiston, R. Gerbasi y A. Figueras, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1399.
- ²²⁴ T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto y S. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 42, 403.
- ²²⁵ R.A. Bennett y N.D. McCavish, *Top. Catal.*, 2005, 36, 11.
- ²²⁶ I. Justicia, G. Garcia, L. Vázquez, J. Santiso, P. Ordejón, G. Battiston, R. Gerbasi y A. Figueras, *Sens. Actuators B*, 2005, 109, 52.
- ²²⁷ F.J. Ager, I. Justicia, R. Gerbasi, G.A. Battiston, N. McSporran y A. Figueras, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2006, 249, 490.
- ²²⁸ L. Jing, B. Xin, F. Yuan, L. Xue, B. Wang y H. Fu, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17860.
- ²²⁹ K. Suriye, P. Praserttham y B. Jongsomjit, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 3849.
- ²³⁰ J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J.M. Coronado, F. Fresno y M.D. Hernández-Alonso, *Catal. Today*, 2007, 129, 240.
- ²³¹ M. Reece y R. Morrell, *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, 5566.
- ²³² P. Salvador, M.L. García-González y F. Muñoz, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 10349.

-
- ²³³ I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara y K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 161, 205.
- ²³⁴ T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara y Y. Iriyama, *J. Mater. Sci.*, 2001, 36, 4201.
- ²³⁵ H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber y L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 566, 73.
- ²³⁶ T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca y R. Gómez, *Electrochem. Commun.*, 2006, 8, 1713.
- ²³⁷ G.U. von Oertzen y A.R. Gerson, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, 68, 324.
- ²³⁸ F.M. Hossain, G.E. Murch, L. Sheppard y J. Nowotny, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 319.
- ²³⁹ N.Savage, B.Chwieroth, A.Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar y P.K. Dutta, *Sens. Actuators B*, 2001, 79, 17.
- ²⁴⁰ M.K. Nowotny, T. Bak, J. Nowotny y C.C. Sorrell, *Phys. Status Solidi B*, 2005, 242, R88.
- ²⁴¹ A.E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes y M.A. Blesa, *Langmuir*, 1998, 14, 868.
- ²⁴² H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, 1966, 16, 179.
- ²⁴³ C. Dorémieux-Morin, M.-A. Enriquez, J. Sanz y J. Fraissard, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 95, 502.
- ²⁴⁴ J.A.R. van Veen, F.T.G. Veltmaat y G. Jonkers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1656.
- ²⁴⁵ Cr. Contescu, J. Jagiello y J.A. Schwarz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, 91, 237.
- ²⁴⁶ E.L. Bullock, L. Patthey y S.G. Steinemann, *Surf. Sci.*, 1996, 352-354, 504.
- ²⁴⁷ K.S. Finnie, D.J. Cassidy, J.R. Bartlett y J.L. Woolfrey, *Langmuir*, 2001, 17, 816.
- ²⁴⁸ C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat y P. Raybaud, *J. Catal.*, 2004, 222, 152.
- ²⁴⁹ G.D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C.S. Garoufalis, A. Tsevis, N. Spanos, C. Kordulis y A. Lycourghiotis, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, 142, 20.
- ²⁵⁰ K. Kobayakawa, Y. Nakazawa, M. Ikeda, Y. Sato y A. Fujishima, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1990, 94, 1439.
- ²⁵¹ Z. Ding, G. Q. Lu y P.F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 4815.
- ²⁵² K.L. Yeung, S.T. Yau, A.J. Maira, J.M. Coronado, J. Soria y P.L. Yue, *J. Catal.*, 2003, 219, 107.
- ²⁵³ P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn y G. Mul, *J. Catal.*, 2008, 260, 75.
- ²⁵⁴ M.E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li y E.G. Søgaard, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, 200, 192.
- ²⁵⁵ R.I. Bickley y R.K.M. Jayanty, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1974, 58, 194.
- ²⁵⁶ A.H. Boonstra y C.A.H.A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 1694.
- ²⁵⁷ (a) G. Munuera, V. Rives-Arnau y A. Saucedo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1979, 75, 736; (b) A.R. Gonzalez-Elipé, G. Munuera y J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1979, 75, 748; (c) G. Munuera, A.R. González-Elipé, J. Soria y J. Sanz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1980, 76, 1535.
- ²⁵⁸ P. Salvador y C. Gutierrez, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 86, 131.
- ²⁵⁹ S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 9842.
- ²⁶⁰ M.A. Henderson, W.S. Epling, C.H.F. Peden y C.L. Perkins, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 534.
- ²⁶¹ T.L. Thompson y J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18230.

-
- ²⁶² Y. Du, N.A. Deskins, Z. Zhang, Z. Dohnálek, M. Dupuis y I. Lyubinetsky, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 666.
- ²⁶³ (a) D. Duonghong y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1597; (b) Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1629; (c) Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84, 197.
- ²⁶⁴ X. Chen, Y. Lou, S. Dayal, X. Qiu, R. Krolicki, C. Burda, C. Zhao y J. Becker, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, 5, 1408.
- ²⁶⁵ Y. Taga, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 3167.
- ²⁶⁶ Y. Matsumoto, J.-i. Kurimoto, T. Shimizu y E.-i. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:5, 1040.
- ²⁶⁷ (a) M.A. Malati y W.K. Wong, *Surf. Technol.*, 1984, 22, 305; (b) W.K. Wong y M.A. Malati, *Sol. Energy*, 1986, 36, 163.
- ²⁶⁸ Z. Luo y Q.-H. Gao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 63, 367.
- ²⁶⁹ M.A. Aguado y M.A. Anderson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1993, 28, 345.
- ²⁷⁰ (a) N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier y J.-M. Herrmann, *Langmuir*, 1994, 10, 643; (b) M. Schiavello, V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani y A.M. Venezia, *Langmuir*, 1995, 11, 3278.
- ²⁷¹ (a) W. Choi, A. Termin y M.R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 1994, 106, 1148; (b) W. Choi, A. Termin y M.R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1091; (c) W. Choi, A. Termin y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13669.
- ²⁷² (a) M. Anpo, Y. Ichihashi, Y. Tamada, H. Yamashita, T. Yoshinari y Y. Suzuki, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1997, 20, 331; (b) M. Anpo, *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, 1, 169; (c) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi y H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.*, 1998, 24, 143; (d) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi y H. Yamashita, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, 121, 305; (e) H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi y M. Anpo, *J. Synchrotron Radiat.*, 1999, 6, 451; (f) M. Anpo, H. Yamashita, S. Kanai, K. Sato y T. Fujimoto, *U.S. Pat.* 6,077,492 (June 20, 2000); (g) M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 130:1, 157; (h) M. Anpo, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1265; (i) M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh y N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, 2000, 67, 135; (j) M. Anpo y M. Takeuchi, *Int. J. Photoenergy*, 2001, 3, 89; (k) M. Anpo, S. Kishiguchi, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita, K. Ikeue, B. Morin, A. Davidson y M. Che, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, 27, 459; (l) M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue y S. Dohshi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, 6, 381; (m) M. Anpo, *en*: M. Kaneko y I. Okura (Eds.), *Photocatalysis: Science and Technology*. Kodansha-Springer, Tokyo, 2002. p. 175; (n) M. Anpo y M. Takeuchi, *J. Catal.*, 2003, 216, 505; (ñ) M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, 77, 1427; (o) M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi y M. Matsuoka, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2005, 35, 1; (p) K. Iino, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka y M. Anpo, *Curr. Appl. Phys.*, 2006, 6, 982; (q) M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo y J.M. Thomas, *Catal. Today*, 2007, 122, 51; (r) M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima y M. Anpo, *Appl. Catal. A: General*, 2007, 325, 1.
- ²⁷³ (a) K. Wilke y H.D. Breuer, *Z. Phys. Chem.*, 1999, 213, 135; (b) K. Wilke y H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, 121, 49.
- ²⁷⁴ A.I. Kokorin, V.M. Arakeljan y V.M. Arutyunyan, *Structure and Photoelectrochemical Properties of the Doped Polycrystalline TiO₂*. Proceedings of the 13th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Kirchberg in Tirol, Österreich, March 11-17, 2001.
- ²⁷⁵ C. Lettmann, H. Hinrichs y W.F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 3160.
- ²⁷⁶ L. Davydov, E.P. Reddy, P. France y P.G. Smirniotis, *J. Catal.*, 2001, 203, 157.
- ²⁷⁷ (a) A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani y L. Palmisano, *Int. J. Photoenergy*, 2001, 3, 171; (b) A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda y B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 637; (c) A. Di Paola, E. García-López, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani y

-
- L. Palmisano, *Catal. Today*, 2002, 75, 87; (d) A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives y A.M. Venezia, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 48, 223.
- ²⁷⁸ A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa y J. Soria, *Chem. Commun.*, 2001, 2718.
- ²⁷⁹ K.V.S. Rao, B. Lavédrine y P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 154, 189.
- ²⁸⁰ S. Karvinen, *Solid State Sci.*, 2003, 5, 811.
- ²⁸¹ V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan y G.E. Shahnazaryan, *Sol. Energy*, 2005, 78, 581.
- ²⁸² (a) T.J. Kemp y R.A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 165; (b) T.J. Kemp y R.A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 3010; (c) T.J. Kemp y R.A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 3020.
- ²⁸³ (a) N. Wetchakun, S. Phanichphant, K. Chiang y R. Amal, Effects of Transition Metal Doping on the Photocatalytic Activity of TiO₂. International Congress on Particle Technology 2007, Nuremberg (Alemania), 27-29 de marzo de 2007; (b) N. Wetchakun, K. Chiang, R. Amal y S. Phanichphant, Synthesis and characterization of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference, Shanghai (China), 24-27 de marzo de 2008.
- ²⁸⁴ T.K. Ghorai, D. Dhak, S.K. Biswas, S. Dalai y P. Pramanik, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 273, 224.
- ²⁸⁵ C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91, 1529.
- ²⁸⁶ A.K. Ghosh y H.P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124:10, 1516.
- ²⁸⁷ E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti y M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 2996.
- ²⁸⁸ J.-M. Herrmann, M.N. Mozzanega y P. Pichat, *J. Photochem.*, 1983, 22, 333.
- ²⁸⁹ J.-M. Herrmann, J. Disdier y P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 108, 618.
- ²⁹⁰ P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega y H. Courbon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1984, 19, 319.
- ²⁹¹ F.A. Soliman y H.J.J. Seguin, *Thin Solid Films*, 1986, 145, 61.
- ²⁹² L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani y M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6710.
- ²⁹³ M.W. Raphael y M.A. Malati, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1989, 46, 367.
- ²⁹⁴ G. Al-Sayyed, J.C. D'Oliveira y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 58, 99.
- ²⁹⁵ C. Martin, I. Martin, V. Rives, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Catal.*, 1992, 134, 434.
- ²⁹⁶ M. Schiavello, *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 11.
- ²⁹⁷ K.T. Ranjit y B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 107, 215.
- ²⁹⁸ V. Brezová, A. Blažková, Ľ. Karpinský, J. Grošková, B. Havlíková, V. Jorík y M. Čeppan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 109, 177.
- ²⁹⁹ H. Tahiri, Y.A. Ichou y J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, 114, 219.
- ³⁰⁰ H. Wittmer, J. Engeldinger, R. Hempelmann y H.D. Breuer, *Z. Phys. Chem.*, 2000, 214, 709.
- ³⁰¹ T.M.R. Viseu, B. Almeida, M. Stchakovsky, B. Drevillon, M.I.C. Ferreira y J.B. Sousa, *Thin Solid Films*, 2001, 401, 216.
- ³⁰² D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr y M.A. Malati, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 37, 91.
- ³⁰³ M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska y S. Komornicki, *Solid State Ionics*, 2003, 157, 379.

-
- ³⁰⁴ S. Karvinen y R.-J. Lamminmäki, *Solid State Sci.*, 2003, 5, 1159.
- ³⁰⁵ M. Radecka, M. Wierzbicka, S. Komornicki y M. Rekas, *Physica B*, 2004, 348, 160.
- ³⁰⁶ Z.L. Liu, Z.L. Cui y Z.K. Zhang, *Mater. Charact.*, 2005, 54, 123.
- ³⁰⁷ J.T. Chang, Y.F. Lai y J.L. He, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 200, 1640.
- ³⁰⁸ J.Y. Shi, W.H. Leng, W.C. Zhu, J.Q. Zhang y C.N. Cao, *Chem. Eng. Technol.*, 2006, 29, 146.
- ³⁰⁹ J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang y L. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 62, 329.
- ³¹⁰ E. Dorjpalam, M. Takahashi y T. Yoko, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153:6, G534.
- ³¹¹ B.-F. Gao, Y. Ma, Y.-A. Cao y J.-N. Yao, *Acta Chim. Sinica*, 2006, 64, 1329.
- ³¹² J.C. Yu, G. Li, X. Wang, X. Hu, C.W. Leung y Z. Zhang, *Chem. Commun.*, 2006, 2717.
- ³¹³ C.-C. Pan y J.C.S. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100, 102.
- ³¹⁴ E.B. Gracien, J. Shen, X. Sun, D. Liu, M. Li, S. Yao y J. Sun, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 5287.
- ³¹⁵ M.-H. Chan, W.-Y. Ho, D.-Y. Wang y F.-H. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 202, 962.
- ³¹⁶ T. Ikeda, T. Nomoto, K. Eda, Y. Mizutani, H. Kato, A. Kudo y H. Onishi, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 1167.
- ³¹⁷ X. Fan, X. Chen, S. Zhu, Z. Li, T. Yu, J. Ye y Z. Zou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 284, 155.
- ³¹⁸ C.-C. Tsai y H. Teng, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 4912.
- ³¹⁹ M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac y K. Zakrzewska, *J. Power Sources*, 2008, 181, 46.
- ³²⁰ W.-Y. Ho, M.-H. Chan, K.-S. Yao, C.-L. Chang, D.-Y. Wang y C.-H. Hsu, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 8530.
- ³²¹ L. Wan, J.-f. Li, J.-y. Feng, W. Sun y Z.-q. Mao, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2008, 21, 487.
- ³²² N.N. Rao, S. Dube y P. Natarajan, en: D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 695.
- ³²³ W. Lee, Y.R. Do, K. Dwight y A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, 1993, 28, 1127.
- ³²⁴ J. Papp, S. Soled, K. Dwight y A. Wold, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 496.
- ³²⁵ S. Dube y N.N. Rao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 93, 71.
- ³²⁶ S.H. Elder, F.M. Cot, Y. Su, S.M. Heald, A.M. Tyryshkin, M.K. Bowman, Y. Gao, A.G. Joly, M.L. Balmer, A.C. Kolwaite, K.A. Magrini y D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5138.
- ³²⁷ M.S. Jeon, W.S. Yoon, H. Joo, T.K. Lee y H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 165, 209.
- ³²⁸ K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Kwon, H.W. Lee, W.J. Chung y W.I. Lee, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2349.
- ³²⁹ C. Wu, W. Qin, G. Qin, S. Huang, J. Zhang, D. Zhao, S. Lü y H. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 366, 205.
- ³³⁰ Y. Yang, X.-j. Li, J.-t. Chen y L.-y. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 517.
- ³³¹ Y.K. Du, Y.Q. Gan, P. Yang, F. Zhao, N.P. Hua y L. Jiang, *Thin Solid Films*, 2005, 491, 133.
- ³³² M. Matsuoka, T. Kamegawa, R. Takeuchi y M. Anpo, *Catal. Today*, 2007, 122, 39.
- ³³³ L.G. Devi y B.N. Murthy, *Catal. Lett.*, 2008, 125, 320.
- ³³⁴ L.G. Devi, S.G. Kumar, B.N. Murthy y N. Kottam, *Catal. Commun.*, 2009, 10, 794.

-
- ³³⁵ G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff y J. Zerbino, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126:9, 1592.
- ³³⁶ A. Sobczynski, *Monatsh. Chem.* 1991, 122, 645.
- ³³⁷ T. Watanabe, A. Kitamura, E. Kojima, C. Nakayama, K. Hashimoto y A. Fujishima, *en*: D.F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993. p. 747.
- ³³⁸ O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki y T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 72, 269.
- ³³⁹ M. Mitani, T. Kiriya y T. Kuratate, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 1279.
- ³⁴⁰ H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, Y. Teraoka, H. Hatano, S. Ehara, K. Kikui, L. Palmisano, A. Sclafani, M. Schiavello y M.A. Fox, *Res. Chem. Intermed.*, 1994, 20, 815.
- ³⁴¹ M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi y S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 396, 21.
- ³⁴² H.-J. Chiang, J.M. Shyu y C.M. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, 43, 21.
- ³⁴³ X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, O. Chimal, M. Asomoza y R. Gómez, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2616.
- ³⁴⁴ A. Kudo y H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, 52, 109.
- ³⁴⁵ Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura y S. Tsuchiya, *Chem. Lett.*, 1998, 27, 1253.
- ³⁴⁶ K.Y. Song, Y.T. Kwon, G.J. Choi y W.I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20, 957.
- ³⁴⁷ K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, S. Goeringer y M. Djukic, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 1849.
- ³⁴⁸ H.-J. Kim, L. Lu, J.-H. Kim, C.-H. Lee, T. Hyeon, W. Choi y H.-I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, 22, 1371.
- ³⁴⁹ D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak y A.I. Kokorin, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 36, 161.
- ³⁵⁰ I-H. Tseng, W.-C. Chang y J.C.S. Wu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 37, 37.
- ³⁵¹ H. Tsuji, T. Sagimori, K. Kurita, Y. Gotoh y J. Ishikawa, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 158-159, 208.
- ³⁵² K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *Adv. Environ. Res.*, 2002, 6, 471.
- ³⁵³ G. Sivalingam, K. Nagaveni, M.S. Hegde y G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 45, 23.
- ³⁵⁴ I-H. Tseng, J.C.S. Wu y H.-Y. Chou, *J. Catal.*, 2004, 221, 432.
- ³⁵⁵ S.W. Ryu, E.J. Kim, S.K. Ko y S.H. Hahn, *Mater. Lett.*, 2004, 58, 582.
- ³⁵⁶ W. Zhang, Y. Li, S. Zhu y F. Wang, *Catal. Today*, 2004, 93-95, 589.
- ³⁵⁷ N.-L. Wu y M.-S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, 29, 1601.
- ³⁵⁸ J. Araña, C. Garriga i Cabo, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián y J. Pérez-Peña, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 239, 60.
- ³⁵⁹ Slamet, H.W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela y J. Gunlazuardi, *Catal. Commun.*, 2005, 6, 313.
- ³⁶⁰ J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, J.A. Herrera Melián, E. Tello Rendón y O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 174, 7.
- ³⁶¹ J. Bandara, C.P.K. Udawatta y C.S.K. Rajapakse, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, 4, 857.
- ³⁶² R.J. Tayade, R.G. Kulkarni y R.V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 5231.

-
- ³⁶³ G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 67, 41.
- ³⁶⁴ T. Morikawa, Y. Irokawa y T. Ohwaki, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 314, 123.
- ³⁶⁵ M.-K. Jeon, J.-W. Park y M. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, 13, 84.
- ³⁶⁶ J. Ménesi, R. Kékesi, L. Körösi, V. Zöllmer, A. Richardt y I. Dékány, *Int. J. Photoenergy*, 2008, 846304.
- ³⁶⁷ T. Morikawa, T. Ohwaki, K.-i. Suzuki, S. Moribe y S. Tero-Kubota, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 83, 56.
- ³⁶⁸ H. Li, X. Duan, G. Liu y L. Li, *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 1971.
- ³⁶⁹ O.A. Ileperuma, C.T.K. Thaminimulla y W.C.B. Kiridena, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1993, 28, 335.
- ³⁷⁰ I.R. Bellobono, A. Carrara, B. Bami y A. Gazzotti, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 1994, 84, 83.
- ³⁷¹ S.T. Martin, C.L. Morrison y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13695.
- ³⁷² J.C. Yu, J. Lin y R.W.M. Kwok, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 111, 199.
- ³⁷³ P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A.I. Cardona y M. Romero, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, 17, 75.
- ³⁷⁴ T. Ivanova, A. Harizanova y M. Surtchev, *Mater. Lett.*, 2002, 55, 327.
- ³⁷⁵ J.J. Sene, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 1597.
- ³⁷⁶ T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev y Z. Nenova, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, 76, 591.
- ³⁷⁷ F. Gracia, J.P. Holgado, L. Contreras, T. Girardeau y A.R. González-Elípe, *Thin Solid Films*, 2003, 429, 84.
- ³⁷⁸ K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota y O. Yamaguchi, *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, 108, 187.
- ³⁷⁹ J.C.-S. Wu y C.-H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 509.
- ³⁸⁰ X. Jiang y X. Chen, *J. Cryst. Growth*, 2004, 270, 547.
- ³⁸¹ H. Park, J.P. Ahn, Y.S. Cho, H. Sieger, H. Hahn y J.K. Park, Chemical Band Structure of V-doped TiO₂ Nanopowder Synthesized by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Synthesis. International Congress of Nanotechnology 2004, San Francisco (USA), 7-10 de noviembre de 2004.
- ³⁸² J. Domaradzki, *Thin Solid Films* 2006, 497, 243.
- ³⁸³ M.M. Mohamed y M.M. Al-Esaimi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 255, 53.
- ³⁸⁴ (a) J. Liu, R. Yang y S. Li, *Rare Met.* 2006, 25, 636; (b) J. Liu, R. Yang y S. Li, *J. Rare Earths*, 2007, 25, 173.
- ³⁸⁵ D. Masih, H. Yoshitake y Y. Izumi, *Appl. Catal. A: General*, 2007, 325, 276.
- ³⁸⁶ A. Kubacka, A. Fuerte, A. Martínez-Arias y M. Fernández-García, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 74, 26.
- ³⁸⁷ M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romanò y A. Speghini, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 146, 529.
- ³⁸⁸ X. Yang, C. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal y K. Klabunde, *J. Catal.*, 2007, 252, 296.
- ³⁸⁹ M.M. Mohamed, W.A. Bayoumy, M. Khairy y M.A. Mousa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 109, 445.

-
- ³⁹⁰ D.-E. Gu, B.-C. Yang y Y.-D. Hu, *Catal. Commun.*, 2008, 9, 1472.
- ³⁹¹ S. Higashimoto, W. Tanihata, Y. Nakagawa, M. Azuma, H. Ohue y Y. Sakata, *Appl. Catal. A: General*, 2008, 340, 98.
- ³⁹² K. Melghit, O.S. Al-Shukeili y I. Al-Amri, *Ceram. Int.*, 2009, 35, 433.
- ³⁹³ J.D. Bryan y D.R. Gamelin, *Prog. Inorg. Chem.*, 2005, 54, 47.
- ³⁹⁴ (a) J. Livage, M. Henry y C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, 18, 259; (b) J. Livage, J.P. Jolivet y E. Tronc, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, 121, 35; (c) J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1993, 1, 21.
- ³⁹⁵ J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, 2006, 112, 73.
- ³⁹⁶ H. Kamisaka, T. Adachi y K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 084704.
- ³⁹⁷ N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 24287.
- ³⁹⁸ C.-y. Wang, R. Pagel, J.K. Dohrmann y D.W. Bahnemann, *C.R. Chim.*, 2006, 9, 761.
- ³⁹⁹ V.N. Kuznetsov y Nick Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 25203.
- ⁴⁰⁰ A.V. Emeline, N.V. Sheremetyeva, N.V. Khomchenko, V.K. Ryabchuk y N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11456.
- ⁴⁰¹ V.N. Kuznetsov y N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 15277.
- ⁴⁰² T. López y R. Gómez, *en*: L.C. Klein (Ed.), *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. Kluwer, Boston, 1994. p. 345.
- ⁴⁰³ J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro y X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 9692.
- ⁴⁰⁴ T. López, J.A. Moreno, R. Gómez, X. Bokhimi, J.A. Wang, H. Yee-Madeira, G. Pecchi y P. Reyes, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 714.
- ⁴⁰⁵ J.A. Pedraza-Avella, M. Álvarez, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, J. Navarrete, T. López y R. Gómez, Effect of chromium doping on the photophysical properties of nanosized titania sol-gel. XIV International Materials Research Congress, Cancún (México), 21-25 de agosto de 2005.
- ⁴⁰⁶ J.A. Pedraza-Avella, M. Álvarez, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, J. Navarrete, T. López y R. Gómez, Effect of doping with copper and molybdenum on the photophysical properties of nanosized titania sol-gel. III Congreso Internacional de Materiales - Simposio MATERIA 2005 - VIII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Cartagena (Colombia), 12-16 de septiembre 2005.
- ⁴⁰⁷ J.A. Pedraza-Avella, M. Álvarez, F. Martínez-Ortega, R. Gómez y E.A. Páez-Mozo, Degradación fotocatalítica de CN^- con materiales basados en TiO_2 sol-gel. Preparación y caracterización de los catalizadores. Simposio SOLAR SAFE WATER, Puerto Iguazú (Argentina), 17-19 de octubre de 2005.
- ⁴⁰⁸ J.A. Pedraza-Avella, M. Álvarez, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, J. Navarrete, T. López y R. Gómez, Effect of altermvalent transition metal doping on the photophysical properties of nanosized titania sol-gel. III International Sol-Gel Science and Applications Congress - VI Congreso Nacional de Materiales Sol-Gel, Guanajuato (México), 3-9 de septiembre de 2006.
- ⁴⁰⁹ R. Gómez, F. Galindo y J.A. Pedraza-Avella, Effect of doping with copper, cerium and molybdenum on the photophysical properties of nanosized titania sol-gel. XII Simposio en Física de Materiales, Ensenada (México), 6-9 de febrero de 2007.
- ⁴¹⁰ J.A. Pedraza-Avella, R. López, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, J. Navarrete y R. Gómez, Photophysical properties of nanosized TiO_2 -Cr sol-gel: UV-VIS DRS and XPS studies. 2nd Mexican Workshop on Nanostructured Materials, Puebla (México), 15-18 de mayo de 2007.
- ⁴¹¹ J.A. Pedraza-Avella, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo y R. Gómez, Photophysical properties of nanosized TiO_2 -M (M = Cu, Mo) sol-gel: On the reductive character of the thermal

dehydroxylation process. 2nd Mexican Workshop on Nanostructured Materials, Puebla (México), 15-18 de mayo de 2007.

⁴¹² R. López, J.A. Pedraza-Avella y R. Gómez, Photophysical properties of nanosized chromium-doped titania sol-gel. 4th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, Monterrey (México), 12-14 de noviembre de 2007.

⁴¹³ J.A. Pedraza-Avella, R. López, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo y R. Gómez, J. Nano Res., 2009, 5, 95.

⁴¹⁴ J.A. Pedraza-Avella, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, J. Navarrete y R. Gómez, Visible Light Absorption by Molybdenum- and Copper-Doped Titania Sol-Gel Nanomaterials, J. Phys. Chem. C, en preparación.

⁴¹⁵ J.A. Pedraza-Avella, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, M. May-Lozano y R. Gómez, Effect of altermvalent cation doping on the structural and optical properties of nanosized titania sol-gel, J. Sol-Gel Sci. Technol. C, en preparación.

⁴¹⁶ P. de Almeida, J. van Deelen, C. Catry, H. Sneyers, T. Pataki, R. Andriessen, C. Van Roost y J.M. Kroon, Appl. Phys. A, 2004, 79, 1819.

⁴¹⁷ J. Lin, J.C. Yu, D. Lo y S. K. Lamy, J. Catal., 1999, 183, 368.

⁴¹⁸ T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza y R. Gomez, J. Catal., 1992, 133, 247.

⁴¹⁹ P. Bosch, T. López, M. Asomoza, R. Gómez, M.A. Cauqui y J.M. Rodriguez-Izquierdo, Langmuir, 1995, 11, 4328.

⁴²⁰ M. Magini y A. Cabrini, J. Appl. Crystallogr., 1972, 5, 14.

⁴²¹ A.V. Vorontsov, A.A. Altynnikov, E.N. Savinov y E.N. Kurkin, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, 144, 193.

⁴²² Q. Li, R. Xie, Y.W. Li, E.A. Mintz y J.K. Shang, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 5050.

⁴²³ C.J. Brinker y G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, 1990. p. 277, 620.

⁴²⁴ JCPDS Card No. 21-1272.

⁴²⁵ JCPDS Card No. 21-1276.

⁴²⁶ JCPDS Card No. 15-0875.

⁴²⁷ P. Kornelak, B. Borzęcka-Prokop, L. Lityńska-Dobrzyńska, J. Wagner, D.S. Su, J. Camra y A. Weselucha-Birczyńska, Catal. Today, 2007, 119, 204.

⁴²⁸ A.M. Venezia, L. Palmisano y M. Schiavello, J. Solid State Chem., 1995, 114, 364.

⁴²⁹ J.E. Huheey, E.A. Keiter y R.L. Keiter, Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad, 4 ed. Oxford University Press, México, 1997. p. 120.

⁴³⁰ (a) C. Martin, I. Martin, V. Rives y P. Malet, J. Catal., 1994, 147, 465; (b) C. Martin, I. Martin, V. Rives y P. Malet, J. Catal., 1996, 161, 87.

⁴³¹ A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner y M. Petersen, Phys. Rev. B, 1999, 59, 10583.

⁴³² P.Y. Zavalij y M.S. Whittingham, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 1999, 55, 627.

⁴³³ K. Hermann (Theory Department, Fritz-Haber Institute of the Max Planck Society, Berlín, Alemania), BALSAC picture gallery, V₂O₅ bulk lattice <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/BalsacPictures/V2O5bulk.gif>, V₂O₅ bulk layer <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/BalsacPictures/V2O5modelreal.gif> (30 de octubre de 2009).

⁴³⁴ G.N. Kryukova, G.A. Zenkovets, G. Mestl y R. Schlögl, React. Kinet. Catal. Lett., 2003, 80, 161.

-
- ⁴³⁵ J.M. Herrmann, P. Vergnon y S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, 7-8, 1056-1058.
- ⁴³⁶ S.H. Choi, S.P. Cho, J.Y. Lee, S.H. Hong, S.C. Hong y S.-I. Hong, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, 304, 166.
- ⁴³⁷ W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin y Q Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, 33, 912.
- ⁴³⁸ P.P. Lottici, Laboratory of Photoinduced Effects, Vibrational and X Spectroscopies (Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Parma, Italia), Mineral Raman DataBase <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php> (30 de octubre de 2009).
- ⁴³⁹ H. Hu y I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 10911.
- ⁴⁴⁰ B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs y R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 3327.
- ⁴⁴¹ B.M. Weckhuysen y I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2793.
- ⁴⁴² M.A. Bañares, M. Martínez-Huerta, X. Gao, I.E. Wachs y J.L.G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 130, 3125.
- ⁴⁴³ C.B. Rodella, P.A.P. Nascente, R.W.A. Franco, C.J. Magon, V.R. Mastelaro y A.O. Florentino, *Phys. Status Solidi A*, 2001, 187, 161.
- ⁴⁴⁴ A.M. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, C. Martin, I. Martin y V. Rives, *J. Catal.*, 1994, 147, 115.
- ⁴⁴⁵ R. Benoit (CNRS Orléans, Francia) con la colaboración de Thermo Fischer Scientific (Thermo Electron France), Spectra and data base for XPS, AES and UPS <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php> (30 de octubre de 2009).
- ⁴⁴⁶ M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, Oxford, 1966. p. 267.
- ⁴⁴⁷ E. Tani y J.F. Baumard, *J. Solid State Chem.*, 1980, 32, 105.
- ⁴⁴⁸ J.-G. Choi y L.T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, 93, 143.
- ⁴⁴⁹ B. Domenichini, G.A. Rizzi, P. Krüger, M. Della Negra, Z. Li, M. Petukhov, G. Granozzi, P.J. Møller y S. Bourgeois, *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 245433.
- ⁴⁵⁰ E. Muñoz, J.L. Boldú, E. Andrade, O. Novaro, Xi. Bokhimi, T. López y R. Gómez, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, 392,
- ⁴⁵¹ X. Bokhimi, O. Novaro, R.D. Gonzalez, T. López, O. Chimal, A. Asomoza y R. Gómez, *J. Solid State Chem.*, 1999, 144, 349.
- ⁴⁵² G. Córdoba, M. Viniegra, J.L.G. Fierro, J. Padilla y R. Arroyo, *J. Solid State Chem.*, 1998, 138, 1.
- ⁴⁵³ L. Meda y G.F. Cerofolini, *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36, 756.
- ⁴⁵⁴ J. Cunningham, J.N. Hickey, N.M.D. Brown y B.J. Meenan, *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 743.
- ⁴⁵⁵ O.V. Komova, L.T. Tsykoza, A.V. Simakov, A.V. Ushakov, V.A. Bolshov, G.B. Barannik y Z.R. Asmagilov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1994, 52, 129.
- ⁴⁵⁶ J. Xiaoyuan, J. Yanrong, H. Pei Hua y Z. Xiaoming, *Catal. Lett.*, 2005, 104, 169.
- ⁴⁵⁷ Y. Gao, S. Thevuthasan, D.E. McCready y M. Engelhard, *J. Cryst. Growth*, 2000, 212, 178.
- ⁴⁵⁸ W. Gao, C.M. Wang, H.Q. Wang, V.E. Henrich y E.I. Altman, *Surf. Sci.*, 2004, 559, 201.
- ⁴⁵⁹ D.S. Su, M. Wieske, E. Beckmann, A. Blume, G. Mestl y R. Schlögl, *Catal. Lett.*, 2001, 75, 81.
- ⁴⁶⁰ V. Eyert y K.-H. Höck, *Phys. Rev. B*, 1998, 57, 12727.
- ⁴⁶¹ A.J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, New York, 1985. p. 293, 461, 480, 522.

-
- ⁴⁶² J.C. Vedrine, H. Praliaud, P. Meriaudeau y M. Che, *Surf. Sci.*, 1979, 80, 101.
- ⁴⁶³ V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, E. Prabhu, T. Gnanasekaran y G. Periaswami, *Sens. Actuators B*, 1999, 55, 175.
- ⁴⁶⁴ S.C. Naisbitt, K.F.E. Pratt, D.E. Williams y I.P. Parkin, *Sens. Actuators B*, 2006, 114, 969.
- ⁴⁶⁵ D. Morris, R. Dixon, F.H. Jones, Y. Dou, R.G. Egddell, S.W. Downes y G. Beamson, *Phys. Rev. B*, 1997, 55, 16083.
- ⁴⁶⁶ J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190-192, 391.
- ⁴⁶⁷ S. Atzkern, S.V. Borisenko, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, A.N. Yaresko, V.N. Antonov, M. Klemm y S. Horn, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 12792.
- ⁴⁶⁸ N. Serpone, D. Lawless y R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 16646.

Con el fin de confirmar las observaciones referentes al cambio en el estado de oxidación del dopante por los procesos de oxido-reducción involucrados en la síntesis y al incremento en la absorción de luz visible por la formación de centros de color, se prepararon adicionalmente muestras de $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 1.0% y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 1.0%, mediante procedimientos análogos usando como precursores de los dopantes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%).

Los resultados de XPS evidenciaron la oxidación parcial del cobalto ($\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$) y la reducción parcial del hierro ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), en concordancia con los razonamientos anteriores.

Los resultados de UV-VIS DRS mostraron un incremento en la absorción de luz visible, asociado principalmente a la aparición de nuevas bandas, consecuente con la formación de centros de color.

Todos los materiales preparados fueron evaluados en la oxidación fotocatalítica de CN^- , empleando radiación UV-VIS y VIS.

Se estudiaron diferentes parámetros experimentales como la concentración de fotocatalizador (0.1-2.0 g/L), la concentración inicial de CN^- (100-500 ppm), el pH (10-12), la homogenización de la suspensión (agitación magnética/ultrasónica 5-30 min.), el tiempo de pre-adsorción (agitación magnética 15-60 min.), el burbujeo de diferentes gases (aire/oxígeno/nitrógeno) y el tiempo de reacción (30-120 min.).

Las condiciones óptimas para la evaluación de los materiales preparados fueron: 1.0 g/L de fotocatalizador, 265 ppm de CN^- , pH 11, 15 min. de homogenización ultrasónica, 30 min. de pre-adsorción, burbujeo de aire, 60 min. de reacción bajo radiación UV-VIS y 90 min. de reacción bajo radiación VIS.

Los resultados obtenidos bajo estas condiciones se muestran en el Anexo 3.

Todos los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ presentaron fotoactividad UV-VIS, aunque sólo aquellos con una $\text{VLA} \leq 25\%$ ($\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 0.1, 0.5 y 1.0% y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.1 y 0.5%) mostraron una conversión mayor o igual que la del TiO_2 .

Todos los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ presentaron una fotoactividad VIS mayor que la del TiO_2 .

En los siguientes capítulos se analizan tres efectos importantes del dopaje en el comportamiento fotocatalítico de estos materiales.

4

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y LA FOTODEGRADACIÓN DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Fe, Co y Cu) AL 1.0%

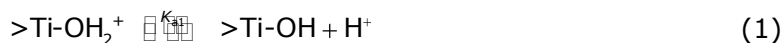
*"Entonces Dios dijo: Hágase la luz. Y la luz se hizo.
Dios vio que la luz era buena, y separó la luz de las tinieblas."*

Génesis 1:3-4.

4.1. MARCO CONCEPTUAL

En reacciones fotocatalíticas verdaderamente heterogéneas, como la oxidación de CN^- sobre TiO_2 (ver Capítulo 2), la adsorción del sustrato juega un papel tan importante como el de la absorción de luz (ver Capítulo 3)¹. En dicha reacción esta afirmación es especialmente relevante pues bajo las condiciones alcalinas requeridas para evitar la formación de HCN ($\text{pH} > 9.3$) la superficie del fotocatalizador adquiere carga negativa limitando la adsorción de aniones^{2,3}.

Es un hecho bien conocido que la carga superficial del TiO_2 varía dependiendo del pH del medio (i.e. es positiva en ambientes ácidos, negativa en ambientes básicos y adquiere valores intermedios en ambientes moderadamente neutros)⁴. Esto se debe al carácter anfotérico de los grupos $-\text{OH}$ superficiales⁵, los cuales actúan como bases en medios ácidos y como ácidos en medios básicos de acuerdo con el equilibrio indicado en las Ecs. (1) y (2)^{6,i,ii}, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 4.1:



ⁱ Los modelos que describen la interfase sólido/líquido se basan en la adsorción de H^+ . Ver: (a) T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk y G.H. Bolt, J. Colloid Interface Sci., 1989, 133, 91; (b) T. Hiemstra, J.C.M. de Wit y W.H. van Riemsdijk, J. Colloid Interface Sci., 1989, 133, 105; (c) T. Hiemstra y W.H. van Riemsdijk, Colloids Surf., 1991, 59, 7; (d) T. Hiemstra, P. Venema y W.H. van Riemsdijk, J. Colloid Interface Sci., 1996, 184, 680; (e) T. Hiemstra y W.H. van Riemsdijk, J. Colloid Interface Sci., 2006, 301, 1.

ⁱⁱ Los grupos $>\text{Ti}-\text{OH}$ reciben el nombre de grupos titanol.

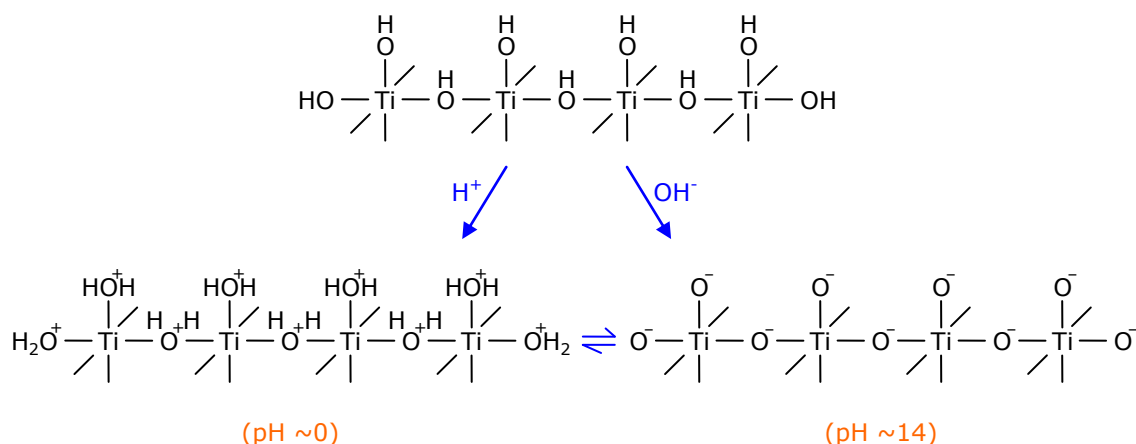


Figura 4.1. Comportamiento anfotérico del TiO_2 . Valores intermedios de pH implican superficies híbridas que contienen grupos Ti-OH , Ti-OH_2^+ y Ti-O^- .ⁱⁱⁱ

Experimentalmente es posible estimar la carga neta superficial de un sólido particulado a un pH determinado aplicando un campo eléctrico al medio donde se encuentran suspendidas las partículas, ya que estas se moverán dependiendo de la carga superficial y el campo aplicado^{iv}.

Si la superficie se encuentra en su forma neutra, las partículas permanecerán inmóviles. En esta situación el valor del pH se denomina punto isoeléctrico (IEP, *Iso-Electric Point*)⁷ o punto de carga cero (PZC, *Point of Zero Charge*)^{8,v}, el cual está relacionado con las constantes de equilibrio de las Ecs. (1) y (2) mediante la Ec. (3)⁶, y puede ser utilizado como parámetro representativo del comportamiento electrocinético responsable de fenómenos como la adsorción (interacción de la superficie con el sustrato) y coagulación (interacción entre partículas).

$$\text{IEP} \approx \text{PZC} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} \quad (3)$$

ⁱⁱⁱ Para información adicional sobre la especiación superficial del TiO_2 en función del pH ver: (a) C. Kormann, D.W. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25, 494; (b) A.B. Araújo, O.P. Amarante Jr., E.M. Vieira, J.P.S. Valente, P.M. Padilha y A.O. Florentino, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, 17, 737.

^{iv} Este fenómeno se conoce con el nombre de electroforesis. La dirección y velocidad con que se mueven las partículas por unidad de campo eléctrico se denomina movilidad electroforética (u_E).

^v Aunque existe una diferencia conceptual entre el IEP y el PZC, teniendo en cuenta el modelo de la doble capa eléctrica, en la práctica esta distinción puede despreciarse en sistemas acuosos en donde los iones determinantes del potencial son el H^+ y el OH^- (i.e. no existen otros iones específicamente adsorbidos en la superficie). Para más información ver: (a) R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, London, 1981. p. 224; (b) A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 ed. Wiley-Interscience, New York, 1997. p. 190; (c) Zeta-Meter, *Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos*.

Barakat⁹ ha propuesto que la adsorción de CN^- en la superficie del TiO_2 ocurre a través de la formación de enlaces polares covalentes entre el nitrógeno del cianuro y el hidrógeno de los grupos superficiales Ti-OH o Ti-OH_2^+ , como se muestra en la Fig. 4.2. Es importante señalar que la presencia de los grupos Ti-O^- a $\text{pH} > \text{IEP}$, además de implicar una disminución en los sitios de adsorción, dificulta la interacción del CN^- con la superficie debido a la repulsión electrostática.

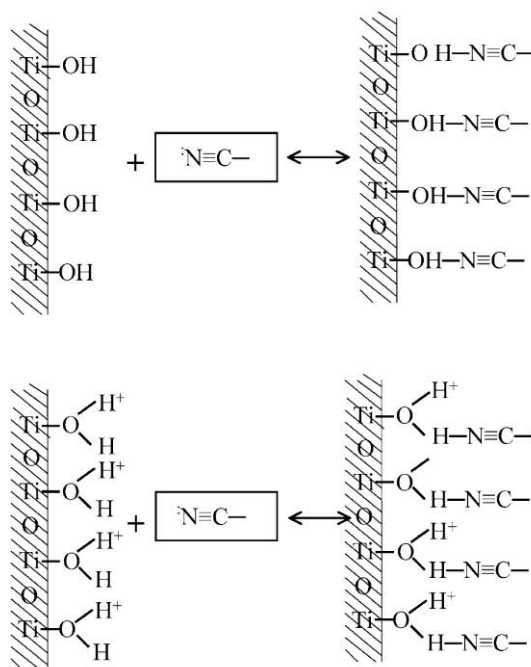


Figura 4.2. Mecanismo de adsorción de CN^- sobre TiO_2 .

Cabe indicar que el medio acuoso utilizado para la síntesis de nanomateriales por el método sol-gel y la gran cantidad de defectos superficiales que estos presentan conducen a superficies altamente hidroxiladas que pueden ser muy favorables para este fin¹⁰.

Buscando el mejoramiento en las propiedades de adsorción, sumado a la posibilidad de aprovechar la radiación visible, y teniendo en cuenta la afinidad del cianuro con los metales de transición¹¹, el dopaje con dichos elementos por el método sol-gel fue seleccionado en el presente trabajo.

Es conveniente mencionar que varias modificaciones del TiO_2 se han ensayado con el fin de mejorar la oxidación fotocatalítica de CN^- . Por ejemplo, se ha investigado con TiO_2 platinizado^{12,13} (buscando reducir la recombinación de los pares electrón-hueco) y con materiales $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (con el propósito de aumentar el área superficial específica del fotocatalizador)¹⁴⁻²¹. Sin embargo, sólo dos reportes informan sobre la utilización del dopaje con metales de transición. En ambos casos se utilizó TiO_2 Degussa P-25 como soporte y radiación UV para la evaluación^{22,23}.

En el primer trabajo se prepararon por impregnación/reducción materiales M/TiO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ag}$ y Ni-Cu) con diferente contenido de dopante (1,5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 y 9.0% m/m) y se encontró que todos los materiales 3.0% M/TiO_2 presentaron una mayor fotoactividad que el TiO_2 ²².

En el segundo trabajo se prepararon por fotodeposición materiales Cu/TiO_2 con diferente contenido de dopante (0.05, 0.10, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 y 10.0% at.); la mayor fotoactividad se logró con un contenido del 0.10% at., incrementos posteriores implicaron una disminución en la misma y altos contenidos de dopante (5.0 y 10.0% at.) condujeron a una menor fotoactividad que el TiO_2 puro²³.

En este capítulo se analiza el efecto del dopaje con diferentes metales de transición, $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Cu), en la fotodegradación de cianuro con radiación UV-VIS y VIS²⁴⁻²⁶, teniendo en cuenta los fenómenos de adsorción del sustrato y absorción de luz.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se consideraron el TiO_2 y los materiales dopados al 1.0% cuyos precursores fueron los correspondientes nitratos ($\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 1.0%, $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 1.0%, $\text{TiO}_2\text{-Co}$ 1.0% y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 1.0%). Se excluyeron los materiales cuyos precursores fueron las sales de amonio ($\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 1.0% y $\text{TiO}_2\text{-V}$ 1.0%), pues este hecho confiere a los materiales características superficiales y propiedades ácido-base diferentes que dificultan la comparación de sus comportamientos de adsorción.

4.2.1. Caracterización de los fotocatalizadores

4.2.1.1. Dispersión dinámica de luz

El tamaño promedio de partícula (D_p , *particle size*) y la distribución de tamaños se estimaron por dispersión dinámica de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) en un equipo Nicomp 380/ZLS.

4.2.1.2. Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) en un difractómetro Rigaku D/MAX-IIIB usando radiación Cu K α . El porcentaje en masa de anatasa (W_A , *weight percentage of anatase*) se calculó^{vi} usando las reflexiones (110) del rutilo y (101) de la anatasa. El tamaño de cristal (D_c , *crystallite size*) se estimó con la ecuación de Scherrer^{vii} usando la reflexión (101) de la anatasa²⁷.

4.2.1.3. Adsorción de nitrógeno

El área superficial específica (SSA, *Specific Surface Area*) se determinó por el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (BET)^{viii} a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (-195.8°C) en un aparato Quantachrome Autosorb-3B. El volumen total de poros (TPV, *Total Pore Volume*) y el diámetro promedio de poro (APD, *Average Pore Diameter*) se calcularon por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH)^{ix} usando la isoterma de adsorción/desorción. Las muestras (~100 mg) fueron previamente desgasificadas al vacío (< 0.001 torr) durante toda la noche a 350°C²⁸.

^{vi} $W_A = 100 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$, en donde W_A es el porcentaje en masa de anatasa, I_R es la intensidad del pico más intenso del rutilo (en $2\theta \approx 27.45^\circ$) e I_A es la intensidad del pico más intenso de la anatasa (en $2\theta \approx 25.28^\circ$). Ver: (a) R.A. Spurr y H. Myers, *Anal. Chem.*, 1957, 29, 760; (b) JCPDS Card No. 21-1272; (c), JCPDS Card No. 21-1276.

^{vii} $D_c = K\lambda / B \cos\theta$, en donde D_c es el tamaño de cristal en Å, $K = 0.9$ es la constante de Scherrer, $\lambda = 1.540598$ Å es la longitud de onda de la radiación Cu K α , B es la anchura total a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) en rad del pico más intenso y θ su ángulo de Bragg en °. Los valores de FWHM se obtuvieron con el programa PowderX (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Aplicando este método se alcanza una exactitud de $\pm 10\%$. Ver: (a) B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2 ed. Reading, Addison-Wesley, 1978. p. 102; (b) J.I. Langford y A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 1978, 11, 102; (c) V. Uvarov y I. Popov, *Mater. Charact.*, 2007, 58, 883.

^{viii} Ver: S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.

^{ix} Ver: E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.

4.2.1.4. Potencial zeta

El IEP se estimó de la curva potencial zeta vs. pH trazada con el programa SigmaPlot 8.0 (SPSS, Chicago, USA). Los valores de potencial zeta fueron calculados usando la ecuación de Smoluchowski^x a partir de los datos de movilidad electroforética medidos con un equipo Zeta-Meter 3.0+ en suspensiones diluidas (5.5 mg/L) a diferentes valores de pH (2-12)¹⁰⁰.

4.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa

La brecha de energía entre las bandas (E_g)^{29,30} y la absorción de luz visible³¹ se estimaron por espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa (UV-VIS DRS, *UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy*) con un espectrofotómetro espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia), ver Anexo 1.

4.2.2. Pruebas de adsorción

Los siguientes reactivos se usaron tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional: NaCN (Aldrich, 97%), NaOH (J.T. Baker, 98.5%, bajo en carbonato, lentejas), agua destilada ($> 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), AgNO_3 (Carlo Erba, ACS-ISO para análisis, 99.8%) y NaCl (Merck, para análisis, 99.5%).

Los experimentos de adsorción se realizaron en la oscuridad a 25°C con suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% (2.0 g/L) en solución acuosa de CN^- (265 ppm) a pH 11, usando frascos de plásticos de 50 mL, con tapa de rosca y boca ancha, sumergidos en un baño ultrasónico (Elma LC30H).

En un experimento típico 20 mg de $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% se añadieron a 10 mL de solución acuosa de CN^- . La suspensión se agitó ultrasónicamente de 5 a 120 min., al cabo de los cuales se tomó una muestra con una jeringa desechable de 5 mL. Las partículas sólidas fueron removidas con un filtro acoplable a la jeringa (Nalgene, PTFE 0.2 μm). Alícuotas de 1 mL fueron utilizadas para la determinación de la concentración

^x $\zeta = u_E \eta / \epsilon$, en donde ζ es el potencial zeta de las partículas en mV, u_E es su movilidad electroforética en $\mu\text{m/s}$ por V/cm, $\eta = 0.890 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ es la viscosidad del medio (H_2O , 25°C) y $\epsilon = 707 \text{ pF/m}$ es la permitividad del agua. Ver: (a) R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, London, 1981. p. 69; (b) A.W. Adamson y A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 ed. Wiley-Interscience, New York, 1997. p. 183.

de CN^- mediante titulación potenciométrica con una solución estandarizada de AgNO_3 0.01 M en un aparato Metrohm 751 GPD Titrino equipado con un electrodo combinado de anillo de Ag ^{32,33}. Cada determinación se realizó por triplicado. Aplicando este método se alcanzó una precisión de ± 7 ppm en el rango de 40-500 ppm.

4.2.3. Pruebas de fotodegradación

Se emplearon los mismos reactivos que en las pruebas de adsorción junto con aire sintético (Praxair, 4.7 FID, 99,997%) y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, 99.9%).

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo a 25°C con suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-M}$ (1.0 g/L) en solución acuosa de CN^- (265 ppm) a pH 11, usando un micro-fotorreactor de vidrio de 5-15 mL con un compartimiento central de cuarzo para la inmersión de una lámpara (Ace Glass 7880-60)³⁴ y una lámpara de descarga de vapor de mercurio de baja presión y cátodo frío de 5.5 W (UVP Pen-Ray 90-0012-01 (11SC-1), 220 V/50 Hz AC). Antes de incidir en la suspensiones estudiadas, la radiación atravesó la chaqueta del compartimiento central por la cual recirculaba agua, que absorbe la radiación IR y permite el control de la temperatura, o una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M, que absorbe además la radiación UV (filtro químico)³⁵.

El espectro de emisión de la lámpara se registró en ausencia y presencia del filtro químico con un espectrómetro con fibra óptica de alta resolución Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR. En cada caso, el flujo fotónico por unidad de volumen (I_0) se determinó por actinometría química usando respectivamente ferrioxalto de potasio (250-500 nm) y sal de Reinecke (316-750 nm)³⁶.

En un experimento típico 10 mg de $\text{TiO}_2\text{-M}$ se añadieron a 10 mL de solución acuosa de CN^- . La suspensión fue homogenizada en la oscuridad por agitación ultrasónica durante 15 min. Posteriormente, ésta se mantuvo en la oscuridad con agitación magnética y burbujeo de aire durante 30 min. para alcanzar el equilibrio de adsorción. La lámpara se encendió 10 min. antes de introducirla en el fotorreactor con el fin de conseguir su estabilización. La agitación y el burbujeo se mantuvieron durante la iluminación para minimizar las restricciones difusionales y garantizar la saturación de oxígeno, tratando de evitar las pérdidas por arrastre y volatilización. Después de 60 min. bajo irradiación UV-VIS (chaqueta con agua) o 90 min. bajo irradiación VIS (chaqueta con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M) la suspensión fue filtrada y la concentración de CN^- determinada potenciométricamente^{32,33}.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización de los fotocatalizadores

Los resultados de la caracterización de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Caracterización de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0%.

Muestra	D_p (nm)	W_A (%°m/m)	D_c (nm)	SSA (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	APD (Å)	IEP (pH)	E_g (eV)	$\int_{510}^{700} \text{UV-VIS DRS}$ (nm × u.a.)
TiO_2	22.6	100	13.9	83.2	0.152	35.1	5.25	3.18	19.02
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 1.0%	19.5	100	12.6	87.0	0.165	57.6	3.10	3.04	71.89
$\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 1.0%	19.3	68	13.8	103.7	0.245	54.3	3.66	2.66	62.62
$\text{TiO}_2\text{-Co}$ 1.0%	18.4	100	12.1	100.1	0.222	67.3	4.28	2.96	58.26
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 1.0%	18.3	100	11.8	91.3	0.239	60.5	4.33	3.08	67.83

Los resultados de DLS mostraron que todos los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% presentan un tamaño de partícula similar, ligeramente menor que el TiO_2 puro.

Los resultados de XRD revelaron la presencia predominante de la fase anatasa en todos los materiales, a excepción del $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 1.0% donde se obtuvo una mezcla de anatasa y rutilo, indicando la disminución del rango de estabilidad de la fase anatasa (ver Fig. 4.3). Todos los materiales presentaron un tamaño de cristal del mismo orden.

Las áreas superficiales específicas presentaron también valores similares, en concordancia con los tamaños determinados. Cabe señalar que los valores obtenidos fueron mucho mayores que los del TiO_2 comercial. La isoterma tipo II, obtenida en todos los casos, indica que los materiales no presentan microporos ni mesoporos y la histéresis tipo H1 sugiere que los sólidos están formados por agregados (consolidados) o aglomerados (sin consolidar) de partículas esferoidales, con canales aproximadamente cilíndricos³⁷.

Las mediciones de potencial zeta mostraron que el IEP del TiO_2 puro es mayor que el correspondiente a la muestra comercial. Sin embargo, el dopaje conduce a

superficies más ácidas (ver Fig. 4.4), lo cual es atribuido a la presencia de los metales de transición en la superficie que se comportan como sitios ácidos de Lewis³⁸³⁹.

$$\text{IEP: TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-Cu 1.0\%} \geq \text{TiO}_2\text{-Co 1.0\%} > \text{TiO}_2\text{-Fe 1.0\%} > \text{TiO}_2\text{-Cr 1.0\%}$$

Los espectros UV-VIS DRS mostraron que aunque el E_g no se reduce significativamente con el dopaje, la absorción de luz visible si se incrementa por la aparición de nuevas bandas (ver Fig. 4.5).

$$\int_{510}^{700} \text{UV-VIS DRS : TiO}_2\text{-Cr 1.0\%} > \text{TiO}_2\text{-Cu 1.0\%} > \text{TiO}_2\text{-Fe 1.0\%} > \text{TiO}_2\text{-Co 1.0\%} > \text{TiO}_2$$

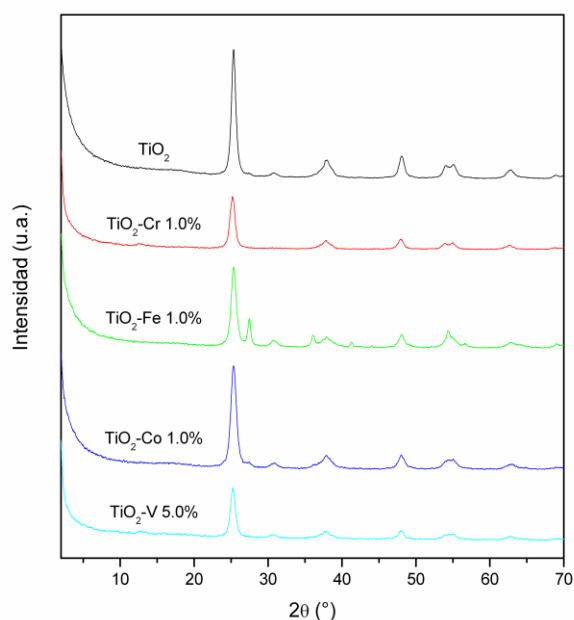


Figura 4.3. Patrones XRD de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M 1.0\%}$ ($M = \text{Cr, Fe, Co, V}$).

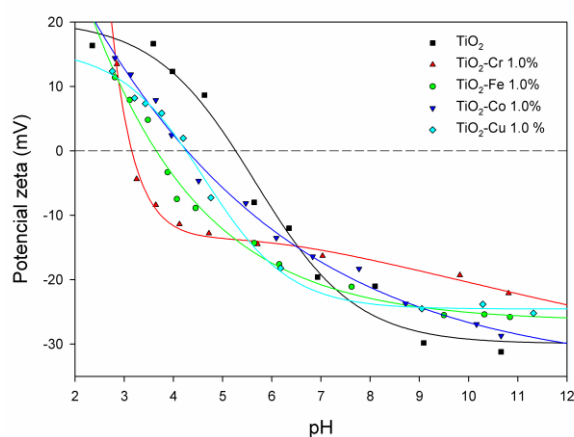


Figura 4.4. Curvas potencial zeta vs. pH de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M 1.0\%}$ ($M = \text{Cr, Fe, Co, V}$).

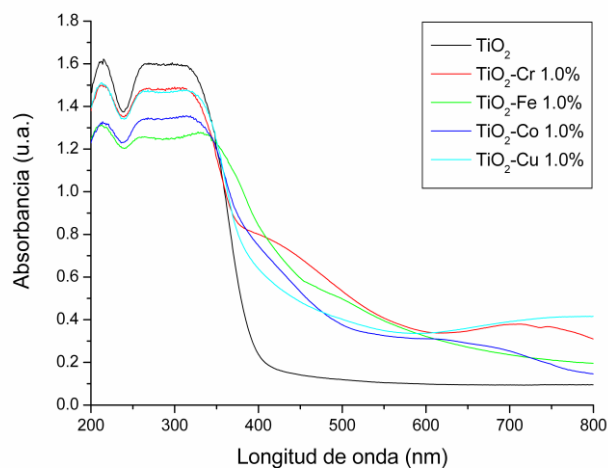


Figura 4.5. Espectros UV-VIS DRS de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$).

4.3.2. Estudio de la adsorción

La Fig. 4.6 muestra los resultados de las pruebas de adsorción de CN^- sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% en función del tiempo de contacto.

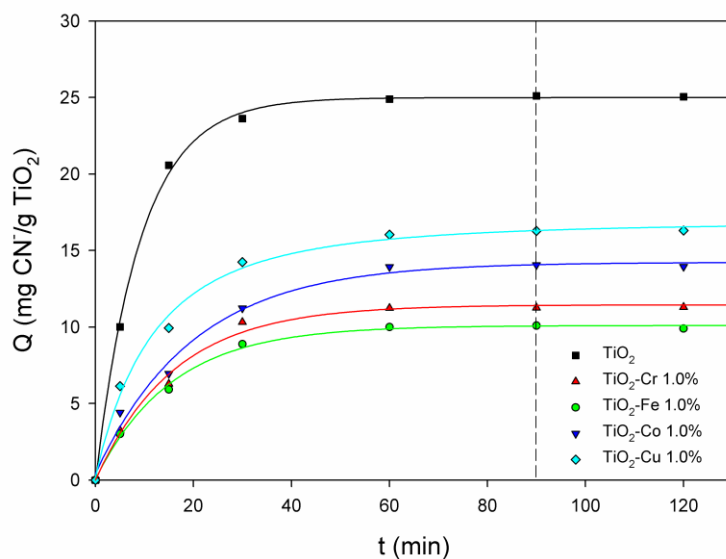


Figura 4.6. Cantidad de CN^- adsorbido sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$). vs. tiempo.

Aunque la adsorción es bastante rápida durante los 30 min. iniciales, el equilibrio de adsorción sólo se alcanza a los 90 min.

$$Q_e: \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-Cu } 1.0\% > \text{TiO}_2\text{-Co } 1.0\% > \text{TiO}_2\text{-Cr } 1.0\% \geq \text{TiO}_2\text{-Fe } 1.0\%$$

La cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio (Q_e) es mucho mayor sobre el TiO_2 que sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0%, poniendo en evidencia el menor número de grupos Ti-OH y Ti-OH_2^+ en la superficie de estos últimos de acuerdo con el mecanismo de adsorción propuesto por Barakat⁹, lo cual puede ser correlacionado con los respectivos valores de IEP (ver Fig. 4.7).

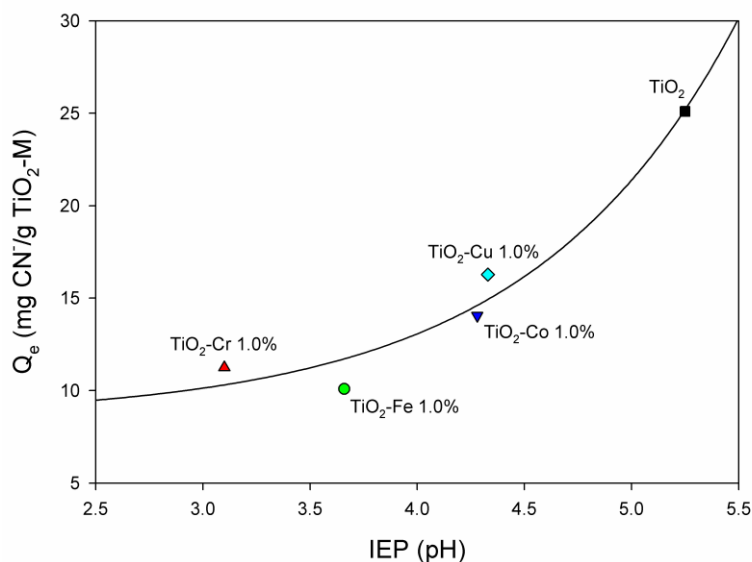


Figura 4.7. Cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 1.0% ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$) vs. punto isoeléctrico.

4.3.3. Estudio de la fotodegradación

La Fig. 4.8 muestra los espectros de emisión de la lámpara empleada en presencia de agua y una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M (filtro químico). En cada caso se determinó un flujo fotónico de 80.5 y 67.3 $\mu\text{Einstein}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente.

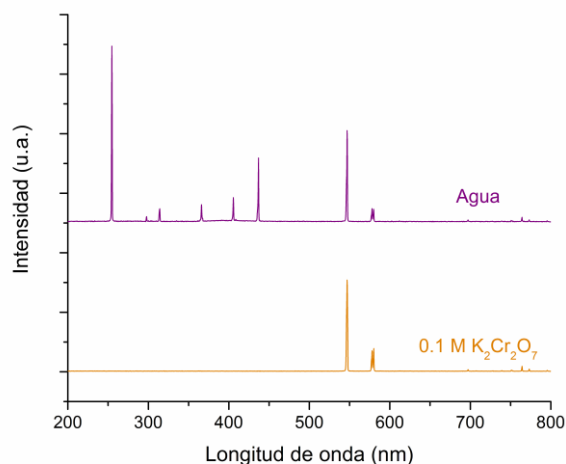


Figura 4.8. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio en ausencia y presencia del filtro químico.

Los resultados de la evaluación UV-VIS y VIS mostraron una muy buena correlación con la cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio y la absorción de luz visible (ver Figs. 4.9 y 4.10).

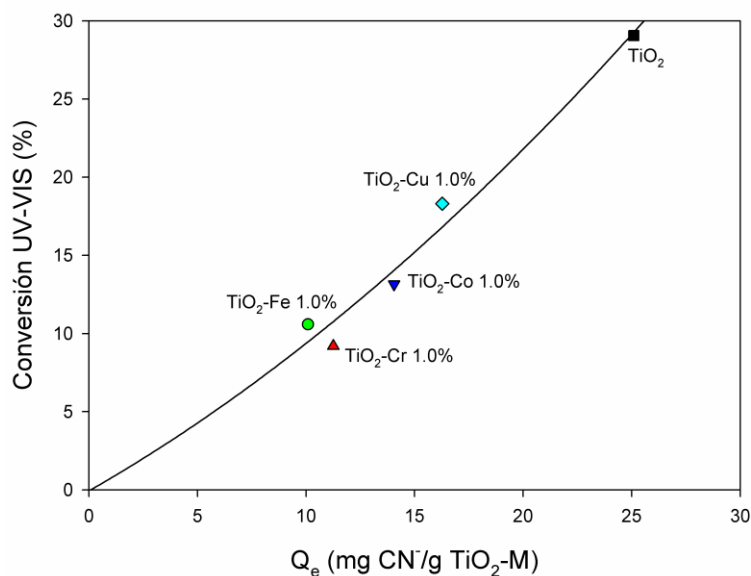


Figura 4.9. Conversión de CN^- bajo irradiación UV-VIS de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-M 1.0\%}$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, V}$) vs. cantidad de CN^- adsorbido en el equilibrio.

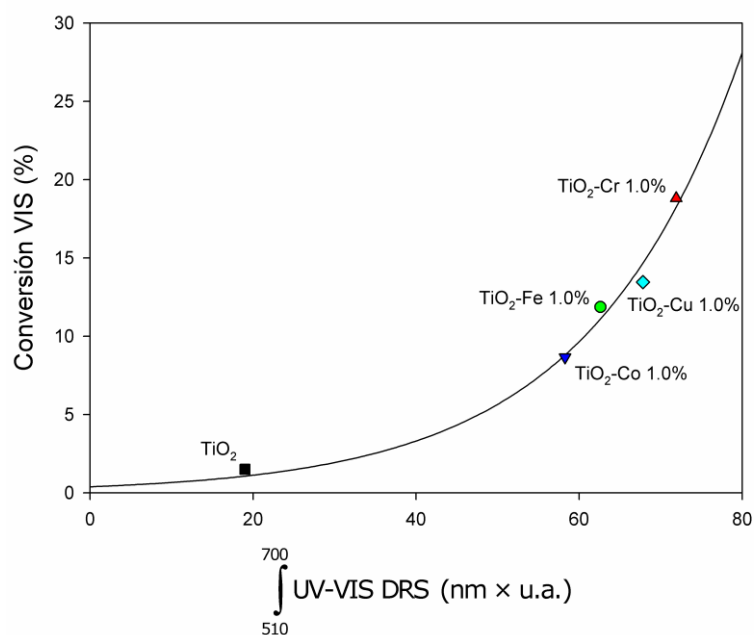


Figura 4.10. Conversión de CN^- bajo irradiación VIS con los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-M 1.0\%}$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, V}$) vs. absorción de luz visible.

Estos resultados están de acuerdo con lo reportados por Cousuelo et al.⁴⁰ quienes informan sobre cambios importantes en las propiedades de adsorción debido al dopaje con metales de transición, los cuales pueden ser positivos o negativos para la fotoactividad dependiendo del sustrato empleado, y con Bettinelli et al.⁴¹ quienes muestran que la presencia de los dopantes en la superficie tiene un efecto más pronunciado en la fotorreactividad que si ellos se encuentran en el interior de los fotocatalizadores.

4.4. CONCLUSIONES

Sólo en determinadas reacciones y bajo ciertas condiciones el dopaje del TiO_2 con metales de transición conduce a una mejora en la fotorreactividad.

La baja adsorción de cianuro sobre la superficie del TiO_2 limita el uso de los materiales dopados bajo radiación UV-VIS.

La verdadera ventaja que representa el dopaje del TiO_2 con metales de transición sólo puede estimarse bajo la evaluación con luz visible.

"La luz es como el agua."

Gabriel García Márquez, Doce cuentos peregrinos (1992).

REFERENCIAS

- ¹ A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk y N. Serpone, *Catal. Today*, 2007, 122, 91.
- ² V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano y M.J. López-Muñoz, *J. Catal.*, 1997, 166, 272.
- ³ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, 285.
- ⁴ A.W. Adamson y A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6 ed. Wiley-Interscience, New York, 1997. p. 169.
- ⁵ H.P. Boehm, *Discuss. Faraday Soc.*, 1971, 52, 264.
- ⁶ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69.
- ⁷ G.A. Parks, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 177.
- ⁸ (a) M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 253, 77; (b) M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 275, 214; (c) M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 730.
- ⁹ M.A. Barakat, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 291, 345.
- ¹⁰ C.J. Brinker y G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, 1990. p. 620.
- ¹¹ F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Química inorgánica básica*. Limusa, México, 2004. p. 558.
- ¹² K. Kogo, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1705.
- ¹³ T.L. Rose y C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3766.
- ¹⁴ M.S. Ahmed y Y.A. Attia, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186, 402.
- ¹⁵ R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz y J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 315.
- ¹⁶ J. Aguado, R. van Grieken, M.J. López-Muñoz y J. Marugán, *Catal. Today*, 2002, 75, 95.
- ¹⁷ A.A. Ismail, I.A. Ibrahim, M.S. Ahmed, R.M. Mohamed y H. El-Shall, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 445.
- ¹⁸ J. Aguado, R. van Grieken, M.-J. López-Muñoz y J. Marugán, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 312, 202.
- ¹⁹ J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano y O.M. Alfano, *Catal. Today*, 2007, 129, 143.
- ²⁰ A.A. Ismail y I.A. Ibrahim, *Synthesis of TiO₂-SiO₂ Aerogel Monoliths for Phenol and Cyanide Photodegradation from Industrial Wastewaters*. 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italia), 4-8 de octubre de 2008.
- ²¹ J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano y O.M. Alfano, *Scaling-up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Oxidation of Cyanide with TiO₂ and Silica-supported TiO₂ Suspensions*. 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italia), 4-8 de octubre de 2008.
- ²² H.-J. Kim, L. Lu, J.-H. Kim, C.-H. Lee, T. Hyeon, W. Choi y H.-I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, 22, 1371.
- ²³ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *Adv. Environ. Res.*, 2002, 6, 471.
- ²⁴ J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña, R. Gómez, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo y J.E. Pedraza-Rosas, *Study of cyanide adsorption on nanosized titania sol-gel doped with transition metal ions*. III International Sol-Gel Science and Applications Congress - VI Congreso Nacional de Materiales Sol-Gel, Guanajuato (México), 3-9 de septiembre de 2006.

-
- ²⁵ J.A. Pedraza-Avella, R. Gómez, F. Martínez-Ortega y E.A. Páez-Mozo, UV- and Visible-light Photodegradation of Cyanide by Titania Sol-Gel Doped with Transition Metal Ions. 4th San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis, Cuernavaca (México), 16-20 de abril de 2007.
- ²⁶ J.A. Pedraza-Avella, R. Gómez, F. Martínez-Ortega y E.A. Páez-Mozo, Spectral Dependency in the Photocatalytic Oxidation of Cyanide by Nanosized Titania Sol-gel Doped with Transition Metal Ions. 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italia), 4-8 de octubre de 2008.
- ²⁷ X.Z. Li y F.B. Li, Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 2381.
- ²⁸ F. Galindo, R. Gómez y M. Aguilar, J. Mol. Catal. A: Chem., 2008, 281, 119.
- ²⁹ G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, Appl. Catal. B: Environ., 2006, 67, 41.
- ³⁰ Q. Li, R. Xie, Y.W. Li, E.A. Mintz y J.K. Shang, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 5050.
- ³¹ A.V. Vorontsov, A.A. Altynnikov, E.N. Savinov y E.N. Kurkin, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, 144, 193.
- ³² A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice y A.E. Greenberg, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. APHA-AWWA-WEF/Port City Press, Baltimore, 2005, p. 4-41.
- ³³ Metrohm, Application Bulletin No. 46/2e.
- ³⁴ J.H. Penn y R.D. Orr, J. Chem. Educ., 1989, 66, 86.
- ³⁵ Y. Xu y C.H. Langford, Langmuir, 2001, 17, 897.
- ³⁶ H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky y R. Schmidt, Pure Appl. Chem., 2004, 76, 2105.
- ³⁷ G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, Catal. Today, 1998, 41, 207.
- ³⁸ J.C. Yu, J. Lin y R.W.M. Kwok, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997, 111, 199.
- ³⁹ J.J. Sene, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 1597.
- ⁴⁰ N. Couselo, F.S. García Einschlag, R.J. Candal y M. Jobbágy, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 1094.
- ⁴¹ M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romanò and A. Speghini, J. Hazard. Mater., 2007, 146, 529.

Con el fin de estudiar el grado de avance de la oxidación fotocatalítica de CN^- , se extendió el tiempo de reacción: 120 min. bajo radiación UV-VIS o 180 min. bajo radiación VIS.

Para evitar alteraciones en la cinética de la reacción por la toma de muestras, se realizaron ensayos a tiempos intermedios bajo las mismas condiciones experimentales.

El reemplazo de la agitación magnética por ultrasónica antes de cada prueba permitió lograr una mejor dispersión de la suspensión y condujo a un aumento considerable en las conversiones obtenidas (2.75 veces).

5

GRADO DE AVANCE DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Mo, Cu) AL 0.5%

"Elegimos una reacción para demostrar una idea, no para buscar una aplicación."

*Enrique Iglesia en la conferencia magistral "Structure and Catalytic Function of Oxide Nanostructures",
XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida (México), 9 de septiembre de 2004.*

5.1. MARCO CONCEPTUAL

Los estudios cinéticos y mecanísticos que involucran la identificación de los intermediarios y la determinación de las rutas de reacción, resultan de gran importancia para el entendimiento de las reacciones fotocatalíticas, el mejoramiento de los fotocatalizadores en aplicaciones particulares y la optimización de los parámetros operacionales¹⁻⁵⁸.

Si bien la gran mayoría de estos trabajos se han dedicado al estudio de la degradación de compuestos orgánicos (hidrocarburos, fenoles, derivados halogenados, productos nitrogenados, pesticidas, colorantes, fármacos), la oxidación fotocatalítica de CN^- también ha sido objeto de investigación⁵⁹⁻⁸⁴.

En ellos se ha encontrado que el cianato (OCN^-) constituye el producto primario de su oxidación y que bajo ciertas condiciones este ion también puede ser oxidado fotocatalíticamente formando productos menos tóxicos como carbonato (CO_3^{2-}), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), dióxido de carbono (CO_2) o nitrógeno (N_2). Sin embargo, existe controversia sobre si la oxidación fotocatalítica avanzada de CN^- conduce a la formación de CO_3^{2-} y NO_3^- o CO_2 y N_2 ^{66,68,69}.

En este capítulo se analiza el efecto del dopaje con diferentes metales de transición, $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.5% ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Cu}$), en la oxidación avanzada de cianuro con radiación UV-VIS y VIS, teniendo en cuenta los efectos de complejación superficial.

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se consideraron los materiales que presentaron conversiones mediasⁱ y similares entre si bajo radiación UV-VIS y VIS: TiO₂-Mo 0.5% y TiO₂-Cu 0.5%, y el TiO₂ con propósitos comparativos.

Los siguientes reactivos se usaron tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional: NaCN (Aldrich, 97%)ⁱⁱ, NaOH en lentejas (J.T. Baker, bajo en carbonato, 98.0%), agua NANOpure Infinity (Barnstead, 18.3 MΩ·cm, COT < 10 ppb), aire sintético (Praxair, 4.7 FID, 99.997%), AgNO₃ (Carlo Erba, para análisis, 99.8%), NaCl (Merck, para análisis, 99.5%), Ba(OH)₂·8H₂O (Merck, para análisis, 98.0%), NaOCN (Aldrich, 96%), etanol absoluto anhidro (J.T. Baker, 99.9%), éter dietílico (Merck, para análisis, 99.5%), H₂SO₄ concentrado (Merck, para determinar nitrógeno, 98%), HCl fumante (Merck, para análisis, 37%), ácido antranílico (Merck, para análisis, 99.5%), NH₄Cl (Merck, para análisis, 99.8%), NaNO₂ (Merck, para análisis, 99.0%), CHCl₃ (Merck, para espectroscopía, 99.0%), KMnO₄ (Merck, para análisis, 99.0%), Na₂C₂O₄ (Merck, patrón primario, 99.9%), H₃PO₄ (Riedel-de Haën, para análisis, 85%), sulfanilamida (Merck, para análisis, 99%), N-(1-naftil)etilendiamina diclorhidrato (Merck, para análisis, 90.0%), NaNO₃ (Merck, para análisis, 99.5%), Na₂CO₃ anhidro (Merck, para análisis, 99.9%), solución patrón de Ca (Merck, 1000 mg Ca, CaCl₂ en HCl 6.5%, Titrisol), murexida (Merck, indicador para valorar metales), etilenglicol (Mallinckrodt, 99.0%), solución estándar 0.01 M de EDTA (J.T Baker, 1 mL = 1 mg CaCO₃) y K₂Cr₂O₇ (Merck, para análisis, 99.9%).

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo a 25°C con suspensiones 1.0 g/L de TiO₂-M 0.5% en una solución acuosa con 265 ppm de CN⁻ a pH 11, usando un micro-fotorreactor de vidrio con compartimiento central de cuarzo (Ace Glass 7880-60, 5-15 mL, tipo inmersión)ⁱⁱⁱ y una lámpara de mercurio de baja presión (UVP Pen-Ray 90-0012-01, 5.5 W, 220 V). Antes de incidir en la suspensiones estudiadas, la radiación atravesaba una cha7queta por la cual recirculaba agua o una solución acuosa 0.1 M de K₂Cr₂O₇ (Eseve ECO10) permitiendo el control termostático de la temperatura o adicionalmente la absorción de la radiación UV⁸⁵⁻⁸⁷.

ⁱ Suficientemente altas para detectar los productos de oxidación avanzada y convenientemente bajas para detectar los productos intermediarios.

ⁱⁱ Ver: J. A. Young, J. Chem. Educ., 2003, 80, 997.

ⁱⁱⁱ Ver: J. H. Penn y R. D. Orr, J. Chem. Educ., 1989, 66, 86.

En un experimento típico 10 mg de $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.5% se añadieron a 10 mL de solución acuosa de CN^- . La suspensión se mantuvo en la oscuridad con agitación ultrasónica (Branson 1510R-MTH, 70 W, 42 kHz) durante 15 min para lograr una buena dispersión^{iv} y alcanzar el equilibrio de adsorción. La lámpara se encendió 10 min antes de introducirla en el fotorreactor con el fin de conseguir su estabilización. Durante la iluminación se burbujeó aire para garantizar la saturación de oxígeno, tratando de evitar las pérdidas por arrastre y volatilización, y se agitó magnéticamente para minimizar las restricciones difusionales y asegurar la homogeneidad de la suspensión. Después de 30, 60, 90 o 120 min bajo radiación UV-VIS (chaqueta con agua) o 45, 90, 135 o 180 min bajo radiación VIS (chaqueta con una solución 0.1 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), la suspensión fue filtrada (Nalgene, PTFE, 0.2 μm , 13 mm) y analizada.

La concentración de CN^- se determinó mediante titulación potenciométrica con una solución estandarizada 0.01 M de AgNO_3 en un aparato Metrohm 751 GPD Titrino equipado con un electrodo combinado de anillo de Ag (Metrohm 6.0450.100)^{88(1),89}; las concentraciones de OCN^- (usando ácido 2-aminobenzóico, también conocido como ácido antranílico)⁹⁰, NO_2^- ^v (usando sulfanilamida y N-(1-naftil)etilendiamina diclorhidrato)⁸⁸⁽²⁾ y NO_3^- ⁻⁸⁸⁽³⁾ se determinaron espectrofotométricamente a 310, 543 y 220 nm en un aparato Thermo Scientific GENESYS 10 UV scanning; la concentración de amoníaco se determinó en un aparato Thermo Scientific Orion 4-Star Plus Benchtop equipado con un electrodo selectivo de alto desempeño (Thermo Scientific Orion 9512HPBNWP)^{88(4),vi}; la concentración de CO_3^{2-} se determinó de manera indirecta por precipitación de CaCO_3 ($K_{\text{ps}} = 2.8 \times 10^{-9}$)⁹¹⁽¹⁾, añadiendo una cantidad conocida de una solución patrón de Ca y determinando el exceso de Ca^{+2} mediante titulación complexométrica con una solución estándar 0.01 M de EDTA (usando murexida como indicador)^{65,88(5)}; el pH se determinó en un aparato Metrohm 691 equipado con un electrodo combinado de vidrio (Metrohm 6.0258.000); la concentración de O_2 disuelto se cuantificó con un medidor portátil Schott handylab OX12 y la cantidad de CO_2 producido se estimó por precipitación de BaCO_3 ($K_{\text{ps}} = 2.58 \times 10^{-9}$)⁹¹⁽²⁾, haciendo pasar los gases de salida por una solución saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^{85,92-94}.

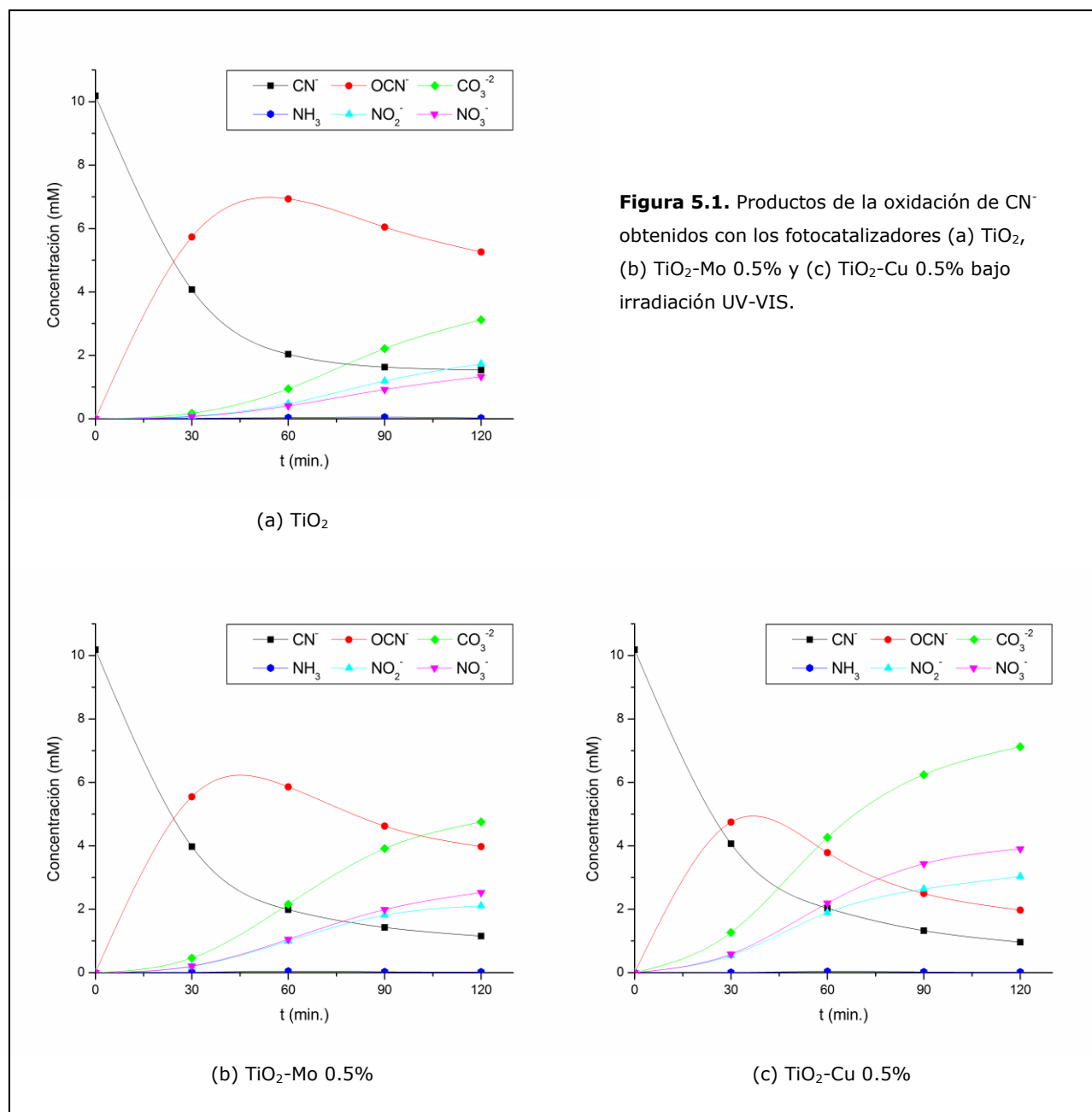
^{iv} La disgregación de los aglomerados constituye un paso determinante para el rendimiento de la reacción.

^v El nitrito (NO_2^-) fue determinado cualitativamente con papel almidón-yoduro potásico (Macherey-Nagel 816 N).

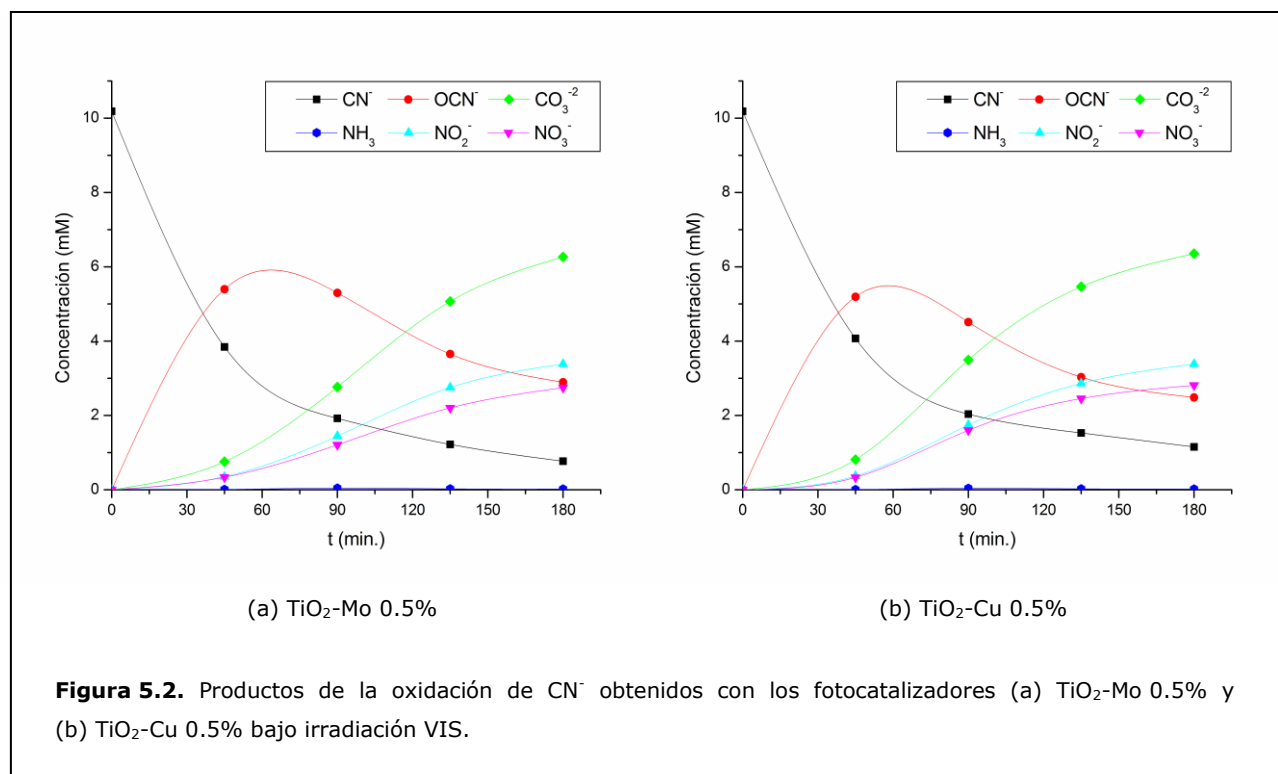
^{vi} Este procedimiento permite la determinación simultánea del amoníaco disuelto ($\text{NH}_3(\text{aq})$) y el ion amonio (NH_4^+).

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 5.1 se muestran los resultados obtenidos con los materiales TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Mo } 0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu } 0.5\%$ bajo radiación UV-VIS en la oxidación fotocatalítica de CN^- .

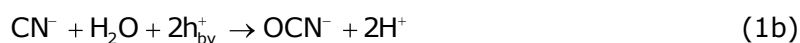
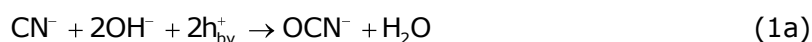


En la Fig. 5.2 se muestran los resultados obtenidos con los materiales $\text{TiO}_2\text{-Mo } 0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Cu } 0.5\%$ bajo radiación VIS en la oxidación fotocatalítica de CN^- .



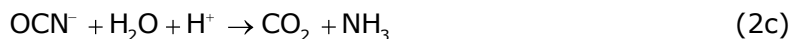
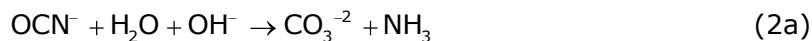
En todos los casos, el balance molar de carbono cerró con una precisión > 97% y el balance molar de nitrógeno cerró con una precisión > 96%.

En las Figs. 5.1 y 5.2 puede observarse que inicialmente a medida que disminuye la concentración de CN^- aumenta la concentración de OCN^- , alcanzado el máximo a los 40-50 min bajo radiación UV-VIS o 60 min bajo radiación VIS, indicando que en un primer paso el CN^- es degradado en OCN^- , de acuerdo con las Ecs. (1a)⁵⁹⁻⁷³ y (1b)^{67,69,71}.

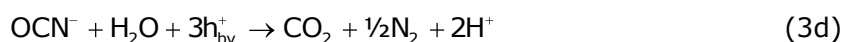
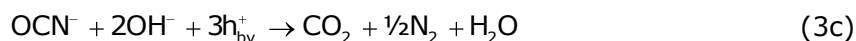
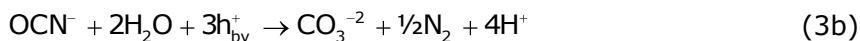
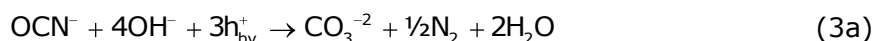


Si la oxidación fotocatalítica de CN^- transcurriese por medio de los $\text{OH}^\bullet$ fotogenerados, y no a través de los fotohuecos formados en la superficie del TiO_2 , al menos dos intermediarios deberían formarse: el OCN^- y la formamida (HCONH_2), con una relación estequiométrica 1:1⁹⁵⁻⁹⁹. Sin embargo, la precisión con que cierra el balance molar de carbono en el presente estudio descarta la formación de especies intermedias de carbono diferentes al OCN^- .

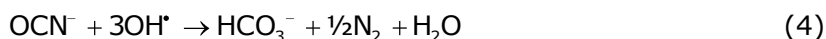
Las insignificantes concentraciones de NH_3 detectadas en la fase acuosa (< 1 ppm) indican que bajo las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo ($\text{pH} = 11$, 25°C) la hidrólisis del OCN^- (Ecs. (2a)^{68,70,71,100}, (2b)^{67,101} y (2c)⁷¹)^{vii,viii} difícilmente ocurre^{ix}.



Es decir, la velocidad de hidrólisis es mucho más baja que la velocidad de fotooxidación de OCN^- (Ecs. (3a)⁷¹, (3b)^{68,69,71}, (3c)⁷¹ y (3d)⁷¹)^x:



La oxidación de OCN^- transcurrirá a través de h_{bv}^+ si y solo si este permanece en fase adsorbida (ver Capítulo 2). Sin embargo, el OCN^- también puede ser oxidado por los $\text{OH}^\bullet$, como se indica en la Ec. (4) para un sistema UV/ H_2O_2 ⁸⁴:



Dependiendo de las condiciones experimentales, la oxidación de OCN^- puede conducir a la formación de N_2 o NO_2^- de acuerdo con las Ecs. (5) y (6) respectivamente.



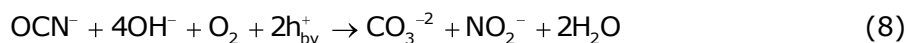
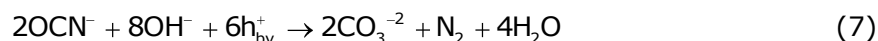
^{vii} En condiciones alcalinas el ion amonio (NH_4^+) existe como amoníaco (NH_3): $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ($\text{pK}_a = 9.25$).

^{viii} Al disolver dióxido de carbono (CO_2) en agua (H_2O) se forma ácido carbónico (H_2CO_3), el cual existe en condiciones ligeramente ácidas como ion bicarbonato (HCO_3^-) y en condiciones alcalinas como ion carbonato (CO_3^{2-}): $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ ($\text{pK}_{a1} = 6.35$ y $\text{pK}_{a2} = 10.33$).

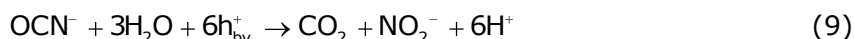
^{ix} También es conocido que el amoníaco (NH_3) puede ser fotooxidado en la interfaz semiconductor-electrolito produciendo nitrito (NO_2^-) y subsecuentemente nitrato (NO_3^-).

^x En el presente trabajo no se detectó la producción de dióxido de carbono en la fase gaseosa ($\text{CO}_{2(g)}$).

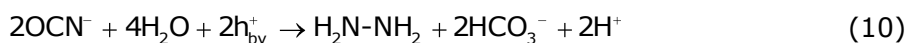
Combinando las Ecs. (3a) y (5) y las Ecs. (3a) y (6) tenemos (Ecs. (7) y (8)^{xi}):



La oxidación fotocatalítica de OCN^- también puede conducir a la formación de NO_2^- mediante la Ec. (9)^{xii}:



La Ec. (9) implica la transferencia de $6h_{\text{bv}}^+$, es decir constituye un proceso compuesto por al menos seis pasos consecutivos de oxidación por un electrón. Las siguientes reacciones han sido propuestas como posibles pasos en este proceso (Ecs. (10)-(14)):



Este mecanismo incluye la formación de la hidracina (N_2H_4) y diferentes gases como el N_2 y los óxidos de nitrógeno. Otros autores sugieren la formación de la hidroxilamina (NH_2OH) y diferentes especies volátiles que contienen nitrógeno (NH_3 , N_2 , NO y N_2O)⁷⁷. Sin embargo, la precisión con que cierra el balance molar de nitrógeno en el presente estudio descarta en buena medida la formación de N_2 o especies volátiles de N.

Estudios posteriores burbujeando mezclas con diferente proporción de N_2 y O_2 o con saturación inicial y cuantificando el oxígeno consumido podrían ser de utilidad para descubrir el mecanismo de los proceso redox que ocurren en el sistema.

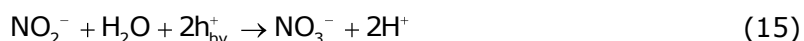
^{xi} La concentración de O_2 disuelto se mantuvo constante en 10 ± 1 ppm.

^{xii} Obsérvese que la Ec. (8) implica $2h_{\text{bv}}^+$ mientras que la Ec. (9) implica $6h_{\text{bv}}^+$ y por lo tanto el primer proceso resulta más favorable.

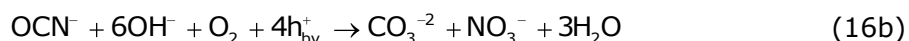
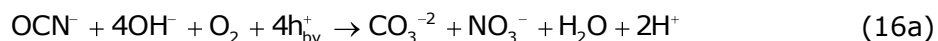
Se recomienda también un estudio electroquímico que permita dilucidar las reacciones elementales que ocurren en el proceso.

El burbujeo de aire (O_2 : $20 \pm 0.5\%$) en lugar de O_2 puro podría conducir a la formación de NO_3^- en lugar de N_2 atendiendo al principio de Le Chatelier (Ley de acción de masas). Se recomienda el uso de mezclas de O_2 y Ar para esclarecer el mecanismo.

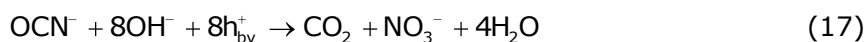
Continuando con el análisis de la extensión de la reacción, cabe señalar que el NO_2^- , formado mediante las Ecs. (8) y (9), puede ser fotocatalíticamente oxidado a NO_3^- (Ec. (15)):



Combinando las Ecs. (8) y (15) tenemos (Ecs. (16a) y (16b))^{xiii}:

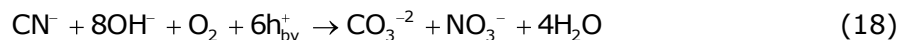


La oxidación fotocatalítica de OCN^- también puede conducir a la formación de NO_3^- mediante la Ec. (17)^{xiv}:



De acuerdo con las Ecs. (16b) y (17), la presencia de CO_3^{-2} como impureza en las lentejas de NaOH o CO_2 en el aire de burbujeo (aire atmosférico: N_2 78%, O_2 21% y otros gases 1%) podría causar una disminución en la velocidad global de oxidación.

Combinando las Ecs. (1a) y (16b) tenemos (Ec. (18)):



De acuerdo con la Ec. (18), las condiciones fuertemente alcalinas deberían favorecer la oxidación avanzada; sin embargo, los resultados experimentales muestran un ligero incremento en la conversión cuando el pH inicial pasa de 10 a 11 y una significativa disminución cuando se sobrepasa este valor. Esto se debe a que a

^{xiii} En el presente trabajo se detectó la una disminución del pH cercana a 1.

^{xiv} Obsérvese que la Ec. (16b) implica $4h_{bv}^+$ mientras que la Ec. (17) implica $8h_{bv}^+$ y por lo tanto el primer proceso resulta más favorable.

mayores valores de pH la superficie del fotocatalizador se carga más negativamente limitando la adsorción de CN^- (ver Capítulo 4).

De acuerdo con la Ec. (13), el burbujeo con O_2 también debería favorecer la oxidación avanzada; sin embargo, los resultados experimentales muestran sólo un leve incremento en la conversión cuando se reemplaza el aire por este gas cuando se reemplaza el aire por este gas, a pesar de que la concentración de O_2 disuelto aumenta hasta 21 ± 1 ppm. Esto puede atribuirse a la limitada adsorción de O_2 en la superficie del fotocatalizador.

Cabe señalar que los perfiles de reacción mostrados en las Figs. 5.1 y 5.2 son semejantes a los reportados por Rader⁷², Bozzi⁸², Barakat⁸², y Pandit⁸⁴ (en donde la oxidación de OCN^- a NO_3^- ocurre desde el principio de la reacción), pero significativamente diferentes a los reportados por Palmisano⁷³ con TiO_2 Degussa P-25 (en donde la oxidación de OCN^- a NO_3^- empieza una vez ha concluido la oxidación de CN^-), poniendo en evidencia la fuerte adsorción de CN^- y OCN^- .

Si bien los materiales dopados presentan un menor número de sitios para la adsorción que el TiO_2 puro (ver Capítulo 4), estos presentan mayor fortaleza y por tanto la reacción fotocatalítica puede transcurrir en mayor extensión hacia la oxidación avanzada (ver Fig. 5.1). Este efecto se atribuye a la complejación superficial de los metales de transición utilizados como dopantes por el cianuro¹⁰².

Si bien el TiO_2 -Mo 0.5% presenta una mayor conversión de CN^- (ver Anexo 3), el TiO_2 -Cu 0.5% conduce a una oxidación más avanzada, como se observa claramente en las Figs. 5.1.b y 5.2.c y esto es atribuible a la mayor constante de formación que presentan los complejos cuprocianurados.

Cabe señalar la diferencia en la proporción relativa de NO_2^- y NO_3^- en las Figs. 5.1 y 5.2. Esto puede atribuirse al menor flujo fotónico de radiación VIS (en comparación a UV-VIS) que conduce a una menor generación de pares electrón-hueco (menor número de sitios fotoactivos), dando tiempo a la deserción de los productos intermedios. No se descarta la reducción de NO_3^- a NO_2^- .

Se recomienda la identificación de los productos iónicos por cromatografía iónica (IC, *Ion Chromatography*) o electroforesis capilar (CE, *Capillary Electrophoresis*), los productos moleculares en fase líquida por cromatografía líquida de alta resolución

(HPLC, *High-Performance Liquid Chromatography*) y los productos moleculares en fase gas por cromatografía de gases (GC, *Gas Chromatography*).

Todas estas afirmaciones son corroboradas al trazar el diagrama de Pourbaix completo, con todas las especies de oxidación avanzada involucradas en este sistema.

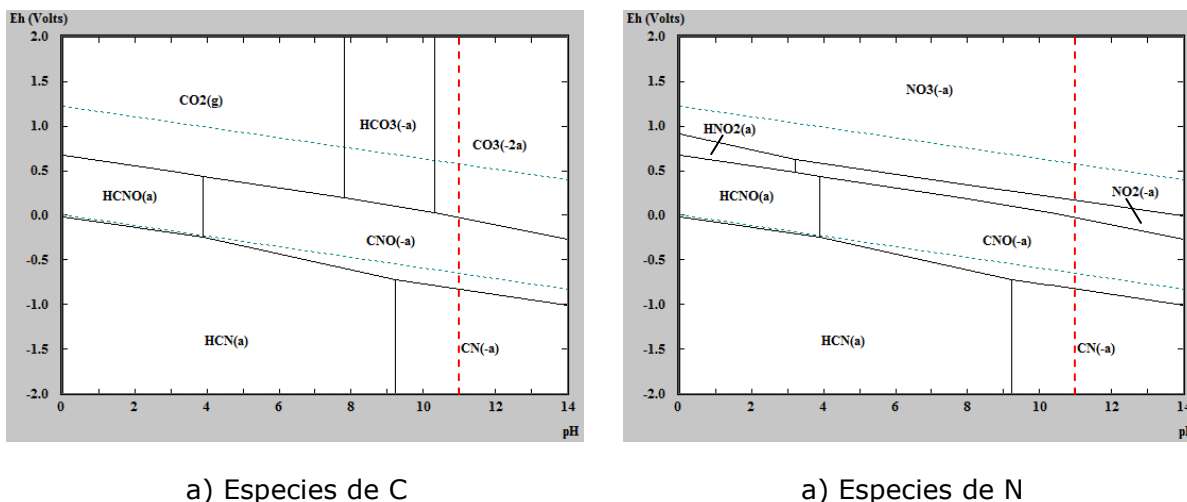


Figura 5.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN^- - OCN^- - CO_3^{2-} - NO_2^- - NO_3^- - H_2O : a) especies de C, b) especies de N. Especies consideradas: CN^- , HCN , $(\text{CN})_2$, OCN^- , HNCO , CO , CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , N_2O , NO , NO_2^- , HNO_2 , NO_3^- y HNO_3 ; Concentraciones: 1 m de C y 1 m de N; Temperatura: 25°C; Presión: 1 bar.

5.4. CONCLUSIONES

El dopaje con metales de transición conduce a sitios de adsorción de CN^- con mayor fortaleza lo cual se traduce en una oxidación más avanzada. El CN^- fuertemente adsorbido se oxida fotocatalíticamente a OCN^- que permanece adsorbido e inmediatamente después también se oxida fotocatalíticamente, en condiciones aeróbicas, a CO_3^{2-} y NO_2^- . La oxidación de NO_2^- a NO_3^- ocurre en seguida si las condiciones de iluminación favorecen una alta generación de pares electrón-hueco.

"Por fortuna, la incoherencia del mundo parece ser de índole solamente cuantitativa."

Franz Kafka en "Consideraciones acerca del pecado, el dolor, la esperanza y el camino verdadero" (1917-1918).

REFERENCIAS

- ¹ (a) H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox y R. B. Draper, *Langmuir*, 1989, 5, 250; (b) C. Minero, C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzian y N. Serpone, *Langmuir*, 1991, 7, 928.
- ² C. S. Turchi y D. F. Ollis, *J. Catal.*, 1989, 119, 483.
- ³ E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sclafani, H. Hidaka y N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 1380.
- ⁴ R. Terzian, N. Serpone, C. Minero y E. Pelizzetti, *J. Catal.*, 1991, 128, 352.
- ⁵ D. Bahnemann, D. Bockelmann y R. Goslich, *Sol. Energy Mater.*, 1991, 24, 564.
- ⁶ D. M. Blake, J. Webb, C. Turchi y K. Magrini, *Sol. Energy Mater.*, 1991, 24, 584.
- ⁷ R. I. Bickley, L. Palmisano, M. Schiavello y A. Sclafani, *Heterogeneous Photocatalysis: Mechanistic Considerations of Photocatalytic Reductions and Photocatalytic Oxidations on Semiconductor Oxide Surfaces*, en: L. Guzzi, F. Solymosi y P. Tétényi (Eds.), *New Frontiers in Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, Vol. 75, Part C, p. 2151.
- ⁸ G. Mills y M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1681.
- ⁹ E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci y N. Serpone, *Langmuir*, 1993, 9, 2995.
- ¹⁰ C. Minero, E. Pelizzetti, R. Terzian y N. Serpone, *Langmuir*, 1994, 10, 692.
- ¹¹ M. A. Fox y M. T. Dulay, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 98, 91.
- ¹² J. Theurich, M. Lindner y D. W. Bahnemann, *Langmuir*, 1996, 12, 6368.
- ¹³ M. Nahen, D. Bahnemann, R. Diilert y G. Fels, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 110, 191.
- ¹⁴ P. Piccinini, C. Minero, M. Vincenti y E. Pelizzetti, *Catal. Today*, 1997, 39, 187.
- ¹⁵ F. Herrera, C. Pulgarin, V. Nadtochenko y J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, 17, 141.
- ¹⁶ E. Pelizzetti y C. Minero, *Colloids Surf. A*, 1999, 151, 321.
- ¹⁷ (a) X. Li, J. W. Cubbage, T. A. Tetzlaff y W. S. Jenks, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 8509; (b) X. Li, J. W. Cubbage y W. S. Jenks, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 8525.
- ¹⁸ J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra y A. Fernández-Alba, *Catal. Today*, 1999, 54, 353.
- ¹⁹ C. Galindo, P. Jacques y A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, 130, 35.
- ²⁰ C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, 135, 65.
- ²¹ H. D. Burrows, M. Canle L, J. A. Santaballa y S. Steenken, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 2002, 67, 71.
- ²² C. Guillard, P. Théron, P. Pichat y C. Pétrier, *Water Res.*, 2002, 36, 4263.
- ²³ M. Muneer, H. K. Singh y D. Bahnemann, *Chemosphere*, 2002, 49, 193.
- ²⁴ M. Styliadi, D. I. Kondarides y X. E. Verykios, *Applied Catal. B: Environ.*, 2003, 40, 271.
- ²⁵ I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 42, 319.
- ²⁶ I. Liu, L. A. Lawton y P. K. J. Robertson, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 3214.
- ²⁷ I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 49, 1.
- ²⁸ W. Chu y C. C. Wong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 5027.
- ²⁹ H.-S. Son, S.-J. Lee, I.-H. Cho y K.-D. Zoh, *Chemosphere*, 2004, 57, 309.

-
- ³⁰ J. Lee, W. Choi y J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 6800.
- ³¹ P. Lei, C. Chen, J. Yang, W. Ma, J. Zhao y L. Zang, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 8466.
- ³² Y. Cao, L. Yi, L. Huang, Y. Hou y Y. Lu, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 3373.
- ³³ C. Chen, Q. Wang, P. Lei, W. Song, W. Ma y J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 3965.
- ³⁴ E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos y T. Albanis, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 137, 1056.
- ³⁵ P. Calza, V. A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti y T. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 67, 197.
- ³⁶ X. Zhu, C. Yuan y H. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 263.
- ³⁷ E. Moctezuma, E. Leyva, G. Palestino y H. de Lasa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, 186, 71.
- ³⁸ N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte y M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 71, 117.
- ³⁹ C.-C. Chen y C.-S. Lu, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 4389.
- ⁴⁰ O. Gimeno, M. Carbajo, M. J. López, J. A. Melero, F. Beltrán y F. J. Rivas, *Water Res.*, 2007, 41, 4672.
- ⁴¹ S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane y Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. A: General*, 2008, 334, 386.
- ⁴² J. Ryu y W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 294.
- ⁴³ W. K. Choy y W. Chu, *Chem. Eng. J.*, 2008, 136, 180.
- ⁴⁴ M. G. Antoniou, J. A. Shoemaker, A. A. de la Cruz y D. D. Dionysiou, *Toxicon*, 2008, 51, 1103.
- ⁴⁵ L. Carlos, D. Fabbri, A. L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F. S. García Einschlag, *Chemosphere*, 2008, 72, 952.
- ⁴⁶ M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano y O. M. Alfano, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 82, 37.
- ⁴⁷ L. Yang, L. E. Yu y M. B. Ray, *Water Res.*, 2008, 42, 3480.
- ⁴⁸ C.-C. Chen, H.-J. Fan y J.-L. Jan, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 11962.
- ⁴⁹ K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2008, 9, 171.
- ⁵⁰ R.-J. Wu, C.-C. Chen, M.-H. Chen y C.-S. Lu, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 162, 945.
- ⁵¹ C.-S. Lu, C.-C. Chen, F.-D. Mai y H.-K. Li, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165, 306.
- ⁵² P. Górka, A. Zaleska y J. Hupka, *Sep. Purif. Technol.*, 2009, 68, 90.
- ⁵³ U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Z. Zainal y M. Z. Hussein, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 168, 57.
- ⁵⁴ D. V. Šojić, V. B. Anderluh, D. Z. Orčić y B. F. Abramović, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 168, 94.
- ⁵⁵ M. G. Antoniou, U. Nambiar, D. D. Dionysiou, *Water Res.*, 2009, 43, 3956.
- ⁵⁶ T. Hathway, E. M. Rockafellow, Y.-C. Oha y W. S. Jenks, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2009, 207, 197.
- ⁵⁷ H.-J. Fan, S.-T. Huang, W.-H. Chung, J.-L. Jan, W.-Y. Lin y C.-C. Chen, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 171, 1032.
- ⁵⁸ C.-C. Chen, R.-J. Wu, I.-C. Yao y C.-S. Lu, Bis(2-chloroethoxy)methane degradation by TiO₂ photocatalysis: Parameter and reaction pathway investigations, *J. Hazard. Mater.*, 2009, en prensa.
- ⁵⁹ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 303.

-
- ⁶⁰ S. N. Frank y A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1484.
- ⁶¹ K. Kogo, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1705.
- ⁶² T. L. Rose y C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3766.
- ⁶³ N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, P. Pichat, J.-M. Hermann y M. A. Fox, *J. Photochem.*, 1987, 36, 373.
- ⁶⁴ N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, Photoreduction and Photodegradation of Inorganic Pollutants: I. Cyanides, en: M. Schiavello (Ed.), *Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*. Kluwer, Dordrecht (Holanda), 1988. p. 499.
- ⁶⁵ J. Domènech y J. Peral, *Sol. Energy*, 1988, 41, 55.
- ⁶⁶ J. Peral, J. Muñoz y X. Domènech, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, 55, 251.
- ⁶⁷ J. Peral y X. Domenech, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1992, 53, 93.
- ⁶⁸ Cy. H. Pollema, J. L. Hendrix, E. B. Milosavljević, L. Solujić y J. H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 66, 235.
- ⁶⁹ H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya y J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 66, 367.
- ⁷⁰ X. Domènech, Photocatalysis for aqueous phase decontamination: Is TiO₂ the better choice?, en: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Ámsterdam (Holanda), 1993. p. 337.
- ⁷¹ B. V. Mihaylov, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 72, 173.
- ⁷² W. S. Rader, L. Solujic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, *Environ. Pollut.*, 1995, 90, 331.
- ⁷³ V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano y M. J. López-Muñoz, *J. Catal.*, 1997, 166, 272.
- ⁷⁴ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3 (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.)) y MSE Technology Applications Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Nitrate and Cyanide. Butte (EUA), 1997.
- ⁷⁵ U. S. Environmental Protection Agency y U. S. Department of Energy, Mine Waste Technology Program, Activity IV, Project 3A (Montana Tech of The University of Montana (C. Young, Aut.)) y MSE-TA Inc.), Final Report - Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Metal-Complexed Cyanides. Butte (EUA), 1998.
- ⁷⁶ V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, G. Marcì, L. Palmisano y M. Schiavello, *Fresenius Environ. Bull.*, 1999, 8, 350.
- ⁷⁷ V. Augugliaro, J. Blanco Gálvez, J. Cáceres Vázquez, E. García López, V. Loddo, M. J. López Muñoz, S. Malato Rodríguez, G. Marcì, L. Palmisano, M. Schiavello y J. Soria Ruiz, *Catal. Today*, 1999, 54, 245.
- ⁷⁸ S. P. Hudson, M. Shirkhanzadeh y C. A. Pickles, *Miner. Process. Extr. Metall.*, 2000, 109, 137.
- ⁷⁹ S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J. C. Oliveira y M. Vincent, *Chemosphere*, 2002, 47, 235.
- ⁸⁰ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *Adv. Environ. Res.*, 2002, 6, 471.
- ⁸¹ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, 285.
- ⁸² A. Bozzi, I. Guasaquillo y J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 51, 203.
- ⁸³ M. A. Barakat, Y. T. Chen y C. P. Huang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 53, 13.

-
- ⁸⁴ M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi y J. C. Kapoor, J. Hazard. Mater., 2004, 116, 49.
- ⁸⁵ (a) G. Granados Oliveros (E. Páez Mozo, Dir.; F. Martínez Ortega, Codir.), Degradación fotocatalítica del fenol por TiO_2 y TiO_2/Pt sensibilizado por ftalocianinas metálicas. Trabajo de investigación (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2004; (b) G. Granados O., C. A. Páez M., F. Martínez O. y E. A. Páez-Mozo, Catal. Today, 2005, 107-108, 589.
- ⁸⁶ (a) C. A. Páez Martínez (E. A. Páez Mozo, H. Arzoumanian y F. Martínez Ortega, Dirs.), Transferencia de átomos de oxígeno foto-catalizada por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) anclados sobre TiO_2 . Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2007; (b) C. A. Páez, N. J. Castellanos, F. Martínez O., F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo y H. Arzoumanian, Catal. Today, 2008, 133-135, 619.
- ⁸⁷ G. Granados Oliveros (E. A. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.), Actividad fotocatalítica inducida con luz visible de porfirinas de Co, Cu, Zn y H adsorbidas sobre TiO_2 : Generación de $\cdot\text{OH}$. Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2009.
- ⁸⁸ A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice y A.E. Greenberg, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. APHA-AWWA-WEF/Port City Press, Baltimore (EUA), 2005, pp. 4-41, 4-118, 4-120, 4-111, 3-65.
- ⁸⁹ Metrohm, Application Bulletin No. 46/2e: http://products.metrohm.com/Applications/ab-application-bulletins/ab_001-100/prod-AB-046.aspx (30 de octubre de 2009).
- ⁹⁰ M. Guilloton y F. Karst, Anal. Biochem., 1985, 149, 291.
- ⁹¹ J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. McGraw-Hill, Nueva York (EUA), 1999, pp. 8.8, 8.7.
- ⁹² R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil y G. Schulz-Ekloff, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997, 111, 65.
- ⁹³ V. Iliev, A. Mihaylova y L. Bilyarska, J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 184, 121.
- ⁹⁴ V. Iliev, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 151, 195.
- ⁹⁵ D. Behar y R.W. Fessenden, J. Phys. Chem., 1972, 76, 3945.
- ⁹⁶ D. Behar, J. Phys. Chem., 1974, 78, 2660.
- ⁹⁷ Hch. Büchler, R.E. Bühler y R. Cooper, J. Phys. Chem., 1976, 80, 1549.
- ⁹⁸ B.H.J. Bielski y A.O. Allen, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 5931.
- ⁹⁹ F. Muñoz, M.N. Schuchmann, G. Olbrich y C. von Sonntag, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, 4, 655.
- ¹⁰⁰ M.W. Lister, Can. J. Chem. 1955, 33, 426.
- ¹⁰¹ A. Bravo, J. Garcia, X. Doménech y J. Peral, Electrochim. Acta, 1994, 39, 2461.
- ¹⁰² E. Vrachnou, M. Grätzel y A.J. McEvoy, J. Electroanal. Chem., 1989, 258, 193.

6

EFICIENCIA FOTÓNICA DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO(IV) DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN (Cr, Mo y Cu) AL 0.1 %

"La luz es como el agua."

Gabriel García Márquez, *Doce cuentos peregrinos* (1992).

6.1. MARCO CONCEPTUAL

La eficiencia de un proceso fotocatalítico depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la recombinación de los pares electrón-huecoⁱ, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas¹. El estudio de la dinámica de estos procesos ha recibido considerable atención en los últimos años con el advenimiento de la espectroscopía de tiempo resuelto (*time-resolved spectroscopy*)^{ii,2}.

El atrapamiento de los huecos por los grupos hidroxilo superficiales ($-OH$) disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa la eficiencia del proceso fotocatalítico³. El medio acuoso utilizado para la síntesis de nanomateriales por el método sol-gel y la gran cantidad de defectos superficiales que estos presentan conducen a superficies altamente hidroxiladas que pueden ser muy favorables para este fin⁴.

En la Tabla 6.1 se resume el conjunto de procesos primarios y los tiempos característicos determinados en soluciones coloidales de TiO_2 ($D_p = 6$ nm, pH = 2.7) en condiciones de baja intensidad de irradiación (número de pares electrón-hueco producidos por partícula y por pulso = 0.85, excitación a 335 nm).^{3,5-9}.

ⁱ En la física del estado sólido los pares electrón-hueco se denominan excitones (cuasipartículas generadas por la excitación elemental de los sólidos y formadas por un fotoelectrón y un fotohueco ligados a través de la interacción coulombiana. El sistema que resulta de dicho vínculo posee una energía ligeramente menor que la de un electrón y un hueco libres).

ⁱⁱ Básicamente, éstas involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso láser de muy corta duración (nanosegundos a femtosegundos) seguida de la observación de las especies transitorias generadas por técnicas de absorción o fluorescencia.

Tabla 6.1. Procesos primarios y tiempos característicos en TiO₂ nanoparticulado.

	Proceso primario	Tiempo característico
1. Fotogeneración	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{bc}^- + h_{bv}^+$	< 1 fs (muy rápido)
	$e_{bc}^- + >\text{Ti}^{+4}\text{-OH} \leftrightarrow >\text{Ti}^{+3}\text{-OH}^-$ (trampa superficial de electrones)	< 30 - 100 ps (equilibrio dinámico)
	$e_{bc}^- + >\text{Ti}^{+4} < \rightarrow >\text{Ti}^{+3} <$ (trampa profunda de electrones)	10 ns (irreversible)
2. Captura de los portadores de carga	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{+4}\text{-OH} \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-OH}^{\bullet+}$ (trampa superficial de huecos)	10-25 ns (rápido)
	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{+4}\text{-O}^- \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-O}^{\bullet}$ (trampa superficial de huecos en forma relajada)	
	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{+3} < \rightarrow >\text{Ti}^{+4} <$ (trampa profunda de huecos)	
	$e_{bc}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{calor} / h\nu'$	
3. Recombinación de los portadores de carga	$e_{bc}^- + >\text{Ti}^{+4}\text{-OH}^{\bullet+} \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-OH}$	100 ns (lento)
	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{+3}\text{-OH}^- \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-OH}$	10 ns (rápido)
	$e_{bc}^- + A_{(ads)} \rightarrow A^{\bullet-}_{(ads)}$	
4. Procesos de transferencia de carga	$>\text{Ti}^{+3}\text{-OH}^- + A_{(ads)} \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-OH} + A^{\bullet-}_{(ads)}$	> 1 ms (muy lento)
	$h_{bv}^+ + D_{(ads)} \rightarrow D^{\bullet+}_{(ads)}$	
	$>\text{Ti}^{+4}\text{-OH}^{\bullet+} + D_{(ads)} \rightarrow >\text{Ti}^{+4}\text{-OH} + D^{\bullet+}_{(ads)}$	100 ns - > 1 μs (lento)

e_{bc}^- : fotoelectrones en la banda de conducción; h_{bv}^+ : fotohuecos en la banda de valencia; $>\text{Ti}^{+4}\text{-OH}$: grupos funcionales de la superficie primaria hidratada del TiO₂ (grupos titanol); $>\text{Ti}^{+3}\text{-OH}^-$: electrones atrapados en la superficie (e_{tr}^-); $>\text{Ti}^{+4} <$: titanio hexacoordinado en el interior de la red; $>\text{Ti}^{+3} <$: vacancias de oxígeno; $>\text{Ti}^{+4}\text{-OH}^{\bullet+}$ y $>\text{Ti}^{+4}\text{-O}^{\bullet}$: huecos atrapados en la superficie (h_{tr}^+), que no son distinguibles de los radicales hidroxilo adsorbidos ($\text{HO}^{\bullet}_{(ads)}$)^{10,11}; $>\text{Ti}^{+4}\text{-O}^-$: exceso de oxígeno en la superficie del TiO₂, que también podría estar en forma de iones hidroxilo adsorbidos ($\text{HO}^-_{(ads)}$)^{12,13}; A: aceptor de electrones (i.e. agente oxidante), que se reduce a $A^{\bullet-}$; D: donador de electrones (i.e. agente reductor), que se oxida a $D^{\bullet+}$.

De acuerdo con el mecanismo indicado en la Tabla 6.1 la eficiencia cuántica global del proceso fotocatalítico está determinada esencialmente por la competición entre la recombinación y el atrapamiento de las cargas fotogeneradas (picosegundos a nanosegundos) y la competición entre la recombinación de las cargas atrapadas y la transferencia de carga interfacial (microsegundos a milisegundos). Es de esperar que un aumento en el tiempo de recombinación de los portadores de carga o en la constante de velocidad de transferencia interfacial conduzca a mayores eficiencias cuánticas en el estado estacionario^{14-16,iii}.

El atrapamiento superficial de los electrones (en un nivel energético por debajo de la banda de conducción) está representado por un equilibrio dinámico pues existe una probabilidad finita de que los e_{tr}^- sean transferidos de regreso a la banda de conducción a temperatura ambiente (proceso reversible). Esto es plausible según la termodinámica estadística teniendo en cuenta que kT a 25°C es equivalente a 26 meV. Se ha estimado que los electrones atrapados están en el rango de 25 a 50 meV por debajo de la banda de conducción del TiO_2 Degussa P-25^{6,7,iv}. El atrapamiento superficial de los huecos es un proceso mucho menos entendido²¹⁻²⁴.

Aunque los portadores de carga atrapados poseen un menor potencial redox (i.e. una menor reactividad) que cuando recién son fotogenerados, estos presentan mayores tiempos de vida y por tanto favorecen la ocurrencia de los procesos de transferencia de carga (i.e. reacción fotocatalítica)²⁵.

La eficiencia de la transferencia de carga interfacial depende en buena medida del tipo de adsorción (velocidad, cantidad y fortaleza) de las especiesceptoras y donoras sobre el semiconductor y su potencial redox^{26,27}. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), las reacciones inversas pueden tener importancia¹.

ⁱⁱⁱ Obsérvese que las condiciones de estado estacionario difieren de las condiciones de equilibrio, en el cual el número de pares electrón-hueco generados es igual al número de pares electrón-hueco aniquilados por recombinación (e.g. en la oscuridad o en condiciones de alta intensidad de irradiación)¹⁷⁻¹⁹.

^{iv} Recientemente se ha identificado en este material un nuevo tipo de trampa de electrones en la interfase anatasa/rutilo que podría ser responsable de su notable actividad fotocatalítica en reacciones de oxidación²⁰.

La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea^v. Para aumentar la eficiencia de los procesos se han intentado diversas estrategias entre las que se destacan¹:

1. Modificación del semiconductor^{28,29}: para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda (mediante el dopaje con cationes metálicos³⁰⁻³⁴ o aniones no metálicos³⁵⁻⁶¹, o la sensibilización empleando colorantes orgánicos, organometálicos y de coordinación⁶²⁻⁶⁴), minimizar la recombinación de los pares electrón-hueco (mediante la deposición de metales nobles^{vi,63,66-131}), incrementar la eficiencia de la separación entre las cargas fotogeneradas y mejorar las propiedades ácido-base (mediante la incorporación de polioxometalatos^{vii,134-141}, el dopaje con metales alcalinos^{142,143} o la adición de grupos sulfato y fosfato en la superficie del semiconductor¹⁴⁴) o reforzar la transferencia de oxígeno (mediante el anclaje de complejos de dioxo-molibdeno(VI)¹⁴⁵).—

2. Uso de semiconductores acoplados u óxidos mixtos: para aumentar la eficiencia de la separación entre las cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas ($\text{TiO}_2\text{-CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-CdSe}$, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$)^{viii,146-164} o aumentar el área superficial ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)¹⁶⁵⁻¹⁶⁷.

3. Uso de monolitos o fotocatalizadores soportados: para aplicaciones en fase gaseosa o eliminar los inconvenientes de manipulación, separación y recuperación de nanopartículas en aplicaciones en fase líquida¹⁶⁸⁻¹⁷².

4. Uso de fotocatalizadores soportados con aplicación de potenciales eléctricos: de esta forma se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación de los pares electrón-hueco^{29,173,174}.

^v A pesar de esta limitación, los procesos fotocatalíticos basados en el dióxido de titanio (TiO_2) han alcanzado un elevado grado de desarrollo y madurez tecnológica.

^{vi} El contacto entre los depósitos metálicos (Pt, Au, Ag, Cu, Pd, Ir, Rh, Os, Ru o Re, altamente dispersos) y el TiO_2 genera un gradiente de potencial, que atrae a los electrones fotoexcitados hacia el metal noble, y conduce a la formación de una barrera de Schottky, que inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco⁶⁵.

^{vii} El anión conjugado de un heteropolíácido es conocido como polioxometalato. Dos de los grupos más conocidos están basados en las estructuras de Keggin, $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{-n}$, y Dawson, $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{-n}$, en donde X es un heteroátomo (más comúnmente P^{+5} , Si^{+4} , Al^{+3} , B^{+3} , Ge^{+4} o As^{+5}) y M es un metal de transición (normalmente Mo^{+6} o W^{+6})^{132,133}.

^{viii} La excitación de un semiconductor produce una respuesta en el otro o en la interfaz entre los dos.

5. Modificación del medio de reacción: por agregado de un agente oxidante como peróxido de hidrógeno (H_2O_2), reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), ozono (O_3) o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$)¹⁷⁵⁻¹⁸⁰.

6. Uso de procesos acoplados: combinación de la fotocatálisis con procesos biológicos u operaciones químicas y físicas¹⁸¹⁻¹⁸³.

Cabe señalar que la eficiencia de la degradación fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función de las condiciones del medio de reacción (pH, presencia de cationes metálicos, carga orgánica), la fuente de radiación (tipo de lámpara o colector solar) y el diseño del fotorreactor (geometría, hidrodinámica). Las tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs, *Advanced Oxidation Technologies*) mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión (la cual determina que la penetración de la radiación incidente sea escasa) y absorción competitiva¹.

Para comparar distintos fotocatalizadores, establecer mecanismos de reacción, realizar estudios cinéticos detallados, optimizar las condiciones de reacción y diseñar fotorreactores adecuados es necesario el cálculo de la eficiencia con respecto a los fotones absorbidos por el fotocatalizador. Esta magnitud se conoce con el nombre de rendimiento cuántico (Φ , *quantum yield*) y se define como:

$$\Phi = \frac{\text{número de eventos}^*}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (1)$$

* recombinación de pares electrón-hueco, degradación o generación de una molécula, etc.

El cálculo de los rendimientos cuánticos requiere disponer de métodos apropiados para conocer la fracción de luz absorbida. En un medio transparente su evaluación es relativamente sencilla aún en el caso de irradiación policromática¹⁸⁴, pero la misma es más complicada en sistemas de partículas en suspensión que reflejan y dispersan la radiación.

El principal inconveniente en la determinación de rendimientos cuánticos en medios que dispersan la radiación (sólidos o suspensiones de partículas de diámetro comparable o superior a la longitud de onda de irradiación) radica en la dificultad de medir con precisión el flujo de fotones absorbidos.

Se han propuesto diversos métodos para calcular la fracción de luz absorbida, válidos cuando el tamaño de las partículas del catalizador es mucho mayor que la longitud de onda de la radiación incidente^{3,185-189}, de forma tal que se aplican las leyes de la óptica geométrica y pueden excluirse la dispersión de Rayleigh y de Mie^{190,191}.

La aproximación seguida normalmente parte de la definición de la eficiencia fotónica (ξ , *photonic efficiency*) como^{192,193}:

$$\xi = \frac{\text{número de moléculas transformadas}}{\text{número de fotones incidentes}} \quad (2)$$

Esta magnitud depende de la geometría del reactor, de la naturaleza de sus componentes, de la fuente de radiación utilizada, de la longitud de onda de la radiación incidente, de las propiedades del fotocatalizador empleado, etc. Por lo tanto, se suelen referir las eficiencias a la de una reacción conocida llevada a cabo en condiciones idénticas. Normalmente se suele usar la oxidación de fenol como reacción testigo.

Eventualmente, las eficiencias fotónicas pueden correlacionarse con los rendimientos cuánticos a través de la Ec. (3), donde el factor entre paréntesis corresponde a la eficiencia fotónica relativa:

$$\Phi = \xi / \xi_{\text{ref}} \cdot \Phi_{\text{ref}} \quad (3)$$

El cálculo de las eficiencias fotónicas es suficiente para comparar distintos fotocatalizadores evaluados bajo las mismas condiciones y conocer algunos aspectos mecanísticos y parámetros cinéticos particulares^{194-196,ix,x}. El cálculo de los rendimientos cuánticos es imprescindible para optimizar las variables operativas del proceso y el diseño de fotorreactores utilizando herramientas racionales^{xi,xii}.

^{ix} La velocidad de reacción intrínseca (*intrinsic reaction rate*), la velocidad de absorción de fotones (*rate of photon absorption*) y el número de recambio (*turnover number*), también conocido como velocidad de recambio (*turnover rate*) o frecuencia de recambio (*turnover frequency*), son otros parámetros que han sido empleados para estimar la eficiencia de una reacción fotocatalítica. Este último representa el número máximo de moléculas de sustrato convertidas en productos por sitio fotoactivo por unidad de tiempo. Sin embargo, la principal dificultad para su determinación consiste en la evaluación del número de sitios fotoactivos, los cuales se producen cuando los fotones interactúan con los sitios activos del semiconductor. El uso de los números de recambio, los rendimientos cuánticos y el término "fotocatálisis", junto con la utilidad de la aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood a la fotocatalisis heterogénea, han sido recientemente cuestionados^{192,197-204}.

^x La eficiencia másica (*mass efficiency*) ha sido empleada adicionalmente en el caso de los fotocatalizadores soportados²⁰⁵.

^{xi} El factor de eficiencia fotoquímico y termodinámico (PTFE, *Photochemical-Thermodynamic Efficiency Factor*) también ha sido empleado para el modelamiento cinético y el diseño de fotorreactores²⁰⁹⁻²¹¹.

^{xii} Si bien el rendimiento cuántico para la mayoría de los fotocatalizadores basados en TiO₂ suele ser bajo (<1%), los rendimientos obtenidos, en términos de conversión química en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos⁷.

Para la medición del flujo de fotones incidente algunos autores utilizan instrumental convencional (medidores de potencia óptica, radiómetros, etc.), otros utilizan actinometría química para el mismo propósito²¹². La actinometría química mide el flujo radiante a través de una reacción fotoquímica con rendimiento cuántico conocido y productos fácilmente analizables.

En el presente capítulo se analizó el efecto del dopaje con diferentes metales de transición, $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.1% (M= Cr, Mo, Cu), en la eficiencia fotónica de la oxidación de cianuro con radiación UV-VIS y VIS, y con el fin de reducir la recombinación de los pares electrón-hueco, se analizó también el efecto de la deposición de metales nobles (Pt y Au) en la superficie de estos materiales.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se consideraron los materiales que en promedio presentaron la mayor actividad fotocatalítica bajo radiación UV-VIS y VIS: $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1%, $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ 0.1% y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.1%, y el TiO_2 con propósitos comparativos. Adicionalmente, se estudió el efecto de la deposición de Pt y Au (0.5 y 1.0% m/m) sobre estos materiales en la eficiencia fotónica de la oxidación fotocatalítica de cianuro.

Los siguientes reactivos se usaron tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%)^{xiii}, metanol anhidro (J.T. Baker, 99.8%), agua Ultra Resi-Analyzed (J.T. Baker, $> 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), nitrógeno (Praxair, 5.0 Analítico, 99.999%), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%)^{xiv}, HCl fumante (Merck, para análisis, 37%) NaCN (Aldrich, 97%)^{xv}, NaOH en lentejas (J.T. Baker, bajo en carbonato, 98.0%), agua Milli-Q Gradient System (Millipore, $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), aire sintético (Praxair, 4.7 FID, 99.997%), AgNO_3 (Carlo Erba, para análisis, 99.8%), NaCl (Merck, para análisis, 99.5%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, para análisis, 99.9%), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, para análisis, 99.5%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, para análisis, 99.0%), H_2SO_4 concentrado (Merck, para análisis, 95-97%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, para análisis, 99.5%), 1-10-fenantrolina monohidrato (Merck, para análisis e indicador redox, 99.5%), acetato de sodio anhidro (Merck, para análisis, 99.0%), sal de Reinecke

^{xiii} Debido a su higroscopicidad, se recomienda el uso de H_2PtCl_6 en solución (Aldrich, 8% m/m en H_2O).

^{xiv} Debido a su higroscopicidad, se recomienda el uso de HAuCl_4 en solución (Aldrich, 30% m/m en HCl diluido)¹³¹.

^{xv} Ver: J. A. Young, J. Chem. Educ., 2003, 80, 997.

(Sigma-Aldrich, 93.0%), KOH en lentejas (J.T. Baker, bajo en cloruro, 86.0%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, para análisis, 99.0%), HClO_4 (Riedel-de Haën, para análisis, 70%) y KSCN (Merck, para análisis, 99.0%).

La deposición de metales nobles en la superficie de los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.1% se realizó por el método de fotodeposición a 20°C utilizando suspensiones de estos materiales en soluciones acuosas de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (o $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y metanol^{xvi} a pH natural (3.5-3.7)^{xvii,213,214}. Con este fin se empleó un fotorreactor de vidrio con compartimiento central de cuarzo (Ace Glass 7840-340, 500 mL, tipo inmersión) y una lámpara de mercurio de baja presión (UVP Pen-Ray 90-0012-01, 5.5 W, 220 V). Antes de incidir en la suspensiones preparadas, la radiación atravesaba una chaqueta por la cual recirculaba agua (MGW Lauda K20/KS) permitiendo el control termostático de la temperatura.

En un experimento típico 0.25 g de $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.1% se añadieron a 500 mL de solución acuosa 0.5 M de metanol que contenía la cantidad adecuada de precursor del metal noble. La suspensión se mantuvo en la oscuridad con agitación magnética durante 15 min, antes de empezar la reacción, para alcanzar el equilibrio de adsorción. Durante este tiempo y en el transcurso de la reacción se burbujeó nitrógeno para evitar la competencia entre la reducción del precursor metálico y la reducción del oxígeno disuelto. La lámpara se encendió 10 min antes de introducirla en el fotorreactor con el fin de conseguir su estabilización. Después de 30 min de irradiación con agitación magnética permanente^{xviii}, los sólidos suspendidos se separaron por microfiltración (Whatman, Nylon, 0.2 μm , 47 mm), usando un embudo magnético (Pall, polifenilsulfona, 47 mm, 300 mL) y una bomba de vacío (Büchi B-169), y se lavaron repetidas veces con agua destilada hasta que no se detectó la presencia de cloruros por el método de Mohr (i.e. adicionando unas gotas de una solución de AgNO_3 a una muestra de las aguas de lavado)^{xix}. Con propósitos comparativos, muestras de $\text{TiO}_2\text{-M}$ 0.1% fueron sometidas a procedimientos análogos, en ausencia de precursores metálicos, usando HCl para ajustar el pH.

^{xvi} Usado como donador de electrones.

^{xvii} Cabe destacar que el uso de H_2PtCl_6 como precursor, en lugar de K_2PtCl_6 , permite alcanzar en condiciones naturales el pH ácido requerido para su reducción a platino metálico (Pt^0). Ver: (a) L. Pitkin, J. Am. Chem. Soc., 1879, 1, 472; (b) A. V. Vorontsov, E. N. Savinov y J. Zhensheng, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999, 125, 113.

^{xviii} La velocidad de agitación se mantuvo constante en todos los experimentos.

^{xix} Los cloruros solubles (Cl^-) precipitan de solución ácida en presencia de nitrato de plata (AgNO_3) formando un sólido blanco de cloruro de plata (AgCl). Ver: G. F. Atkinson, J. Chem. Educ., 1977, 54, 109.

La cantidad de metal noble remanente en la solución se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AA, *Atomic Absorption spectroscopy*) en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380. La cantidad de metal noble en la superficie de los materiales TiO₂-M 0.1% se estimó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) en un espectrómetro Shimadzu EDX-800HS. El tamaño de los depósitos metálicos se estimó por microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) de las imágenes obtenidas en un microscopio Zeiss EM-910 operado a 120 kV, con una resolución de 0.34 nm.

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo a 25°C con suspensiones 1.0 g/L de fotocatalizador en una solución acuosa con 265 ppm de CN⁻ a pH 11, usando un micro-fotorreactor de vidrio con compartimiento central de cuarzo (Ace Glass 7880-60, 5-15 mL, tipo inmersión)^{xx} y una lámpara de mercurio de baja presión (UVP Pen-Ray 90-0012-01, 5.5 W, 220 V). Antes de incidir en la suspensiones estudiadas, la radiación atravesaba una chaqueta por la cual recirculaba agua o una solución acuosa 0.1 M de K₂Cr₂O₇ (Eseve ECO10), permitiendo el control termostático de la temperatura o adicionalmente la absorción de la radiación UV^{63,64,145}.

En un experimento típico 10 mg de fotocatalizador se añadieron a 10 mL de solución acuosa de CN⁻. La suspensión se mantuvo en la oscuridad con agitación ultrasónica (Branson 1510R-MTH, 70 W, 42 kHz) durante 15 min para lograr una buena dispersión^{xxi} y alcanzar el equilibrio de adsorción. La lámpara se encendió 10 min antes de introducirla en el fotorreactor con el fin de conseguir su estabilización. Durante la iluminación se burbujeó aire para garantizar la saturación de oxígeno, tratando de evitar las pérdidas por arrastre y volatilización, y se agitó magnéticamente para minimizar las restricciones difusionales y asegurar la homogeneidad de la suspensión. Después de 60 min bajo radiación UV-VIS (chaqueta con agua) o 90 min bajo radiación VIS (chaqueta con una solución 0.1 M de K₂Cr₂O₇), se tomó una muestra que fue filtrada (Nalgene, PTFE, 0.2 µm, 13 mm) y la concentración de CN⁻ determinada potenciométricamente con una solución estandarizada 0.01 M de AgNO₃ en un aparato Metrohm 751 GPD Titrino equipado con un electrodo combinado de anillo de Ag (Metrohm 6.0450.100)^{215,216}.

^{xx} Ver: J. H. Penn y R. D. Orr, J. Chem. Educ., 1989, 66, 86.

^{xxi} La disgregación de los aglomerados constituye un paso determinante para el rendimiento de la reacción.

El flujo fotónico incidente por unidad de volumen (P_0) se determinó por actinometría química, en ausencia y presencia del filtro químico (en presencia de agua o una solución 0.1 M de $K_2Cr_2O_7$), usando ferrioxalto de potasio (250-500 nm)²¹⁵⁻²¹⁹ y sal de Reinecke (316-750 nm)²²⁰⁻²²³, respectivamente.

La eficiencia fotónica, basada en la fotodegradación de CN^- , se calculó usando la siguiente expresión^{25,226}:

$$\xi = \frac{\Delta[CN^-] \times V \times E_m}{A \times I_0 \times \Delta t} \times 100 \quad (4)$$

en donde $\Delta[CN^-]$ es el cambio en la concentración de CN^- en mol/L, V es el volumen de solución irradiada (10 mL = 0.01 L), E_m es el contenido energético de 1 mol de fotones con $\lambda_m = 254.66$ nm (sin filtro) o $\lambda_m = 546.95$ nm (con filtro) en W·s/mol, A es el área de irradiación en m², I_0 es la intensidad de la radiación incidente en W/m² y Δt es el tiempo de reacción en s^{xxii}.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de AA y EDAXRF mostraron en todos los casos que el 100% de metal noble se depositó sobre las muestras de fotocatalizador. El tamaño de los depósitos fue menor para el Pt (1.2-1.5 nm) que para el Au (7.0-8.0 nm)^{xxiii}. En la Fig. 6.1 se muestran las micrografías TEM del fotocatalizador que presentó mayor eficiencia fotónica bajo irradiación VIS.

El flujo fotónico incidente calculado fue de 80.5 y 67.3 μ Einstein/L·s., en ausencia y presencia del filtro químico, respectivamente.

Si bien algunos trabajos indican la conveniencia de los materiales Au/TiO₂ para la degradación fotocatalítica de SCN^- ²²⁷⁻²²⁹, los materiales Au/TiO₂-M 0.1% aquí preparados resultaron inactivos para la degradación de CN^- debido a la lixiviación del Au. En la Tabla 6.2 se resumen los resultados obtenidos.

^{xxii} La eficiencia fotónica inicial (ξ_0) puede ser calculada usando la siguiente expresión $\xi_0 = (-dC/dt)_{t=0}/P_0$ en donde $(-dC/dt)_{t=0}$ es la velocidad inicial de reacción asumiendo una cinética de primer orden (i.e. baja intensidad de irradiación, la recombinación de pares electrón hueco no limita el aprovechamiento de fotones disponibles) y P_0 es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen^{89,91}.

^{xxiii} El alto contraste presentado por las muestras Au/TiO₂-M 0.1% dificultó su determinación.

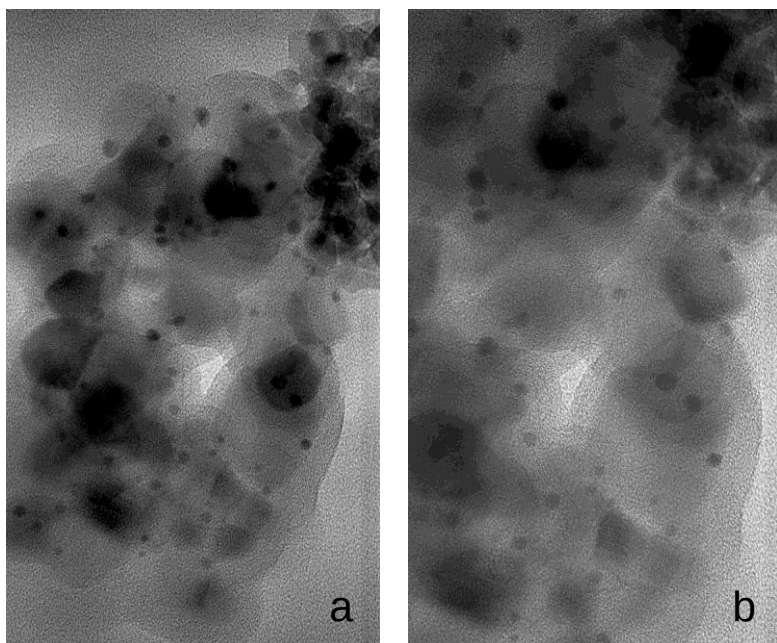


Figura 6.1. Micrografías TEM de la muestra 0.5% Pt/TiO₂-Cu 0.1%, a una magnificación de (a) 390000x y (b) 530000x.

Tabla 6.2. Eficiencias fotónicas obtenidas con los fotocatalizadores basados en TiO₂-M 0.1% (M = Cr, Mo, Cu) bajo irradiación UV-VIS y VIS en la oxidación fotocatalítica de CN⁻.

Fotocatalizador	ξ_{UV-VIS} (%)	ξ_{VIS} (%)
TiO ₂	0.15	0.01
TiO ₂ -Cr 0.1%	0.20	0.18
TiO ₂ -Mo 0.1%	0.22	0.27
TiO ₂ -Cu 0.1%	0.18	0.19
0.5% Pt/TiO ₂	0.20	0.04
0.5% Pt/TiO ₂ -Cr 0.1%	0.23	0.24
0.5% Pt/TiO ₂ -Mo 0.1%	0.20	0.26
0.5% Pt/TiO ₂ -Cu 0.1%	0.22	0.29
1.0% Pt/TiO ₂	0.23	0.03
1.0% Pt/TiO ₂ -Cr 0.1%	0.25	0.23
1.0% Pt/TiO ₂ -Mo 0.1%	0.27	0.24
1.0% Pt/TiO ₂ -Cu 0.1%	0.24	0.20

En la Tabla 6.2 puede observarse que el dopaje del TiO_2 al 0.1% conduce a eficiencias fotónicas mayores bajo irradiación UV-VIS. Esta mejora se hace más notable bajo irradiación VIS, en donde el TiO_2 puro es prácticamente inactivo. La eficiencia fotónica de los materiales TiO_2 -M 0.1% bajo irradiación VIS fue comparable que bajo irradiación UV-VIS^{xxiv}.

La deposición de Pt al 0.5% condujo a una mejora en la eficiencia fotónica del TiO_2 bajo irradiación UV-VIS y confirió a este material cierta actividad bajo irradiación VIS^{xxv}. La eficiencia fotónica de los materiales 0.5% Pt/ TiO_2 -M 0.1% bajo irradiación VIS fue mayor que bajo irradiación UV-VIS.

La deposición de Pt al 1.0% condujo a una mejora mayor en la eficiencia fotónica bajo irradiación UV-VIS, mientras que tuvo un efecto contrario bajo radiación VIS, indicando que el proceso de recombinación adquiere mayor importancia en condiciones de alta intensidad de radiación.

Se recomienda como el estudio de la naturaleza de los depósitos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), el estudio de los fotocatalizadores por microscopía electronica de barrido y transmisión en modo de contraste Z (Z-contrast STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*), el estudio de los estados energéticos superficiales por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) empleando el modelo de Mott-Schottky y el estudio de la modificación en las propiedades de adsorción por el depósito de metal con el fin de investigar las posibles interacciones dopante-depósito-sustrato.

6.4. CONCLUSIONES

El dopaje con metales de transición a contenidos inferiores al 0.5% conduce a una mejora en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 bajo radiación UV-VIS y VIS en la oxidación fotocatalítica de CN^- .

^{xxiv} Obsérvese que si bien se empleó un mayor tiempo de reacción para la evaluación VIS, la intensidad de la radiación incidente fue menor.

^{xxv} Presumiblemente debido a la mejora en las propiedades de adsorción de CN^- .

La combinación del dopaje con metales de transición y la deposición de metales nobles constituye una estrategia útil para mejorar la actividad de los materiales basados en TiO_2 en la región visible y simultáneamente reducir la recombinación de los pares electrón-hueco.

El tipo y la concentración tanto del dopante como del depósito deben seleccionarse cuidadosamente teniendo en cuenta la reacción en cuestión y el efecto sinérgico entre dopante y depósito.

"Lo importante no es llegar, lo importante es el camino."

Fito Páez en "Eso que llevas ahí", El mundo cabe en una canción (2006).

REFERENCIAS

- ¹ X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid (España), 2004. p. 7.
- ² J. Z. Zhang, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 7239.
- ³ M. A. Grela, B. Loeb, G. M. Restrepo, M. G. Lagorio y E. San Román, Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid (España), 2004. p. 125.
- ⁴ C. J. Brinker y G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego (EUA), 1990. p. 620.
- ⁵ G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone y D. K. Sharma, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 8054.
- ⁶ (a) S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M. R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1994, 90, 3315; (b) S. T. Martin, H. Herrmann y M. R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1994, 90, 3323.
- ⁷ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann, Chem. Rev., 1995, 95, 69.
- ⁸ (a) D. E. Skinner, D. P. Colombo Jr., J. J. Cavaleri y R. M. Bowman, J. Phys. Chem., 1995, 99, 7853; (b) J. J. Cavaleri, D. P. Colombo Jr. y R. M. Bowman, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 1341.
- ⁹ N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov y E. Pelizzetti, J. Phys. Chem., 1995, 99, 16655.
- ¹⁰ D. Lawless, N. Serpone y D. Meisel, J. Phys. Chem., 1991, 95, 5166.
- ¹¹ N. Serpone, E. Pelizzetti y H. Hidaka, Identifying primary events and the nature of intermediates formed during photocatalyzed oxidation of organics mediated by irradiated semiconductors, en: D. F. Ollis y H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Ámsterdam (Holanda), 1993. p. 225.
- ¹² H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofman, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk y A. Hofmann, Appl. Phys. Lett., 2002, 80, 210.
- ¹³ S. S. Ashtaputre, A. Deshpande, S. Marathe, M. E. Wankhede, J. Chimanpure, R. Pasricha, J. Urban, S. K. Haram, S. W. Gosavi y S. K. Kulkarni, Pramana, 2005, 65, 615.
- ¹⁴ M. A. Grela, M. E. J. Coronel y A. J. Colussi, J. Phys. Chem., 1996, 100, 16940.
- ¹⁵ M. A. Grela y A. J. Colussi, J. Phys. Chem., 1996, 100, 18214.
- ¹⁶ S.-Y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki y B. Ohtani, Res. Chem. Intermed., 2007, 33, 285.
- ¹⁷ C. Reig Escrivà (Departament d'Enginyeria Electrònica, Universitat de València, Valencia, España), Electrónica de Dispositivos, [http://www.uv.es/~candid/docencia/Tema2\(01-02\).pdf](http://www.uv.es/~candid/docencia/Tema2(01-02).pdf) (30 de octubre 2009).
- ¹⁸ B. Van Zeghbroeck (Department of Electrical, Computer, and Energy Engineering, University of Colorado at Boulder, Boulder, EUA), Principles of Semiconductor Devices: <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/> (30 de octubre 2009).
- ¹⁹ C. R. Wie (Department of Electrical Engineering - School of Engineering and Applied Science, University at Buffalo - State University of New York, Buffalo, EUA) con el apoyo de la National Science Foundation - NSF (Arlington, EUA), The Semiconductor Applet Service: <http://jas.eng.buffalo.edu/> (30 de octubre 2009).

-
- ²⁰ D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh y M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 977.
- ²¹ M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, y B. Chaudret, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 2392.
- ²² R. E. Palacios, F.-R. F. Fan, J. K. Grey, J. Suk, A. J. Bard y P. F. Barbara, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 680.
- ²³ S. S. Ashtaputre, A. Nojima, S. K. Marathe, D. Matsumura, T. Ohta, R. Tiwari, G. K. Dey y S. K. Kulkarni, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41, 015301.
- ²⁴ L. A. Kappers, O. R. Gilliam, S. M. Evans, L. E. Halliburton y N. C. Giles, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2008, 266, 2953.
- ²⁵ K. Chiang, R. Amal y T. Tran, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, 285.
- ²⁶ (a) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1969, 13, 265; (b) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1969, 18, 97; (c) H. Gerischer, *Surf. Sci. Lett.*, 1980, 101, A451; (d) H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 1980, 101, 518; (e) H. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 1356.
- ²⁷ S. R. Morrison, *Prog. Surf. Sci.*, 1971, 1, 105.
- ²⁸ J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover y T. Leal, *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid (España), 2004. p. 67.
- ²⁹ R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jimenez González y M. A. Blesa, *Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid (España), 2004. p. 189.
- ³⁰ (a) W. Choi, A. Termin y M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 1994, 106, 1148; (b) W. Choi, A. Termin y M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1091; (c) W. Choi, A. Termin y M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13669.
- ³¹ (a) M. Anpo, Y. Ichihashi, Y. Tamada, H. Yamashita, T. Yoshinari y Y. Suzuki, *The utilization of visible light by titanium dioxide photocatalysts modified by a metal ion implantation method*, en: K. Rajeshwar, L. M. Peter, A. Fujishima, D. Meissner y M. Tomkiewicz (Eds.), *Photoelectrochemistry*, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 97-20, p. 331; (b) M. Anpo, *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, 1, 169; (c) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi y H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.*, 1998, 24, 143; (d) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi y H. Yamashita, *Design and development of unique titanium oxide photocatalysts capable of operating under visible light irradiation by an advanced metal ion-implantation method*, en: H. Hattori y K. Otsuka (Eds.), *Science and Technology in Catalysis 1998*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, Vol. 121, p. 305; (e) H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi y M. Anpo, *J. Synchrotron Radiat.*, 1999, 6, 451; (f) M. Anpo, H. Yamashita, S. Kanai, K. Sato y T. Fujimoto, *U.S. Pat.* 6,077,492 (June 20, 2000); (g) M. Anpo, *Applications of titanium oxide photocatalysts and unique second-generation TiO₂ photocatalysts able to operate under visible light irradiation for the reduction of environmental toxins on a global scale*, en: A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz y J. L. G. Fierro (Eds.), *12th International Congress on Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, Vol. 130, Part A, p. 157; (h) M. Anpo, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1265; (i) M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh y N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, 2000, 67, 135; (j) M. Anpo y M. Takeuchi, *Int. J. Photoenergy*, 2001, 3, 89; (k) M. Anpo, S. Kishiguchi, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita, K. Ikeue, B. Morin, A. Davidson y M. Che, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, 27, 459; (l) M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue y S. Dohshi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, 6, 381; (m) M. Anpo, *Second-generation TiO₂ Photocatalysts Able to Initiate Reactions Under Visible Light Irradiation*, en: M. Kaneko y I. Okura (Eds.), *Photocatalysis: Science and Technology*. Kodansha-Springer, Tokio (Japón), 2002. p. 175; (n) M. Anpo y M. Takeuchi, *J. Catal.*, 2003, 216, 505; (ñ) M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, 77, 1427; (o) M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi y M. Matsuoka, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2005, 35, 1; (p) K. Iino, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka y M. Anpo, *Curr. Appl. Phys.*, 2006, 6, 982; (q) M. Matsuoka,

-
- M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo y J. M. Thomas, *Catal. Today*, 2007, 122, 51; (r) M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima y M. Anpo, *Appl. Catal. A: General*, 2007, 325, 1.
- ³² (a) K. Wilke y H. D. Breuer, *Z. Phys. Chem.*, 1999, 213, 135; (b) K. Wilke y H. D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, 121, 49.
- ³³ (a) A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani y L. Palmisano, *Int. J. Photoenergy*, 2001, 3, 171; (b) A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda y B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 637; (c) A. Di Paola, E. García-López, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani y L. Palmisano, *Catal. Today*, 2002, 75, 87; (d) A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives y A. M. Venezia, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 48, 223.
- ³⁴ (a) T. J. Kemp y R. A. McIntyre, *Prog. React. Kinet. Mech.*, 2001, 26, 337; (b) T. J. Kemp y R. A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 165; (c) T. J. Kemp y R. A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 3010; (d) T. J. Kemp y R. A. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 3020.
- ³⁵ (a) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki y Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, 2001, 40, L561; (b) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki y Y. Taga, *Science*, 2001, 293, 269.
- ³⁶ H. Kisch y W. Macyk, *ChemPhysChem*, 2002, 3, 399.
- ³⁷ S. U. M. Khan, M. Al-Shahry y W. B. Ingler Jr., *Science*, 2002, 297, 2243.
- ³⁸ (a) S. Sakthivel y H. Kisch, *ChemPhysChem*, 2003, 4, 487; (b) S. Sakthivel, M. Janczarek y H. Kisch, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 19384; (c) H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek y D. Mitoraj, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11445.
- ³⁹ (a) S. Sakthivel y H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 4908; (b) B. Neumann, P. Bogdanoff, H. Tributsch, S. Sakthivel y H. Kisch, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 16579.
- ⁴⁰ S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito y T. Sato, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2996.
- ⁴¹ Q. Zhang, J. Wang, S. Yin, T. Sato y F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 1161.
- ⁴² H. Liu y L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 1582.
- ⁴³ T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui y M. Matsumura, *Appl. Catal. A: General*, 2004, 265, 115.
- ⁴⁴ C. Di Valentin, G. Pacchioni y A. Selloni, *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 085116.
- ⁴⁵ M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi y M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17269.
- ⁴⁶ T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku y R. Inaba, *Catal. Lett.*, 2004, 98, 255.
- ⁴⁷ S. Livraghi, A. Votta, M. C. Paganini y Elio Giamello, *Chem. Commun.*, 2005, 498.
- ⁴⁸ H. Kamisaka, T. Adachi y K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 084704.
- ⁴⁹ D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi y H. Haneda, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 3293.
- ⁵⁰ K. R. Reyes-Gil, E. A. Reyes-García y D. Raftery, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153:7, A1296.
- ⁵¹ S. Matsushima, K. Takehara, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai y K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, 68, 206.
- ⁵² Y. Murakami, B. Kasahara y Y. Nosaka, *Chem. Lett.*, 2007, 36, 330.
- ⁵³ A. V. Emeline, N. V. Sheremetyeva, N. V. Khomchenko, V. K. Ryabchuk y N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11456.
- ⁵⁴ V. Gombac, L. De Rogatis, A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barreca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello y M. Graziani, *Chem. Phys.*, 2007, 339, 111.

-
- ⁵⁵ A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska y J. Hupka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 78, 92.
- ⁵⁶ J. Nieto, J. Freer, D. Contreras, R. J. Candal, E. E. Sileo y H. D. Mansilla, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 155, 45.
- ⁵⁷ A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk y N. Serpone, *Int. J. Photoenergy*, 2008, 258394.
- ⁵⁸ Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu y S. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 6831.
- ⁵⁹ M. Fittipaldi, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero y M. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, 361, 3980.
- ⁶⁰ A. Zaleska, E. Grabowska, J. W. Sobczak, M. Gazda y J. Hupka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 89, 469.
- ⁶¹ M. Xing, J. Zhang y F. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 89, 563.
- ⁶² (a) J. A. Pedraza Avella (E. A. Páez Mozo, Dir.; F. Martínez Ortega, Codir.), Oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con oxígeno ambiental por óxido de titanio(IV) sensibilizado con tetrasulfoftalocianinas metálicas. Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2002; (b) J. A. Pedraza Avella (E. A. Páez Mozo, Dir.; F. Martínez Ortega, Codir.), Estudio de la sensibilización del dióxido de titanio con tetrasulfoftalocianinas metálicas (TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno. Trabajo de investigación (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2005.
- ⁶³ (a) G. Granados Oliveros (E. Páez Mozo, Dir.; F. Martínez Ortega, Codir.), Degradación fotocatalítica del fenol por TiO₂ y TiO₂/Pt sensibilizado por ftalocianinas metálicas. Trabajo de investigación (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2004; (b) G. Granados O., C. A. Páez M., F. Martínez O. y E. A. Páez-Mozo, Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines, *Catal. Today*, 2005, 107-108, 589.
- ⁶⁴ (a) G. Granados Oliveros (E. A. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.), Actividad fotocatalítica inducida con luz visible de porfirinas de Co, Cu, Zn y H adsorbidas sobre TiO₂: Generación de *OH. Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2009; (b) G. Granados-Oliveros, E.A. Páez-Mozo, F. Martínez Ortega, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 89, 448.
- ⁶⁵ H. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6096.
- ⁶⁶ K. Kogo, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1705.
- ⁶⁷ I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F.-R. F. Fan y A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3207.
- ⁶⁸ D. E. Aspnes y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4919.
- ⁶⁹ (a) J. Kiwi y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1302; (b) B. Gu, J. Kiwi y M. Grätzel, *Nouv. J. Chim.*, 1985, 9, 539.
- ⁷⁰ T. L. Rose y C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 3766.
- ⁷¹ J. C. Escudero, S. Cervera-March, J. Giménez y R. Simarro, *J. Catal.*, 1990, 123, 319.
- ⁷² A. Sclafani, L. Palmisano y E. Davì, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 56, 113.
- ⁷³ T. Maruyama y T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 1634.
- ⁷⁴ (a) A. Sclafani, M.-N. Mozzanega y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 59, 181; (b) A. Sclafani y J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, 113, 181.
- ⁷⁵ M. A. Fox y M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 341.

-
- ⁷⁶ O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki y T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 72, 269.
- ⁷⁷ W. Lee, H-S. Shen, K. Dwight y A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 1993, 106, 288.
- ⁷⁸ R. M. Alberici y W. F. Jardim, *Water Res.*, 1994, 28, 1845.
- ⁷⁹ G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura y M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, 89, 177.
- ⁸⁰ V. Sukharev, A. Wold, Y.-M. Gao y K. Dwight, *J. Solid State Chem.*, 1995, 119, 339.
- ⁸¹ (a) E. Sanchez y T. Lopez, *Mater. Lett.*, 1995, 25, 271; (b) E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales y O. Novaro, *J. Solid State Chem.*, 1996, 122, 309.
- ⁸² (a) C.-y. Wang, C.-y. Liu, X. Zheng, J. Chen y T. Shen, *Colloids Surf. A*, 1998, 131, 271; (b) C.-y. Wang, C.-y. Liu, J. Chen y T. Shen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 191, 464.
- ⁸³ K. Hirano, H. Asayama, A. Hoshino y H. Wakatsuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 110, 307.
- ⁸⁴ J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens y H. Bruning, *Water Res.*, 1999, 33, 1173.
- ⁸⁵ G. Facchin, G. Carturan, R. Campostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao, G. Marci, L. Palmisano y A. Sclafani, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, 18, 29.
- ⁸⁶ T. Sano, N. Negishi, D. Mas y K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, 194, 71.
- ⁸⁷ Y. Li, G. Lu y S. Li, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 214, 179.
- ⁸⁸ V. Vamathevan, H. Tse, R. Amal, G. Low y S. McEvoy, *Catal. Today*, 2001, 68, 201.
- ⁸⁹ D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio y M. I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 223.
- ⁹⁰ V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low y S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 233.
- ⁹¹ U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter y N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 247.
- ⁹² Y. Li, G. Lu y S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 152, 219.
- ⁹³ F. B. Li y X. Z. Li, *Chemosphere*, 2002, 48, 1103.
- ⁹⁴ T. Sano, S. Kutsuna, N. Negishi y K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 189, 263.
- ⁹⁵ E. Bae y W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 147.
- ⁹⁶ E. Szabó-Bárdos, H. Czili y A. Horváth, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 154, 195.
- ⁹⁷ A. Dobosz y A. Sobczyński, *Water Res.*, 2003, 37, 1489.
- ⁹⁸ C. He, Y. Xiong, J. Chen, C. Zha y X. Zhu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 157, 71.
- ⁹⁹ I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides y P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 42, 187.
- ¹⁰⁰ T. T. Y. Tan, C. K. Yip, D. Beydoun y R. Amal, *Chem. Eng. J.*, 2003, 95, 179.
- ¹⁰¹ R. Abe, K. Sayama y H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 379, 230.
- ¹⁰² C. Hu, Y. Tang, Z. Jiang, Z. Hao, H. Tang y P. K. Wong, *Appl. Catal. A: General*, 2003, 253, 389.
- ¹⁰³ I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. G. Neophytides y P. Falaras, *J. Catal.*, 2003, 220, 127.
- ¹⁰⁴ C. Belver, M. J. López-Muñoz, J. M. Coronado y J. Soria, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 46, 497.

-
- ¹⁰⁵ D. Shchukin, E. Ustinovich, D. Sviridov y P. Pichat, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, 3, 142.
- ¹⁰⁶ A. Orlov, D. A. Jefferson, N. Macleod y R. M. Lambert, *Catal. Lett.*, 2004, 92, 41.
- ¹⁰⁷ M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej y E. Gulari, *Chem. Eng. J.*, 2004, 97, 241.
- ¹⁰⁸ V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low y S. McEvoy, *Chem. Eng. J.*, 2004, 98, 127.
- ¹⁰⁹ K. Chiang, T. M. Lim, L. Tsen, y C. C. Lee, *Appl. Catal. A: General*, 2004, 261, 225.
- ¹¹⁰ S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann y V. Murugesan, *Water Res.*, 2004, 38, 3001.
- ¹¹¹ J. Araña, C. Garriga i Cabo, J. M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. A. Herrera-Melián y J. Pérez-Peña, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 239, 60.
- ¹¹² X. Zhang, M. Zhou y L. Lei, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 91, 73.
- ¹¹³ F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li y N. Guan, *J. Catal.*, 2005, 232, 424.
- ¹¹⁴ J. Araña, J. M. Doña-Rodríguez, J. A. Herrera Melián, E. Tello Rendón y O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 174, 7.
- ¹¹⁵ H. M. Coleman, K. Chiang y R. Amal, *Chem. Eng. J.*, 2005, 113, 65.
- ¹¹⁶ J. E. Villamizar Velásquez (E. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.), *Fotooxidación catalítica del metano por TiO₂ y TiO₂/Pt. Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2005.*
- ¹¹⁷ J.-J. Zou, C. Chen, C.-J. Liu, Y.-P. Zhang, Y. Han y L. Cui, *Mater. Lett.*, 2005, 59, 3437.
- ¹¹⁸ B. Sun, P. G. Smirniotis y P. Boolchand, *Langmuir*, 2005, 21, 11397.
- ¹¹⁹ G.-M. Zuo, Z.-X. Cheng, H. Chen, G.-W. Li y T. Miao, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 128, 158.
- ¹²⁰ R. J. Tayade, R. G. Kulkarni y R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 5231.
- ¹²¹ (a) V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky y M. Uzunova-Bujnova, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 313, 115; (b) V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska y G. Tyuliev, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 263, 32.
- ¹²² J. O. Espinosa Mendoza y C. M. Fortich Verbel (E. A. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.; J. A. Pedraza Avella, Codir.), *Estudio de la fotorreducción de platino(IV) y oro(III) sobre óxido de titanio(IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes. Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2007.*
- ¹²³ A. Orlov, D. A. Jefferson, M. Tikhov y R. M. Lambert, *Catal. Commun.*, 2007, 8, 821.
- ¹²⁴ M. Mrowetz, A. Villa, L. Prati y E. Selli, *Gold Bull.*, 2007, 40, 154.
- ¹²⁵ M.-S. Park y M. Kang, *Mater. Lett.*, 2008, 62, 183.
- ¹²⁶ V. Rodríguez-González, R. Zanella, G. del Angel y R. Gómez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 281, 93.
- ¹²⁷ T. A. Egerton y J. A. Mattinson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, 194, 283.
- ¹²⁸ H.-W. Wang, H.-C. Lin, C.-H. Kuo, Y.-L. Cheng y Y.-C. Yeh, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, 633.
- ¹²⁹ T. Sreethawong, S. Laehsalee y S. Chavadej, *Catal. Commun.*, 2009, 10, 538.
- ¹³⁰ Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao y F. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 88, 525.
- ¹³¹ S. Oros-Ruiz, J. A. Pedraza-Avella, C. Guzmán, M. Quintana, E. Moctezuma, G. del Angel, R. Gómez y E. Pérez, *Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂*, *Top. Catal.*, 2009, en prensa.

-
- ¹³² M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag, Berlín (Alemania) 1983.
- ¹³³ Y. P. Jeannin, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 51.
- ¹³⁴ R. R. Ozer y J. L. Ferry, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 3242.
- ¹³⁵ (a) C. Chen, P. Lei, H. Ji, W. Ma, J. Zhao, H. Hidaka y N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 329; (b) C. Chen, W. Zhao, P. Lei, J. Zhao y N. Serpone, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 1956.
- ¹³⁶ L.A. Lázaro Salazar (Dir. E. Páez Mozo; Codir. F. Martínez Ortega), *Actividad fotocatalítica del ion tipo Keggin $PW_{12}O_{40}^{3-}$ anclado en TiO_2 : Fotooxidación del fenol en medio acuoso*. Trabajo de investigación (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2004.
- ¹³⁷ Y. Yang, Q. Wu, Y. Guo, C. Hua y E. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 225, 203.
- ¹³⁸ (a) E. Ortiz-Islas, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, D. H. Aguilar, P. Quintana y M. Picquart, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252, 839; (b) E. Ortiz-Islas, T. Lopez, R. Gomez, M. Picquart, D. H. Aguilar y P. Quintana, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252, 853; (c) T. López, E. Ortiz, R. Gómez y M. Picquart, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, 37, 189.
- ¹³⁹ L. Li, Q.-y. Wu, Y.-h. Guo y C.-w. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 87, 1.
- ¹⁴⁰ V. Fuchs, L. Méndez, Mirta Blanco y L. Pizzio, *Appl. Catal. A: General*, 2009, 358, 73.
- ¹⁴¹ M. A. Zanjanchi, H. Golmojeh y M. Arvand, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 169, 233.
- ¹⁴² T. López, J. Hernández-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi y A. García, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 167, 101.
- ¹⁴³ (a) M. Zamora, T. López, R. Gómez, M. Asomoza, A. García-Ruiz y X. Bokhimi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 32, 339; (b) M. Zamora, T. López, R. Gómez, M. Asomoza, R. Meléndrez, *Catal. Today*, 2005, 107-108, 289; (c) M. Zamora, T. López, R. Gómez, M. Asomoza y R. Meléndrez, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252, 828; (d) M. Zamora, T. López, M. Asomoza, R. Meléndrez y R. Gómez, *Catal. Today*, 2006, 116, 234.
- ¹⁴⁴ (a) R. Gómez, T. López, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sánchez, F. Tzompantzi y X. Bokhimi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, 217; (b) X. Bokhimi, A. Morales, E. Ortiz, T. López, R. Gómez y J. Navarrete, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 29, 31; (c) E. Ortiz-Islas, T. López, J. Navarrete, X. Bokhimi y R. Gómez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 228, 345; (d) E. Ortiz-Islas, R. Gomez, T. Lopez, J. Navarrete, D. H. Aguilar y P. Quintana, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252, 807; (e) E. Ortiz-Islas, T. López, R. Gomez y J. Navarrete, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, 37, 165.
- ¹⁴⁵ (a) C. A. Páez Martínez (E. Páez Mozo, Dir.; F. Martínez Ortega, Codir.), *Reacciones de foto oxidación catalizadas por complejos del tipo dioxo-Mo(VI) anclados en TiO_2* . Trabajo de investigación (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004; (b) C. A. Páez Martínez (E. A. Páez Mozo, H. Arzoumanian y F. Martínez Ortega, Dirs.), *Transferencia de átomos de oxígeno foto-catalizada por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) anclados sobre TiO_2* . Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2007; (c) C. A. Páez, N. J. Castellanos, F. Martínez O., F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo y H. Arzoumanian, *Catal. Today*, 2008, 133-135, 619.
- ¹⁴⁶ (a) N. Serpone, E. Borgarello y M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 342; (b) N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti y H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, 85, 247; (c) P. Pichat, E. Borgarello, J. Disdier, J.-M. Herrmann, E. Pelizzetti y N. Serpone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, 84, 261; (d) N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:11, 2760.
- ¹⁴⁷ L. Spanhel, H. Weller y A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6632.
- ¹⁴⁸ K. R. Gopidas, M. Bohorquez y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 6435.
- ¹⁴⁹ K. Vinodgopal y P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 841.

-
- ¹⁵⁰ I. Bedjat y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 9182.
- ¹⁵¹ H. Fujii, M. Ohtaki, K. Eguchi y H. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 129, 61.
- ¹⁵² B. Pal, M. Sharon y G. Nogami, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 59, 254.
- ¹⁵³ M. E. Zorn, D. T. Tompkins, W. A. Zeltner y M. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 23, 1.
- ¹⁵⁴ L. Shi, C. Li, H. Gu y D. Fang, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 62, 62.
- ¹⁵⁵ Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li y J. Yao, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3445.
- ¹⁵⁶ X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang y W. K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 141, 209.
- ¹⁵⁷ P. A. Santz y P. V. Kamat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 198.
- ¹⁵⁸ D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 162, 423.
- ¹⁵⁹ Y. Bessekhoud, D. Robert y J. V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 569.
- ¹⁶⁰ (a) T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, Félix Galindo, A. Balankin y A. Buljan, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 1873; (b) F. Galindo, R. Gómez y M. Aguilar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 281, 119.
- ¹⁶¹ S.-C. Lo, C.-F. Lin, C.-H. Wu y P.-H. Hsieh, *J. Hazard. Mater.*, 2004, 114, 183.
- ¹⁶² Y. Bessekhoud, D. Robert y J.-V. Weber, *Catal. Today*, 2005, 101, 315.
- ¹⁶³ D. Robert, *Catal. Today*, 2007, 122, 20.
- ¹⁶⁴ V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi y R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, 193, 266.
- ¹⁶⁵ (a) M. S. Ahmed y Y. A. Attia, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186, 402; (b) A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed y H. El-Shall, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 163, 445.
- ¹⁶⁶ (a) R. van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muñoz y J. Marugán, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 315; (b) J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz y J. Marugán, *Catal. Today*, 2002, 75, 95; (c) R. van Grieken, J. Aguado, M.-J. López-Muñoz y J. Marugán, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, 55, 201; (d) J. Aguado, R. van Grieken, M.-J. López-Muñoz y J. Marugán, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 312, 202; (e) J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano y O. M. Alfano, *Catal. Today*, 2007, 129, 143; (f) J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano y O. M. Alfano, *Catal. Today*, 2009, 144, 87.
- ¹⁶⁷ H. Choi, E. Stathatos y D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 63, 60.
- ¹⁶⁸ (a) P. Ávila, B. Sánchez, A. I. Cardona, M. Rebollar y R. Candal, *Catal. Today*, 2002, 76, 271; (b) A. I. Cardona, R. Candal, B. Sánchez, P. Ávila y M. Rebollar, *Energy*, 2004, 29, 845; (c) B. Sánchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins y T. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 66, 295.
- ¹⁶⁹ (a) G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin y J.-M. Lâiné, *J. Mater. Sci.*, 2003, 38, 823; (b) G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin y J.-M. Lâiné, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 47, 73.
- ¹⁷⁰ (a) Y. Chen y D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 62, 255; (b) Y. Chen y D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 69, 2006, 24; (c) Y. Chen y, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. A: General*, 2007, 317, 129.
- ¹⁷¹ C. Luyo, I. Fábregas, L. Reyes, J. L. Solís, J. Rodríguez, W. Estrada y R. J. Candal, *Thin Solid Films*, 2007, 516, 25.
- ¹⁷² R. Portela, B. Sánchez, J. M. Coronado, R. Candal y S. Suárez, *Catal. Today*, 2007, 129, 223.

-
- ¹⁷³ (a) K. Vinodgopal, S. Hotchandani y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9040; (b) K. Vinodgopal, U. Stafford, K. A. Gray y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 6797; (c) K. Vinodgopal y P. V. Kamat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1995, 38, 401; (d) K. Vinodgopal y P. V. Kamat, *CHEMTECH* 1996, 4, 18.
- ¹⁷⁴ S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb y J. Rodríguez, *Fotocatálisis asistida por potencial*, en: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT, Madrid (España), 2004. p. 215.
- ¹⁷⁵ O. Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 671.
- ¹⁷⁶ J. Blanco Gálvez y S. Malato Rodríguez, *Tecnología de Fotocatálisis Solar: Utilización de la Radiación Solar para el Tratamiento de Contaminantes Industriales*, Cuadernos Monográficos 31. Editorial Instituto de Estudios Almerienses/Escobar Impresores, Almería (España), 1996.
- ¹⁷⁷ S.-M. Kim, S.-U. Geissen y A. Vogelpohl, *Water Sci. Technol.*, 1997, 35:4, 239.
- ¹⁷⁸ J. Kronholm y M. L. Riekkola, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 2095.
- ¹⁷⁹ R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta, *Catalysis Today*, 1999, 53, 51.
- ¹⁸⁰ H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato y J. Blanco, *Catal. Today*, 1999, 54, 309.
- ¹⁸¹ (a) C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania y P. Péringier, *Catal. Today*, 1999, 54, 341; (b) C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Péringier, *Catal. Today*, 2000, 62, 131.
- ¹⁸² V. Sarria, S. Kenfack, O. Guillod y C. Pulgarin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 159, 89.
- ¹⁸³ V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano y J. Soria, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2006, 7, 127.
- ¹⁸⁴ (a) A. M. Braun, M.-T. Maurette y E. Oliveros, *Technologie Photochimique*. Presses Polytechniques Romandes, Lausana (Suiza), 1986; (b) A. M. Braun, M.-T. Maurette y E. Oliveros (D. F. Ollis y N. Serpone, Traduc.), *Photochemical Technology*. Wiley, Chichester (Inglaterra), 1991.
- ¹⁸⁵ (a) M. Schiavello, V. Augugliaro y L. Palmisano, *J. Catal.*, 1991, 127, 332; (b) V. Augugliaro, M. Schiavello y L. Palmisano, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 125, 173; (c) L. Palmisano, V. Augugliaro, R. Campostrini y M. Schiavello, *J. Catal.*, 1993, 143, 149; (d) M. Schiavello, V. Augugliaro, V. Loddo, M. J. López-Muñoz y L. Palmisano, *Res. Chem. Intermed.*, 1999, 25, 213.
- ¹⁸⁶ L. Sun y J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 4127.
- ¹⁸⁷ J. Jirkovsky y P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 111, 181.
- ¹⁸⁸ S. Amore, M. G. Lagorio, L. E. Dicelio y E. San Román, *Prog. React. Kinet. Mech.*, 2001, 26, 159.
- ¹⁸⁹ A. V. Emeline, X. Zhang, M. Jin, T. Murakami y A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 7409.
- ¹⁹⁰ H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Dover, Mineola (EUA), 1981.
- ¹⁹¹ D. Curcó, J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March y S. Esplugas, *Catal. Today*, 2002, 76, 177.
- ¹⁹² (a) N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl y G. Sauvé, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, 73, 11; (b) N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti e H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 94, 191; (c) N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 104, 1.
- ¹⁹³ (a) N. Serpone y A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 303; (b) A. Salinaro, A. V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, Vladimir K. Ryabchuk y Nick Serpone, *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 321.

-
- ¹⁹⁴ (a) C. Wang, D. W. Bahnemann y J. K. Dohrmann, *Water Sci. Technol.*, 2001, 44:5, 279; (b) C.-y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann y J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 169; (c) R. Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann y J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 387.
- ¹⁹⁵ J. Medina-Valtierra, E. Moctezuma, M. Sánchez-Cárdenas y C. Frausto-Reyes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 174, 246.
- ¹⁹⁶ J. Marugán, D. Hufschmidt, M.-J. López-Muñoz, V. Selzer y D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 62, 201.
- ¹⁹⁷ E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci y N. Serpone, *Langmuir*, 1993, 9, 2995.
- ¹⁹⁸ N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline y V. Ryabchuk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, 130, 83.
- ¹⁹⁹ D. F. Ollis, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 2439.
- ²⁰⁰ A. V. Emeline, A. V. Panasuk, N. Sheremetyeva y N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 2785.
- ²⁰¹ A. V. Emeline, G. V. Kataeva, A. V. Panasuk, V. K. Ryabchuk, N. V. Sheremetyeva y N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 5175.
- ²⁰² A. V. Emeline, G. N. Kuzmin, L. L. Basov y N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2005, 174, 214.
- ²⁰³ A. V. Emeline, V. K. Ryabchuk y N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18515.
- ²⁰⁴ A. V. Emeline, V. K. Ryabchuk y N. Serpone, *Catal. Today*, 2007, 122, 91.
- ²⁰⁵ U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše y M. Sarakha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2009, 201, 142.
- ²⁰⁶ M. Salaices, B. Serrano y H.I. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 5455.
- ²⁰⁷ Y.-b. Xie y C.-w. Yuan, *J. Environ. Sci.*, 2002, 14, 70.
- ²⁰⁸ G. C. Netto, T. Sauer, H. J. José, R. de F. P. M. Moreira y E. Humeres, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2004, 54, 77.
- ²⁰⁹ (a) B. Serrano y H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4705; (b) B. Serrano y H. de Lasa, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3063.
- ²¹⁰ (a) S. Castañeda, H. De Lasa, M. Salaices, L. Paul, G. Contreras y B. Serrano, Determinación de la eficiencia en un reactor fotocatalítico tipo suspensión usando plata y fenol. V Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bucaramanga (Santander), Colombia, 7 al 9 de noviembre de 2002; (b) H. de Lasa, M. Salaices, A. Ortiz Gómez, J. Moreira del Río, A. Talavera López, J. E. Salinas González y B. Serrano Rosales, Heterogeneous photocatalysis: a technique with a great potential to purify water contaminated with organic and inorganic pollutants, VII Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bucaramanga (Santander), Colombia, 29 de septiembre al 1 de octubre de 2004.
- ²¹¹ H. de Lasa, B. Serrano y M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer, Nueva York (EUA), 2005.
- ²¹² H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky y R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 2004, 76, 2105.
- ²¹³ B. Kraeutler y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4317.
- ²¹⁴ J. O. Espinosa Mendoza y C. M. Fortich Verbel (E. A. Páez Mozo y F. Martínez Ortega, Dirs.; J. A. Pedraza Avella, Codir.), Estudio de la fotorreducción de platino(IV) y oro(III) sobre óxido de titanio(IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes. Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (Colombia), 2007.

-
- ²¹⁵ A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice y A.E. Greenberg, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 ed. APHA-AWWA-WEF/Port City Press, Baltimore (EUA), 2005, p. 4-41.
- ²¹⁶ Metrohm, Application Bulletin No. 46/2e: http://products.metrohm.com/Applications/ab-application-bulletins/ab_001-100/prod-AB-046.aspx (30 de octubre de 2009).
- ²¹⁷ (a) C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1953, 220, 104; (b) C. G. Hatchard and C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1956, 235, 518.
- ²¹⁸ J. G. Calvert y J. N. Pitts Jr., *Photochemistry*. Wiley, New York, 1967. p. 783.
- ²¹⁹ R. C. Johnson, *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 702.
- ²²⁰ W. D. Bowman y J. N. Demas, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 2434.
- ²²¹ A. D. Kirk y C. Namasivayam, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 2428.
- ²²² E. E. Wegner y A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 394.
- ²²³ G. H. Searle, G. S. Bull y D. A. House, *J. Chem. Educ.*, 1989, 66, 605.
- ²²⁴ J. Szychliński, P. Bilski, K. Martuszewski y J. Błażejowski, *Analyst*, 1989, 114, 739.
- ²²⁵ J.-F. Cornet, A. Marty y J.-B. Gros, *Biotechnol. Prog.*, 1997, 13, 408.
- ²²⁶ I. Arslan, I. A. Balcioglu y D. W. Bahneman, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, 26, 193.
- ²²⁷ A. Dawson y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 960.
- ²²⁸ P V. Kamat, M. Flumiani y Amy Dawson, *Colloids Surf. A*, 2002, 202, 269.
- ²²⁹ V. Subramanian, E. E. Wolf y P. V. Kamat, *Langmuir*, 2003, 19, 469.

"El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le puede dar. La estudia por el gozo que le proporciona; y este gozo se debe a la belleza que hay en ella. Si la naturaleza no fuera hermosa no valdría la pena su estudio; y si no valiera la pena conocerla, la vida no merecería ser vivida."

Henri Poincaré (1854-1912)

La oxidación fotocatalítica de cianuro sobre TiO_2 , en ausencia de limitaciones de transferencia de masa, procederá preferentemente por h_{bv}^+ que vía radicales $\text{HO}^\bullet$.

El dopaje del TiO_2 con metales de transición por el método sol-gel conduce a un incremento en la absorción de luz visible debido a la formación de centros de color y no a una reducción efectiva de la brecha entre las bandas, al menos hasta un contenido del 1.0% (Cr, Mo, Cu, Fe y Co).

El dopaje con metales de transición constituye una alternativa válida para el mejoramiento del TiO_2 en la oxidación fotocatalítica de CN^- .

La baja absorción de CN^- en la superficie del TiO_2 dopado al 1.0% (Cr, Fe, Co y Cu) limita su oxidación fotocatalítica.

El dopaje del TiO_2 al 0.5% (Cu, Mo) conduce a una oxidación más avanzada del cianuro.

Un bajo contenido de dopante, 0.1% (Cr, Mo y Cu), conduce a mayores eficiencias fotónicas y este puede aún ser mejorado mediante el depósito de Pt.

"Lo que sabes es nada si no lo das a conocer a otros."

Horacio (65-8 a. C.)

ANEXOS

ANEXO 1

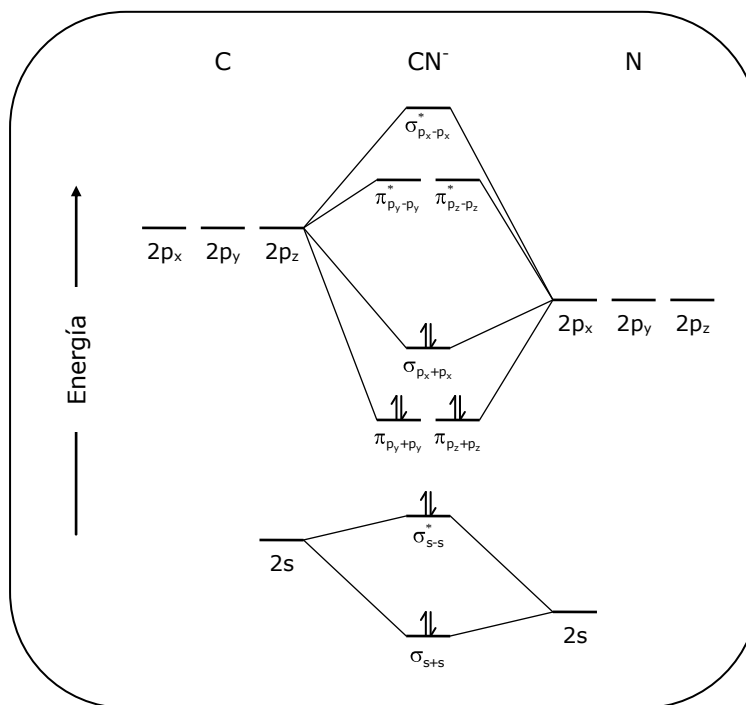
DIAGRAMAS DE NIVELES DE ENERGÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES PARA LAS ESPECIES REACCIONANTES

(ox.1) Ion cianuro, CN^{-}

C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$

N: $[\text{He}] 2s^2 2p^3$

$[\text{:C} \equiv \text{N:}]^{(-)}$

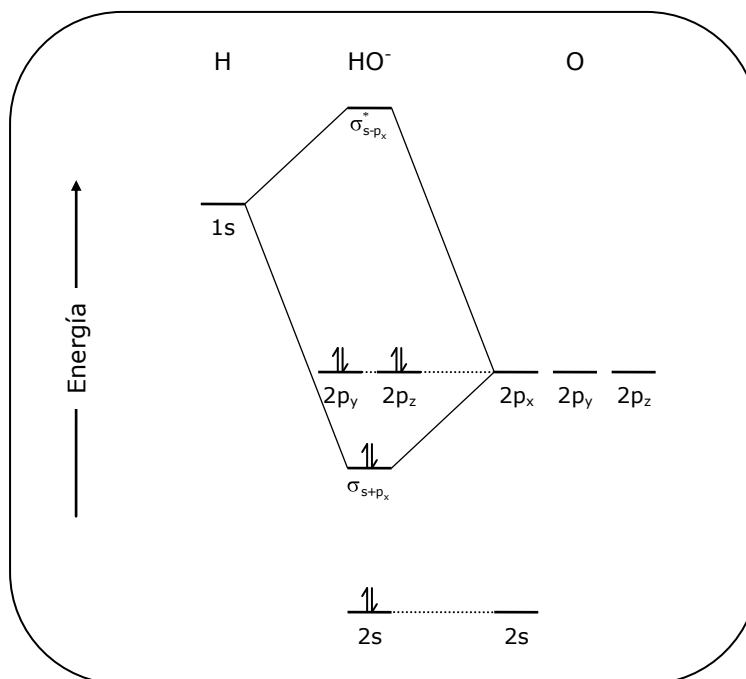


(ox.2) Ion hidroxilo, HO^{-}

H: $1s^1$

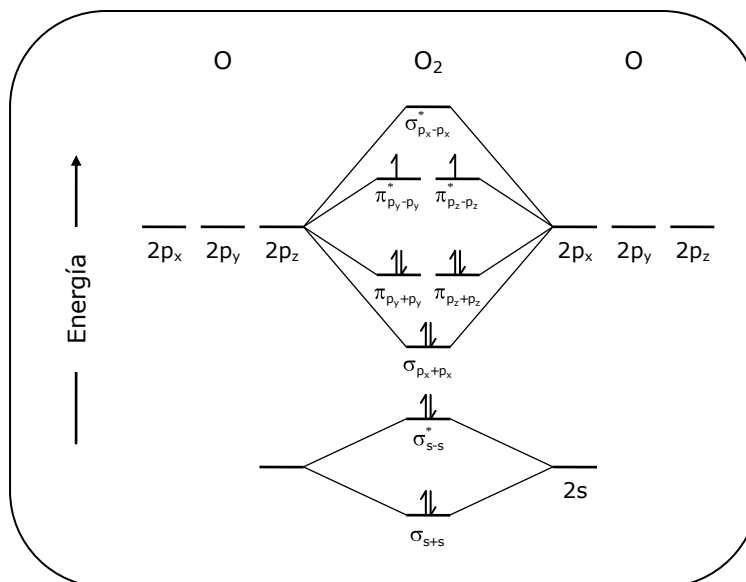
O: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

$\text{H}-\ddot{\text{O}}:^{(-)}$



(red.1) Dioxígeno, O₂ⁱ

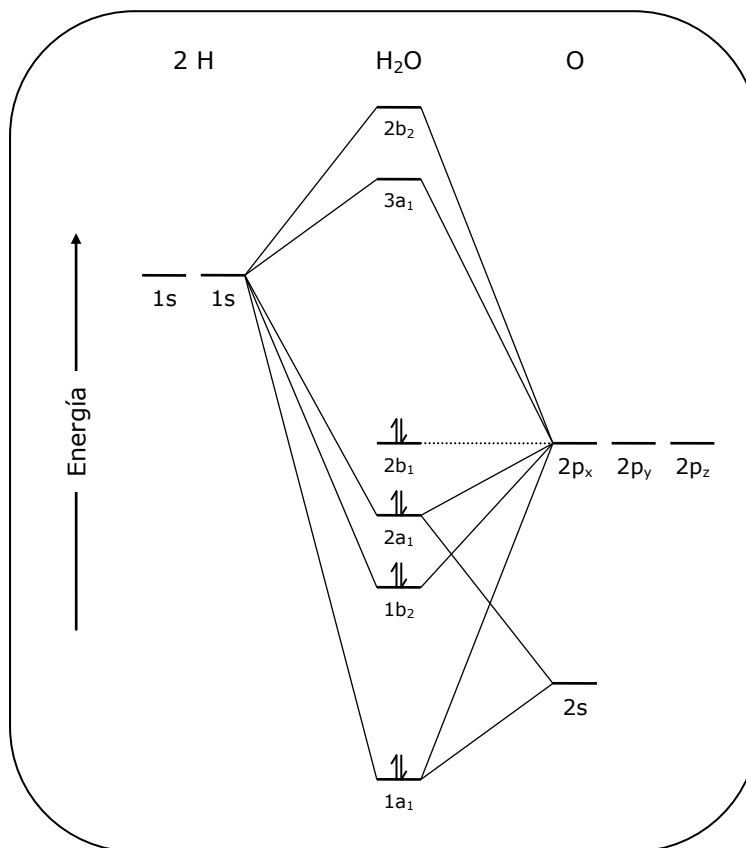
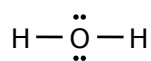
O: [He] 2s² 2p⁴



(red.2) Agua, H₂Oⁱⁱ

H: 1s¹

O: [He] 2s² 2p⁴



ⁱ P. Wegner (Department of Chemistry and Biochemistry, California State University, Fullerton, USA), Chemistry Learning Tools, Animated Tutorials and Models, <http://treefrog.fullerton.edu/chem/LS/CNneg1VB.html>, <http://treefrog.fullerton.edu/chem/LS/OHneg1VB.html>, <http://treefrog.fullerton.edu/chem/LS/O2VB.html> (30 de octubre de 2009).

ⁱⁱ D. N. Blanch (Department of Chemistry, Davidson College, Davidson, USA), Virtual Chemistry Experiments, Molecular Orbitals, <http://www.chm.davidson.edu/vce/MolecularOrbitals/H2O/H2O.html> (30 de octubre de 2009).

ANEXO 2

DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA ENTRE LAS BANDAS (E_g) DE UN SEMICONDUCTOR POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

Cualquier discusión sobre fotocatalisis heterogénea esta íntimamente ligada a la brecha de energía entre las bandas (E_g) del semiconductor utilizado como fotocatalizador, pues la absorción de luz constituye el paso inicial para su activación.

Cuando un semiconductor tipo calcogenuroⁱ (e.g. óxidos: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ,... o sulfuros: CdS , ZnS ,...) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su brecha de energía entre las bandas ($h\nu \geq E_g$), ocurre la absorción de estos fotones y la consecuente excitación de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (i.e. generación del pares de electrón-hueco: electrones libres en la banda de conducción (e_{bc}^-) y fotohuecos en la banda de valencia (h_{bv}^+)).

La determinación de la brecha de energía entre las bandas en sistemas homogéneos (semiconductores líquidos, dispersiones coloidales o películas delgadas) puede realizarse de manera sencilla mediante espectroscopía de transmisión UV-VIS, por extrapolación de la pendiente de la curva de absorción a la abscisa.

Así, la brecha de energía entre las bandas energía se relaciona con la longitud de onda mediante la Ec. (1)ⁱⁱ:

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1239.84}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (1)$$

ⁱ Genéricamente se denominan calcógenos a los elementos que pertenecen al grupo 16 de la tabla periódica (antiguamente grupo VIA): oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio. Para más información ver: (a) W. B. Jensen, J. Chem. Educ., 1997, 74, 1063; (b) W. Fischer, J. Chem. Educ., 2001, 78, 1333.

ⁱⁱ Desarrollada a partir de la ecuación de Planck, $E = h\nu = hc/\lambda$, en donde $h = 4.13566733 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ y $c = 2.99792458 \times 10^{17} \text{ nm/s}$. Valores de las constantes físicas fundamentales recomendados por: P. J. Mohr, B. N. Taylor y D. B. Newell, Rev. Mod. Phys., 2008, 80, 633; J. Phys. Chem. Ref. Data, 2008, 37, 1187 (CODATA 2006).

En el caso de materiales en polvo la espectroscopia de transmisión no puede utilizarse pues la preparación de muestras transparentes es muy difícil; por consiguiente, es necesario emplear la espectroscopia de reflectancia difusa, que se basa en la medida de la luz reflejada por los sólidosⁱⁱⁱ.

La reflectancia puede ser descrita por dos componentes: la reflectancia especular y la reflectancia difusa (ver Fig. A2.1).



Fig. A2.1. Componentes de la reflectancia.

Para objetos con superficies brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa es más débil. En superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y el componente difuso es más fuerte. Un objeto con alto nivel de reflectancia difusa presentará un color blanco.

Para determinar la luz absorbida por un espécimen debe excluirse la reflectancia especular y medirse sólo la reflectancia difusa. En un espectrofotómetro, la radiación dispersa es colectada con una esfera integradora de Ulbrich y dirigida al detector. La absorbancia (A) esta relacionada con la reflectancia difusa (R) por la Ec. (2):

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (2)$$

ⁱⁱⁱ Ver: (a) G. Kortüm, W. Braun y G. Herzog, Angew. Chem., 1963, 75, 653; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1963, 2, 333; (b) R. J. H. Clark, J. Chem. Educ., 1964, 41, 488; (c) B. M. Weckhuysen y R. A. Schoonheydt, Catal. Today, 1999, 49, 441.

La teoría detrás de la espectroscopía de reflectancia difusa esta basada en las consideraciones hechas por Schuster^{iv} y posteriormente fue desarrollada por Kubelka y Munk^v. La función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) se indica en la Ec. (3):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (3)$$

en donde R_∞ es la reflectancia difusa de una capa de muestra infinitamente gruesa, relativa a un patrón de referencia^{vi} (idealmente 100% reflectancia), definida por la Ec. (4):

$$R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{patrón}}} \quad (4)$$

Es conveniente resaltar que la función de Kubelka-Munk es válida solamente bajo circunstancias particulares: i) la radiación aplicada debe ser monocromática, ii) el espesor de la capa debe ser infinitamente grueso, lo cual puede asumirse que es el caso de 5 mm para la mayoría de los materiales, iii) la concentración de la muestra debe ser baja, iv) debe garantizarse una distribución uniforme de la muestra, y v) la muestra no debe mostrar fluorescencia^{vii}.

Recientemente, una revisión de la teoría de Kubelka-Munk ha sido propuesta^{viii}.

De acuerdo con la Ec. (3), $F(R_\infty)$ depende tanto del coeficiente de absorción (α) como del coeficiente de dispersión (S). La suposición de que S es independiente de la longitud de onda conduce a la Ec. (5):

$$F(R_\infty) \propto \alpha \quad (5)$$

Considerando que α depende de la longitud de onda (y por lo tanto de la energía del fotón) y el tipo de transición óptica predominante, cerca del borde de absorción esta dependencia estará dada por la Ec. (6):

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^j}{h\nu} \quad (6)$$

en donde el exponente j esta definido para semiconductores cristalinos como:

- $j = 1/2$ para transición directa permitida
- $j = 3/2$ para transición directa prohibida
- $j = 2$ para transición indirecta permitida
- $j = 3$ para transición indirecta prohibida

Combinando las Ecs. (5) y (6) se obtiene (Ec. (7)):

$$(F(R_\infty) \times h\nu)^{1/j} \propto (h\nu - E_g) \quad (7)$$

De acuerdo con la Ec. (7), la extrapolación a la abscisa ($F(R_\infty) = 0$) de la parte lineal de la gráfica $(F(R_\infty) \times h\nu)^{1/j}$ vs. $h\nu$ conduce a la determinación de E_g ^{ix}.

De manera similar, para un semiconductor amorfo^x esta relación puede expresarse mediante la Ec. (8)^{xi}:

$$(F(R_\infty) \times (h\nu)^2)^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que el TiO_2 es un semiconductor cristalino en el que predominan las transiciones indirectas y los bajos contenidos de dopante en los materiales $\text{TiO}_2\text{-M}$, en el presente trabajo este método fue aplicado considerando transiciones indirectas permitidas ($j = 2$).

^{iv} Ver: A. Schuster, *Astrophys. J.*, 1905, 21, 1.

^v Ver: (a) P. Kubelka y F. Munk, *Z. Techn. Physik*, 1931, 12, 593; (b) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 448; (c) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, 44, 330.

^{vi} Por ejemplo MgO , BaSO_4 y estándares Spectralon[®] (Labsphere).

^{vii} Ver: W. E. Vargas y G. A. Niklasson, *Appl. Opt.*, 1997, 36, 5580.

^{viii} Ver: (a) L. Yang y B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2004, 21, 1933; (b) L. Yang, B. Kruse y S. J. Miklavcic, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2004, 21, 1942; (c) L. Yang y S. J. Miklavcic, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2005, 22, 1866; (d) P. Edström, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2007, 24, 548; (e) L. Yang, S. J. Miklavcic y B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2007, 24, 557.

^{ix} (a) J. Tauc, R. Grigorovici y A. Vancu, *Phys. Status Solidi B*, 1966, 15, 627; (b) S. P. Tandon y J. P. Gupta, *Phys. Status Solidi B*, 1970, 38, 363.

^x P. W. Anderson, N. F. Mott y J. H. van Vleck recibieron el Premio Nobel de Física en 1977 "por sus investigaciones teóricas fundamentales de la estructura electrónica de sistemas magnéticos y desordenados".

^{xi} Ver: (a) A. Ibrahim y S. K. J. Al-Ani, *Czech. J. Phys.*, 1994, 44, 785; (b) S. K. O'Leary y P. K. Lim, *Solid State Commun.*, 1997, 104, 17; (c) S. K. O'Leary, *Solid State Commun.*, 1999, 109, 589.

En la Fig. A2.2 se ilustran de manera esquemática las transiciones ópticas permitidas.

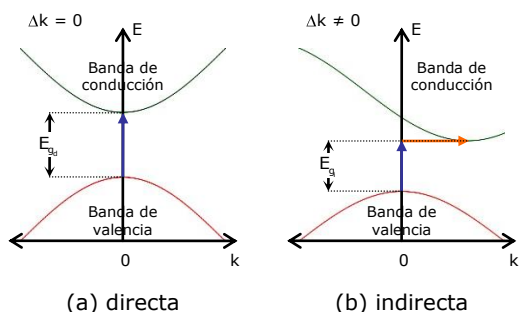


Fig. A2.2. Diagramas de energía, E vs. vector de onda asociado al momento cristalino del electrón, k para una transición: (a) directa e (b) indirecta.

Obsérvese que la transición indirecta requiere fotones de menor energía, sin embargo, involucra además la absorción de vibraciones de la red (fonones). Un cristal a temperatura ambiente contiene un gran número de fonones abarcando muchas frecuencias de vibración. Las transiciones indirectas por lo general tienen lugar en los defectos cristalinos, en los límites de grano o cerca de las impurezas.

Las transiciones directas e indirectas, permitidas ($k_i = 0$) y prohibidas ($k_i \neq 0$), pueden ocurrir en todos los materiales. Generalmente se producen transiciones entre casi todos los puntos de las dos bandas para los que pueda conservarse los vectores de onda y la energía. Las transiciones umbrales (entre el máximo de energía de la banda de valencia y el mínimo de energía de la banda de conducción) determinan la brecha de energía del semiconductor, la cual puede ser directa, E_{gd} o indirecta, E_{gi} (dependiendo de la posición de los bordes de las bandas en el espacio k). La absorción total para una energía de fotón particular corresponde a la suma de todas las posibles transiciones en la estructura de bandas.

En general, la absorción de luz es mucho menor cuando se presenta una brecha de energía indirecta que una directa, pues la transición directa involucra la colisión de dos cuerpos (fotón y electrón) mientras que la transición indirecta involucra la colisión de tres cuerpos (fotón, electrón y fonón) y por lo tanto es menos probable. Sin embargo, una vez ha ocurrido la absorción de luz, en un semiconductor indirecto la recombinación de los pares electrón-hueco también es menor, pues ésta requiere igualmente de la participación de un fonón con el vector de

onda preciso para la conservación del momento. En consecuencia, el tiempo de vida media de los electrones fotoexcitados es mucho mayor en un semiconductor indirecto que en uno directo.

Lo anterior representa una ventaja de los semiconductores indirectos para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos, siempre y cuando los pares electrón-hueco se produzcan cerca de la superficie y puedan participar en las reacciones redox involucradas. En este sentido la utilización de los nanomateriales o el dopaje superficial adquiere especial importancia.

La estructura de bandas calculada a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin para las diferentes fases cristalinas del TiO_2 se muestra en la Fig. A2.3:

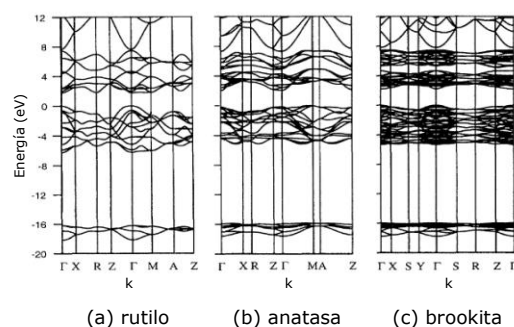


Fig. A2.3. Estructura de bandas del TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. La cima de la banda de valencia fue tomada como el cero de energía^{xii}.

Si bien las brechas de energía calculadas entre las bandas son mucho menores que las determinadas experimentalmente debido a las bien conocidas limitaciones computacionales, la Fig. A1.3 nos brinda un panorama de las transiciones ópticas que pueden ocurrir^{xiii}. Obsérvese que existe la posibilidad de transiciones directas interbanda a estados superiores de la banda de conducción (con la participación de fotones de alta energía), así como también de transiciones intrabanda^{xiv}.

^{xii} Figura tomada de: S.-D. Mo y W. Y. Ching, Phys. Rev. B, 1995, 51, 13023.

^{xiii} Para información detallada sobre la fase anatasa ver: R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt y A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 2000, 61 7459.

^{xiv} Ver: (a) K. Henneberger, R. Strehlow y H.-J. Wünsche, Phys. Status Solidi B, 1974, 61, 455; (b) F. P. Koffyberg, K. Dwight y A. Wold, Solid State Commun., 1979, 30, 433; (c) C.-H. Ho, M.-C. Tsai y M.-S. Wong, Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 081904.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Tauc (Ed.), *The Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1966.
2. H. M. Crosswhite y H. W. Moos (Eds.), *Optical Properties of Ions in Crystals*. Interscience, New York, 1967.
3. B. Di Bartolo, *Optical Interactions in Solids*. Wiley, New York, 1968.
4. S. Nudelman y S. S. Mitra (Eds.), *Optical Properties of Solids*. Plenum Press, New York, 1969.
5. F. Abeles (Ed.), *Optical Properties of Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1972.
6. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1972.
7. J. Tauc (Ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Plenum Press, New York, 1974.
8. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover, New York, 1975.
9. B. Di Bartolo (Ed.), *Optical Properties of Ions in Solids*. Plenum Press, New York, 1975.
10. S. S. Mitra y B. Bendow (Eds.), *Optical Properties of Highly Transparent Solids*. Plenum Press, New York, 1975.
11. B. O. Seraphin (Ed.), *Optical properties of solids: New developments*. North-Holland, Amsterdam, 1976.
12. K. Laqua, W. H. Melhuish y M. Zander, *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60, 1449.
13. N. S. Lewis y M. L. Rosenbluth, *Theory of Semiconductor Materials*, en: N. Serpone y E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, New York, 1989. p. 45.
14. B. W. Rossiter y R. C. Baetzold, *Physical Methods of Chemistry*, 2 ed. Wiley-Interscience, New York, 1993. Vol. VIII: Determination of Electronic and Optical Properties.
15. L. Ward, *The Optical Constants of Bulk Materials and Films*, 2 ed. IOP, London, 1994.
16. T. S. Moss (Ed.), *Handbook on Semiconductors*. North-Holland, Amsterdam, 1994. Vol. 2: M. Balkanski (Vol. Ed.), *Optical Properties of Semiconductors*.
17. R. N. Clark, *Reflectance Spectra*, en: T. J. Ahrens (Ed.), *A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995. Vol. 3: Rock Physics & Phase Relations. p. 178.
18. M. Voinov y J. Augustynski, *Introduction to the Physics of Semiconductor Photocatalysts*, en: M. Schiavello (Ed.), *Heterogeneous Photocatalysis*. Wiley, Chichester, 1997. p. 1.
19. E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press: San Diego, 1998. vols. I-III.
20. S. Adachi, *Optical Properties of Crystalline Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles*. Kluwer, Norwell, 1999.
21. M. L. Sadowski, M. Potemski y M. Grynberg (Eds.), *Optical Properties of Semiconductor Nanostructures*. Kluwer, Dordrecht, 2000.
22. J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford University Press, New York, 2001.
23. M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, New York, 2001.
24. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. Wiley, New York, 2005. p. 185.
25. K. Arshak y O. Korostynska, *Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry*. Artech House, Boston, 2006. p. 91.
26. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 2009. ASTM E0131-05, ASTM E0169-04, ASTM E0275-01, ASTM E0925-02, ASTM E0958-93R05.
27. P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
28. L. Mihály y M. C. Martin, *Solid State Physics: Problems and Solutions*, 2 ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

ANEXO 3

RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE CIANURO CON LOS MATERIALES TiO₂-M

Muestra	Conversión UV-VIS (%)	Conversión VIS (%)
TiO ₂	29.06	1.50
TiO ₂ -Cr 0.1%	38.30	27.12
TiO ₂ -Cr 0.5%	12.02	25.29
TiO ₂ -Cr 1.0%	9.19	18.81
TiO ₂ -Cr 5.0%	1.04	6.50
TiO ₂ -Mo 0.1%	42.40	41.15
TiO ₂ -Mo 0.5%	30.75	33.08
TiO ₂ -Mo 1.0%	29.08	24.57
TiO ₂ -Mo 5.0%	20.96	15.58
TiO ₂ -Cu 0.1%	34.57	28.03
TiO ₂ -Cu 0.5%	29.21	29.09
TiO ₂ -Cu 1.0%	18.30	13.46
TiO ₂ -Cu 5.0%	11.98	7.90
TiO ₂ -V 0.1%	12.29	15.05
TiO ₂ -V 0.5%	13.37	14.74
TiO ₂ -V 1.0%	11.83	14.93
TiO ₂ -V 5.0%	14.72	15.24
TiO ₂ -Fe 1.0%	10.58	11.86
TiO ₂ -Co 1.0%	13.16	8.65

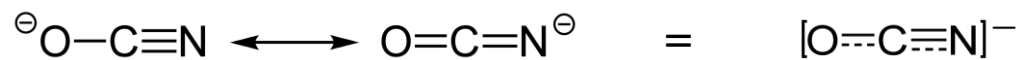
Condiciones experimentales:

- Micro-fotorreactor de vidrio con compartimiento central de cuarzo (Ace Glass 7880-60, 5-15 mL).
- Lámpara de Hg de baja presión y cátodo frío (UVP Pen-Ray 90-0012-01 (11SC-1), 5.5 W).
- Masa de fotocatalizador: 10 mg
- Volumen de solución: 10 mL
- Concentración inicial de CN⁻: 265 ppm (preparada con NaCN).
- pH = 11 (ajustado con NaOH).
- Tiempo de preadsorción: 30 min. (en la oscuridad, agitación magnética).
- Tiempo de estabilización de la lámpara: 10 min. (antes de introducirla en el fotorreactor).
- Tiempo de reacción bajo radiación UV-VIS: 60 min. (lámpara de Hg, recirculación de agua, 25°C).
- Tiempo de reacción bajo radiación VIS: 90 min. (lámpara de Hg, recirculación de K₂Cr₂O₇ 0.1 M, 25°C).

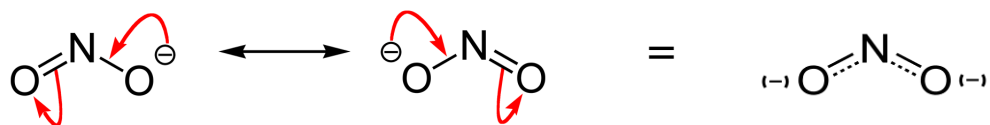
ANEXO 4

ESTRUCTURAS DE RESONANCIA DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

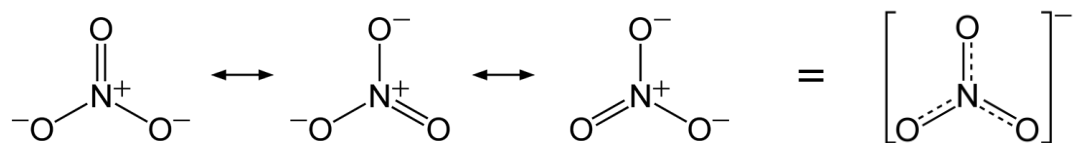
(a) Ion cianato, OCN^-



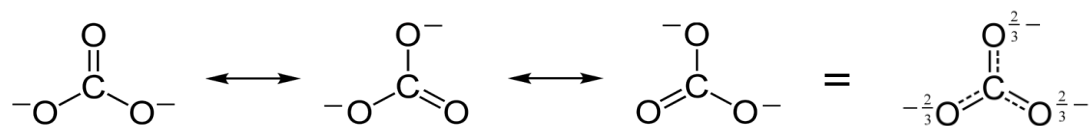
(b) Ion nitrito, NO_2^-



(c) Ion nitrato, NO_3^-



(d) Ion carbonato, CO_3^{2-}



"Ciencia es el arte de crear ilusiones convenientes, que el necio acepta o disputa, pero de cuyo ingenio goza el estudioso, sin cegarse ante el hecho de que tales ilusiones son otros tantos velos para ocultar las profundas tinieblas de lo insondable."

Carl Gustav Jung (1875-1961)