

**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**

JAVIER ORLANDO ESPINOSA MENDOZA

CARLOS MARIO FORTICH VERBEL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2007

**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**

JAVIER ORLANDO ESPINOSA MENDOZA

CARLOS MARIO FORTICH VERBEL

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Químico.

Directores:

Dr. Fernando Martínez Ortega
Edgar Alberto Páez Mozo, Ph.D.

Codirector:

Mg. Julio Andrés Pedraza Avella

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2007

Dedicatoria

“Este trabajo esta dedicado a todas las personas que hicieron posible esto, profesores, amigos y familia. Yo Carlos Mario Fortich lo dedico especialmente a mi hijo (Carlos David Fortich) y yo Javier Orlando Espinosa lo dedico especialmente a mi abuela que tanto quiero”.

Agradecimientos

A nuestros padres por el apoyo moral y económico que nos brindaron durante toda la carrera "los queremos mucho".

A nuestro codirector y gran amigo Julio Andrés Pedraza que siempre estuvo pendiente del trabajo apoyándonos en cualquier inconveniente que se presentara, de todo corazón "muchas gracias julio".

*Este trabajo estuvo financiado por la UIS a través del proyecto DIF Ciencias 5125
"Degradación fotocatalítica de cianuro con materiales nanoestructurados basados en el
óxido de titanio(IV) preparados por el método sol-gel" a cargo del Centro de
Investigaciones en Catálisis – CICAT y el Grupo de Investigaciones en Minerales
Biohidrometalurgia y Ambiente – GIMBA.*

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. ESTADO DEL ARTE	2
1.1. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	2
1.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	3
1.3. REDUCCIÓN DE LA RECOMBINACIÓN DE LOS PARES ELECTRÓN-HUECO	4
1.4. FOTODEPOSICIÓN DE METALES EN LA SUPERFICIE DEL TiO ₂	5
1.4.1. Fotodeposición de Pt sobre TiO ₂	8
1.4.2. Fotodeposición de Au sobre TiO ₂	10
1.5. IMPORTANCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL TiO ₂	11
1.6. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	12
1.6.1. Degradación fotocatalítica de cianuro	12
1.6.2. Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo	13
2. PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1. REACTIVOS Y EQUIPOS	16
2.1.1. Reactivos	16
2.1.1. Equipos	17
2.2. PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	18
2.2.1. Diseño de experimentos	18
2.2.2. Desarrollo metodológico	18
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	19
2.4. EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1. PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	21
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	22
3.2.1. Microscopía óptica	22
3.2.2. Adsorción de nitrógeno	24
3.2.3. Difracción de rayos X	25
3.2.4. Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa	26
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión	28
3.3. EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	30
3.3.1. Degradación fotocatalítica de cianuro	30

3.3.2. Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo	36
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	51

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Reactivos empleados.	16
Tabla 2. Equipos utilizados.	17
Tabla 3. Áreas superficiales específicas de los materiales TiO ₂ , Pt/TiO ₂ y Au/TiO ₂ .	24
Tabla 4. Tamaño promedio de partícula y porcentaje de dispersión de Pt y Au sobre TiO ₂ .	29
Tabla 5. Oxidación fotocatalítica de cianuro libre con los materiales Pt/TiO ₂ .	32
Tabla 6. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO ₂ .	37
Tabla 7. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO ₂ .	39

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO_2 en un proceso fotocatalítico.	3
Figura 2. Posiciones de los potenciales redox vs. ENH de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 Degussa P25 a $\text{pH} = 0$.	6
Figura 3. Formula estructural del anaranjado de metilo (C.I. 13025).	13
Figura 4. Equilibrio ácido-base del anaranjado de metilo.	14
Figura 5. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio (UVP Pen-Ray 90-0012-01, Model 11SC-1).	21
Figura 6. Microfotografías ópticas de TiO_2 y TiO_2 después de tratamiento con CH_3OH y HCl en solución acuosa ($\text{pH} = 3.5$).	23
Figura 7. Difractogramas de rayos X de los materiales TiO_2 , Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 .	25
Figura 8. Espectros UV-VIS de reflectancia difusa de los materiales Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 .	26
Figura 9. Microfotografías electrónicas de transmisión de los materiales Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 .	28
Figura 10. Oxidación fotocatalítica de cianuro empleando diferentes tipos de TiO_2 (anatasa).	30
Figura 11. Influencia de la concentración de TiO_2 nanoparticulado en la oxidación fotocatalítica de cianuro.	31
Figura 12. Oxidación fotocatalítica de cianuro con los materiales Pt/TiO_2 .	32
Figura 13. Oxidación fotocatalítica de cianuro con los materiales Pt/TiO_2 (Vista lateral: Conversión de CN^- vs. Contenido de Pt).	33
Figura 14. Oxidación fotocatalítica de cianuro con los materiales Pt/TiO_2 (Vista lateral: Conversión de CN^- vs. Concentración de CH_3OH).	33
Figura 15. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO_2 .	37
Figura 16. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO_2 (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Contenido de Pt).	38

Figura 17. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO ₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Concentración de CH ₃ OH).	38
Figura 18. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO ₂ .	39
Figura 19. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO ₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Contenido de Au).	40
Figura 20. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO ₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Concentración de CH ₃ OH).	40

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo 1. Estandarización de solución de nitrato de plata 0.01 M	52
Anexo 2. Determinación potenciométrica de cianuro libre en soluciones acuosas	54
Anexo 3. Determinación colorimétrica de anaranjado de metilo en soluciones acuosas	56

RESUMEN

TÍTULO: 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 *

AUTORES: FORTICH, Carlos, y, ESPINOSA, Javier **

PALABRAS CLAVES: Fotorreducción, fotodeposición, óxido de titanio (IV), nanopartículas, metales nobles, oxidación de contaminantes

DESCRIPCIÓN: Se estableció que sobre TiO_2 nanoparticulado se da la reducción de platino (IV) y oro (III) a partir de sus precursores ácidos y en presencia de metanol por el método de fotodeposición, obteniéndose materiales útiles para la oxidación fotocatalítica de contaminantes (cianuro y metilnaranja).

El presente estudio se inspiró en el hecho de que la iluminación de un material semiconductor como el TiO_2 con radiación de longitud de onda apropiada produce su excitación, conduciendo a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco. Estos electrones y huecos pueden migrar a la superficie de las partículas y tomar parte en reacciones de óxido-reducción o simplemente recombinarse volviendo el material a su estado original. La deposición de metales nobles (platino y oro) sobre TiO_2 busca disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

La fotorreducción de platino (IV) y oro (III) se llevó a cabo mediante el método de fotodeposición, utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{aq}$ y $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursores de platino y oro, respectivamente, metanol (donor de electrones) y 0.25 gramos de TiO_2 (anatasa) nanoparticulado. La reacción se hizo en un fotorreactor tipo Batch de 500 ml. El pH, la temperatura, la agitación y el tiempo de reacción fueron constantes. Se variaron las concentraciones del precursor y del donor de electrones. La evaluación de los catalizadores se realizó en la oxidación fotocatalítica de soluciones de cianuro libre y anaranjado de metilo. La mayor actividad en la oxidación fotocatalítica de cianuro y anaranjado de metilo se obtuvo con los materiales Pt/TiO_2 con 1.0% en peso. En general, los materiales Au/TiO_2 fueron menos activos en ambas reacciones.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Fernando Martinez

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE PHOTOREDUCTION OF PLATINUM (IV) AND GOLD (III) ON TITANIUM OXIDE (IV) NANOPARTICLES AND EVALUATION OF THEIR ACTIVITY IN THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF POLLUTANTS *

AUTHORS: FORTICH, Carlos, y, ESPINOSA, Javier **

KEY WORDS: Photoreduction, photodeposition, titanium oxide (IV), nanoparticles, noble metals, oxidation of pollutants

DESCRIPTION: It is settled that down nanoparticle TiO_2 is given the reduction of platinum (IV) and gold (III) starting from its own precursors and in presence of methanol for the photodeposition method, being obtained useful materials for the photocatalytic oxidation of pollutants (cyanide and metilorange).

The present study was inspired by the fact that the illumination of a semiconductor material as the TiO_2 with radiation of longwave of ripple appropriate produce its excitement, driving to the electrons of the valency band to the conduction band, generating couples electron-hole. These electrons and holes can migrate to the surface of the particles and to participate in oxide-reduction reactions or simply recombine returning the material to their original state. The deposition of noble metals (platinum and gold) TiO_2 it looks for to diminish the speed of recombination of the couples electron-hole to improve the efficiency of the photocatalytic processes.

The photoreduction of platinum (IV) and gold (III) it was carried out by means of the photodeposition method, using $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{aq}$ and $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as precursors of platinum and gold, respectively, methanol (donor of electrons) and 0.25 grams of TiO_2 (anatasa) nanoparticle. The reaction was made in a photoreactor type Batch of 500 ml. The pH, the temperature, the agitation and the time of reaction were constant. The precursor's concentrations were varied and of the donor of electrons. The evaluation of the catalysts was carried out in the photocatalytic oxidation of solutions of cyanide free and orange of methyl. The biggest activity in the photocatalytic oxidation of cyanide and orange of methyl it was obtained with the material Pt/TiO_2 with 1.0% in weight. In general, the material Au/TiO_2 was less active in both reactions.

* Work of Grade.

** Faculty of Science. School of Chemical. Fernando Martinez

INTRODUCCIÓN

La iluminación de un material semiconductor con radiación de longitud de onda apropiada produce su excitación, conduciendo a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así pares electrón-hueco. Estos electrones y huecos pueden migrar a la superficie de las partículas y tomar parte en reacciones de oxido-reducción (proceso fotocatalítico) o simplemente recombinarse volviendo el material a su estado original. Cabe señalar que la velocidad recombinación de los pares electrón-hueco influye en la eficiencia del proceso fotocatalítico^{1,2}.

El óxido de titanio(IV), TiO_2 , ha sido el fotocatalizador más empleado debido a su reconocida fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo. La energía de brecha entre las bandas (*band gap*) para el TiO_2 es 3.23 eV (fase anatasa) requiriendo radiación ultravioleta ($\lambda \leq 384 \text{ nm}$) para lograr su activación³.

Diferentes modificaciones del TiO_2 se han ensayado en busca de un fotocatalizador más eficiente. Entre éstas se destacan la deposición de metales nobles, el dopaje con metales de transición y el anclaje de compuestos de coordinación (fotosensibilización). La deposición de metales nobles busca disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco, mientras el dopaje y la fotosensibilización buscan extender el rango de activación del fotocatalizador hacia la región visible⁴.

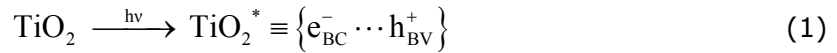
Recientemente, la fotocatalisis heterogénea se ha constituido como alternativa para el tratamiento de residuos, efluentes y emisiones contaminantes⁵. La degradación fotocatalítica de iones inorgánicos y compuestos orgánicos en solución acuosa ha sido ampliamente estudiada utilizando materiales basados en TiO_2 . Estos estudios han indicado que el tipo de fotocatalizador, así como el método de preparación, son parámetros que influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico⁶.

En el presente trabajo se estudió la modificación del TiO_2 nanoparticulado por deposición de platino y oro, a través de la fotorreducción de sus respectivos precursores, para la degradación fotocatalítica de cianuro y anaranjado de metilo en fase acuosa.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

Los procesos fotocatalíticos se basan en la doble aptitud que tienen los materiales semiconductores, como el TiO_2 , para absorber fotones y adsorber reactivos de manera simultánea^{1,2}. Cuando el TiO_2 es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha de energía entre sus bandas, ocurre la absorción de estos fotones con 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}):



Simultáneamente, ocurre una adsorción espontánea de reactivos (líquidos o gases) y de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o una transferencia de fotohuecos hacia las moléculas donoras:



Estas semi-reacciones de reducción y oxidación deben ocurrir de manera conjugada para garantizar la electroneutralidad del sistema. Las especies generadas interactúan posteriormente para dar lugar a los productos de reacción.

El aceptor de electrones es generalmente oxígeno:



La transferencia de fotohuecos corresponde en realidad a la transferencia de electrones desde las moléculas donoras hacia el semiconductor.

En la Figura 1 se muestra mediante un diagrama de bandas de energía un proceso fotocatalítico sobre una partícula de TiO_2 .

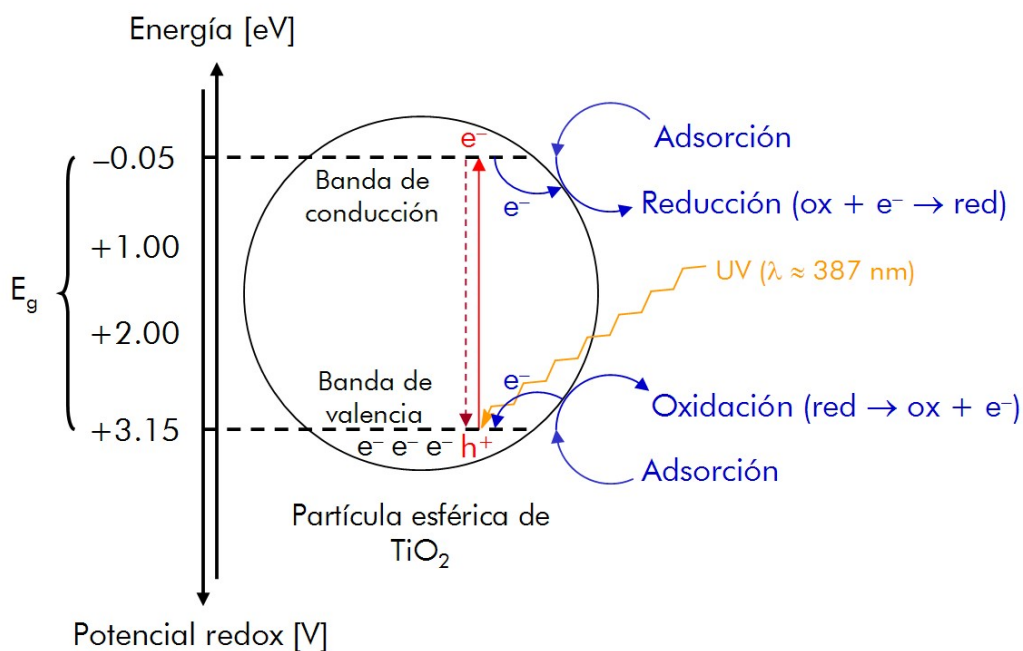
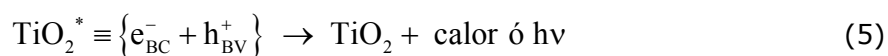


Figura 1. Diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO_2 en un proceso fotocatalítico.

Es importante señalar que los huecos y los electrones fotogenerados pueden también recombinarse al interior del fotocatalizador antes de reaccionar con las especies adsorbidas:



1.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

Los procesos fotocatalíticos que son termodinámicamente posibles en la superficie del TiO_2 están definidos por los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia. Para que se produzca la semi-reacción de reducción el potencial de los e_{BC}^- debe ser más negativo que el de la molécula aceptora de electrones, y para que se produzca la semi-reacción de oxidación, el potencial de los h_{BV}^+ debe ser más positivo que el de la molécula donora de electrones.

Los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 en fase anatasa se encuentran respectivamente en -0.05 V y $+3.15 \text{ V}$ vs. ENH (Electrodo

Normal de Hidrógeno) a pH = 0 y 25°C. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos potenciales varían con el pH de acuerdo a la ecuación de Nernst⁷:

$$E_{BC}(V) = -0.05 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (\text{anatasa}, 25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

$$E_{BV}(V) = 3.15 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (\text{anatasa}, 25^\circ\text{C}) \quad (7)$$

1.3. REDUCCIÓN DE LA RECOMBINACIÓN DE LOS PARES ELECTRÓN-HUECO

La recombinación de los pares electro-hueco conduce a una disminución en la eficiencia del proceso fotocatalítico, y por tal motivo es deseable su reducción. Con este fin se ha empleado la deposición de metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd o Rh) en la superficie del TiO₂^{4,8} y se ha desarrollado la fotocatalisis asistida por potencial (electrofotocatalisis)⁹.

La estrategia más utilizada ha sido la deposición de metales nobles en la superficie del TiO₂. El contacto óhmico entre los depósitos metálicos y el TiO₂ genera un gradiente de potencial que atrae a los electrones excitados hacia el metal y repele a los huecos fotogenerados en esta parte de la interfase, proporcionando así la separación necesaria para retardar su recombinación¹⁰.

Diferentes métodos de deposición de metales nobles en la superficie del TiO₂ han sido ensayados con el fin de mejorar su actividad catalítica. Entre estos se destacan los métodos de mezcla física¹¹ impregnación¹², deposición-precipitación¹³, y fotodeposición¹⁴⁻¹⁷.

Bamwenda et al.¹⁸ realizaron un estudio en el que depositaron Pt y Au sobre TiO₂ por todos estos métodos y evaluaron la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en la producción fotoasistida de hidrógeno. Ellos encontraron los mejores resultados con el método de fotodeposición en ambos casos y una mayor actividad de los materiales Au/TiO₂.

1.4. FOTODEPOSICIÓN DE METALES EN LA SUPERFICIE DEL TiO₂

En el caso de la fotodeposición de metales el aceptor de electrones es una especie iónica metálica con un potencial redox conveniente, que se reduce y deposita en la superficie del TiO₂:



De acuerdo con Lin y Rajeshwar¹⁹, existen dos posibles mecanismos para la fotorreducción de los iones metálicos:

1. La reducción directa de los iones por los electrones fotogenerados.
2. La reducción indirecta por intermediarios generados a partir de compuestos orgánicos oxidados por huecos.

El camino de reducción directa es el más simple; para ello, el potencial de la banda de conducción del TiO₂ debe ser más negativo que el potencial correspondiente al par M⁺ⁿ/M^{+(n-z)} (ver Figura 2). En la práctica, se encuentra que sólo los iones metálicos con potenciales más positivos que 0.4 V pueden ser reducidos sobre TiO₂^{20,21}.

Como se puede observar en la Figura 2 son fácilmente reducibles, Hg(II), Au(III) y Cr(VI) entre otros, en el rango adecuado de pH. Debe advertirse sin embargo, que en general las reducciones del metal libre son multielectrónicas, y las reacciones intermedias de un electrón pueden ser desfavorables aun cuando la reacción global sea exergónica ($\Delta G < 0$).

Como la posición de las bandas del TiO₂ disminuye 59 mV por unidad de pH (Ecuaciones 6 y 7), la fuerza impulsora de reacciones redox heterogéneas puede variarse controlando el pH. Esta característica es especialmente importante en procesos en los que intervienen iones metálicos (Ecuación 8).

Aun cuando el potencial de reducción de una cupla redox es dependiente de la concentración, y la fuerza impulsora de la reacción de reducción disminuye con la disminución de la concentración, se puede demostrar que (al menos alrededor de pH = 3, rango que se suele elegir, de ser factible), la mayoría de los metales que nos ocupan pueden ser reducidos hasta concentraciones por debajo de 10⁻¹² M⁷.

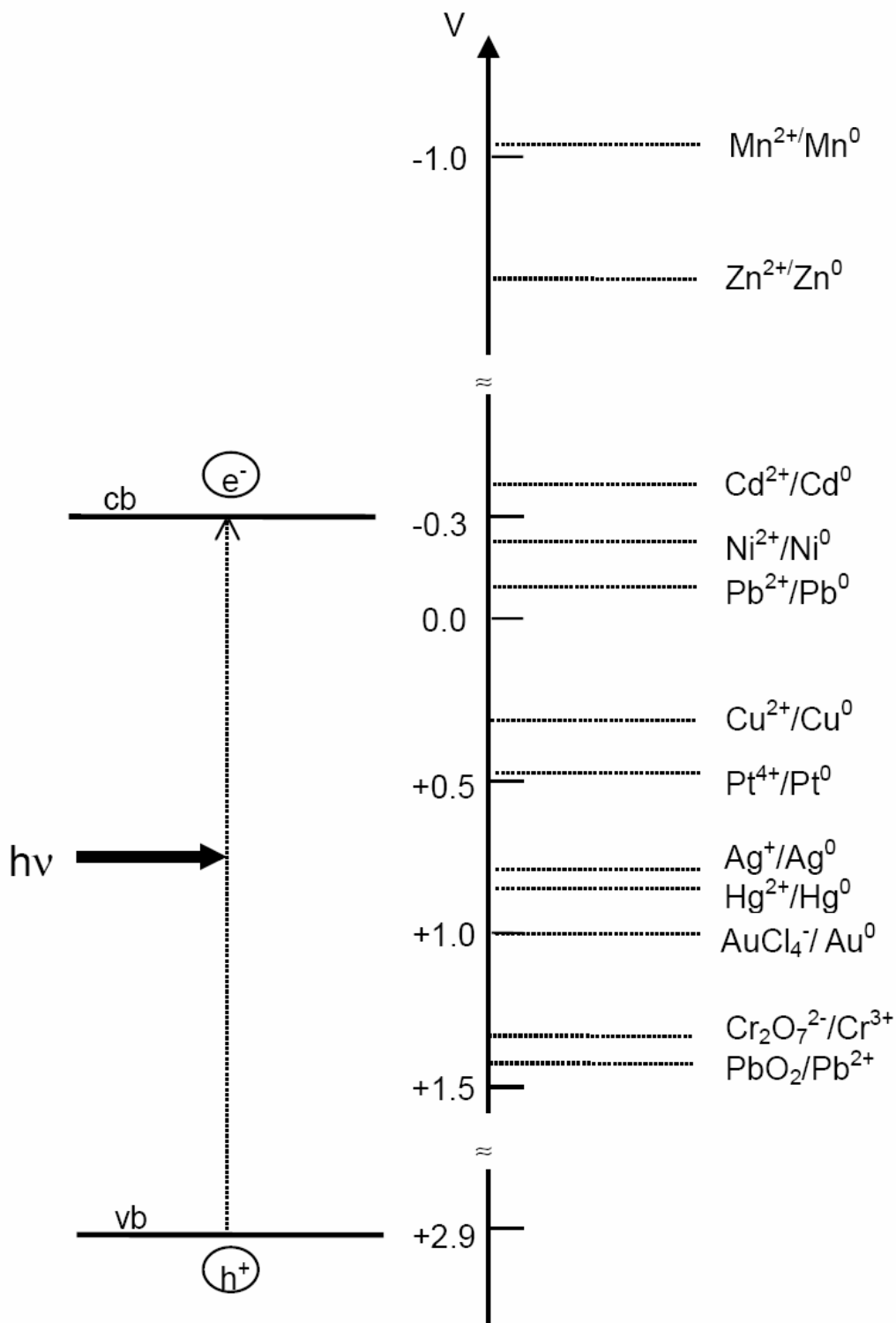


Figura 2. Posiciones de los potenciales redox vs. ENH de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO₂ Degussa P25 a pH = 0.

Además del potencial redox de las especies metálicas con relación a los correspondientes niveles de las bandas de conducción y de valencia, deben tenerse en cuenta los factores cinéticos y otros factores fisicoquímicos tales como la especiación y el grado de adsorción o hidrólisis de las especies presentes.

En ausencia de compuestos orgánicos, la reacción conjugada es la oxidación del agua:



Sin embargo, este proceso es muy lento y limita significativamente la reducción de los iones metálicos.

La eficiencia en la reducción puede aumentarse con el uso de agentes reductores de sacrificio (donores de electrones), debido al efecto sinérgico entre su oxidación y la reducción de los iones metálicos sobre el TiO_2 ²². Con este fin se han utilizado: metanol^{3,15,16,18-22}, etanol^{3,17,20-22}, 2-propanol^{3,20,21}, fenol^{3,20,22}, 4-nitrofenol^{3,21}, nitrobenzono^{3,20-22}, anilina^{3,22}, benzonitrilo²², benzaldehído^{3,22}, ácido benzoico^{3,22}, benzoato³, formaldehído^{3,21,22}, ácido fórmico^{3,20,22}, formiato^{3,19,20}, ácido acético^{3,20-23}, acetato^{3,19}, EDTA^{3,22}, ácido propionico³, ácido butírico³, ácido salicílico^{3,22,24}, ácido mandélico²², ácido cítrico³, oxalato³ y nitrato³.

El segundo mecanismo, la reducción indirecta por intermediarios, fue sugerido para explicar el comportamiento de soluciones de Pt, Ag y Au sobre un electrodo de TiO_2 iluminado y polarizado anódicamente²⁵. Como el depósito de metal ocurre solamente en presencia de alcoholes (metanol, etanol o 2-propanol), se estima que no tiene lugar la reducción directa por reacción con e_{BC}^- , y se propuso una reducción indirecta a través de un catión radical α -alcohol producido por ataque del ion HO^\bullet :

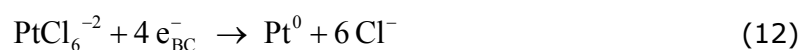


Los conceptos anteriores fueron corroborados por Rajeshwar y col.²⁶, quienes estudiaron la reactividad de 12 iones metálicos o metaloides: Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Tl^+ , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Se^{+4} , Ag^+ , Hg^{+2} , Cr^{+6} y Au^{+3} , distinguiéndose claramente dos grupos.

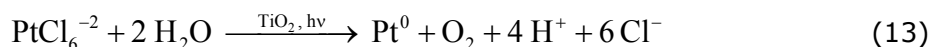
Los primeros seis mostraban una tendencia muy débil para aceptar electrones fotogenerados del TiO₂, mientras que los otros seis reaccionaban muy rápido. Esta tendencia podía asociarse al potencial de reducción más positivo en relación con la banda de conducción del TiO₂.

1.4.1. Fotodeposición de Pt sobre TiO₂

La ecuación 12 describe la reducción de PtCl₆⁻² sobre TiO₂:



Si el proceso conjugado es la oxidación del agua (Ecuación 8), la reacción redox global es:



La reacción 13 es termodinámicamente posible, y la fotocatalisis es adecuada, por lo menos en su reacción de reducción (reacción catódica) ya que:

$$E_{\text{PtCl}_6^{-2}/\text{Pt}^0}^0 = +0.691 \text{ V} \quad (14)$$

En cambio, la reacción de oxidación (reacción anódica) es difícil en ausencia de un aceptor de huecos (donor de electrones) más eficiente que el agua.

El depósito fotoasistido de Pt sobre monocristales de TiO₂ es un proceso fotosintético de oxidación en el electrodo iluminado y un proceso fotocatalítico de reducción en el electrodo no iluminado²⁷. Sin embargo, también se observa un depósito de 10% de metales nobles sobre superficies iluminadas; este hecho sugiere que la reducción en esas zonas es ayudada por los estados de oxidación superficiales y las vacancias.

La adición de H_2PtCl_6 a suspensiones acuosas desoxigenadas de TiO_2 , WO_3 , SnO_2 o SrTiO_3 da lugar al depósito irreversible de Pt^0 sobre las partículas, sin reoxidación del metal; la reacción es acelerada por el acetato²⁸⁻³⁰.

Herrmann et al.³¹ ensayaron diferentes precursores de Pt (H_2PtCl_6 , Na_2PtCl_6 , $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ y $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$) en el proceso de fotorreducción. Ellos encontraron una velocidad de deposición idéntica con los tres primeros complejos ensayados y mucho más baja para el último compuesto, el cual es no iónico.

Curran et al.³² estudiaron la influencia de la intensidad de luz, concentración inicial del precursor (Na_2PtCl_6), pH, temperatura, fuerza iónica, concentración de oxígeno disuelto en el medio de reacción y cantidad de TiO_2 en el proceso de fotorreducción. Los mejores resultados se obtuvieron en soluciones ácidas, con baja intensidad de luz, alta fuerza iónica, bajo contenido de oxígeno y temperaturas mayores que la del ambiente. La concentración de precursor mostró una influencia poco significativa en el proceso de deposición.

Vorontsov et al.³³ estudiaron la influencia de las condiciones de fotodeposición de Pt sobre TiO_2 en la actividad fotocatalítica durante la oxidación de CO y acetona. Ellos encontraron que diferentes valores de pH y diferentes concentraciones de ácido acético (usado como donador de electrones) condujeron a depósitos de platino en diferentes estados de oxidación. Los mejores resultados de actividad fotocatalítica se alcanzaron en presencia depósitos de Pt^0 , los cuales se lograron a pH = 3.93.

En el Laboratorio de Fotocatálisis del Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT, UIS se han realizado dos trabajos^{34,35} que involucraron la preparación de fotocatalizadores Pt/ TiO_2 , en los cuales se utilizó el método de fotorreducción descrito por Bae et al.³⁶.

En el primero de ellos³⁴, el proceso de fotorreducción se realizó en un fotorreactor de 200 mL equipado con una lámpara de mercurio de 200 W (Osram). Se utilizó una suspensión de TiO_2 Degussa P25 (0.5 g/L), K_2PtCl_6 (1×10^{-4} M) como precursor de Pt y metanol (1 M) como donador de electrones. La reacción transcurrió por 30 min. Cabe señalar que el rendimiento fue bastante bajo, pues la deposición total del Pt debió conducir a materiales con 3.75% p. Pt/ TiO_2 ; sin embargo, la cantidad depositada de platino fue de aproximadamente 0.2% p.

En el segundo trabajo³⁵, se empleó un fotorreactor de 500 mL equipado con una lámpara de mercurio de 5.5 W y 2 1/8" de longitud (UVP Pen-Ray 90-0012-01, Model 11SC-1). Se utilizó una suspensión de TiO₂ Degussa P25 (0.5 g/L), K₂PtCl₆ (2.757×10⁻⁵, 5.268×10⁻⁵, 1×10⁻⁴, 1.992×10⁻⁴ M) como precursor de Pt y metanol (1 M) como donador de electrones. La reacción de fotodeposición transcurrió por 60 min. El rendimiento también fue bastante bajo, pues la deposición total del Pt debió conducir a materiales 1.06, 2.01, 3.75 y 7.21% p. Pt/TiO₂; y las cantidades depositadas de platino fueron 0.3, 0.4, 0.6 y 1.6% p. respectivamente.

Cabe destacar que en estos trabajos^{34,35}, al igual que en la referencia original de Bae et al.³⁶, no se indica la purga de la suspensión con un gas inerte para retirar el oxígeno disuelto, el cual puede interferir en el proceso de fotorreducción del metal. Tampoco se indica un control del pH de la suspensión. Por otra parte, el precursor metálico empleado por Granados et al.³⁴ y Villamizar et al.³⁵ fue K₂PtCl₆ a diferencia del H₂PtCl₆ empleado por Bae et. al³⁶ en la referencia original.

En general, la literatura^{14-18,31-36} reporta fotodepósitos de Pt en el rango entre 0.1 y 2%; los resultados indican que el contenido óptimo depende del tipo de TiO₂ utilizado (fases cristalinas, propiedades texturales), así como de la naturaleza del contaminante.

1.4.2. Fotodeposición de Au sobre TiO₂

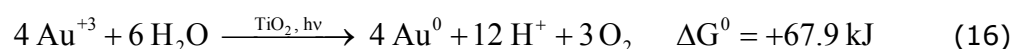
El efecto del depósito de oro en la actividad fotocatalítica del TiO₂ ha sido menos estudiado³⁷. Orlov et al.³⁸ informaron sobre la eficiencia de depósitos de oro en la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco, durante la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol, cuando las partículas de Au depositadas son de tamaño nanométrico ($D \leq 3$ nm) y su dispersión es alta; e indican que esto se puede lograr a través del método de deposición-precipitación utilizando bajos contenidos de oro ($\leq 0.5\%$ p.)³⁹.

Como ya se había mencionado, Bamwenda et al.¹⁸ mostraron que el método de fotodeposición permite lograr una mayor fotoactividad en comparación al método de deposición-precipitación.

En trabajos iniciales, se informó que el oro se deposita rápidamente por iluminación de cloruros acuosos en presencia de TiO₂ (y luz UV) o WO₃ (y luz visible) en medio ácido⁴⁰.

$$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0}^0 = +1.0 \text{ V} \quad (15)$$

No se trata en realidad de un proceso fotocatalítico, ya que la reacción neta (Ecuación 16) es endoenergética, y se vuelve posible bajo iluminación en presencia de un semiconductor:



Según este estudio, el oxígeno no afecta la velocidad del depósito. La reacción es fuertemente dependiente del pH (el intervalo óptimo está entre 5 y 6), por los complejos procesos hidrolíticos del oro. A pH = 0 la fotorreducción ocurre sólo en presencia de metanol.

El uso de la técnica EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) permitió establecer que el mecanismo de fotodeposición consta de dos etapas: la nucleación y el crecimiento de los cristallitos metálicos⁴¹. Esta última etapa debe evitarse para maximizar la actividad fotocatalítica del material Au/TiO₂ preparado.

1.5. IMPORTANCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL TiO₂

En la actualidad existe un gran interés por el uso de fotocatalizadores nanocristalinos (partículas semiconductoras de 1 a 100 nm de tamaño) debido a que estos materiales exhiben propiedades fotofísicas y fotocatalíticas únicas.

En los materiales con tamaño de partícula micrométrico (1 μm = 10⁻⁶ m), los electrones fotoexcitados encuentran una alta densidad de estados en la banda de conducción donde puede existir con diferentes energías cinéticas. Sin embargo, en el caso de las nanopartículas (1 nm = 10⁻⁹ m), el tamaño de partícula es el mismo o más pequeño que el tamaño necesario para albergar el primer estado excitado. Así, el

electrón y el hueco fotogenerados sólo pueden encajar en dicha partícula asumiendo estados con una alta energía cinética, razón por la cual son mucho más lábiles o reactivos⁴².

Por supuesto, reducir la recombinación de los pares electrones-hueco en los materiales nanocristalinos sigue siendo deseable para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos y la deposición de metales nobles una estrategia válida. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que tamaño de partícula del TiO₂ tiene una marcada influencia en el proceso de fotodeposición y es un factor determinante en el contenido óptimo de metal noble.

La gran mayoría de trabajos que se han dedicado al estudio de la fotodeposición de metales nobles se han realizado utilizando TiO₂ Degussa P25^{14,15,17,18,26,31,32,34-36,38,41}. Nuevos estudios son necesarios si se desea emplear este procedimiento para la reducción de la recombinación en TiO₂ nanocristalino.

1.6. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La gran mayoría de aplicaciones fotocatalíticas están relacionadas con la eliminación de contaminantes en agua^{43,44}, entre los cuales se destacan iones inorgánicos de alta toxicidad como el cianuro y los metales pesados, y compuestos orgánicos persistentes o recalcitrantes como los fenoles, los colorantes y los pesticidas.

1.6.1. Degradación fotocatalítica de cianuro

La presencia de cianuro libre (CN⁻), aun en bajas concentraciones, en efluentes industriales es uno de los mayores problemas ambientales debido a la toxicidad que representa este compuesto para los organismos. En muchas regiones de Colombia, y particularmente en Santander, este problema se origina por los desechos industriales provenientes de la minería del oro, la galvanoplastia y la joyería, que son arrojados al ambiente sin ningún tratamiento previo.

Los procesos convencionales usados para el tratamiento de estas aguas contaminadas presentan algunos inconvenientes como el manejo de reactivos peligrosos, la formación de intermediarios altamente tóxicos y subproductos volátiles, la sensibilidad ante las interferencias y la inhabilidad para degradar los complejos de cianuro; al igual que ciertas limitaciones como el alto costo de reactivos y consumo de energía. En este sentido la oxidación fotocatalítica de cianuro con TiO_2 se ha propuesto como una alternativa para la solución de este problema⁴⁵⁻⁵² y actualmente es objeto de intensa investigación⁵³.

Kogo et al.⁵⁴ y Rose y Nanjundiah⁵⁵, lograron un notable incremento (mayor de 4 veces) en la fotodegradación de cianuro con TiO_2 utilizando respectivamente monocapas de Pt (implantadas por electrodeposición y fotodeposición) y contenidos de Pt del 1.5% en peso (impregnación húmeda/reducción con hidrógeno).

1.6.2. Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo

El anaranjado de metilo (MeO, *Methyl Orange*) es un azocompuesto (del tipo diazoico) ampliamente conocido como indicador ácido-base (intervalo de viraje: rosa a pH 3.1 / naranja-amarillo a pH 4.4) que se utiliza en la industria textil como colorante (Sinónimos: *C.I. 13025*, *C.I. Acid Orange 52*, *Dexon*, *Diazoben*, *Eniamethyl Orange*, *Helianthine*, *Gold Orange*, *Methyl Orange B*, *Orange 3*, *Tropaeol*). Su fórmula estructural se indica en la Figura 3.

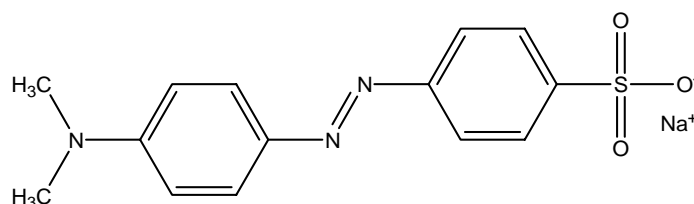


Figura 3. Fórmula estructural del anaranjado de metilo (C.I. 13025).

La conjugación del grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) con los dos anillos aromáticos hace que el compuesto absorba radiación visible y presente una coloración intensa. La presencia de grupo sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) hace que el compuesto sea soluble en agua. La protonación del grupo azo en medio ácido es la responsable del cambio de color (Figura 4).

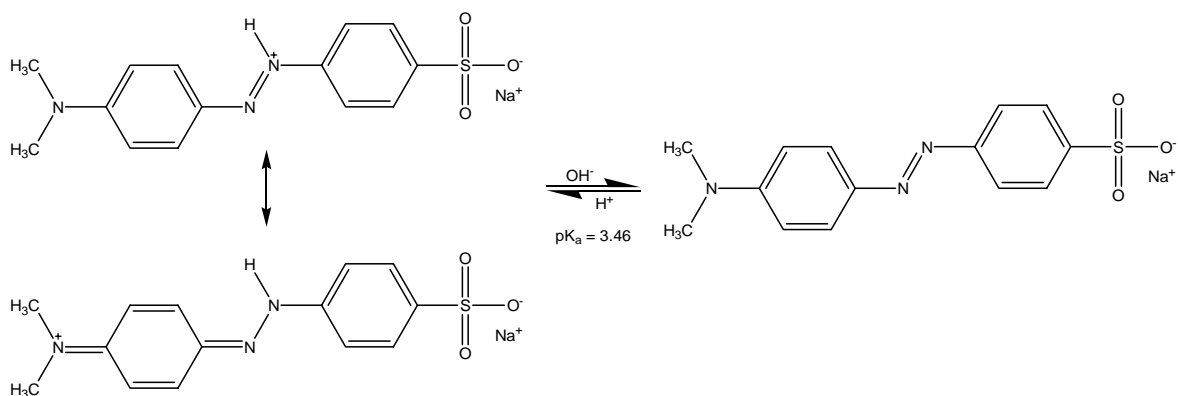


Figura 4. Equilibrio ácido-base del anaranjado de metilo.

En la actualidad, la industria del textil utiliza más de 10000 tintes y pigmentos diferentes, y su producción anual mundial supera las 7×10^5 toneladas⁵⁶. Entre estos tintes los azocompuestos son de lejos el grupo más grande de colorantes (más del 50% de todos los tintes usados en la industria son azocolorantes).

La toxicidad, la producción en masa y el uso extendido de los azocolorantes hacen necesario el tratamiento de los efluentes que los contienen. La mayor dificultad consiste en que los procesos biológicos no son efectivos pues estos compuestos no son biodegradables. Procesos físicos, como la precipitación y la adsorción, solamente los transfieren a otros medios causando una contaminación secundaria. Los tratamientos de la oxidación homogéneos normalmente destruyen de manera eficaz la estructura cromofórica de este tipo de compuestos, y de esta manera decoloran el agua, pero en general no alcanzan la mineralización completa de los contaminantes.

En años recientes, la fotocatalisis ha surgido como una herramienta importante para la eliminación de este tipo de contaminantes^{57,58}. Brown y Dawrent⁵⁹ señalaron la importancia del anaranjado de metilo como molécula de prueba para las reacciones de fotooxidación sobre materiales basados en TiO_2 y diferentes trabajos se han dedicado al estudio de los aspectos cinéticos y mecanísticos de la reacción, así como al análisis de las variables involucradas en el proceso⁶⁰⁻⁶⁵.

La oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo también ha sido empleada para la evaluación de nuevos materiales fotocatalíticos⁶⁶. Chen y Chou⁶⁷ estudiaron el depósito

de Ag sobre partículas de TiO_2 , y otros investigadores el depósito de Ag⁶⁸, Pt^{69,70} sobre películas delgadas de TiO_2 .

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático de las variables más significativas en la preparación de Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 por el método de fotodeposición, evaluando los materiales en la oxidación fotocatalítica de cianuro y de anaranjado de metilo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

2.1.1. Reactivos

Tabla 1. Reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula	Especificaciones
Óxido de titanio(IV), anatasa, nanopartículado	TiO ₂	Aldrich, 99.7%
Óxido de titanio(IV), anatasa	TiO ₂	Aldrich, 99.8%
Óxido de titanio(IV)	TiO ₂	Merck, 98.0-100.5%
Dióxido de titanio comercial	TiO ₂	Distrimerc
Ácido hexacloroplatínico(IV) hidratado	H ₂ PtCl ₆ ·aq	Aldrich, ≥99.9%
Ácido tetracloroáurico(III) trihidratado	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	Aldrich, ≥99.9%
Metanol	CH ₃ OH	J.T. Baker, 99.9%
Nitrógeno	N ₂	Praxair, 5.0 Analítico
Ácido clorhídrico fumante	HCl	Merck, 37%
Cianuro de sodio	NaCN	Aldrich, 97%
Hidróxido de sodio, lentejas	NaOH	Carlo Erba, 98.0%
Aire sintético	N ₂ + O ₂	Praxair, 4.7 FID
Nitrato de plata	AgNO ₃	Carlo Erba, 99.0%
Cloruro de sodio	NaCl	Merck, 99.5%
Hexacianoferrato(III) de potasio	K ₃ Fe(CN) ₆	Sigma, ≥99.0%
Nitrato de sodio	NaNO ₃	Merck, ≥99.5 %
Sulfuro de sodio nonahidratado	Na ₂ S·9H ₂ O	Aldrich, ≥99.99%
Anaranjado de metilo	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Merck, 100%

Todos los reactivos se emplearon tal y como fueron recibidos, sin ningún tratamiento de purificación posterior.

2.1.2. Equipos

Tabla 2. Equipos utilizados.

Equipo	Aplicación
Fotorreactor <i>batch</i> de 500 mL (Ace Glass 7840-340) equipado con una lámpara de inmersión de 5.5 W (UVP Pen-Ray 90-0012-01, Model 11SC-1).	Fotodeposición de Pt y Au sobre TiO ₂ .
Baño termostataado de agua recirculante (MGW Lauda K20-KS).	Refrigeración del fotorreactor.
Espectrómetro UV-VIS-NIR de alta resolución con sonda de fibra óptica (Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR).	Registro del espectro de emisión de la lámpara.
Espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 2380).	Cuantificación de Pt y Au.
Microscopio óptico (Nikon Eclipse E400, 1000×) equipado con una cámara digital (Nikon Coolpix 5000, 3.8x).	Evaluación de las propiedades morfológicas.
Equipo de adsorción de nitrógeno (Quantachrome NOVA 1200).	Determinación del área superficial específica (BET).
Difractómetro de rayos X (Rigaku D/MAX-IIIB) operado a 40 kV y 80 mA, usando radiación Cu K α seleccionada con un monocromador de grafito.	Determinación de las fases cristalinas.
Espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu UV-2401PC) equipado con una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa con muestras sólidas.	Adquisición de los espectros de absorción UV-VIS.
Microscopio electrónico de transmisión (Zeiss EM-910) con una resolución de 0.34 nm, equipado con un detector EDS para análisis elemental (Noran), operado a 120 kV.	Determinación del tamaño de los depósitos de Pt y Au.
pH-metro (Metrohm 691) equipado con un electrodo combinado de vidrio "Unitrodo con Pt 1000" (Metrohm 6.0258.000).	Determinación del pH.
Microfotorreactor <i>batch</i> de 10 mL (Ace Glass 7880-60) equipado con una lámpara de inmersión de 5.5 W (UVP Pen-Ray 90-0012-01, Model 11SC-1).	Evaluación de los fotocatalizadores.
Titulador potenciométrico (Metrohm 751 GPD Titrino) equipado con un electrodo combinado de anillo de plata (Metrohm 6.0450.100).	Determinación de la concentración de CN ⁻ .
Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453).	Determinación de la longitud

	de onda de máxima absorción del anaranjado de metilo.
Colorímetro (Corning 252) equipado con un filtro óptico de 470 nm.	Determinación de la concentración de anaranjado de metilo.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

2.2.1. Diseño de experimentos

Para determinar las mejores condiciones para la fotorreducción de Pt y Au sobre TiO₂ nanoparticulado, se planteó inicialmente un diseño de experimentos utilizando un método de superficie de respuesta del tipo Box-Behnken⁷¹, el cual consistía en la variación de 3 factores experimentales: la concentración de precursor de metal noble (1.28×10^{-5} , 2.59×10^{-5} y 3.90×10^{-5} M), la concentración de donador de electrones (0.5, 1.0 y 1.5 M) y el tiempo de reacción (30 min., 60 min. y 90 min.), y la evaluación del incremento en la actividad fotocatalítica durante la oxidación cianuro como variable de respuesta (15 experimentos).

Ensayos preliminares mostraron que 30 min de reacción, en presencia de nitrógeno, eran suficientes en todos los casos para la deposición completa del metal noble en la superficie del TiO₂, por lo cual este factor experimental se mantuvo constante y el diseño de experimentos se redujo a un modelo clásico de 2 variables con 3 niveles.

2.2.2. Desarrollo metodológico

La deposición de metales nobles en la superficie del TiO₂ nanoparticulado se realizó por el método de fotodeposición utilizando suspensiones acuosas de este material, las cuales contenían H₂PtCl₆·aq o HAuCl₄·3H₂O como precursores de Pt y Au, y metanol como donador de electrones. Las reacciones se llevaron a cabo en medio ácido a pH natural (3.3-3.7). La temperatura (20±1°C), la fuente de radiación y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes. El espectro de emisión de la lámpara utilizada fue registrado.

Cabe destacar la importancia de utilizar $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{aq}$ como precursor, en lugar de K_2PtCl_6 , pues en condiciones naturales se logra el pH ácido requerido para lograr su reducción a Pt^0 , como lo reporta la literatura³³.

La suspensión se mantuvo agitada 15 min. en la oscuridad antes de empezar la reacción con el fin de favorecer la adsorción del precursor metálico sobre el TiO_2 . Durante este tiempo y en el transcurso de la misma se burbujeó nitrógeno con el fin de evitar la competencia entre la reducción del precursor metálico y la reducción del oxígeno disuelto. Los sólidos suspendidos se separaron por microfiltración y se lavaron repetidas veces con agua destilada hasta que no se detectó la presencia de cloruros (tratando las aguas de lavado con AgNO_3). La cantidad de metal noble remanente en la solución se evaluó por espectrometría de absorción atómica.

Con propósitos comparativos TiO_2 puro fue sometido a un proceso similar en ausencia del precursor metálico.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Con el fin de evaluar el efecto de la deposición de los metales nobles en las propiedades morfológicas, texturales, estructurales y de absorción del TiO_2 , se seleccionaron algunos materiales de interés y se caracterizaron por microscopía óptica, adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X y espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa. El tamaño de los depósitos de metal noble, así como el porcentaje de dispersión, fueron estimados por microscopía electrónica de transmisión.

2.4. EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

La actividad fotocatalítica de los materiales preparados (Pt/TiO_2 , Au/TiO_2) se evaluó en las oxidaciones de cianuro libre (250 ppm) y de anaranjado de metilo (30 ppm) en solución acuosa. Las concentraciones de contaminantes fueron elegidas en el rango de concentraciones típicas de los efluentes provenientes de la industria minera⁷² y la industria textil⁶⁵, respectivamente.

En todos los experimentos la suspensión se mantuvo agitada 15 min. en la oscuridad antes de empezar la reacción con el fin de favorecer la adsorción del sustrato sobre el TiO_2 . Durante la reacción se burbujeó aire a una velocidad de flujo constante para garantizar la saturación del medio con oxígeno y se utilizó agitación magnética para el mantenimiento de la suspensión. Todas las reacciones trascurrieron por 1 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

El espectro de emisión de la lámpara de mercurio empleada en la preparación de los fotocatalizadores, y también en la evaluación de los materiales preparados, se muestra en la Figura 5.

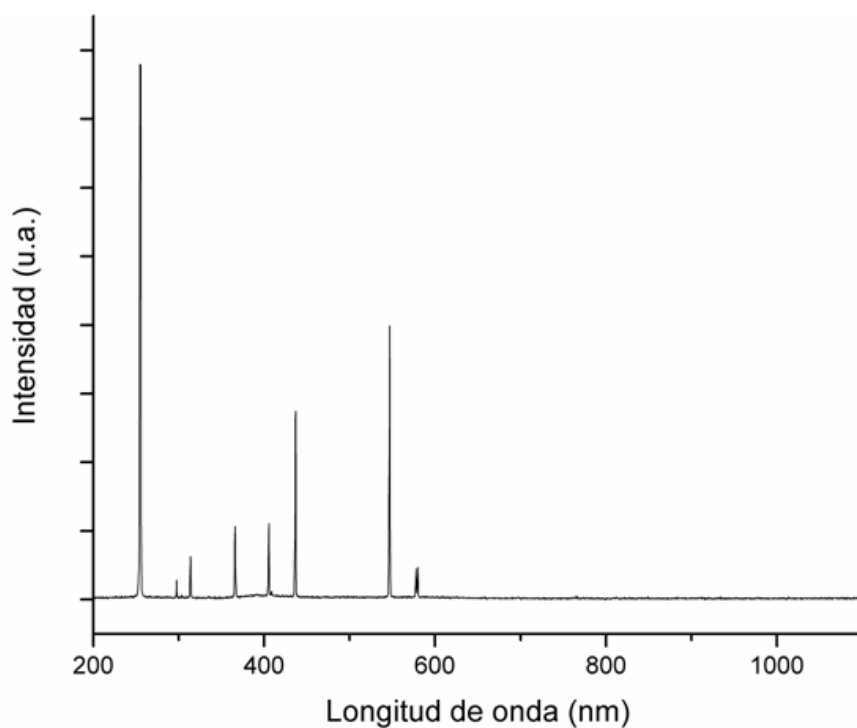


Figura 5. Espectro de emisión de la lámpara de mercurio (UVP Pen-Ray 90-0012-01, Model 11SC-1).

En la Figura 5 se observan claramente las líneas de emisión características del Hg en las regiones UV y VIS⁷³. La línea de emisión más intensa corresponde al rango UV y aparece en 254.66 nm. Otras líneas de baja y mediana intensidad aparecen también en este rango: 297.53, 313.89 y 365.90 nm. En la región VIS aparecen líneas de mediana intensidad: 405.61, 436.83, 546.95 nm y un doblete de baja intensidad: 577.87-579.91 nm. Sólo las líneas en el rango UV activan el TiO₂ en fase anatasa.

En los experimentos en que se burbujeó nitrógeno el 100% del metal noble del precursor se depositó sobre el TiO_2 , obteniéndose catalizadores con 0.5, 1.0 y 1.5% en peso de Pt y Au. El burbujeo de nitrógeno permitió eliminar eficientemente el oxígeno disuelto y de esta manera no hubo competencia entre la reducción del metal noble y la reducción del oxígeno.

Experimentos adicionales sin burbujeo de nitrógeno, utilizando la mayor concentración de precursor de metal noble (3.90×10^{-5} M) y la concentración intermedia de metanol (1.0 M), condujeron a catalizadores con 0.35 y 0.23% en peso de Pt y Au, respectivamente. Se depositó solamente el 23.33% de Pt y el 15.33% de Au de los correspondientes precursores.

La separación de los materiales Pt/ TiO_2 y Au/ TiO_2 se dificultó por el pequeño tamaño de las partículas. Los sólidos suspendidos no pudieron separarse convenientemente mediante filtración convencional (Schleicher & Schuell, blue ribbon), filtración fina (Whatman, glass microfibre 934-AH (1.5 μm) o GF/C (1.2 μm)) o ultracentrifugación (Heraeus Labofuge 15000, 17000 rpm). Membranas de acetato de celulosa de 0.45 μm (Schleicher & Schuell, OE 67) tampoco fueron convenientes pues resultaban quebradizas. Tuvieron que emplearse membranas de nylon de 0.45 μm (Whatman, 7404-004) y un sistema de filtración al vacío compuesto por un embudo de filtración magnético (Gelman Sciences, 47 mm y 300 mL) y una bomba de vacío (Büchi B-169).

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.2.1. Microscopía óptica

Con el fin de evaluar los cambios en las propiedades morfológicas del TiO_2 nanoparticulado en el proceso de fotodeposición de Pt y Au, una muestra de TiO_2 puro se sometió a un proceso similar con metanol (1.0 M) y ácido clorhídrico (en reemplazo del precursor de metal noble para obtener el pH adecuado) y se realizó un análisis visual mediante microscopía óptica, con montaje de la muestra en medio húmedo (1 mg/300 μL). Los resultados se presentan a continuación (Figura 6).

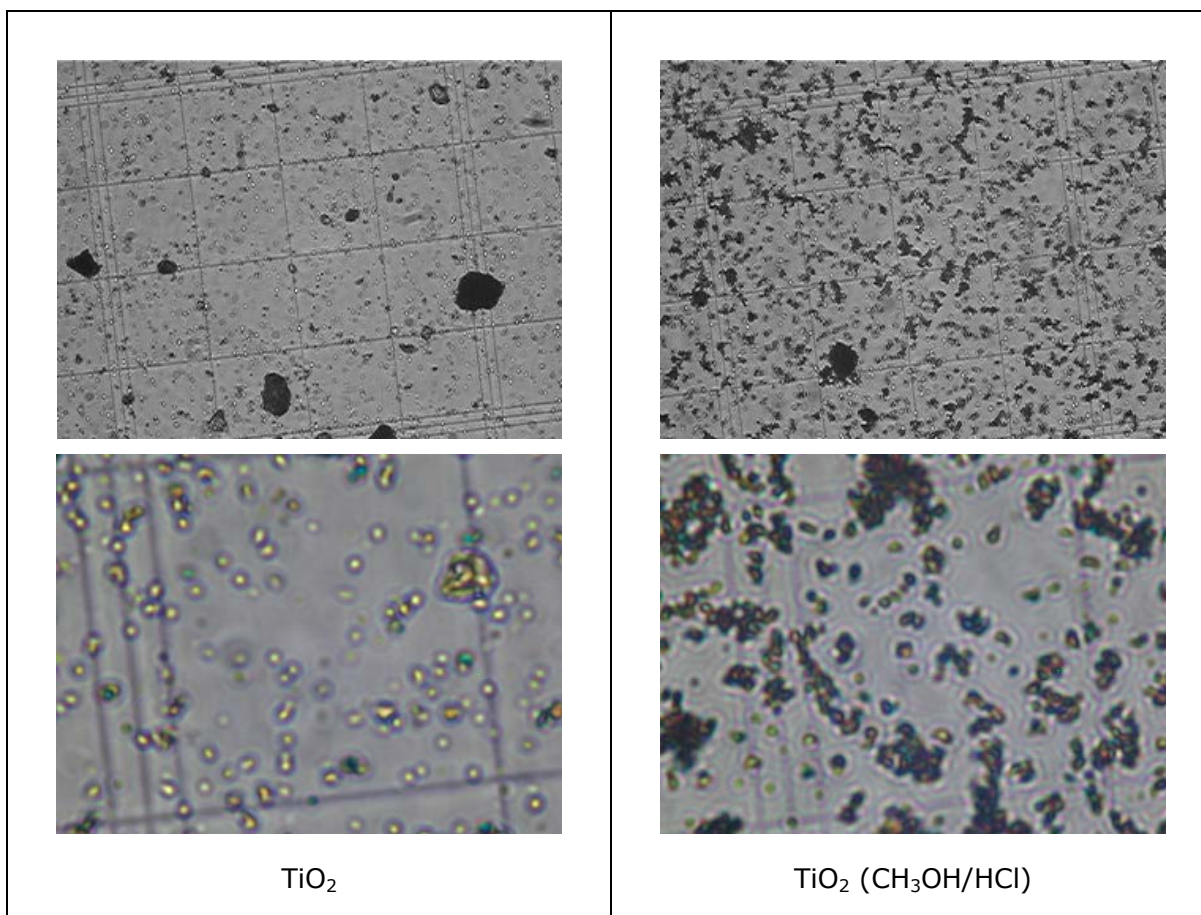


Figura 6. Microfotografías ópticas de TiO_2 y TiO_2 después de tratamiento con CH_3OH y HCl en solución acuosa ($\text{pH} = 3.5$).

En la Figura 6 se observa claramente la formación de aglomerados de TiO_2 cuando éste es sometido a un tratamiento análogo al de preparación de los materiales Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 . Diferentes factores como la hidroxilación de la superficie del TiO_2 al entrar en contacto con el agua, el pH ácido (iones H^+) y la fuerza iónica (iones Cl^-) del medio, así como la presencia de CH_3OH contribuyen a la aglomeración de las partículas.

La nomenclatura utilizada para la identificación de los materiales preparados es:

M/TiO₂ (a,b)

M: metal noble depositado (*Pt* o *Au*); ***a:*** concentración de precursor de metal noble y ***b:*** concentración de metanol (nivel bajo = -1, nivel medio = 0, nivel alto = 1).

3.2.2. Adsorción de nitrógeno

Los experimentos de adsorción de nitrógeno se llevaron a cabo a la temperatura de nitrógeno líquido (77.3 K) mediante una técnica volumétrica estática. Antes de la determinación de las isothermas de adsorción, las muestras (aproximadamente 100 mg) fueron desgasificadas a 378 K durante toda la noche. El área superficial específica se determinó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)⁷⁴ empleando la técnica multipunto, mientras que el volumen total de poros y el diámetro promedio de poro se determinaron usando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda)⁷⁵ usando los datos de adsorción y desorción. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3. Áreas superficiales específicas de los materiales TiO₂, Pt/TiO₂ y Au/TiO₂.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Radio promedio de poro (Å)
TiO ₂	159.9914	387.095×10 ⁻³	48.389
TiO ₂ (CH ₃ OH/HCl)	141.8368	407.440×10 ⁻³	57.550
Pt/TiO ₂ (0,1)	159.5958	481.639×10 ⁻³	60.357
Pt/TiO ₂ (1,1)	156.1832	453.959×10 ⁻³	58.132
Au/TiO ₂ (0,1)	134.0930	361.547×10 ⁻³	53.925
Au/TiO ₂ (1,1)	129.9910	397.633×10 ⁻³	61.179

En la Tabla 3 se puede observar que la fotodeposición de metales nobles no involucra cambios significativos en el área superficial específica del TiO₂. El decrecimiento en el área es menor en los materiales Pt/TiO₂ que Au/TiO₂. El tratamiento de TiO₂ con metanol a pH = 3, en ausencia de precursores metálicos, conlleva a un decrecimiento del mismo orden.

Los bajos valores encontrados para el volumen total de poros y el radio promedio de poro indican que los materiales presentan mesoporos, que pueden interpretarse como vacíos entre las nanopartículas sólidas conectadas⁷⁶.

3.2.3. Difracción de rayos X

En la Figura 7 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO_2 , Pt/TiO_2 (1,1) y Au/TiO_2 (1,1).

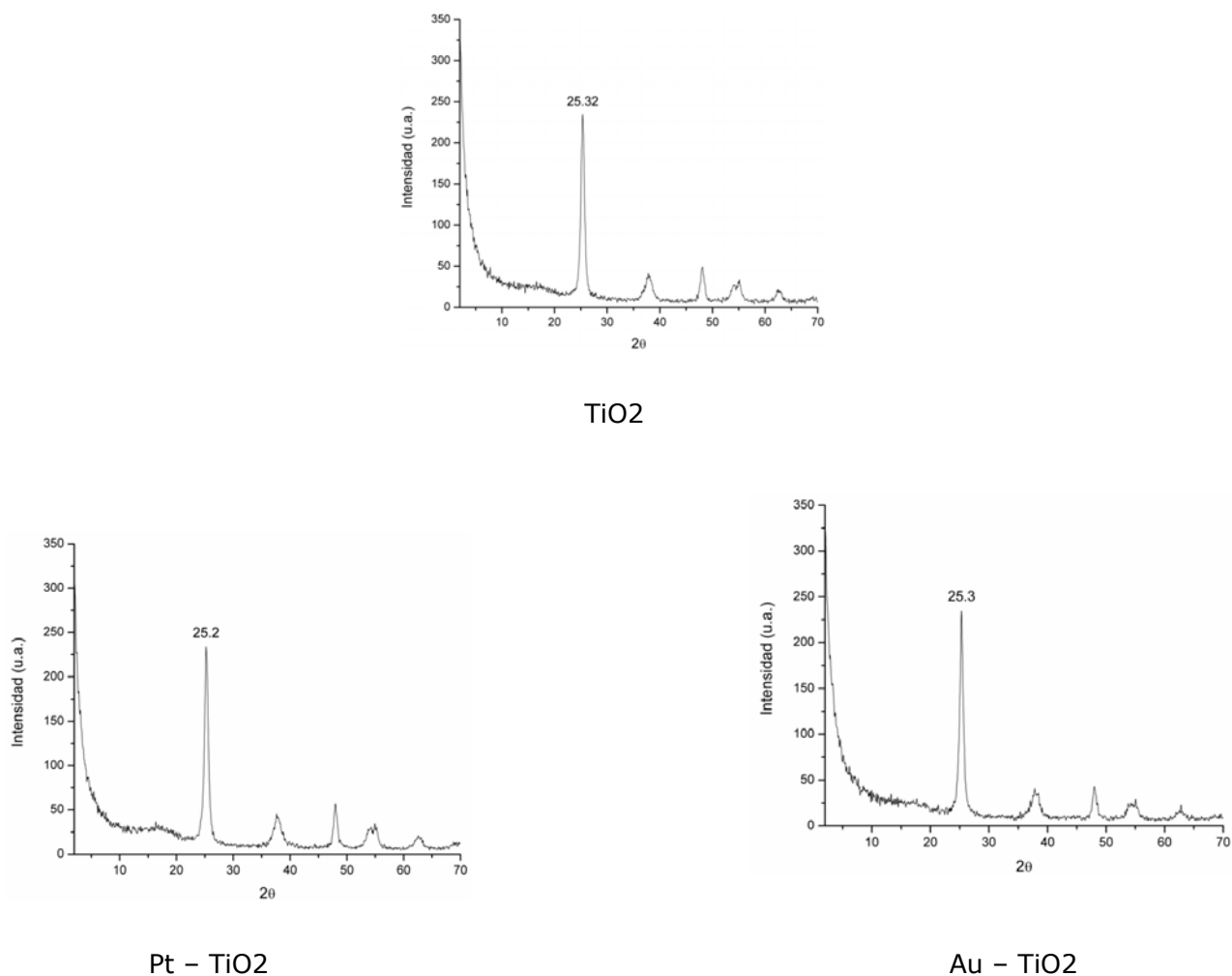


Figura 7. Difractogramas de rayos X de los materiales TiO_2 , Pt/TiO_2 y Au/TiO_2 .

En la Figura 7 se puede observar que la fotodeposición de metales nobles no involucra cambios las características cristalográficas del TiO_2 , aun con los más altos contenidos de metal noble. El pico en $2\theta = 25.28$ corresponde a la reflexión más intensa de la fase anatasa, plano (101)³⁷. Los materiales son 100% anatasa. Las partículas de Pt y Au no se observan debido a su tamaño nanométrico.

3.2.4. Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa

En la Figura 8 se presentan los espectros UV-VIS de reflectancia difusa obtenidos para una serie de los materiales Pt/TiO₂ y Au/TiO₂ preparados. Se utilizó BaSO₄ como referencia (100% reflectancia).

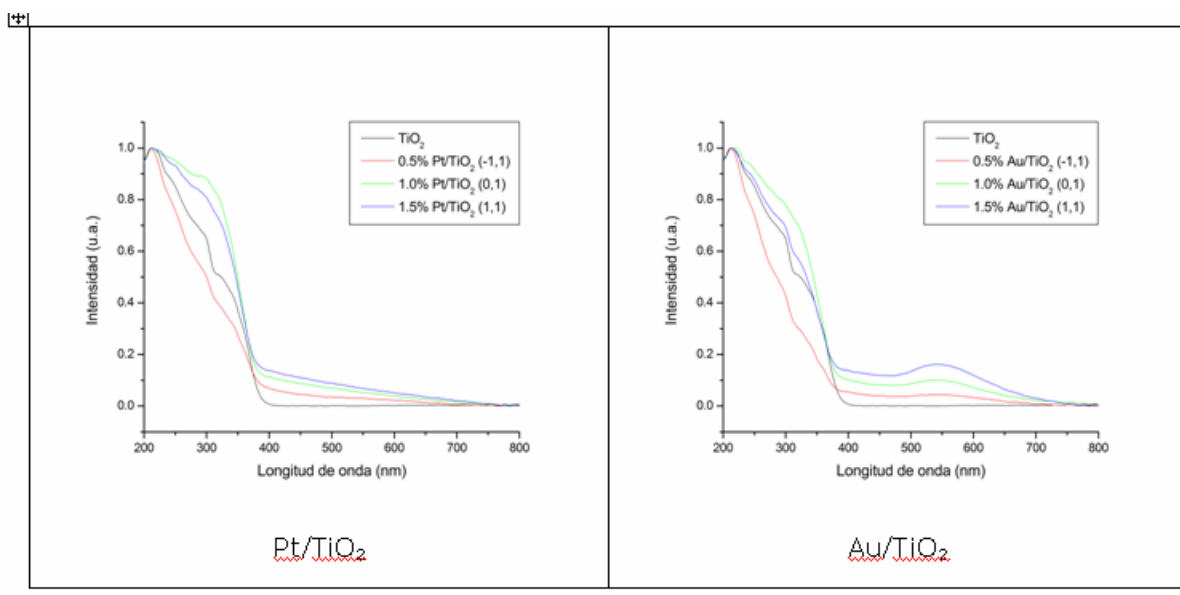


Figura 8. Espectros UV-VIS de reflectancia difusa de los materiales Pt/TiO₂ y Au/TiO₂.

Como se observa en la Figura 8, la deposición de Pt y Au involucra cambios apreciables en las propiedades de absorción de la radiación por el TiO₂; los cuales resultan dependientes de la cantidad de metal depositado. En el caso del Pt estos cambios se traducen en la variación positiva de la pendiente del espectro en la región visible a medida que aumenta el contenido de metal noble depositado. En el caso del Au se observa adicionalmente una cresta de absorción en la región visible con un máximo entre 544-548 nm, correspondiente al plasmon superficial del Au⁷⁷⁻⁸³.

Los plasmones juegan un papel importante en las propiedades ópticas de los metales. Es bien sabido que los metales reflejan la luz. Sin embargo, tienen también otra propiedad óptica menos conocida: bajo ciertas condiciones la luz puede viajar por la superficie metálica, sin alejarse de ella (como en el caso de los metales nanoestructurados soportados sobre materiales dieléctricos). Esta es una propiedad muy peculiar ya que, normalmente, la luz viaja por las tres dimensiones del espacio y

no es sencillo confinarla. En realidad, esta 'luz superficial' es una onda más complicada que la luz normal ya que involucra, al mismo tiempo, a campos eléctricos y magnéticos y a los electrones libres presentes en los metales; técnicamente se conoce este fenómeno con el nombre de 'plasmón superficial'.

Estrictamente un plasmon superficial es un fenómeno cuántico que resulta de la interacción de radiación electromagnética con la interfase entre un metal y un semiconductor. Los plasmones son oscilaciones colectivas de la nube electrónica a frecuencias ópticas. La luz con frecuencia por debajo de la frecuencia del plasma se refleja, porque los electrones en el metal protegen el campo eléctrico de la luz. La luz con frecuencia por encima de la frecuencia del plasma se transmite, porque los electrones no pueden responder lo suficientemente rápido para absorberla.

En la mayoría de los metales, la frecuencia del plasma cae en el ultravioleta, haciéndolos brillantes (reflectivos) en el rango visible. Por otro lado, algunos metales, como el cobre, tienen una frecuencia del plasma en el rango visible y por ello se debe su color distinto. Para otros metales, como el oro, la frecuencia del plasma cae en el ultravioleta profundo, pero factores geométricos pueden reducir la frecuencia del plasma al visible (como en el caso de las nanopartículas). En semiconductores dopados, la frecuencia del plasmon cae normalmente en el infrarrojo.

Un plasma es un sistema que contiene un número significativo de partículas libres cargadas (iones o electrones) y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas. Con frecuencia se habla del plasma como un estado de agregación de la materia con características propias, diferenciándolo de este modo del estado gaseoso, en el que no existen efectos colectivos importantes.

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 9 se presentan microfotografías ópticas de los materiales Pt/TiO₂ (0,1), (1,1) y Au/TiO₂ (0,1), (1,1).

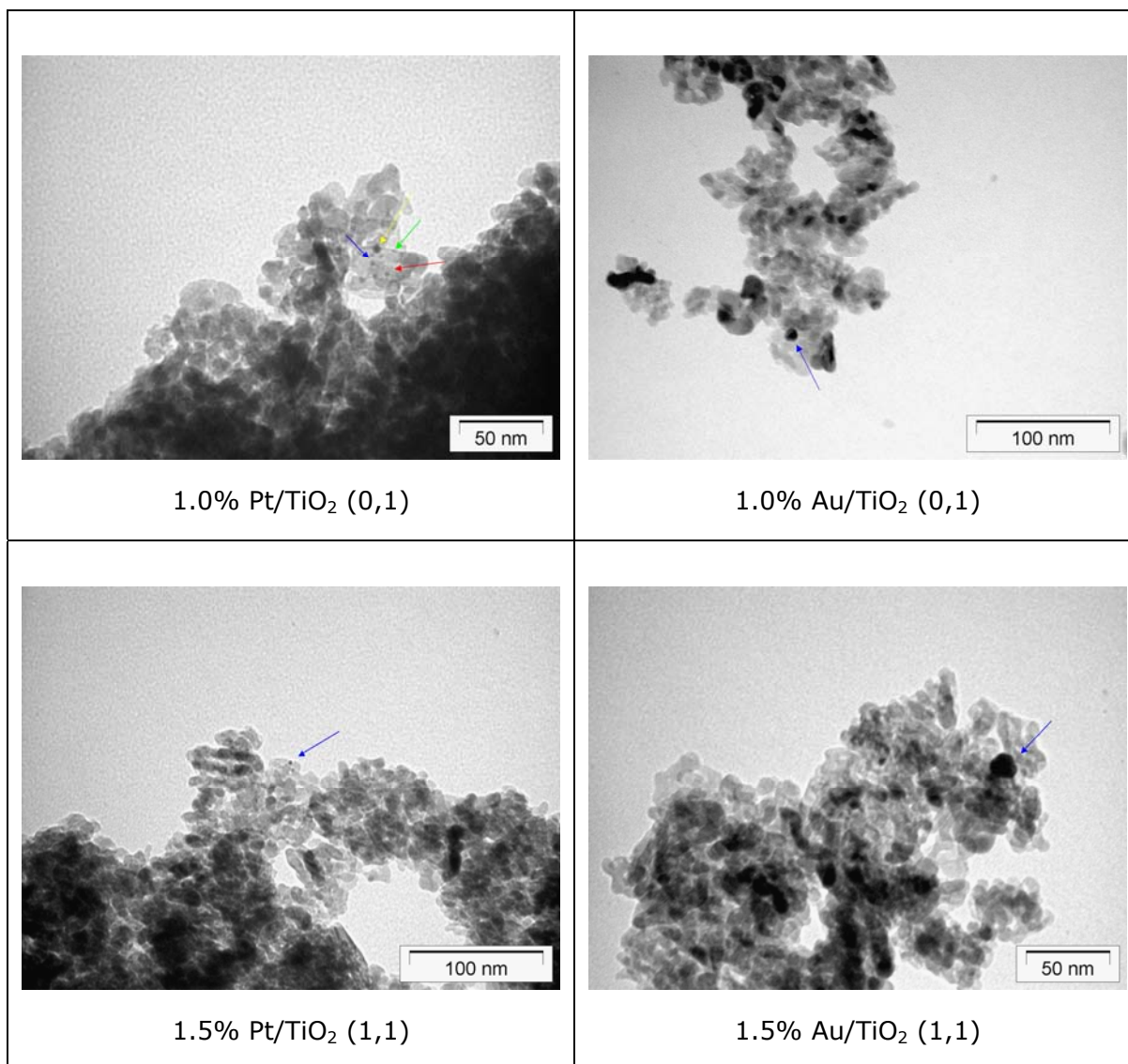


Figura 9. Microfotografías electrónicas de transmisión de los materiales Pt/TiO₂ y Au/TiO₂.

El TiO₂ presenta un fuerte contraste. Cuesta trabajo distinguir visualmente las partículas de Au.

A partir de las mediciones realizadas y después de un análisis estadístico, se determinó el tamaño promedio de partícula. El porcentaje de dispersión de Pt y Au sobre TiO₂ fue calculado mediante la siguiente relación:

$$\text{Dispersión (\%)} = \frac{1000}{\text{Tamaño de partícula (\text{Å})}} \quad (17)$$

Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Tamaño promedio de partícula y porcentaje de dispersión de Pt y Au sobre TiO₂.

	Pt	Au
1.0% (0,1)	1.2-1.5 nm (74.07%)	7-8 nm (13.33%)
1.5% (1,1)	1.5-2.0 nm (57.14%)	10-13 nm (8.70%)

3.2. EVALUACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.2.1. Degradación fotocatalítica de cianuro

Con el fin de comparar la eficiencia del TiO_2 nanoparticulado con respecto a otras muestras comerciales de TiO_2 en fase anatasa, diferentes materiales fueron evaluados en la oxidación fotocatalítica de cianuro. Los resultados se presentan a continuación (Figura 10).

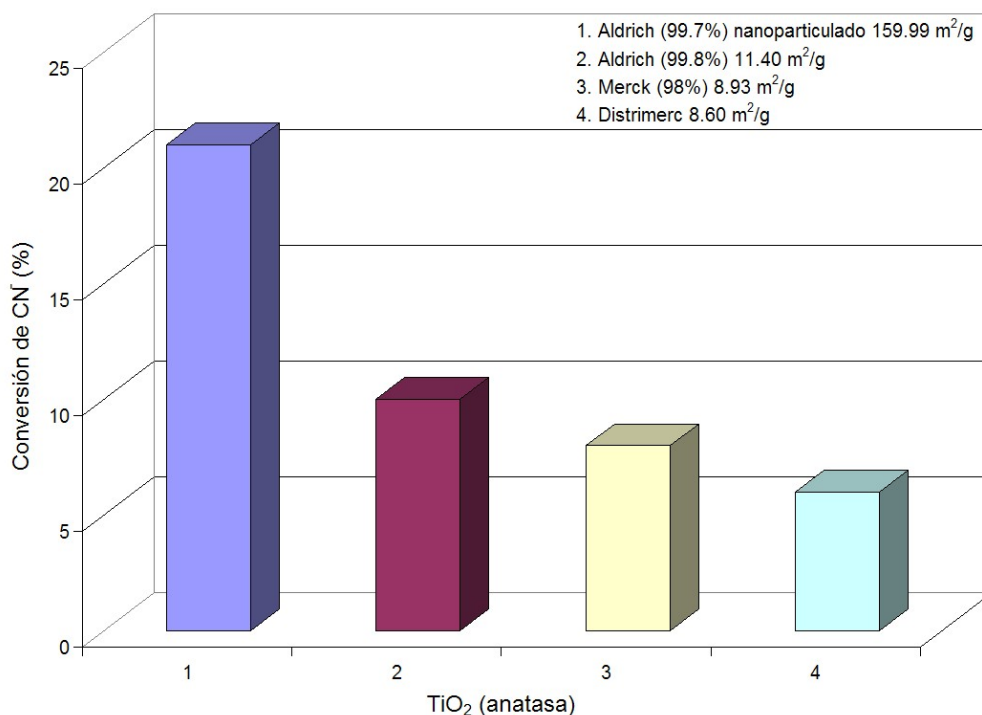


Figura 10. Oxidación fotocatalítica de cianuro empleando diferentes tipos de TiO_2 (anatasa).

En la Figura 10 se observa que el material nanoparticulado es el más activo en la oxidación de cianuro. Sin embargo, cabe destacar que aunque la conversión de CN^- aumenta con incremento en el área superficial específica del fotocatalizador, estas dos variables no muestran una proporcionalidad directa. Este resultado concuerda con las observaciones hechas por Bilmes y col.⁸⁴ quienes informaron que el tipo de sólido (fases cristalinas) y la cristalinidad tienen una mayor influencia en la actividad fotocatalítica que el área superficial.

Para determinar la concentración óptima de fotocatalizador se realizaron diferentes experimentos variando la masa de TiO_2 nanoparticulado (entre 0 y 200 mg) en un volumen constante (10 mL) de solución acuosa de CN^- (250 ppm). Los resultados se presentan a continuación (Figura 11).

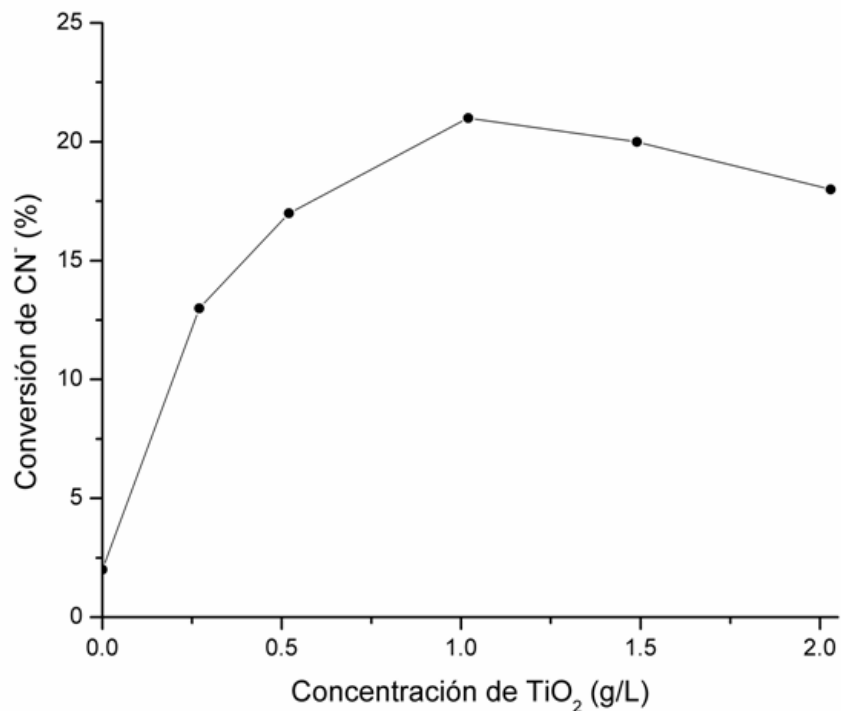


Figura 11. Influencia de la concentración de TiO_2 nanoparticulado en la oxidación fotocatalítica de cianuro.

En la Figura 11 se observa que la conversión de CN^- se incrementa hasta una concentración de TiO_2 de 1.0 g/L, la cual corresponde a máxima absorción de luz por el sólido en este sistema de reacción. Para mayores concentraciones de fotocatalizador ocurre un efecto sombra, debido a exceso de partículas en suspensión, que enmascara parte de la superficie fotosensible del catalizador². En ausencia de catalizador se alcanza una conversión de CN^- del 2% debida a la acción directa de la radiación (oxidación fotolítica). Cabe señalar que la concentración óptima de catalizador será dependiente del fotocatalizador utilizado, el sustrato a oxidar, la intensidad de luz incidente y la geometría del fotorreactor empleado.

Los resultados de la oxidación fotocatalítica de cianuro con los materiales Pt/TiO_2 se presentan a continuación (Tabla 5 y Figuras 12-14).

Tabla 5. Oxidación fotocatalítica de cianuro con los materiales Pt/TiO_2 .

	Pt (% p.)	CH ₃ OH (M)	Concentración final de CN ⁻ (ppm)	Conversión de CN ⁻ (%) ¹	Incremento en la actividad fotocatalítica ²
TiO ₂	0.0	0.0	198.70	20.54	-
TiO ₂ (CH ₃ OH/HCl)	0.0	1.0	238.00	4.83	-
Pt/TiO ₂	0.5	0.5	145.51	41.81	8.66
	0.5	1.0	156.79	37.30	7.73
	0.5	1.5	143.76	42.51	8.81
	1.0	0.5	143.56	42.59	8.82
	1.0	1.0	154.27	38.31	7.94
	1.0	1.5	136.94	45.24	9.37
	1.5	0.5	148.23	40.72	8.44
	1.5	1.0	159.14	36.36	7.53
	1.5	1.5	145.26	41.91	8.68

¹ Concentración inicial de CN⁻ = 250.07 ppm.

² El incremento en la actividad está referido con respecto al TiO₂ (CH₃OH/HCl).

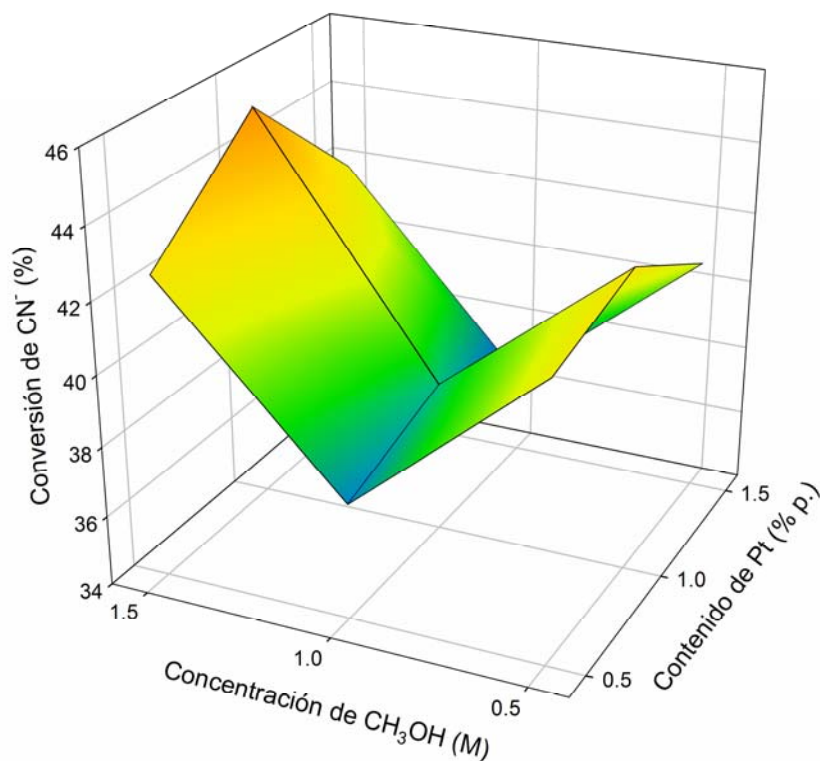


Figura 12. Oxidación fotocatalítica de cianuro libre con los materiales Pt/TiO₂.

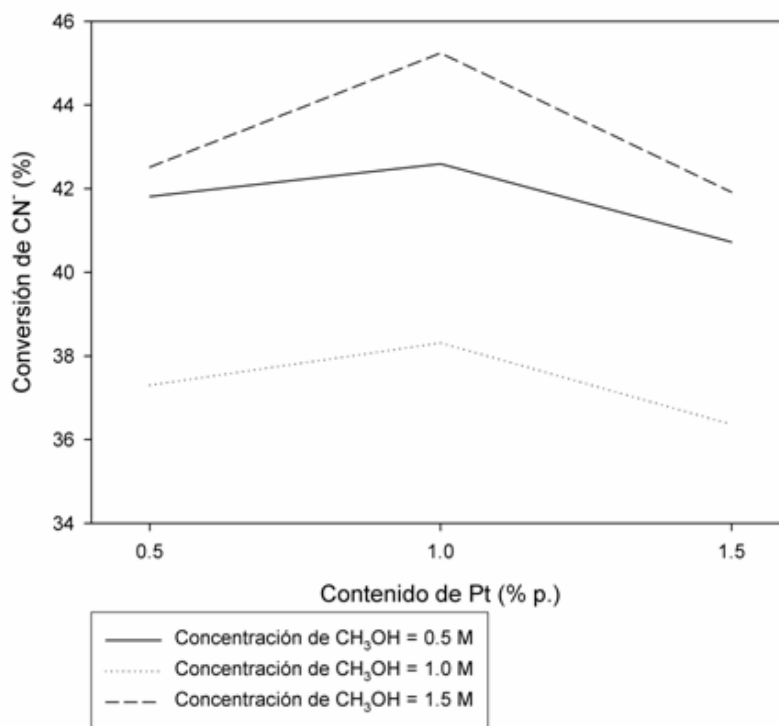


Figura 13. Oxidación fotocatalítica de cianuro libre con los materiales Pt/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de CN⁻ vs. Contenido de Pt).

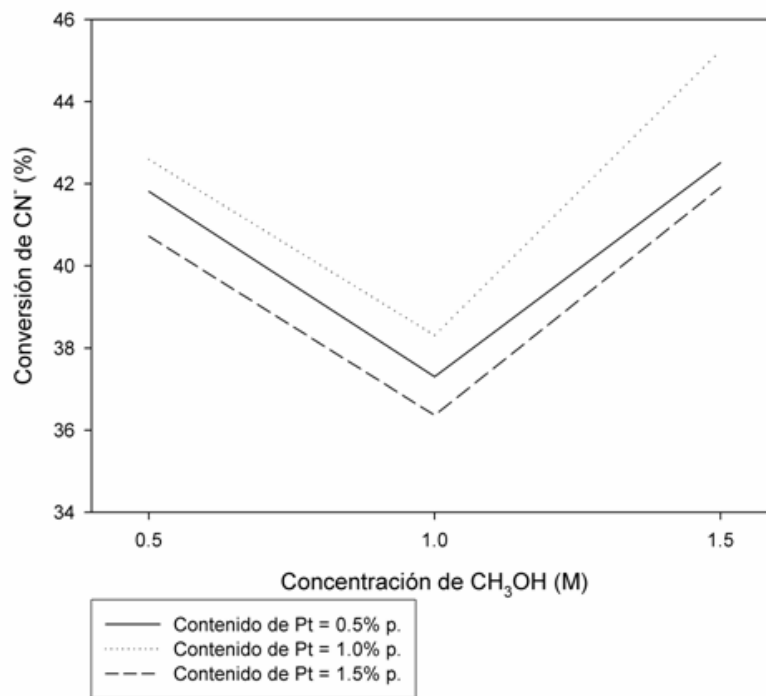


Figura 14. Oxidación fotocatalítica de cianuro libre con los materiales Pt/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de CN⁻ vs. Concentración de CH₃OH).

En la Figuras 13 y 14 se observa claramente que para la oxidación de cianuro el contenido óptimo de Pt sobre TiO₂ nanoparticulado es de 1.0% p. Se estima que hasta este contenido el Pt contribuye a la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco generados en el TiO₂. A contenidos superiores, las partículas de Pt empiezan a actuar como centros de recombinación, disminuyendo así la actividad del fotocatalizador.

Por otra parte, al aumentar la concentración de metanol de 0.5 M a 1.0 M, se observa una disminución en la actividad del fotocatalizador; sin embargo, al incrementar nuevamente esta concentración hasta 1.5 M la actividad del fotocatalizador también aumenta.

Un incremento en la concentración de metanol implica un aumento en la velocidad de fotorreducción, lo cual puede traducirse en un crecimiento de los núcleos de Pt preexistentes (aumento del tamaño de las partículas depositadas) o en la formación de nuevos núcleos de Pt (aumento de la dispersión)^{41,85}.

Los resultados de la evaluación fotocatalítica nos llevan a pensar que el primer incremento en la concentración de metanol hasta 1.0 M ocasiona la formación de partículas de Pt más grandes, mientras que el segundo incremento hasta 1.5 M conduce a una mayor dispersión de las partículas Pt.

Los materiales Au/TiO₂ también fueron evaluados en la oxidación fotocatalítica de cianuro; sin embargo, no se alcanzaron resultados satisfactorios. En todos los casos, la cianuración de oro fue más rápida que la oxidación de cianuro, conduciendo tarde o temprano a la lixiviación del Au depositado. La cinética de la cianuración se favorece notablemente por el pequeño tamaño de las partículas de Au⁸¹.

Diferentes estrategias fueron ensayadas con el fin de favorecer la oxidación del cianuro. La primera estrategia consistió en el reemplazo del burbujeo de aire por burbujeo de nitrógeno para evitar la cianuración (es un hecho bien documentado que O₂ disuelto es necesario para que ocurra la cianuración de oro⁸²). Y aunque este objetivo se consiguió, la ausencia de oxígeno disuelto limitó también la oxidación de cianuro.

La segunda estrategia consistió en agregar un aceptor de electrones (diferente al oxígeno) adicionalmente al burbujeo de nitrógeno. Inicialmente se utilizó ferricianuro

de potasio, $K_3Fe(CN)_6$, un reconocido aceptor de electrones⁸³ en donde el Fe(III) pasa a Fe(II), debido a la afinidad que presentaba este compuesto con el medio de reacción. Sin embargo, este compuesto no logró cumplir su objetivo pues ocurría antes una reacción de intercambio de ligandos: el oro era cianurado y el hierro quedaba en solución. Eso fue determinado cualitativamente por colorimetría, siguiendo la desaparición de $K_3Fe(CN)_6$ a 425 nm, antes de encender la lámpara.

Posteriormente, se utilizó nitrato de sodio, $NaNO_3$. El ion nitrato (NO_3^-) es otro reconocido aceptor de electrones⁸⁴. Y aunque se logró disminuir notablemente la velocidad de cianuración (en algunos casos el Au/TiO₂ conservaba su color rosa-violeta característico después de 45 min de reacción), el oro siempre terminaba lixiviándose.

La tercera estrategia consistió en la pasivación superficial de la interfase de reacción por el ion sulfuro, S^{2-} . Se ha reportado que la disolución de oro en algunos minerales puede ser detenida completamente, debido, posiblemente, a la formación de una película aurosulfurada insoluble sobre las partículas de oro^{85,86}. Esta estrategia, al igual que anterior, logró disminuir parcialmente la velocidad de cianuración. Sin embargo, no se consiguió detener totalmente la lixiviación del oro pues el ion sulfuro es también muy susceptible a la oxidación⁸⁷ (la película aurosulfurada se desgasta con el tiempo por acción de las especies oxidantes producidas por el TiO₂).

Se hicieron algunos ensayos combinando el burbujeo de nitrógeno, la adición de nitrato y la pasivación con sulfuro (por adición de sulfuro al medio de reacción o por tratamiento del catalizador con una solución de sulfuro 1000 ppm y posterior eliminación del agua por irradiación con microondas) que lograron evitar en buena medida la cianuración del oro. Sin embargo, estos no fueron reportados debido a la dispersión de los resultados y a la poca repetibilidad encontrada.

Cabe destacar que aunque la constante de formación del $[Pt(CN)_4]^{2-}$ ($\log \beta_4 > 65$)^{88,89} es mayor que la del $[Au(CN)_2]^-$ ($\log \beta_2 = 38.3$)⁹⁰, hay que tener en cuenta que este valor termodinámico hace referencia a la estabilidad de los complejos y no a su velocidad de formación. La cinética favorece ampliamente la formación de $[Au(CN)_2]^-$ con respecto a $[Pt(CN)_4]^{2-}$, debido en parte a la dificultad para oxidar Pt^0 (el Pt es un metal más noble que el Au).

Como consecuencia de esto los procesos de extracción de Pt a partir de los minerales que lo contienen no involucran la utilización de cianuro (se requiere de la oxidación con agua regia: 3 HCl: 1 HNO₃)⁹¹ y los materiales Pt/TiO₂ utilizados en este trabajo no se degradaron como sucedió con los materiales Au/TiO₂.

3.2.2. Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo

Los resultados de la oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo (MeO) con los materiales Pt/TiO₂ y Au/TiO₂ se presentan a continuación (Tablas 6, 7 y Figuras 15-17, 18-20, respectivamente).

Tabla 6. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO₂.

	Pt (% p.)	CH ₃ OH (M)	Concentración final de MeO (ppm)	Conversión de MeO (%) ¹	Incremento en la actividad fotocatalítica ²
TiO ₂	0.0	0.0	0.00	100.00	-
TiO ₂ (CH ₃ OH/HCl)	0.0	1.0	11.94	60.21	-
Pt/TiO ₂	0.5	0.5	4.83	83.92	1.39
	0.5	1.0	3.80	87.35	1.45
	0.5	1.5	4.68	84.39	1.40
	1.0	0.5	3.66	87.79	1.46
	1.0	1.0	2.15	92.82	1.54
	1.0	1.5	3.16	89.45	1.49
	1.5	0.5	7.43	75.22	1.25
	1.5	1.0	6.67	77.76	1.29
	1.5	1.5	7.08	76.39	1.27

¹ Concentración inicial de MeO = 30.00 ppm.

² El incremento en la actividad está referido con respecto al TiO₂ (CH₃OH/HCl).

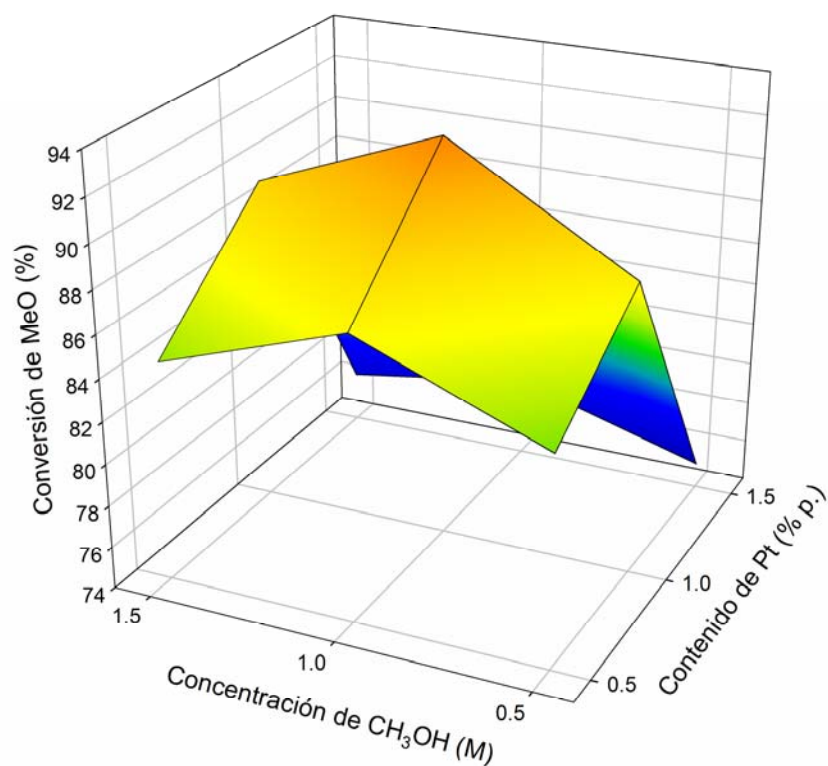


Figura 15. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO₂.

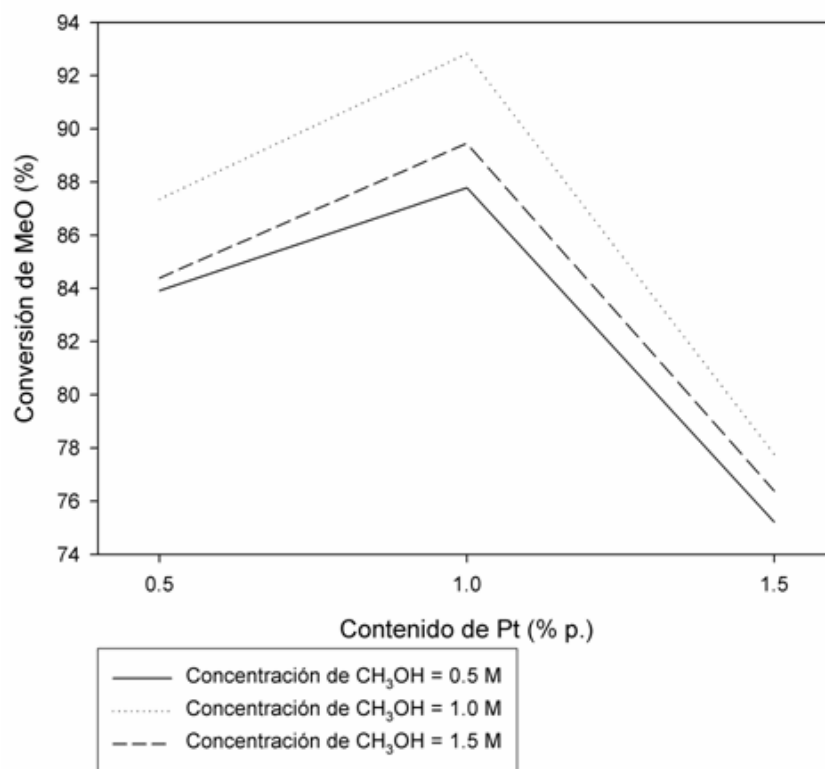


Figura 16. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Contenido de Pt).

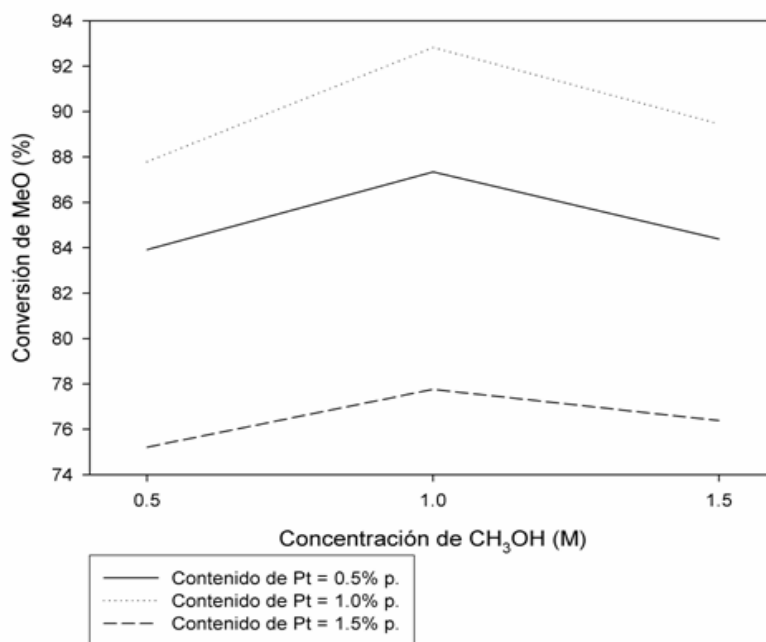


Figura 17. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Pt/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Concentración de CH₃OH).

Tabla 7. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO₂.

	Au (% p.)	CH ₃ OH (M)	Concentración final de MeO (ppm)	Conversión de MeO (%) ¹	Incremento en la actividad fotocatalítica ²
TiO ₂	0.0	0.0	0.00	100.00	-
TiO ₂ (CH ₃ OH/HCl)	0.0	1.0	11.94	60.21	-
Au/TiO ₂	0.5	0.5	6.34	78.86	1.31
	0.5	1.0	8.60	71.34	1.18
	0.5	1.5	7.26	75.81	1.26
	1.0	0.5	7.26	75.81	1.26
	1.0	1.0	9.29	69.03	1.15
	1.0	1.5	8.87	70.42	1.17
	1.5	0.5	5.87	80.44	1.34
	1.5	1.0	6.67	77.76	1.29
	1.5	1.5	6.51	78.32	1.30

¹ Concentración inicial de MeO = 30.00 ppm.

² El incremento en la actividad está referido con respecto al TiO₂ (CH₃OH/HCl).

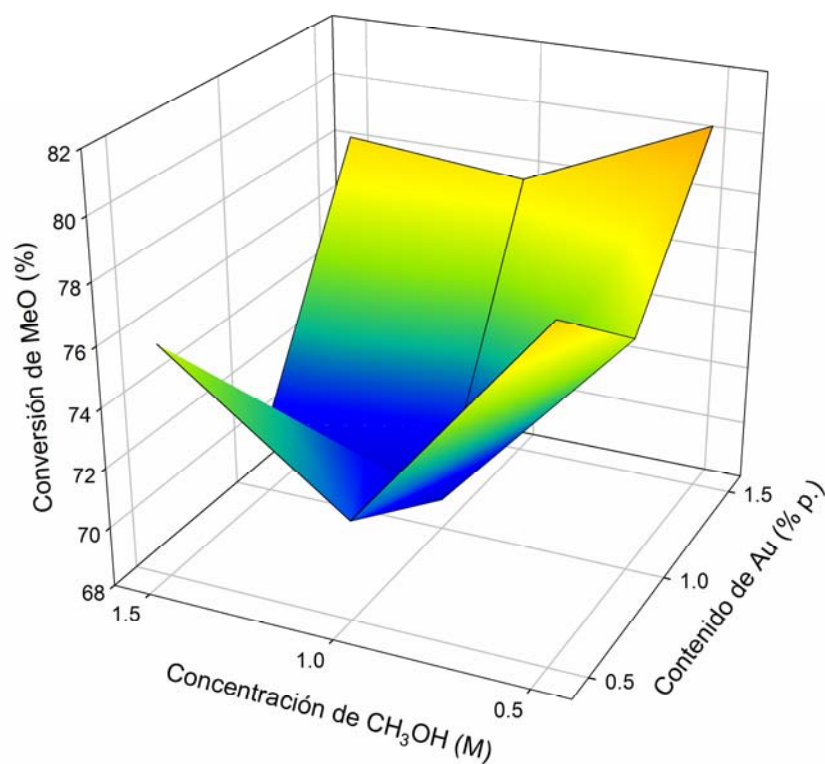


Figura 18. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO₂.

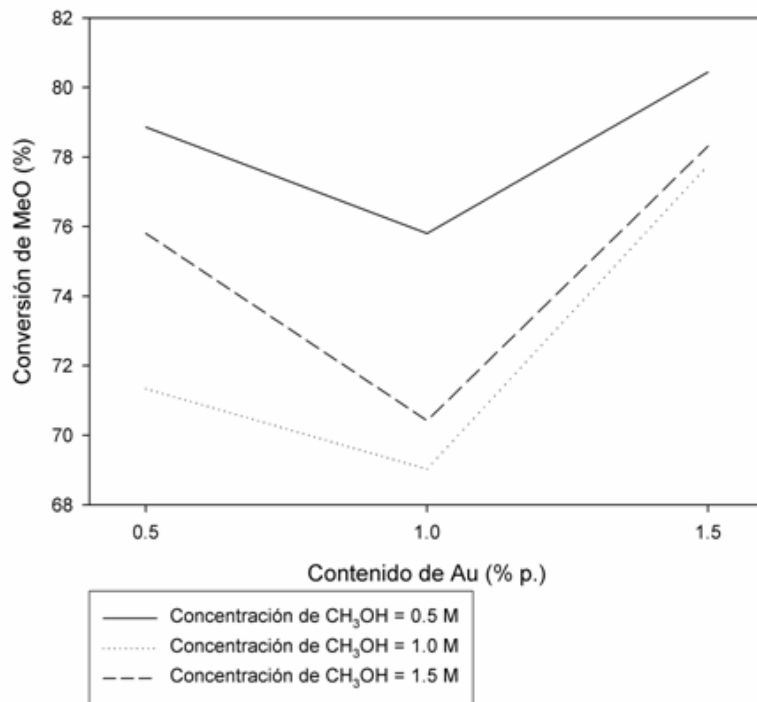


Figura 19. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Contenido de Au).

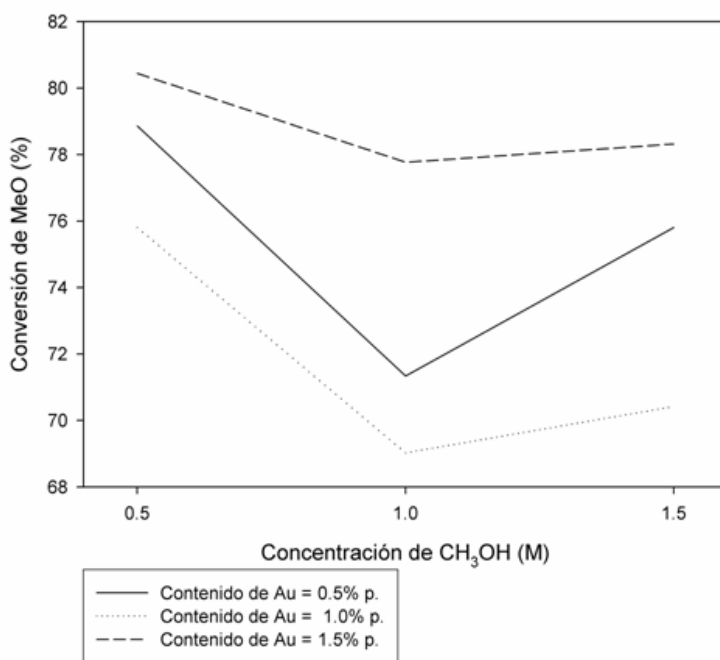


Figura 20. Oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo con los materiales Au/TiO₂ (Vista lateral: Conversión de MeO vs. Concentración de CH₃OH).

En la Figuras 16 y 17 se observa claramente que para la oxidación de anaranjado de metilo el contenido óptimo de Pt sobre el TiO₂ nanoparticulado es también de 1.0% p. Si bien este contenido coincide con el óptimo encontrado en la oxidación de cianuro este resultado no puede generalizarse para cualquier contaminante.

En contraste, al aumentar la concentración de metanol de 0.5 M a 1.0 M, se observa una incremento en la actividad del fotocatalizador; y al incrementar nuevamente esta concentración hasta 1.5 M la actividad del fotocatalizador disminuye un poco.

Para explicar esta situación, además de los efectos cinéticos y mecanísticos relacionados con el proceso de fotorreducción, debe considerarse que la deposición de Pt involucra también la formación de aglomerados (ver Figura 3). Este efecto tendrá mayor influencia con el aumento del tamaño molecular del sustrato a oxidar, pues implicará una mayor interferencia para la interacción entre el sustrato y el catalizador (disminución del área efectiva disponible).

En la Figuras 19 y 20 se observa que los mejores materiales Au/TiO₂ para la oxidación de anaranjado de metilo contienen 0.5% y 1.5% de Au. La diferencia en este comportamiento, con relación al de Pt, obedece al efecto de sensibilización a altos contenidos de Au debido al plasmon superficial (ver Figura 8). Se estima que al 0.5% de Au este contribuye principalmente a la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco, mientras que al 1.5% de Au el efecto dominante es el del plasmon superficial.

El rango de concentraciones de Au estudiado en este trabajo no permite determinar la concentración óptima para reducir la recombinación o producir la sensibilización por el plasmon superficial. En general, los materiales Au/TiO₂ fueron menos activos que los materiales Pt/TiO₂ en la oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo.

En cuanto a la concentración de metanol, la preparación de los materiales Au/TiO₂ exhibe un comportamiento diferente que la de los materiales Pt/TiO₂, evidenciando que los dos procesos ocurren con cinéticas diferentes y sin olvidar los fenómenos de aglomeración involucrados.

Obsérvese la correlación que existe entre el tamaño de partícula y la actividad. El material Pt/TiO₂ (0,1) presenta depósitos más pequeños (y por tanto mejor dispersión)

que el material Pt/TiO₂ (1,1) y por tanto es mayor su actividad en la oxidación de anaranjado de metilo. El material Au/TiO₂ (0,1) presenta depósitos un tanto más pequeños que el material Au/TiO₂ (1,1) pero la actividad de este último es mayor pues es mayor el fenómeno de sensibilización por el plasmon superficial.

CONCLUSIONES

- * Se comprobó que el burbujeo de nitrógeno juega un papel fundamental en el rendimiento de la reacción de fotodeposición, ya que en todos los experimentos con nitrógeno se depositó el 100% del metal noble del precursor sobre el TiO_2 , mientras que en los experimentos sin nitrógeno no se depositó el metal noble en su totalidad.
- * La utilización de metanol como agente reductor de sacrificio (donor de electrones) y diferentes factores como la hidroxilación de la superficie del TiO_2 al entrar en contacto con el agua, el pH ácido (iones H^+) y la fuerza iónica (iones Cl^-) del medio contribuyeron a la aglomeración de las partículas de los materiales preparados.
- * La fotodeposición de metales nobles no involucra cambios significativos en el área superficial específica del TiO_2 , observándose un decrecimiento en el área menor en los materiales Pt/TiO_2 que Au/TiO_2 .
- * La deposición de Pt y Au involucra cambios apreciables en las propiedades de absorción de la radiación por el TiO_2 ; los cuales resultan dependientes de la cantidad de metal depositado.
- * La mayor conversión de CN^- se observa a una concentración de TiO_2 de 1.0 g/L, la cual corresponde a la máxima absorción de luz por el sólido en el sistema de reacción.
- * Para la oxidación fotocatalítica de cianuro el contenido óptimo de Pt sobre TiO_2 nanoparticulado es de 1.0% p; mientras que la concentración de metanol a la cual se observó una mayor actividad del fotocatalizador fue de 1.5M.
- * Los materiales Au/TiO_2 preparados no pudieron ser utilizados en la oxidación fotocatalítica de cianuro debido a que el oro presente en el catalizador siempre terminaba lixiviándose y formando el complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.
- * En la oxidación fotocatalítica de anaranjado de metilo el contenido óptimo de Pt sobre el TiO_2 nanoparticulado es de 1.0% p; sin embargo la mayor actividad del fotocatalizador se dio con una concentración de metanol de 1.0M a diferencia de la reacción con cianuro que fue de 1.5M.

* Se observó que los mejores materiales Au/TiO₂ para la oxidación de anaranjado de metilo contienen 0.5% y 1.5% de Au; sin embargo el rango de concentraciones de Au estudiado en este trabajo no permitió determinar la concentración óptima para reducir la recombinación o producir la sensibilización por el plasmon superficial. Por otra parte se observó que la concentración óptima de metanol para esta reacción fue de 1.5M.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- ² HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49.
- ³ LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- ⁴ FOX, M.A.; DULAY, M.T. Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- ⁵ BLESA, M.A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, 2004. 316 p.
- ⁶ RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R.J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M.A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, en: BLESA, M.A.; BLANCO GÁLVEZ, J. (Eds). *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Buenos Aires: Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, 2005. Cap. 9, p. 129-146.
- ⁷ CHEN, D.; RAY, A.K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1561.
- ⁸ CANDAL, R.J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G.; GELOVER, S.; VIGIL SANTOS, E.; JIMENEZ GONZÁLEZ, A.; BLESA, M.A. Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis, en: BLESA, M.A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, 2004. Cap. 7. p. 143-163.
- ⁹ BILMES, S.A.; CANDAL, R.J.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial, en: BLESA, M.A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, 2004. Cap. 8. p. 165-188.
- ¹⁰ GERISCHER, H. A Mechanism of Electron Hole Pair Separation in Illuminated Semiconductor Particles, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6096.
- ¹¹ BURGETH, G.; KISCH, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania-chloroplatinate(IV), *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 41.
- ¹² JAFFREZIC-RENAULT, N.; PICHAT, P.; FOISSY, A.; MERCIERS, R. Effect of Deposited Pt Particles on the Surface Charge of TiO₂ Aqueous Suspensions by Potentiometry, Electrophoresis, and Labeled Ion Adsorption, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2733.
- ¹³ TSUBOTA, S.; HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; UEDA, A.; NAKAHARA, Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 695.
- ¹⁴ HUFSCHMIDT, D.; BAHNEMANN, D.; TESTA, J.J.; EMILIO, C.A.; LITTER, M.I. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 223.
- ¹⁵ SIEMON, U.; BAHNEMANN, D.; TESTA, J.J.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M.I.; BRUNO, N. Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 247.
- ¹⁶ LI, F.B.; LI, X.Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere* 48 (2002) 1103.

-
- ¹⁷ CHO, K.-C.; HWANG, K.-C.; SANO, T.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S.; Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 161 (2004) 155.
- ¹⁸ BAMWENDA, G.R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177.
- ¹⁹ LIN, W.-Y.; RAJESHWAR, K. Photocatalytic Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Ultraviolet-Irradiated TiO₂, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2751.
- ²⁰ DOMÈNECH, X.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. Remoción de contaminantes metálicos, en: BLESA, M.A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, 2004. Cap. 6, p. 123.
- ²¹ LITTER, M.I. Remoción de contaminantes metálicos, en: BLESA, M.A.; BLANCO GÁLVEZ, J. (Eds). *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Buenos Aires: Editorial Escuela de Posgrado Universidad Nacional de San Martín, 2005. Cap. 12, p. 184.
- ²² PRAIRIE, M.R.; EVANS, L.R.; STANGE, B.M.; MARTINEZ, S.L. An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776.
- ²³ XI, C.; CHEN, Z.; LI, Q.; JIN, Z. Effects of H⁺, Cl⁻, and CH₃COOH on the photocatalytic conversion of PtCl₆²⁻ in aqueous TiO₂ dispersion, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995) 249.
- ²⁴ PRAIRIE, M.R.; STANGE, B.M.; EVANS, L.R. TiO₂ Photocatalysis for the Destruction of Organics and the Reduction of Heavy Metals, en: OLLIS, D.F.; AL-EKABI, H. (Eds.). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. London (Ontario), Canada, 8-13 November 1992. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 353-363.
- ²⁵ BABA, R.; KONDA, R.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Photoelectrochemical deposition of metals on TiO₂ powders in the presence of alcohols, *Chem. Lett.* (1986) 1307.
- ²⁶ RAJESHWAR, K.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; MING, Y.; SUN, W. Cathodic photoprocesses on titania films and in aqueous suspensions, *J. Electroanal. Chem.*, 538-539 (2002) 173.
- ²⁷ YONEYAMA, H.; NISHIMURA, N.; TAMURA, H. Photodeposition of Palladium and Platinum onto Titanium Dioxide Single Crystals, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 268.
- ²⁸ KRAEUTLER, B.; BARD, A.J. Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO₂ Powder and Other Substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317.
- ²⁹ DUNN, W.W.; BARD, A.J. The Characterization and Behavior of Catalysts Prepared by Heterogeneous Photodeposition Techniques, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 651.
- ³⁰ WARD, M.D.; BARD, A.J. Photocurrent Enhancement via Trapping of Photogenerated Electrons of TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3599.
- ³¹ HERRMANN, J.-M.; DISDIER, J.; PICHAT, P. Photoassisted Platinum Deposition on TiO₂ Powder Using Various Platinum Complexes, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6028.

-
- ³² CURRAN, J.S.; DOMÉNECH, J.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; PHILIPPE, R. Kinetics and Mechanism of Platinum Deposition by Photoelectrolysis in Illuminated Suspensions of Semiconducting Titanium Dioxide, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 957.
- ³³ VORONTSOV, A.V.; DUBOVITSKAYA, V.P. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂, *J. Catal.* 221 (2004) 102.
- ³⁴ GRANADOS OLIVEROS, G. Degradación fotocatalítica del fenol por TiO₂ Y TiO₂/Pt sensibilizado con ftalocianinas metálicas. Bucaramanga, 2004. 76 p. Trabajo de investigación (Maestría en Química) Universidad Industrial de Santander (Director: PÁEZ MOZO, E.; Codirector: MARTÍNEZ ORTEGA, F.).
- ³⁵ VILLAMIZAR VELÁSQUEZ, J.E. Fotooxidación catalítica del metano por TiO₂ y TiO₂/Pt. Bucaramanga, 2005. 77 p. Trabajo de grado (Química) Universidad Industrial de Santander (Directores: PÁEZ MOZO, E.; MARTÍNEZ ORTEGA, F.).
- ³⁶ BAE, E.; CHOI, W.; Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/TiO₂ under Visible Light, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 147.
- ³⁷ LI, X.Z.; LI, F.B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2381.
- ³⁸ ORLOV, A.; JEFFERSON, D.A.; MACLEOD, N.; LAMBERT, R.M. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, *Catal. Lett.* 92 (2004) 41.
- ³⁹ HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- ⁴⁰ BORGARELLO, E.; HARRIS, R.; SERPONE, N. Photochemical deposition and photorecovery of gold using semiconductor dispersions. A practical application of photocatalysis, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 743-747.
- ⁴¹ FERNÁNDEZ, A.; CABALLERO, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A.R.; HERRMANN, J.-M.; DEXPERT, H.; VILLAIN, F. In Situ EXAFS Study of the Photocatalytic Reduction and Deposition of Gold on Colloidal Titania, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3303.
- ⁴² BEYDOUN, D.; AMAL, R.; LOW, G.; McEVOY, S. Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanopart. Res.* 1 (1999) 439.
- ⁴³ LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- ⁴⁴ HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- ⁴⁵ FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solution at TiO₂ Powder, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303.
- ⁴⁶ PERAL, J.; MUÑOZ, J.; DOMÉNECH, X. Photosensitized CN⁻ oxidation over TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 55 (1990) 251.
- ⁴⁷ HIDAKA, H.; NAKAMURA, T.; ISHIZAKA, A.; TSUCHIYA, M.; ZHAO, J. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO₂ surfaces, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66 (1992) 367.

-
- ⁴⁸ AUGUGLIARO, V.; BLANCO GÁLVEZ, J.; CÁCERES VÁZQUEZ, J.; GARCÍA LÓPEZ, E.; LODDO, V.; LÓPEZ MUÑOZ, M.J.; MALATO RODRÍGUEZ, S.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M.; SORIA RUIZ, J. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions, *Catal. Today* 54 (1999) 245.
- ⁴⁹ AGUADO, J.; VAN GRIEKEN, R.; LÓPEZ-MUÑOZ, M.J.; MARUGÁN, J. Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts, *Catal. Today* 75 (2002) 95.
- ⁵⁰ DĄBROWSKI, B.; ZALESKA, A.; JANCZAREK, M.; HUPKA, J.; MILLER, J.D. Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151 (2002) 201.
- ⁵¹ BOZZI, A.; GUASAQUILLO, I.; KIWI, J. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 203.
- ⁵² SARLA, M.; PANDIT, M.; TYAGI, D.K.; KAPOOR, J.C. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process, *J. Hazard. Mater.* 116 (2004) 49.
- ⁵³ PEDRAZA AVELLA, J.A. Degradación fotocatalítica de cianuro con materiales nanoestructurados basados en óxido de titanio(IV) preparados por el método sol-gel. Tesis (Doctorado en Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2003-presente (en preparación). (Director: PÁEZ MOZO, E.A.; Codirectores: MARTÍNEZ ORTEGA, F.; GÓMEZ ROMERO, J.R.).
- ⁵⁴ KOGO, K.; YONEYAMA, H.; TAMURA, H. Photocatalytic Oxidation of Cyanide on Platinized TiO₂, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1705.
- ⁵⁵ ROSE, T.L. y NANJUNDIAH, C. Rate Enhancement of Photooxidation of CN⁻ with TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3766.
- ⁵⁶ SPADARO, J.T.; ISABELLE, L.; RENGANATHAN, V. Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzene Generation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1389.
- ⁵⁷ ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAIZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, *Chemosphere* 41 (2000) 303.
- ⁵⁸ AUGUGLIARO, V.; BAIOCCHI, C.; BIANCO PREVOT, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MALATO, S.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; PAZZI, M.; PRAMAURO, E. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere* 49 (2002) 1223.
- ⁵⁹ BROWN, G.T.; DARWENT, J.R. Methyl Orange as a Probe for Photooxidation Reactions of Colloidal TiO₂, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4955.
- ⁶⁰ CHEN, L.-C.; Chou, T.-S. Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange Using Titanium Dioxide as Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1520.
- ⁶¹ CHUN, H.; YIZHONG, W., Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater, *Chemosphere* 39 (1999) 2107.
- ⁶² GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 130 (2000) 35.

-
- ⁶³ ZAINAL, Z.; HUI, L.K.; HUSSEIN, M.Z.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; ABDULLAH, A.H.; RAMLI, I. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 113.
- ⁶⁴ GUETTAÏ, N.; AIT AMAR, H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study, *Desalination* 185 (2005) 427.
- ⁶⁵ GUETTAÏ, N.; AIT AMAR, H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination* 185 (2005) 439.
- ⁶⁶ JIANG, Y.; ZHANG, P.; LIU, Z.; XUA, F. The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 498.
- ⁶⁷ CHEN, L.-C.; CHOU, T.-C. Photodecolorization of Methyl Orange Using Silver Ion Modified TiO₂ as Photocatalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1436.
- ⁶⁸ ARABATZIS, I.M.; STERGIOPOULOS, T.; BERNARD, M.C.; LABOU, D.; NEOPHYTIDES, S.G.; FALARAS, P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 187.
- ⁶⁹ ZHANG, X.; ZHANG, F.; CHAN, K.-Y.; The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 384.
- ⁷⁰ HOU, X.-G.; GU, X.-N.; HU, Y.; ZHANG, J.-F.; LIU, A.-D. Enhanced Pt/TiO₂ thin films prepared by electron beam irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 251 (2006) 429.
- ⁷¹ BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Estadística para investigadores: Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Reverté, México D.F., 1999. Cap. 15, p. 525-554.
- ⁷² HERRERA JAIMES, G.; RODRÍGUEZ DELGADO, F.M.M. Prevención de la contaminación del río Suratá por mercurio, sales de cianuro y cianuro libre provenientes de los distritos mineros de Vetás y California, 1986. 200 p. Trabajo de grado (Ingeniería Química) Universidad Industrial de Santander (Director: AVELLA SALCEDO, J.; Codirector: PEDRAZA ROSAS, J.F.).
- ⁷³ SANSONETTI, C.J.; SALIT, M.L.; READER, J. Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps, *Appl. Opt.* 35 (1996) 74.
- ⁷⁴ BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- ⁷⁵ BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- ⁷⁶ LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- ⁷⁷ DAWSON, A.; KAMAT, P.V.; Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 960.

-
- ⁷⁸ SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.; KAMAT, P.V. Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11439.
- ⁷⁹ KAMAT, P.V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7729.
- ⁸⁰ SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.E.; KAMAT, P.V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943.
- ⁸¹ TIAN, Y.; TATSUMA, T. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632.
- ⁸² LANA-VILLARREAL, T.; GÓMEZ, R. Interfacial electron transfer at TiO₂ nanostructured electrodes modified with capped gold nanoparticles: The photoelectrochemistry of water oxidation, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1218.
- ⁸³ GOVOROV, A.O.; ZHANG, W.; SKEINI, T.; RICHARDSON, H.; LEE, J.; KOTOV, N.A. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances, *Nanoscale Res. Lett.* 1 (2006) 84.
- ⁸⁴ CALVO, M.; CANDAL, R.; BILMES S.A. TiO₂: microestructura, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. Ponencia oral en el Simposio SOLAR SAFE WATER "El Desafío de la Provisión de Agua Potable: Tecnologías para la Región Latinoamericana". Puerto Iguazú (Misiones), Argentina, 18 de Octubre de 2005.
- ⁸⁵ SKOOG, D.A.; WEST, D.M. *Química Analítica*, 4 ed. McGraw-Hill, México D.F., 1992. p. 81.
- ⁸⁶ DOMÍĆ MIHOVILOVIĆ, E.M. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Andros, Santiago (Chile), 2001. p. 211.
- ⁸⁷ MENDOZA VILLABONA, O.G. Evaluación voltamétrica de la disolución de oro y de plata en la cianuración intensiva de concentrados auroargentíferos refractarios, en presencia de catalizadores e inhibidores. Bucaramanga, 2005. 133 p. Trabajo de investigación (Maestría en Ingeniería Metalúrgica) Universidad Industrial de Santander (Director: PEDRAZA ROSAS, J.E.).
- ⁸⁸ COTTON, F.A.; WILKINSON, G. *Química Inorgánica Avanzada*. México, Limusa, 2001. p. 1144.
- ⁸⁹ HANCOCK, R.D.; EVERS, A. Formation Constant of Pd(CN)₄²⁻, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 995.
- ⁹⁰ RINGBOM, A. *Formación de complejos en Química analítica*. Alhambra, Madrid, 1979. p. 360.
- ⁹¹ DOMÍĆ MIHOVILOVIĆ, E.M. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Andros, Santiago (Chile), 2001. p. 219.

ANEXOS

ANEXO 1

ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA 0.01 M

1. OBJETIVO

Preparar y estandarizar una solución de nitrato de plata (AgNO_3) con una concentración de 0.01 mol/L, con el fin de ser utilizada en la determinación potenciométrica de cianuro libre (CN^-) en solución acuosa.

2. EQUIPOS Y ACCESORIOS

- Titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrino).
- Unidad intercambiable con cilindro de vidrio y llave plana de PCTFE/PTFE, 20 mL con punta de valoración y dosificación (Metrohm 6.3014.223).
- Electrodo combinado de anillo de plata (Metrohm 6.0450.100).
- Agitador magnético (Metrohm 728 Stirrer).
- Balanza analítica de 5 dígitos (Mettler AE240).

3. MATERIALES

- 3 vasos de precipitado de 100 mL.
- 1 barra de agitación magnética mediana (Brand 1371-15, 20x6 mm).
- 1 balón aforado de 1000 mL.
- 1 balón aforado de 100 mL clase A.
- 1 pipeta volumétrica de 5 mL clase A.
- Vidrio de reloj.
- Frasco lavador.

4. REACTIVOS

- Nitrato de plata, AgNO_3 (Carlo Erba, 99.0%).
- Cloruro de sodio, NaCl (Merck, 99.5%).
- Agua destilada ($\rho > 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

5. PROCEDIMIENTO

5.1. Preparación de reactivos

5.1.1. Solución de AgNO_3 0.01 mol/L para estandarizar. Pesar exactamente 1.69870 g de AgNO_3 en un vidrio de reloj. Traspasar a un balón aforado de 1000 mL y completar el volumen con agua destilada. Traspasar la solución a la unidad intercambiable limpia destinada para soluciones de nitrato de plata.

5.1.2. Solución de NaCl 0.1 M. Secar 1 g de NaCl en estufa a 140°C . Pesar 0.5850 g de NaCl secos en un vidrio de reloj. Traspasar a un balón aforado de 100 mL.

5.2. Adecuación del titulador

Colocar la punta de la bureta dentro del recipiente de la unidad intercambiable que contiene la solución de AgNO_3 0.01 mol/L a estandarizar.

Revisar la conexión eléctrica del equipo a un estabilizador de voltaje y una alimentación de 120 V.

Encender el titulador con la función "POWER" y encender el agitador magnético. Antes de iniciar es necesario preparar el titulador. Para tal efecto se introduce la punta de la bureta de la unidad intercambiable que contiene la solución de AgNO_3 en el frasco de la unidad y utilizando la función "PREP" y pulsando "START" el titulador comienza a recircular la solución por las mangueras hasta devolverla a la unidad intercambiable.

Este procedimiento tiene por objeto homogenizar la solución titulante y asegurar que no existan burbujas en las mangueras de conducción de la solución. El proceso de "PREP" debe repetirse en el caso de presencia de burbujas en las mangueras.

5.3. Estandarización de la solución de AgNO_3 0.01 M

Utilizando una pipeta volumétrica clase A, tomar alícuotas de 5 mL de la solución de NaCl 0.1 M en vasos de precipitados de 100 mL. Agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada.

Pulsar la función "USER METH" y cargar el método "C.AgNO3" utilizando las teclas direccionales ("←" o "→") y "ENTER" en el teclado alfanumérico.

Colocar la barra de agitación en uno de los vasos que contienen la solución de NaCl y ubicarlo sobre el agitador magnético.

Colocar el electrodo previamente lavado con agua destilada dentro de la solución.

Ajustar la altura del electrodo y la velocidad del agitador magnético de tal manera que la barra no se choque con el electrodo y no exista el riesgo de romperlo.

Colocar la punta de la bureta dentro de la solución.

Pulsar la función "START" para dar inicio al método.

Pulsar "1" en la opción de identificación de muestra. Pulsar "ENTER".

En la opción de tamaño de muestra (peso) introducir el volumen de solución de NaCl a titular. Indicar las unidades (unidades de peso). Pulsar "ENTER".

Ajustar en mL las unidades de medida de la muestra utilizando las teclas direccionales ("←" o "→") y pulsar "ENTER". El equipo comenzará la titulación.

Al finalizar registrar la concentración y el volumen de AgNO_3 reportados por el equipo.

Repetir el procedimiento dos veces más.

Una vez terminadas las tres determinaciones el titulador almacenará automáticamente en la memoria la concentración promedio de AgNO_3 obtenida. Esta constante será utilizada por el equipo para las determinaciones que se realicen con AgNO_3 como agente titulante. La constante definida en el equipo para esta solución es "C32".

Llenar el formato de registro de calibración de soluciones de titulación.

6. CÁLCULOS

La ecuación que se utiliza para determinar la concentración de AgNO_3 (RS1) es la siguiente:

$$RS1 = C00 \times C01 / EP1$$

C00: Volumen de la solución de NaCl que se tituló (mL).

C01: Concentración de la solución de NaCl utilizada (0.1 mol/L).

EP1: Volumen de la solución titulante de AgNO_3 (mL).

REFERENCIAS

¹ Metrohm 8.751.1023. Short Instructions for Use 751 GPD Titrimo.

² Metrohm 8.751.1003. Instructions for Use 751 GPD Titrimo.

³ Metrohm 8.751.2003. Applications book of 751 GPD Titrimo.

⁴ CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20 ed. APHA - American Public Health Association / AWWA - American Water Works Association / WEF - Water Environment Federation, Washington, 1998. Method 4500Cl-B, p. 4-67.

ANEXO 2

DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CIANURO LIBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS

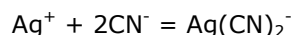
1. OBJETIVO

Determinar la concentración de cianuro libre en soluciones acuosas utilizando el método potenciométrico de titulación automática.

2. GENERALIDADES

El cianuro se determina por titulación potenciométrica utilizando solución de nitrato de plata como titulante y un electrodo de anillo de plata como detector del punto final de la titulación.

La reacción que permite realizar el análisis es la siguiente:



El punto final de la titulación ocurre cuando se consume el cianuro libre y comienza a presentarse el exceso de iones Ag^+ ; estos iones son detectados por el electrodo de anillo de plata generando una respuesta de cambio de potencial.

3. EQUIPOS Y ACCESORIOS

- Titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrino).
- Unidad intercambiable con cilindro de vidrio y llave plana de PCTFE/PTFE, 20 mL con punta de valoración y dosificación (Metrohm 6.3014.223).
- Electrodo combinado de anillo de plata (Metrohm 6.0450.100).
- Agitador magnético (Metrohm 728 Stirrer).

4. MATERIALES

- 1 vaso de precipitado de 100 mL.
- 1 barra de agitación magnética mediana (Brand 1371-15, 20x6 mm).
- 1 micropipeta de 100-1000 μL (Brand Transferpette, tipo Digital 704180).
- 1 balón aforado de 1000 mL.
- 1 balón aforado de 100 mL clase A.
- Vidrio de reloj.

- Frasco lavador.

5. REACTIVOS

- Solución acuosa estandarizada de AgNO_3 0.01 M.
- Hidróxido de sodio, NaOH, lentejas (Carlo Erba, 98.0%).
- Agua destilada ($\rho > 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

6. PROCEDIMIENTO

6.1. Preparación de reactivos

6.1.1. Solución de NaOH 0.001 mol/L. Pesar una lenteja de NaOH en un vidrio de reloj. Traspasar a un balón aforado de 100 mL y completar el volumen con agua destilada. Tomar una alícuota y traspasar a un balón aforado de 1000 mL. Completar el volumen con agua destilada para obtener una solución de NaOH de 0.001 mol/L.

6.2. Adecuación del titulador

Revisar la conexión eléctrica del equipo a un estabilizador de voltaje y una alimentación de 120 V.

Encender el equipo con la función "POWER" y encender el agitador magnético.

Antes de iniciar es necesario preparar el titulador. Para tal efecto se introduce la punta de la bureta de la unidad intercambiable que contiene la solución de AgNO_3 en el frasco de la unidad y utilizando la función "PREP" y pulsando "START" el equipo comienza a recircular la solución por las mangueras hasta devolverla a la unidad intercambiable.

Este procedimiento tiene por objeto homogenizar la solución titulante y asegurar que no existan burbujas en las mangueras de conducción de la solución. El proceso de "PREP" debe repetirse en el caso de presencia de burbujas en las mangueras.

6.3. Determinación de la concentración de cianuro

Medir un volumen de la muestra problema en un vaso de precipitado de 100 mL. El volumen de la muestra debe seleccionarse de acuerdo con la concentración de cianuro que contenga la muestra.

NOTA: 1 mL de solución de AgNO_3 0.01 M titularán 0.0052 g de CN^- . Para calcular un volumen de muestra problema en mL que titule con 1 mL de solución de nitrato de plata, divide 5200 sobre la concentración de CN^- en g/mL que supone puede tener la muestra.

Diluir con la solución de NaOH hasta aproximadamente 40 mL.

Pulsar la función "USER METH" y cargar el método "CIANUROO" usando las teclas direccionales ("←" o "→") y "ENTER" del teclado alfanumérico.

Colocar una barra de agitación en uno de los vasos que contiene la solución de problema y ubicar el vaso sobre el agitador magnético.

Colocar el electrodo previamente lavado con agua destilada dentro de la solución.

Ajustar la altura del electrodo y la velocidad del agitador magnético de tal manera que la barra no se choque con el electrodo y no exista el riesgo de romperlo.

Colocar la punta de la bureta dentro de la solución.

Pulsar la función "START" para dar inicio al método.

Pulsar "1" en la opción de identificación de muestra. Pulsar "ENTER".

En la opción de tamaño de muestra (peso) introducir el volumen de solución problema que se va a titular. Indicar las unidades (unidades de peso). Pulsar "ENTER".

Ajustar en mL las unidades de medida de la muestra utilizando las teclas direccionales ("←" o "→") y pulsar "ENTER". El equipo comenzará la titulación.

La titulación se puede detener cuando se alcance el punto de equivalencia con la función "STOP". El método detiene la titulación cuando el volumen de nitrato de plata agregado es de 20 mL.

Al finalizar registrar la concentración de cianuro reportada por el equipo.

Registrar el volumen de AgNO_3 utilizando una de las teclas direccionales ("←" o "→") y luego "↓" o "↑" hasta observar en la pantalla el valor en mL correspondiente al EP1 (punto de equivalencia).

Repetir el procedimiento dos veces más y calcular la concentración promedio de cianuro para la elaboración del reporte. Llenar el formato de registro de uso del equipo.

7. CÁLCULOS

La ecuación que utiliza el equipo para reportar la concentración de cianuro (mg CN^- /L) es la siguiente:

$$RS1 = C32 \times EP1 \times C01 / C00$$

C32: Concentración de la solución de AgNO_3 estandarizada (mol/L).

EP1: Volumen empleado de solución titulante de AgNO_3 (mL).

C01: 52000. Factor estequiométrico.

C00: Volumen de muestra (mL)

NOTA: Para verificar que la concentración de cianuro reportada por el equipo es la correcta, por favor verifique la ecuación pulsando "DEF" en el teclado, luego "ENTER" y cuando aparezca "RS?" pulse "1". La ecuación debe corresponder a la que se indicó anteriormente. Si no lo es, puede corregir su resultado haciendo un cálculo manual utilizando el volumen de solución de nitrato de plata en el punto de equivalencia EP1. Se debe observar además que la constante C01 tiene el valor de 52000. Verificando con la función "C-FMLA".

8. REPORTE

Se acostumbra reportar la concentración de cianuro en ppm (mg CN^- /L).

REFERENCIAS

¹ Metrohm 8.751.1023. Short Instructions for Use 751 GPD Titrimo.

² Metrohm 8.751.1003. Instructions for Use 751 GPD Titrimo.

³ CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20 ed. APHA - American Public Health Association / AWWA - American Water Works Association / WEF - Water Environment Federation, Washington, 1998. Method 4500Cl-B, p. 4-67.

ANEXO 3

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE ANARANJADO DE METILO EN SOLUCIONES ACUOSAS

1. OBJETIVO

Determinar la concentración de anaranjado de metilo en soluciones acuosas utilizando el método colorimétrico.

2. EQUIPOS Y ACCESORIOS

- Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453).
- Colorímetro (Corning 252) equipado con un filtro óptico de 470 nm.
- Tubos de ensayo de cuarzo (D =10 mm).
- Balanza analítica de 4 dígitos (Mettler-Toledo AB204).

3. MATERIALES

- 1 balón aforado de 500 mL clase A.
- 1 micropipeta de 100-1000 μL (Brand Transferpette, tipo digital 704180).
- 1 micropipeta de 25-250 μL (Brand Transferpette, tipo digital 704176).
- Vidrio de reloj.
- Frasco lavador.

4. REACTIVOS

- Anaranjado de metilo, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ (Merck, 100%).
- Agua destilada ($\rho > 1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

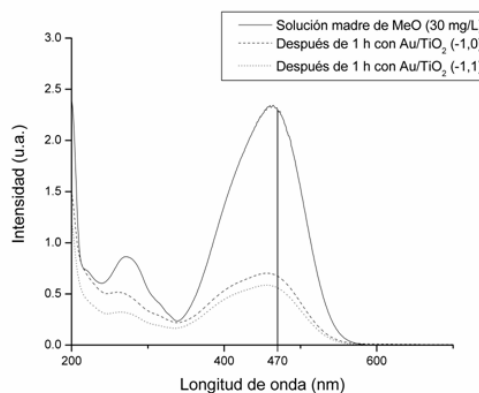
5. PROCEDIMIENTO

5.1. Preparación de reactivos

5.1.1. Solución madre de anaranjado de metilo 30 mg/L. Pesar 0.015 g de anaranjado de metilo en un vidrio de reloj. Traspasar a un balón aforado de 500 mL y completar el volumen con agua destilada.

5.2. Determinación de la longitud de onda de máxima absorción

Registrar los espectros de absorción UV-VIS de la solución madre de anaranjado de metilo 30 mg/L y de dos (2) soluciones provenientes del tratamiento fotocatalítico con el fin de determinar la longitud de onda de máxima absorción en las condiciones de trabajo.



6.3. Curva de calibración

A partir de la solución madre preparar por dilución con agua destilada soluciones patrón de 1.25, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00 mg/L de anaranjado de metilo. Utilizando como blanco agua destilada, graduar el 0 en la escala de absorbancia (100% en la escala de porcentaje de transmitancia) haciendo uso de los controles "set blank (fine and coarse)".

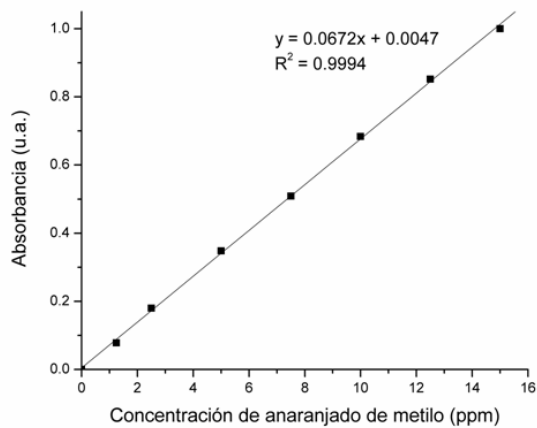
Registrar la absorbancia (A) y el porcentaje de transmitancia (%T) de cada una de las soluciones patrón en la longitud de onda determinada. Verificar el 0 después de cada medición.

Calcular las absorbancia a partir de los porcentajes de transmitancia registrados, mediante la ecuación:

$$A_{\text{calc.}} = \log(100/\%T)$$

Promediar los valores de absorbancia, registrado y calculado ($A_{\text{prom.}}$).

Construir la curva Absorbancia vs. Concentración. Verificar el cumplimiento de la ley de Beer Lambert.



6.3. Determinación de la concentración de anaranjado de metilo

La concentración de una muestra problema se determina por extrapolación utilizando la curva de calibración.

REFERENCIAS

¹ SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. McGraw-Hill, Madrid, 2001. p. 146-149, 322-329.