

**OBTENCIÓN DE FOTOÁNODOS DE N-TiO₂ CON ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE PARA SU USO EN LA REDUCCIÓN
FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO**

**EDGAR LEONARDO CASTELLANOS LEAL
MARTHA LILIANA REY VELOZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

**OBTENCIÓN DE FOTOÁNODOS DE N-TiO₂ CON ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE PARA SU USO EN LA REDUCCIÓN
FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO**

**EDGAR LEONARDO CASTELLANOS LEAL
MARTHA LILIANA REY VELOZA**

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

Directora

Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

Codirector

Dr. ANGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

DEDICATORIA

A Díos

*Que hizo realidad este sueño y me dió el tesoro
más valioso “mis padres”.*

A mi madre

Gracias por el apoyo moral, cariño y comprensión.

A mi padre

Porque ha sido un hombre maravilloso a quien siempre he admirado.

A mis hermanos que me han dado su cariño y respeto.

A mis maestros por su excelencia y constante acompañamiento,

*A mi Directora de trabajo de grado Dra. Elcy Córdoba T, por
brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia.*

*A mi Codirector de trabajo de grado Dr. Angel Meléndez R, por su
generosidad científica, su permanente disposición y ayuda
desinteresada.*

*A mis compañeros y amigos, Edgar, Mauricio, Fabio, Rafael, Juan
Manuel, Floren, Silvia, Linda, Noryda, Carlos, Diego, Edgar Farfán,
Darío y aquellos que no alcanzo a mencionar, gracias por su cariño
y los buenos momentos compartidos.*

Este triunfo es también de todos ustedes.

GRACIAS

Con gran aprecio y respeto,

LEONARDO

DEDICATORIA

Yo Martha Lílana Rey dedico este triunfo primero que todo a Dios nuestro padre celestial por darme la vida y permitirme llegar a ser quien soy hoy día.

A mis padres hermosos por darme el apoyo, la confianza y amor en todo momento.

A mis hermanas y hermanos por ser mi guía, Chinitico gracias a tus palabras de aliento crecí como persona, para nosotros eres el mejor hermano del mundo, te quiero mucho.

A Carlos Sandoval el amor de mi vida, pues me has dado ese toque especial para alcanzar mis metas.

A Carlitos mi sobrinito hermoso aunque aún no sabes leer, un día vas a aprender y por eso también te dedico esta tesis, gracias por alegrarme los días con tus pequeñas sonrisas.

Gracias a todos los que siempre depositaron su granito de arena en mí, los quiero, respeto y llevo en mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

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

A nuestra directora, la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su permanente acompañamiento y acertadas indicaciones a lo largo de todo el trabajo de grado.

A nuestro codirector, el Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes, por su colaboración y disponibilidad total en los avances del trabajo de grado, aportando su conocimiento en el área electroquímica.

Al técnico Ambrosio Carrillo por la colaboración prestada a lo largo de este proyecto.

Al grupo GIMAT y al ingeniero Edgar Farfán, por su ayuda en la caracterización por microscopía óptica de los recubrimientos.

Al laboratorio de Ingeniería Química, por su colaboración en el préstamo del autoclave para el proceso hidrotermal de los soles y las películas.

Al laboratorio de química instrumental, por su colaboración en los análisis de UV-vis y FTIR adaptada con celda foto-acústica.

A la Universidad Industrial de Santander por formar profesionales con alta calidad humana, académica y competitividad.

CONTENIDO

	Pag.
1. INTRODUCCIÓN	20
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. CONCEPTOS TEÓRICOS	24
3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA.	24
3.2 DOPAJE DEL TiO ₂ CON NITRÓGENO COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE.	25
3.3 FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL ELÉCTRICO.	26
3.4 MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE TiO ₂ .	28
3.4.1 Proceso sol-gel.	28
3.4.2 Tratamiento hidrotermal.	29
3.4.3 Técnica dip-coating.	29
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE N-TiO ₂ .	32
4.1.1 Obtención de los polvos de N-TiO ₂	32
4.1.2 Caracterización de los polvos de N-TiO ₂	33
4.2 EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS POLVOS DE N-TiO ₂	33
4.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE PELÍCULAS DE N-TiO ₂ Y TiO ₂	34

4.3.1	Conformación de las películas de N-TiO ₂ y TiO ₂	34
4.3.2	Caracterización física de los recubrimientos	35
4.4	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO ₂ Y TiO ₂ EN PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO.	35
4.4.1	Pruebas fotocatalíticas	35
4.4.2	Pruebas fotoelectrocatalíticas	36
4.5	REDUCCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO EN SOLUCIONES CIANURADAS	36
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
5.1	SÍNTESIS DE POLVOS DE N-TiO ₂	37
5.1.1	Efecto del tiempo del tratamiento hidrotermal en la actividad fotocatalítica de los catalizadores	37
5.1.1.1	Catalizadores N-TiO ₂ sin calcinar	37
5.1.1.2	Catalizadores de N-TiO ₂ calcinados a 300°C	41
5.1.2	Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores en sus propiedades ópticas y su composición	44
5.1.2.1	Análisis térmico de los xerogeles	44
5.1.2.2	Efecto de la temperatura de calcinación en la composición y propiedades ópticas del catalizador de N-TiO ₂ con T.H	46
5.2	CHARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE N-TiO ₂ DESARROLLADOS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304	49
5.2.1	Obtención y caracterización	49
5.2.2	Evaluación fotocatalítica bajo luz visible de las películas de N-TiO ₂ en pruebas de oxidación de naranja de metilo	53
5.2.3	Evaluación electrofotocatalítica de las películas de N-TiO ₂ en la oxidación de naranja de metilo en una celda de dos electrodos	55

	aplicando un potencial constante de 2.0 V	
5.3	EVALUACIÓN ELECTROFOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE N-TiO₂ EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE MERCURIO (II)	59
6.	CONCLUSIONES	65
7.	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	68
	ANEXOS	74

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Relaciones de los reactivos principales en la preparación del sol	32
Tabla 2. Variables estudiadas en la síntesis de polvos de N-TiO ₂	33
Tabla 3. Variables estudiadas en la elaboración de los recubrimientos	35
Tabla 4. Medidas de adherencia de los recubrimientos obtenidos a 200°C, 300°C y 400°C	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Fotocatálisis heterogénea.	25
Figura 2. Dopaje del TiO ₂ con nitrógeno. A) Estructura del dopaje sustitucional e intersticial. B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida.	26
Figura 3. Celda fotoelectroquímica de dos electrodos empleada en la oxidación de cianuro en el fotoánodo y reducción de iones metálicos en el cátodo.	27
Figura 4. Etapas del proceso dip-coating.	30
Figura 5. Metodología experimental empleada en la elaboración y evaluación de los fotocatalizadores.	31
Figura 6. Síntesis de TiO ₂ dopado con nitrógeno.	32
Figura 7. Espectros FTIR-PAS obtenidos con el TiO ₂ dopado con nitrógeno a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal y el Degussa P25.	38
Figura 8. Efecto del tiempo de Tratamiento Hidrotermal en la degradación del naranja de metilo. a) Curvas cinéticas. b) Linealización de las curvas.	39
Figura 9. Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal y el TiO ₂ comercial (Degussa). a) Reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV).	41
Figura 10. Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el TiO ₂ dopado con nitrógeno a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal y	42

calcinados a 300°C.

- Figura 11.** Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal y la calcinación a 300°C en la degradación del Naranja de Metilo. a) Foto-oxidación de NM. b) Constante cinética. 43
- Figura 12.** Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal calcinados a 300°C y el TiO₂ comercial (Degussa). a) Espectros de reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV). 43
- Figura 13.** Termogramas de los polvos de TiO₂ sintetizados (xerogeles): sin tratamiento hidrotermal (dopado y sin dopar) y dopado con tratamiento hidrotermal. 45
- Figura 14.** Difracción de rayos X del N-TiO₂ con T.H y TiO₂ calcinado a 400°C. 46
- Figura 15.** Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el TiO₂ dopado con nitrógeno y posterior calcinación a diversas temperaturas. 47
- Figura 16.** Caracterización óptica del N-TiO₂ y su posterior calcinación a diversas temperaturas. a) Espectros de reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV). 48
- Figura 17.** Microscopía óptica 560x. a) Acero descubierto. b) Recubrimiento de 3 capas de sol de N-TiO₂ luego del tratamiento hidrotermal. 50
- Figura 18.** Microscopía óptica (560x) de los recubrimientos obtenidos a partir de suspensiones de N-TiO₂ con T.H. y calcinados a 300°C. 51
- Figura 19.** Fotodegradación de naranja de metilo con películas de N-TiO₂ y TiO₂ comercial de 1,3 y 5 capas. 54

- Figura 20.** (A) Curvas cronoamperométricas obtenidas durante la degradación de naranja de metilo, para a) 1, b) 3 y c) 5 capas de N -TiO₂ y d) 1 capa de TiO₂ con iluminación, y para e) 1, f) 3 y g) 5 capas de N -TiO₂ y h) 1 capa de TiO₂ sin iluminación. (B) Ampliación de la Figura 20 A. 56
- Figura 21.** Porcentaje de degradación de la solución de naranja de metilo en los experimentos de fotoelectrocatalisis (FEC) y electrólisis (E) para 1, 3 y 5 capas del catalizador dopado (N-TiO₂) y sin dopar (TiO₂). 59
- Figura 22.** Cronoamperometría en la oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II): (a) con iluminación, FEC, y (b) sin iluminación, electrólisis. 61
- Figura 23.** Remoción de mercurio (II) con el tiempo en los experimentos de electrólisis (E) y fotoelectrocatalisis (FEC). 62
- Figura 24.** Microscopía óptica del cátodo (acero AISI 304) a 700x. (a) Antes de los experimentos, después de 8 h de (b) electrólisis y (c) FEC. 63
- Figura 25.** Concentración de cianuro oxidado al final de los experimentos de electrólisis (E) y fotoelectrocatalisis (FEC) en los diferentes compartimentos. 64

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. REACTIVOS Y EQUIPOS	74
Anexo B. MONTAJE EMPLEADO EN LA DEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO	75
Anexo C. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO EN SOLUCIONES CIANURADAS	76
Anexo D. POLVOS DE N-TiO ₂ OBTENIDOS A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y TEMPERATURA DE CALCINACION	77
Anexo E. FUNCIÓN MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK PARA OBTENER LAS CURVAS F(R) VS ENERGÍA.	78
Anexo F. CURVAS PARA OBTENER LA ENERGÍA BAND-GAP	80

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN DE FOTOÁNODOS DE N-TiO₂ CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE PARA SU USO EN LA REDUCCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO.*

AUTORES: CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo, REY VELOZA, Martha Liliana**

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis, sol-gel, suspensión de N-TiO₂, tratamiento hidrotermal, fotoelectrólisis, remoción de mercurio (II).

DESCRIPCIÓN: El TiO₂ es un semiconductor altamente empleado en los procesos fotocatalíticos con luz UV en la remoción de contaminantes en efluentes industriales. Para un mayor aprovechamiento de la radiación solar es necesaria la modificación de su estructura electrónica, una manera de hacerlo es mediante el dopaje con nitrógeno. En este sentido, en el presente proyecto se desarrolló una metodología para la síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno (N-TiO₂) combinando la técnica sol-gel y el tratamiento hidrotermal. A partir de tal catalizador se prepararon películas de N-TiO₂ depositadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, para su posterior uso como fotoánodos en el proceso fotoelectrolítico para la reducción de mercurio en soluciones cianuradas.

Las variables estudiadas fueron: tiempo del tratamiento hidrotermal del sol de N-TiO₂, temperatura de calcinación del catalizador, número de capas de catalizador sobre el sustrato y el tiempo de las pruebas fotoelectrocatalíticas y electrolíticas. Para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas de N-TiO₂ y TiO₂ se realizaron pruebas de fotooxidación electroasistida de naranja de metilo, bajo luz visible y en la oscuridad. Las películas que presentaron mejor comportamiento en esta etapa se emplearon como fotoánodos en la degradación de cianuro y la remoción indirecta de mercurio en el cátodo. Se comprobó la generación de una fotocorriente al iluminar el fotoánodo de N-TiO₂ durante la reducción electrolítica de mercurio, lo cual aumentó en un 32% la cantidad de Hg (II) reducido y en 26% la de cianuro oxidado, al cabo de 8 horas.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Directora. Dra. Elcy María Córdoba Tuta.
Codirector. Dr. Angel M. Meléndez Reyes.

ABSTRACT

TITLE: OBTAINING OF N-TiO₂ PHOTOANODES WITH PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT FOR USE IN THE PHOTOELECTROLYTIC REDUCTION OF MERCURY. *

AUTHORS: CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo, REY VELOZA, Martha Liliana**

KEY WORDS: Photocatalysis, sol-gel, N-TiO₂ suspensions, hydrothermal treatment, electrophotocatalysis, mercury (II) removal.

DESCRIPTION: TiO₂ is a semiconductor material widely used in photocatalytic processes under UV light for the removal of pollutants in industrial effluents. For a better use of solar radiation is necessary to change its electronic, one way is through doping with nitrogen. In this sense, in this project was developed a methodology for the synthesis of nitrogen-doped TiO₂ (N-TiO₂) by combining the sol-gel technique and the hydrothermal treatment. From such a catalyst were prepared N-TiO₂ films, which were deposited on substrates of AISI 304 stainless steel and subsequently used as photoanodes in the electrophotocatalytic process for the reduction of mercury present in cyanide solution.

The variables studied were: hydrothermal treatment time of N-TiO₂ sol, catalyst calcination temperature, layers number on the substrate and electrophotocatalytic and electrolytic tests time. Tests about methyl orange electrophotocatalysis were done to evaluate the photocatalytic activity of N-TiO₂ and TiO₂ films. The films that presented better performance at this stage were used as photoanodes in the cyanide degradation and the indirect removal of mercury at the cathode. It was corroborated the generating a photocurrent to illuminate the N-TiO₂ photoanode during mercury electrolytic reduction, which increased 32% the amount of reduced Hg (II) and 26% of cyanide oxidized, after 8 hours.

* Project of degree.

** Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science.
Director. Ph.D Elcy María Córdoba Tuta.
Codirector. Ph.D Angel M. Meléndez Reyes.

INTRODUCCIÓN

La actividad minera constituye uno de los sectores industriales que genera mayor contaminación ambiental por metales pesados. Un ejemplo de ello se tiene en el Distrito minero de Vetas y California (Santander), donde se procesan minerales auro-argentíferos, usándose en ocasiones cianuro y mercurio incontroladamente. Los métodos de precipitación química, absorción con carbón activado e intercambio iónico [1, 2, 3] son opciones económicas de purificación de tales vertidos industriales; sin embargo, ellos no ofrecen una recuperación completa de los agentes tóxicos, generando especies con cierto grado de contaminación y con concentraciones aún elevadas. Lo anterior deja en evidencia la necesidad de contar con sistemas de tratamiento nuevos y más eficientes. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se ha posesionado como una de las tecnologías más promisorias para la limpieza de aguas industriales.

Esta técnica de oxidación avanzada, consiste en el uso de un material semiconductor, generalmente el TiO_2 , y su activación con radiación UV para propiciar reacciones redox, convirtiendo las especies iónicas metálicas a su estado metálico, así como la mineralización de las especies orgánicas [4]. En los últimos años el óxido de titanio ha generado gran interés debido a sus diversas aplicaciones. Las películas de este material nanocristalino han sido empleadas para sustituir sensores en dispositivos ópticos, en celdas solares fotoelectroquímicas, también en fotocatalisis de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y bacterias [5]. Teniendo en cuenta su inercia química, fotoestabilidad, no toxicidad y bajo costo, el TiO_2 es considerado como el principal catalizador por excelencia [6].

A pesar de que el TiO_2 es reconocido como el más eficiente material fotocatalítico, su uso en fotocatalisis es limitado por su amplia banda prohibida (3,2 eV para la fase anatasa), siendo excitado sólo bajo iluminación con luz UV en longitudes de

onda menores a 388 nm. Tan sólo el 3 al 5% de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre existe en la región UV, mientras que el 45% lo hace en la región visible [1]. No obstante, algunas investigaciones [7,9,15] han demostrado que mediante el dopaje de este catalizador, ya sea con elementos metálicos como no metálicos, es posible extender su absorción de luz dentro de la región visible. La efectividad del dopaje del TiO_2 con metales de transición no es del todo clara, dado que algunos investigadores han observado que este tipo de catalizadores sufren de inestabilidad química y de un incremento de los centros de recombinación de los portadores de carga [7]. Contrariamente, las investigaciones sobre el dopaje del TiO_2 con elementos no metálicos, especialmente con nitrógeno, son más contundentes en cuanto a su efectividad para ampliar la absorción de luz del catalizador a la región visible. A pesar de no estar del todo claros los mecanismos de acción de este tipo de dopaje, las principales hipótesis apuntan a que el dopaje sustitucional con N causa una disminución en la separación de la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor (Band-Gap). Tal disminución de la energía de banda prohibida es generada por la combinación de los estados N 2p y O 2p [8,9]. Otros autores afirman que la respuesta a la luz visible en el N- TiO_2 puede ser causada por estados N 2p aislados sobre la banda de valencia del TiO_2 , en lugar de la disminución del Band-Gap [10].

En la limpieza de vertidos industriales con presencia de iones metálicos, la fotocatalisis heterogénea presenta la limitación de que sobre la superficie de las partículas del catalizador se depositan los metales, lo cual hace ineficiente el proceso. Por tanto, para la remoción de iones metálicos, como Hg^{2+} , resulta más viable la fotoelectrocatalisis, proceso en el cual se separan las zonas anódicas de las catódicas. En la celda fotoelectroquímica se tiene un fotoánodo, correspondiente a un sustrato conductor recubierto con el catalizador (TiO_2) y un cátodo adecuado (acero, grafito, etc.), los cuales están conectados entre sí y en contacto con un electrolito (solución a limpiar) [11]. En este proceso la reducción

de los iones metálicos en solución es debida a la acción combinada de la corriente generada al aplicar un voltaje externo y la fotogenerada por la irradiación de luz UV sobre el fotoánodo [38].

Teniendo en cuenta lo anterior, el fin de este trabajo fue sintetizar fotoánodos de óxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂), soportados sobre acero inoxidable AISI 304, mediante la combinación de los procesos sol-gel e hidrotermal y la técnica dip-coating. Adicionalmente, tales fotoánodos fueron evaluados en el proceso fotoelectrolítico de reducción de mercurio (II) en soluciones cianuradas e irradiando luz visible.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar fotoánodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un procedimiento para la obtención de películas de N-TiO₂ soportadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, combinando los métodos sol-gel e hidrotermal y con ayuda de la técnica dip-coating.
- Caracterizar física, morfológica y foto-físicamente las películas fotocatalizadoras obtenidas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica bajo luz visible del catalizador soportado en láminas de acero inoxidable y su dependencia con las principales variables de preparación del catalizador, mediante pruebas de fotooxidación de naranja de metilo.
- Evaluar la eficiencia del fotoánodo con mayor actividad fotocatalítica en el proceso de reducción fotoelectrolítica de Hg (II) de soluciones cianuradas.

3. CONCEPTOS TEÓRICOS

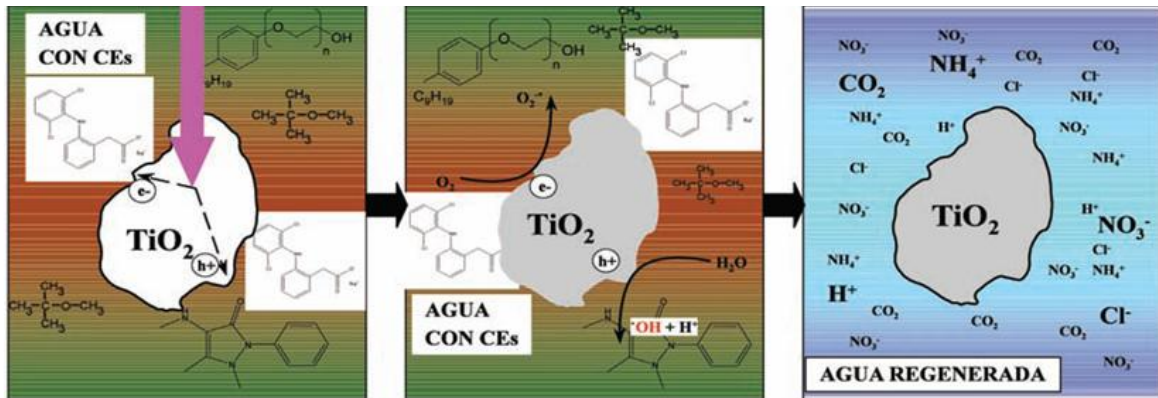
3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es una técnica de oxidación avanzada, que utiliza energía radiante y un elemento sólido (catalizador) para la purificación de soluciones acuosas contaminadas. Normalmente la energía utilizada tiene una longitud de onda menor a 400 nanómetros (luz UV).

El catalizador es generalmente un semiconductor con amplia banda prohibida, E_{gap} (separación energética entre el máximo de la banda de valencia "B.V" y el mínimo de la banda de conducción "B.C"). En estos materiales la banda de valencia se encuentra completamente llena de electrones, mientras que en la banda de conducción existen estados energéticos que están vacíos. Por tanto, al iluminar el semiconductor por fotones con igual o mayor energía que la brecha de banda prohibida, los electrones que se encuentran en la B.V saltan hacia la B.C, generándose pares electrón- hueco, lo cual facilita las reacciones de oxidación y reducción propias de la fotocatalisis [1,11].

Estos pares electrón-hueco (e^- y h^+) pueden viajar hacia la superficie del semiconductor o perder estabilidad y recombinarse. Cuando las cargas se ubican en la interfase entre el catalizador y el medio contaminado, las cargas positivas (h^+) generan especies como el ion hidroxilo (en medio acuoso) que contribuye a la oxidación y, de manera simultánea, los electrones excitados promueven la reducción de especies, dando lugar a procesos de destrucción y remoción de sustancias contaminantes [3] (Figura 1).

Figura 1. Fotocatálisis heterogénea. La radiación UV actúa sobre el catalizador (TiO_2) formando pares electrón- hueco. Después, los electrones y huecos migran a la superficie causando la formación de radicales OH^\cdot . Estos radicales oxidan las moléculas orgánicas.



Fuente: (Blanco y Malato, 1996).

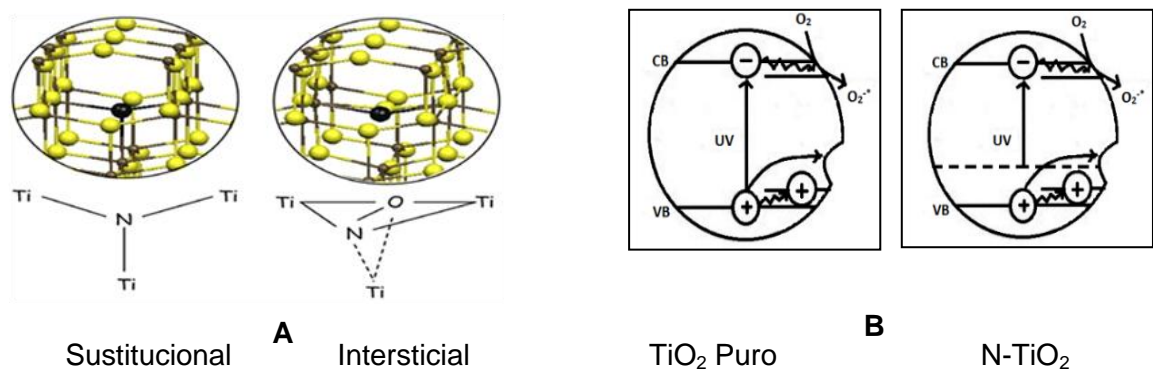
3.2 DOPAJE DEL TiO_2 CON NITRÓGENO COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE

El óxido de titanio es un compuesto semiconductor con excelentes propiedades fotocatalíticas bajo luz UV. Debido a su alta estabilidad química, no toxicidad y bajo costo se ha convertido en el material más usado en la fotoremovición de contaminantes [6].

Para un mejor aprovechamiento de la luz solar en los procesos fotocatalíticos, es necesaria la modificación de la estructura electrónica del TiO_2 mediante su dopaje con elementos metálicos y no metálicos. En el primer caso, la presencia de iones metálicos genera complicaciones en el catalizador, como la inestabilidad durante las reacciones de remoción y degradación [7]. La utilización de elementos no metálicos como el nitrógeno, ha mostrado una buena respuesta a la hora de implementar la energía solar en el proceso. Las investigaciones más recientes [8,13,14] indican que el mecanismo predominante es el sustitucional (ver figura 2A), donde algunos átomos de oxígeno son reemplazados por átomos de

nitrógeno, dándose así el solapamiento de los niveles N_{2p} y O_{2p} , la ampliación de la banda de valencia del semiconductor y, por consiguiente la disminución de la banda prohibida (ver figura 2B), permitiendo de esta forma, el salto de electrones hacia la banda de conducción (procesos de separación electrón-hueco) con luz de longitud de onda más grande como la visible [15].

Figura 2. Dopaje del TiO_2 con nitrógeno. A) Estructura del dopaje sustitucional e intersticial. B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida.



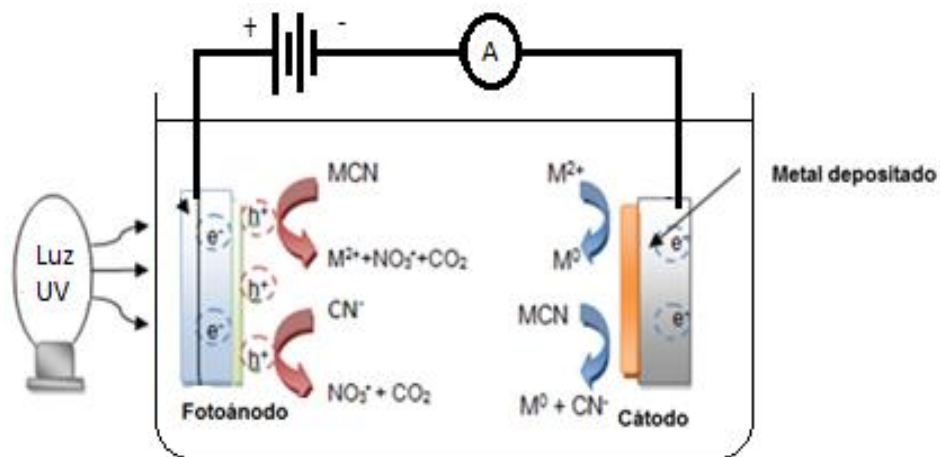
Fuente: Cristiana Di Valentin y Co (2007)

3.3 FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL ELÉCTRICO

La fotocatalisis electroasistida es una tecnología eficiente que facilita la purificación de efluentes industriales, sin generar productos tóxicos al medio ambiente. En esta técnica es necesario el uso de un fotoánodo semiconductor que en la mayoría de los casos es el TiO_2 debido a sus excelentes propiedades fotocatalíticas, favorables para las reacciones redox. En el caso específico de la limpieza de soluciones cianuradas que presentan iones metálicos, el cianuro contribuye con el consumo de los huecos fotogenerados por el TiO_2 , aumentando de manera significativa la velocidad de reducción de los iones metálicos, y por ende favoreciendo el proceso fotocatalítico [16].

Al cerrar el circuito de la Figura 3 e incidir radiación UV al fotoánodo, se genera sobre la película semiconductora de TiO_2 los pares electrón-hueco, los huecos (h^+) producen la oxidación directa de la especie cianurada en el fotoánodo, mientras que los electrones fotogenerados (e^-) son transportados hacia el cátodo con la ayuda de un potencial aplicado, ocurriendo así en el cátodo la reacción de reducción de los iones metálicos.

Figura 3. Celda fotoelectroquímica de dos electrodos empleada en la oxidación de cianuro en el fotoánodo y reducción de iones metálicos en el cátodo.



Fuente: Autores del proyecto

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse algunos aspectos [12]:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una muy buena adherencia del catalizador al soporte; para tener una buena resistencia a la abrasión producida por el fluido contaminado.

3.4 MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE TiO₂

3.4.1 Proceso sol-gel

Es un proceso que consiste en el cambio de estado de un sistema en forma líquida llamado sol (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño muy pequeño, de tal modo que pueden permanecer suspendidas por movimiento browniano) a una fase sólida denominada gel [31] (sólido constituido por lo menos de dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Las sales metálicas inorgánicas pueden ser utilizadas como precursores en la preparación del sol, así como también y con mayor frecuencia, los compuestos orgánicos metálicos (alcóxidos), representados de modo general por la fórmula química [17,18]:



Donde M es el metal, R es el grupo alquil, y x es el estado de valencia del metal.

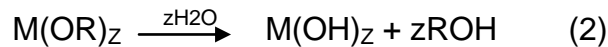
El estado gel puede ser obtenido por dos mecanismos:

1. Eliminando por evaporación el disolvente, de modo que se van disminuyendo las fuerzas de interacción, así como también las distancias entre las especies poliméricas, dando lugar a la formación de polímeros entrecruzados. Al incrementarse las uniones entrecruzadas, la viscosidad de la disolución va aumentando progresivamente hasta el punto en que se alcanza el estado de gel de la solución.

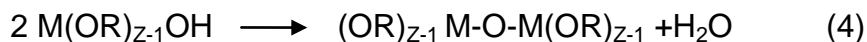
2. Otro método muy conocido es el envejecimiento de la disolución. Durante este tiempo de reposo del sol, se promueven las reacciones de hidrólisis y deshidratación:

- Hidrólisis parcial (1) ó completa (2) del precursor, que da lugar a la formación de grupos OH terminales.





- Condensación por formación de uniones M-O-M. Algunas de las posibles reacciones de condensación son las siguientes:



Este proceso se basa en el fenómeno de colisión aleatoria de especies monoméricas, los choques entre todos y cada uno de los monómeros originan cadenas más largas de polímeros.

3.4.2 Tratamiento hidrotermal

El proceso hidrotermal es el conjunto de reacciones homogéneas y heterogéneas que se producen en presencia de solventes acuosos o mineralizadores, a una temperatura superior a la temperatura ambiente (generalmente $>100^\circ\text{C}$) y a una presión superior a 1 atmósfera, para disolver o recristalizar materiales que tienen una solubilidad muy baja a condiciones normales. Byrappa [19] y Yoshimura [20] definieron “hidrotermal” como reacciones químicas homogéneas y heterogéneas en presencia de un solvente (ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura y presión máxima que soporta un átomo en un sistema cerrado. Entre las ventajas que presenta el proceso hidrotermal sobre otros métodos convencionales se encuentran: mejor control en la nucleación, alta velocidad de reacción, ahorro de energía y que no produce contaminación (la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado) [21].

3.4.3 Técnica dip-coating

Este método constituye la forma más sencilla de obtener recubrimientos cerámicos a partir de un sol. En la técnica dip-coating, el sustrato es sumergido dentro del sol durante cierto tiempo con una posterior extracción a una velocidad determinada.

El proceso consta de cuatro etapas principales (Figura 4): inmersión, deposición, drenaje y evaporación. Durante la inmersión del sustrato se produce un arrastre de líquido por la capa límite del mismo hasta alcanzar la etapa de deposición. En esta etapa la capa límite se divide en dos; la capa interna que está dirigida hacia arriba con el sustrato y la capa externa que se devuelve a la solución. El espesor de la capa puede ser controlada con variables tales como la viscosidad y la tensión superficial del sol [11].

Figura 4. Etapas del proceso Dip-coating.



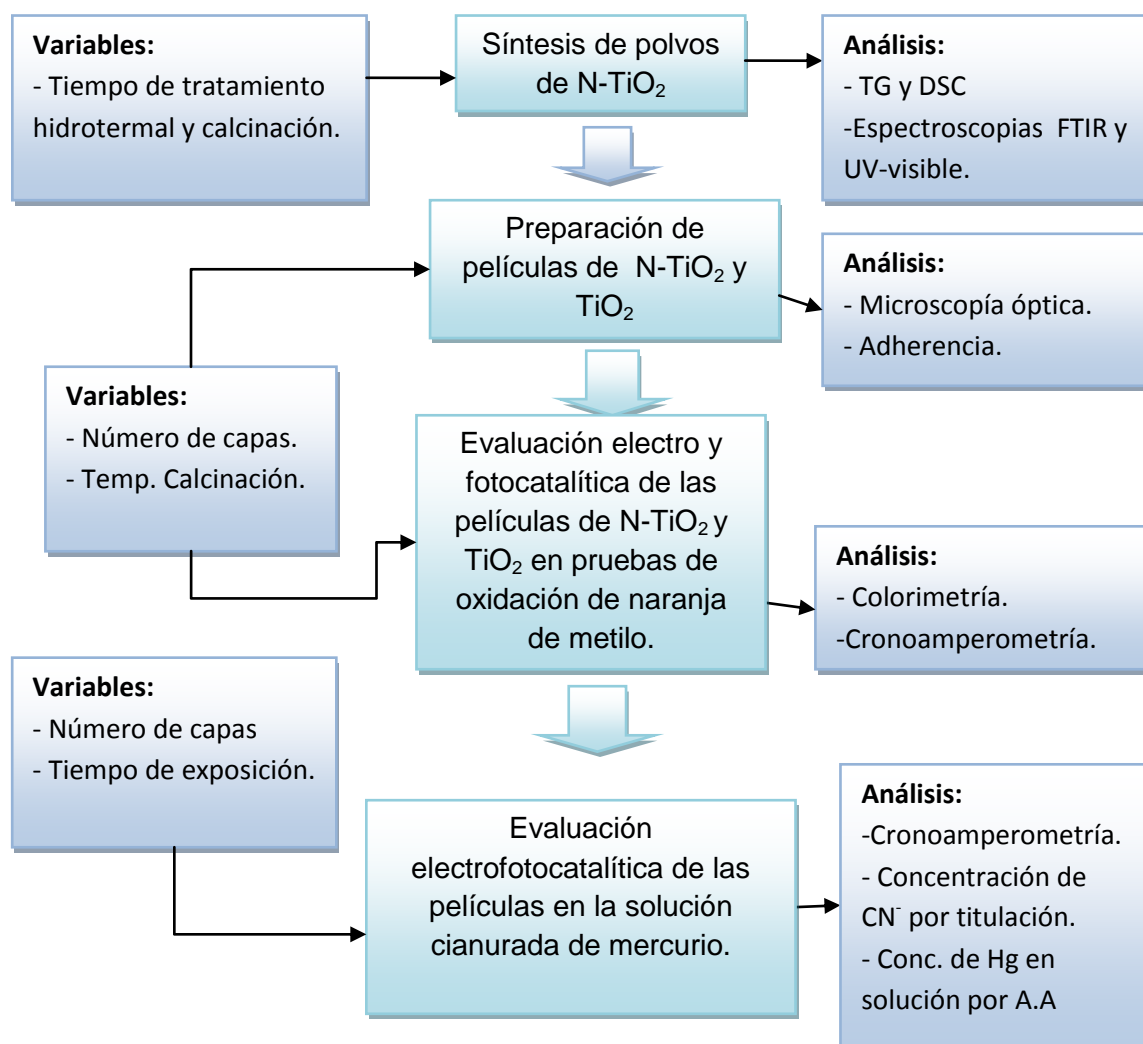
Fuente: Candal Roberto, Rodríguez Juan y Co

La capa depositada debe secarse con el fin de eliminar los solventes y lograr finalmente la obtención del recubrimiento del material cerámico con estructura amorfa. Las propiedades finales del recubrimiento se obtienen luego de someterlo a tratamientos térmicos, en los cuales se eliminan los residuos de precursores, solventes y reactivos, además se promueve la cristalización de las fases cerámicas.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se desarrolló en base al esquema mostrado en la Figura 5, donde se establecen 4 etapas principales, utilizándose los reactivos y equipos listados en el Anexo 1:

Figura 5. Metodología experimental empleada en la elaboración y evaluación de los fotocatalizadores.



Fuente: Autores del proyecto

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE N-TiO₂

4.1.1 Obtención de los polvos de N-TiO₂

Para el desarrollo de esta etapa, se tomaron como referencia las condiciones de preparación del sol de N-TiO₂ determinadas en un trabajo de investigación anterior [22]. Los reactivos (Tabla 1) y el orden de adición de los mismos no fue modificado.

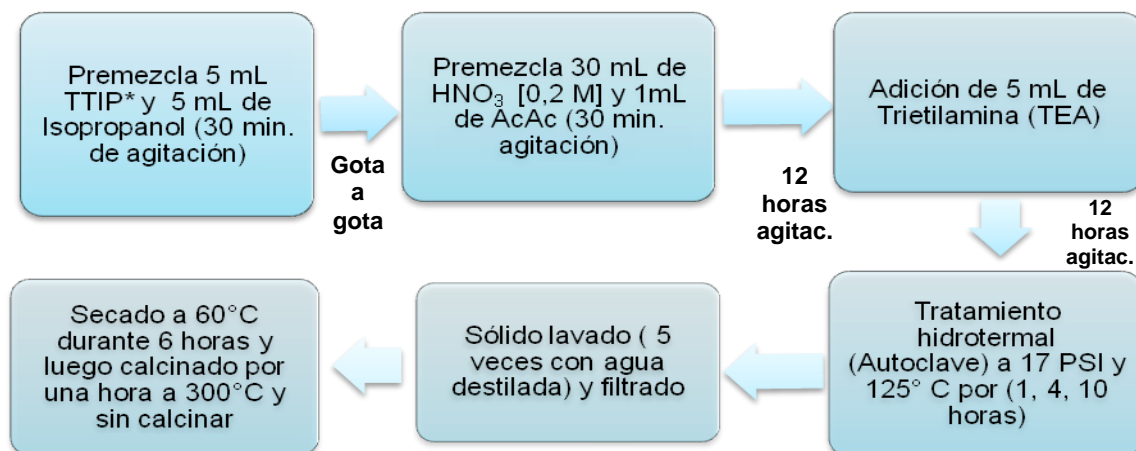
Tabla 1. Relaciones de los reactivos principales en la preparación del sol.

Relaciones*	Valor
TTIP:TEA (vol/vol)	5:1
TTIP:ACAC (molar)	1:0,59
TTIP:ISOPROPANOL (vol/vol)	1:1

* TTIP: Tetraisopropóxido de titanio.
TEA: Trietilamina.
ACAC: Acetilacetona

El sol se preparó bajo agitación a 900 rpm y temperatura ambiente, mediante la adición de la solución alcohólica de TTIP a otra de HNO₃ y AcAc, finalmente se adicionó el agente dopante (TEA). Para favorecer el dopaje, el sol se sometió a un tratamiento hidrotermal en autoclave a 17 psi y 125°C. El polvo así obtenido fue lavado y secado a 60°C, para finalmente calcinarlo si era el caso (ver Figura 6).

Figura 6. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno.



Fuente: Autores del proyecto

Las variables y sus niveles estudiados en esta parte de la investigación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables estudiadas en la síntesis de polvos de N-TiO₂.

Variables	Niveles estudiados
Tiempo del tratamiento hidrotermal	1, 4 y 10 horas
Temperatura de Calcinación	Sin calcinar y 300°C

El efecto de tales variables sobre la fotoactividad bajo luz visible del N-TiO₂ se evaluó mediante ensayos de fotooxidación de naranja de metilo.

4.1.2 Caracterización de los polvos de N-TiO₂

Los polvos de N-TiO₂ se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopia infrarroja adaptada con una celda foto-acústica (Espectrómetro IR marca Bruker, modelo 200), foto-físicamente mediante espectroscopia de reflectancia difusa (Espectrofotómetro UV- vis, Hewlett Packard 8453) y térmicamente por medio de los análisis TGA y DSC (TA Instruments, modelo Q10 y modelo 2050 respectivamente).

4.2 EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS POLVOS DE N-TiO₂

Los ensayos de fotooxidación se llevaron a cabo con 0.02 g catalizador en 15 mL de solución con 5 ppm de naranja de metilo (NM). Inicialmente la suspensión se mantuvo sin ningún tipo de radiación (en oscuridad), en agitación durante 15 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción en la superficie del N-TiO₂. Durante todo el tiempo del ensayo se mantuvo un burbujeo constante de aire para producir la reacción entre las moléculas de oxígeno y los electrones en la superficie del catalizador y así disminuir la posible recombinación electrón-hueco [22]. Como fuente de luz visible se utilizó una lámpara de halogenuro metálico de 250 W. adicionalmente se utilizó un filtro químico de dicromato de potasio (0.11M)

para absorber la radiación UV. La degradación del colorante fue monitoreada con el colorímetro durante 0, 15, 30, 60 y 90 minutos; para cada una de las mediciones fue necesario filtrar la suspensión dos veces, con el objetivo de eliminar precipitados que afectan la lectura y así asegurar una correcta medición de la concentración del colorante.

4.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE PELÍCULAS DE N-TiO₂ Y TiO₂

4.3.1 Conformación de las películas de N-TiO₂ y TiO₂

Las películas de N-TiO₂ fueron obtenidas a partir de suspensiones acuosas de los polvos de N-TiO₂ sintetizados, con una concentración de 0,2 g/mL. Los sustratos fueron láminas de acero inoxidable AISI 304 de 40x20x1 mm. La preparación de dichos sustratos consistió en desbaste con papel abrasivo números 80, 120, 240, 320, 400 y 600, finalmente se limpiaron con etanol y acetona en un baño ultrasónico durante 15 minutos.

Las películas multicapas se depositaron sobre los sustratos por la técnica dip-coating, con velocidades de inmersión y extracción de 6 cm/min, dejando 30 minutos de secado entre capas. Finalmente, las películas se calcinaron a diferentes temperaturas, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 1 hora de sostenimiento. Se hizo calcinación intermedia para las películas de 3 y 5 capas.

Los recubrimientos de TiO₂ puro se obtuvieron usando el mismo procedimiento que para las películas de N-TiO₂, pero usando en este caso polvos de óxido de titanio comercial (Degussa P25).

Las variables de estudio en esta etapa fueron la temperatura de calcinación y el número de capas en el recubrimiento (ver Tabla 3). El efecto de tales variables

sobre su actividad fotocatalítica fue evaluado mediante ensayos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos de oxidación de naranja de metilo.

Tabla 3. Variables estudiadas en la elaboración de los recubrimientos.

Variables	Niveles estudiados
Temperatura de calcinación	200, 300 y 400 °C
Número de capas	1, 3 y 5 capas

4.3.2 Caracterización física de los recubrimientos

La morfología de las películas se examinó por microscopía óptica cofocal, para lo cual se utilizó un microscopio Hirox 3D. Por su parte la fuerza de adherencia de los recubrimientos a los sustratos se determinó con ayuda de un medidor hidráulico (Elcometer). Este parámetro resulta de gran importancia, dado que se debe asegurar que la película del catalizador permanezca adherida al sustrato durante las pruebas foto y electrofotocatalíticas.

4.4 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO₂ Y TiO₂ EN PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO.

El objetivo de esta etapa de la investigación fue seleccionar el recubrimiento con mejores características fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas, con el cual llevar a cabo las pruebas de electrólisis y fotoelectrocatalisis de mercurio (II).

4.4.1 Pruebas fotocatalíticas

Para estos ensayos se utilizó el mismo procedimiento y montaje que para las pruebas con polvos (apartado 4.2), pero se adaptó un soporte para ubicar la lámina de manera paralela al filtro químico, logrando una incidencia normal de la radiación sobre el recubrimiento (ver Anexo 2). Además, en esta parte del estudio la concentración de la solución de naranja de metilo fue de 7,4 ppm.

4.4.2 Pruebas fotoelectrocatalíticas

Las pruebas electrolíticas con luz y sin luz se hicieron en una celda de dos electrodos (fotoánodo de N-TiO₂ y cátodo de acero inoxidable AISI 304) en 60 mL de solución de NM a una concentración de 5 ppm (0.015 mM), usando como electrolito soporte sulfato de sodio 0,1 M, agitando, burbujeando aire en la solución y aplicando un potencial constante de 2 V. Los electrodos utilizados fueron de 4 cm² de área geométrica y se aislaron con esmalte transparente y cinta teflón.

Los ensayos se llevaron a cabo durante 60 minutos, en los cuales se hizo seguimiento de la corriente eléctrica generada, así como de la concentración del colorante.

4.5 REDUCCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO EN SOLUCIONES CIANURADAS

En esta etapa final de la investigación se utilizaron los fotoánodos que presentaron mejor respuesta en la fotoelectrocatalisis del NM. Estos ensayos se realizaron en una celda de dos compartimientos, separados por un vidrio poroso, con el objetivo de dividir la reacción anódica de la catódica, aplicando un potencial de 2 V. Cada compartimiento fue llenado con 25 mL de una solución sintética de 1000 ppm de cianuro y 250 ppm de mercurio, provenientes de KCN 0,038 M y HgCl₂ 1,245 mM respectivamente. Se adicionó sulfato de potasio 0,1 M como electrolito soporte para asegurar una buena conducción iónica en la solución. A través del compartimiento anódico se hizo pasar un flujo de aire, mientras que en el compartimiento catódico se estableció un flujo de nitrógeno.

La celda empleada en el proceso se muestra en el Anexo 3. Para cuantificar el mercurio removido se empleó la técnica de espectroscopia de absorción atómica, por su parte la concentración de cianuro libre antes y después de los ensayos se determinó por titulación con AgNO₃.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 SÍNTESIS DE POLVOS DE N-TiO₂

Los catalizadores obtenidos presentaron una serie de tonalidades que van desde café hasta blanco, pasando por café claro, amarillo pálido y oscuro (Ver anexo 4). Algunas investigaciones [23] han reportado este cambio de color como característica del dopaje del TiO₂ con nitrógeno, sin embargo, otros autores [24] afirman que se debe a la adsorción de especies nitrogenadas y carbonáceas en la superficie del catalizador y, por tanto, no se debe tomar como criterio para predecir la fotoactividad del catalizador.

5.1.1 Efecto del tiempo del tratamiento hidrotérmal en la actividad fotocatalítica de los catalizadores.

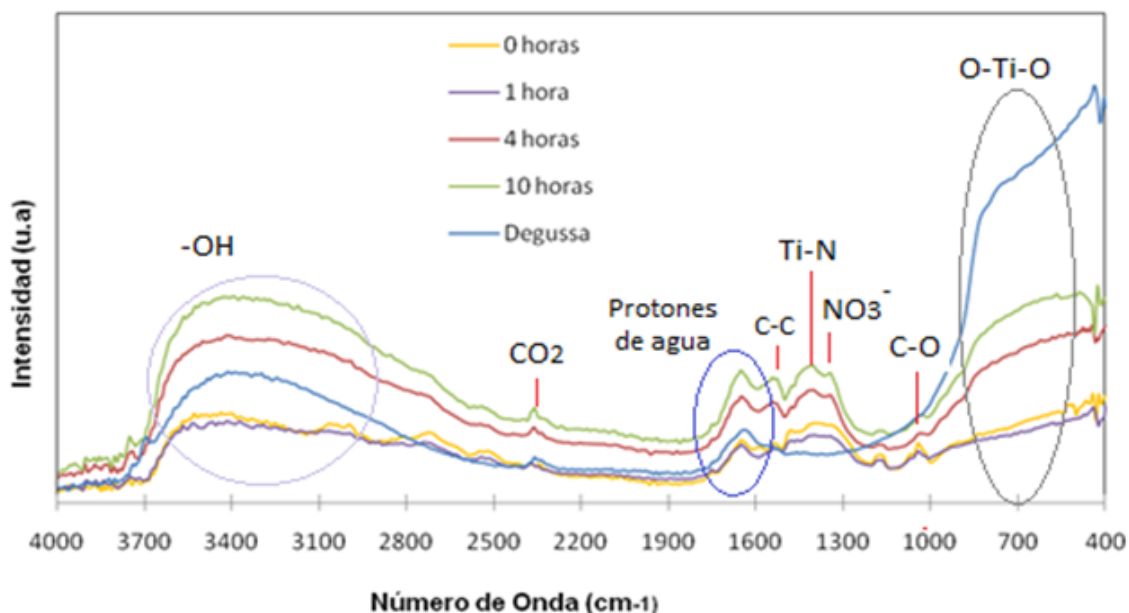
Teniendo en cuenta que algunos investigadores [13,22] han señalado que la calcinación de los catalizadores de N-TiO₂ tiene un efecto nocivo sobre su fotoactividad bajo luz visible, se decidió evaluar la fotoactividad de los mismos antes y después de su calcinación. Tales resultados se presentan a continuación.

5.1.1.1 Catalizadores N-TiO₂ sin calcinar

En la Figura 7 se muestran los espectros FTIR del TiO₂ comercial (Degussa) y N-TiO₂ sometidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal y sin calcinación posterior, en donde se diferencian los siguientes picos característicos del TiO₂: las bandas entre 3750-2600 cm⁻¹ [25] y 1800-1500 cm⁻¹ [24] están asignadas a estiramientos de los grupos -OH y a vibraciones de los protones del agua adsorbida en la superficie del catalizador, respectivamente. La banda entre 2400 y 2300 cm⁻¹ es asignada al CO₂ que proviene del ambiente, la señal entre 871-470 cm⁻¹ es característica de la tensión del enlace Ti-O-Ti. En los espectros de los polvos de N-TiO₂ aparecen otras bandas relacionadas con los reactivos de

síntesis: La banda entre 1580 y 1500 cm^{-1} es asociada a las vibraciones de los grupos C-C del enlace AcAc-TiO₂ [27]. Mientras que el pico a 1040 cm^{-1} corresponde a los estiramientos de enlaces C-O [24].

Figura 7. Espectros FTIR-PAS obtenidos con el TiO₂ dopado con nitrógeno a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal y el Degussa P25.

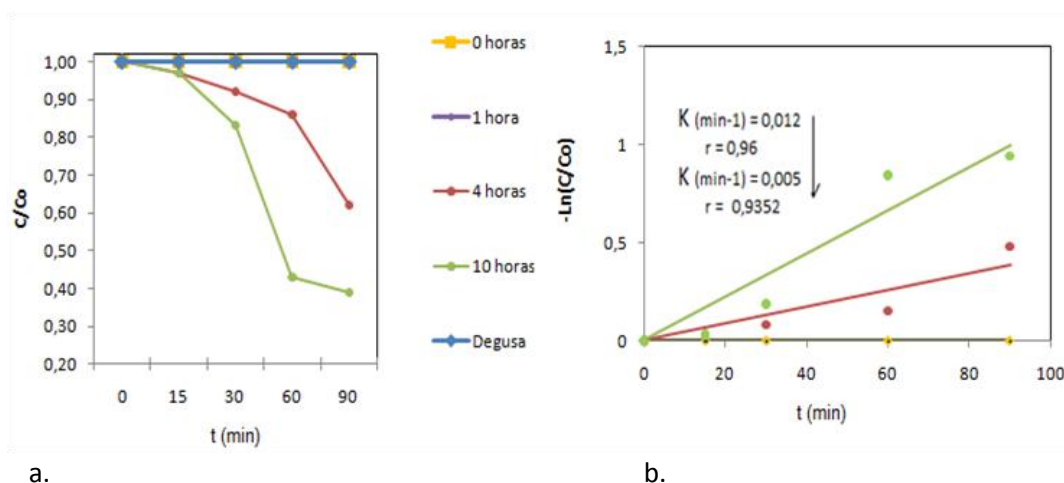


Por su parte, las bandas entre 1500 y 1406 cm^{-1} son asignadas a enlaces Ti-O-N-Ti y aquellas entre 1406 y 1250 cm^{-1} al ión nitrato [26]. Se observa que la intensidad de dichas bandas aumenta con el aumento del tiempo de tratamiento hidrotérmal, lo que se puede relacionar con una mayor presencia de nitrógeno dopante, así como con una mayor quimiadsorción del ión nitrato en la superficie del catalizador.

Las curvas cinéticas de fotooxidación de naranja de metilo (Figura 8a) muestran el efecto del nitrógeno en la degradación del colorante. Los catalizadores obtenidos con 4 y 10 horas de tratamiento hidrotérmal presentaron una degradación del 38% y 61% respectivamente, luego de 90 minutos de reacción, mientras que los demás

catalizadores no presentaron actividad fotocatalítica (0% de degradación) bajo luz visible.

Figura 8. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal en la degradación del naranja de metilo. a) Curvas cinéticas. b) Linealización de las curvas.



Las constantes cinéticas (k) fueron obtenidas por regresión lineal de las curvas $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo (Figura 8b). Se puede observar que el aumento del tiempo de tratamiento hidrotérmal favorece el dopaje, lo cual se traduce en un aumento de la constante cinética de 5×10^{-3} a $1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para 4 y 10 horas de tratamiento hidrotérmal respectivamente.

La caracterización óptica por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis se muestra en la Figura 9a. Para el óxido de titanio comercial se observa el espectro típico, con absorción sólo de luz UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Mientras que los catalizadores N-TiO₂ obtenidos luego de 4 y 10 horas de tratamiento hidrotérmal presentan absorción de luz visible, lo cual concuerda con los resultados de fotodegradación de naranja de metilo. Por su parte, los espectros para las muestras de N-TiO₂ con 1 hora de tratamiento hidrotérmal y sin dicho tratamiento (0 h), señalan una gran

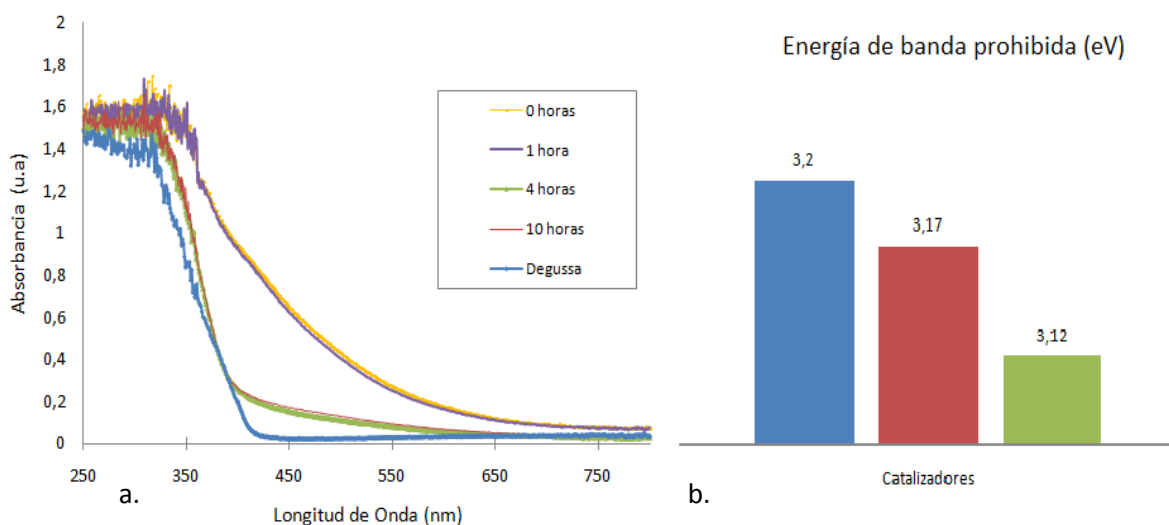
absorción de luz visible, lo cual está relacionado con el exceso de especies carbonáceas adsorbidas sobre las superficies de tales catalizadores [44].

La gran absorción de luz presentada en los catalizadores obtenidos con 0 y 1 h de tratamiento hidrotermal, concuerda con la coloración marrón-rojiza de los mismos (ver anexo 4). Mientras que con tiempos de tratamiento hidrotermal más largos (4 y 10 horas), los catalizadores obtenidos son de color amarillo claro, lo que explica su menor absorción de luz visible.

Teniendo en cuenta que los catalizadores N-TiO₂ desarrollados con 0 y 1 h de tratamiento hidrotermal tuvieron nula actividad fotocatalítica bajo luz visible (ver Figura 8a), se podría pensar que esto es debido a que tales condiciones de síntesis no son suficientes para que ocurra el dopaje del TiO₂. Otra explicación es que el material carbonáceo presente en las muestras, por su gran absorción de luz, reduce la cantidad de fotones de luz visible disponibles para generar pares electrón-hueco.

En la Figura 9b se presentan los valores de energía de banda prohibida (E_g) calculados, por el método de Kubelka Munk (ver anexos 5 y 6), para los catalizadores TiO₂ comercial y los N-TiO₂, sintetizados con 4 y 10 h de tratamiento hidrotermal. Es evidente que la modificación del TiO₂ con TEA y el tratamiento hidrotermal favorecieron el dopaje del catalizador, lo cual se refleja en la disminución de la E_g , posiblemente por el incremento de la anchura de la banda de valencia debido al solapamiento de los niveles N 2p y O 2p [8].

Figura 9. Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal y el TiO₂ comercial (Degussa). a) Reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV).

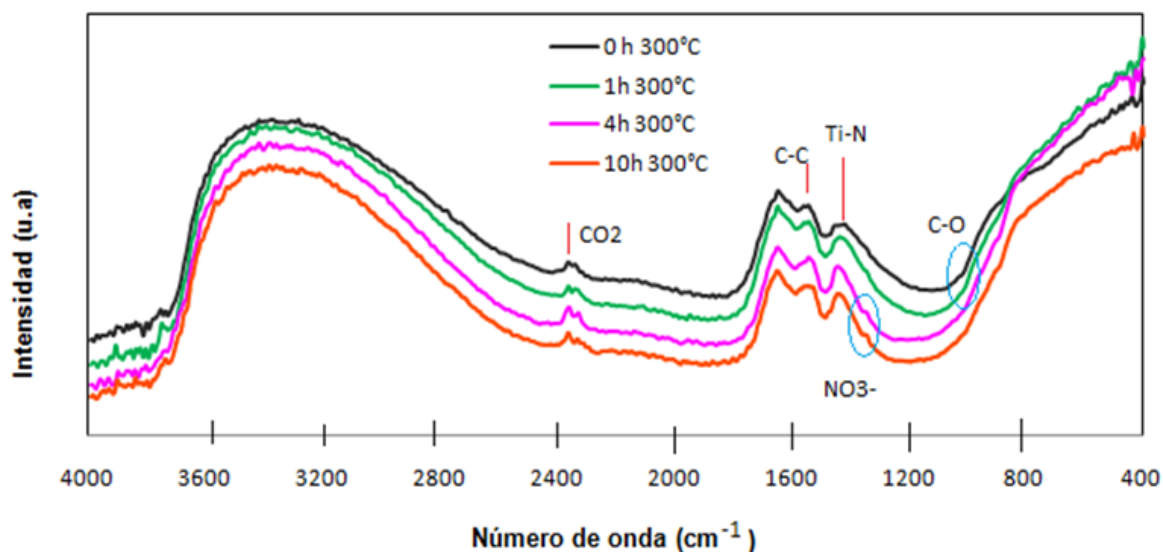


5.1.1.2 Catalizadores de N-TiO₂ calcinados a 300°C

A continuación se presentan los resultados obtenidos con los polvos de N-TiO₂ sometidos a tratamiento hidrotérmal y calcinados a 300°C.

Los espectros FTIR de las muestras calcinadas (figura 10) evidencian una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos NO₃⁻ quimiadsorbidos (entre 1406 y 1250 cm⁻¹), así como la del grupo C-O (1040 cm⁻¹), con respecto a los espectros de las muestras sin calcinar. Esto indicaría la eliminación de grupos carbonáceos y nitrogenados por su oxidación durante el tratamiento térmico. La oxidación de las especies orgánicas se refleja en un cambio de coloración de los catalizadores (ver Anexo 4), pasando los catalizadores con 0 y 1 h de tratamiento hidrotérmal de coloración naranja (sin calcinar) a marrón oscuro (después de la calcinación). Por su parte los catalizadores sintetizados con 4 y 10 horas de tratamiento hidrotérmal, pasaron de color amarillo (antes de calcinación) a naranja (luego de calcinación).

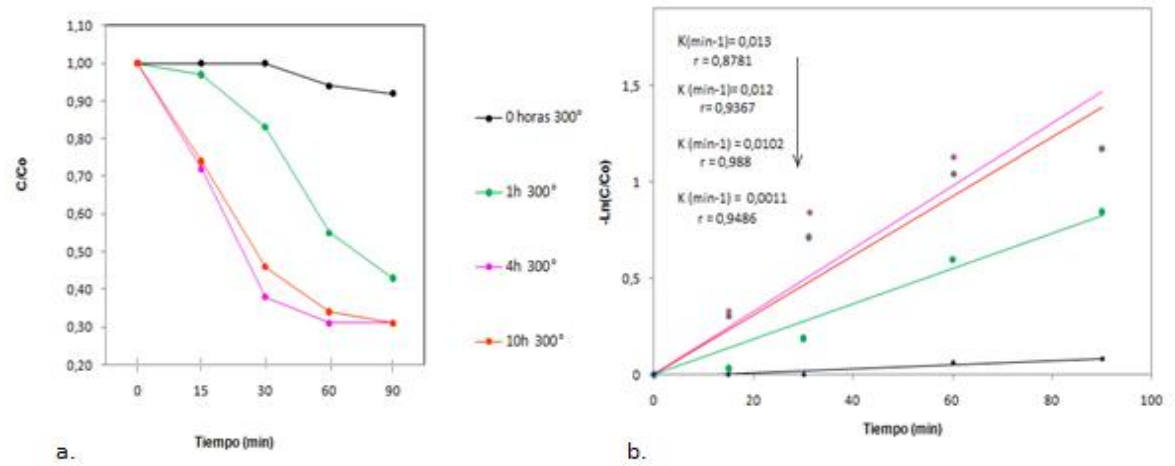
Figura 10. Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el TiO_2 dopado con nitrógeno a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal y calcinados a 300°C .



Por su parte, los resultados de fotodegradación de naranja de metilo (Figura 11) con los catalizadores calcinados, muestran que con la oxidación de los residuos orgánicos se aumenta la fotoactividad, pasándose de 60% y 40% para las muestras de 10 y 4 horas de tratamiento hidrotérmal sin calcinar a 70% con los catalizadores calcinados. El positivo efecto de la calcinación es aún más evidente para la muestra con 1 hora de tratamiento hidrotérmal, ya que la degradación del colorante fue nula con el catalizador sin calcinar, mientras que se alcanzó un 57% con su calcinación a 300°C . No obstante, tal efecto fue bajo para el catalizador que no fue sometido a tratamiento hidrotérmal, ya que sólo se alcanzó un 9% de oxidación del colorante luego del tratamiento térmico.

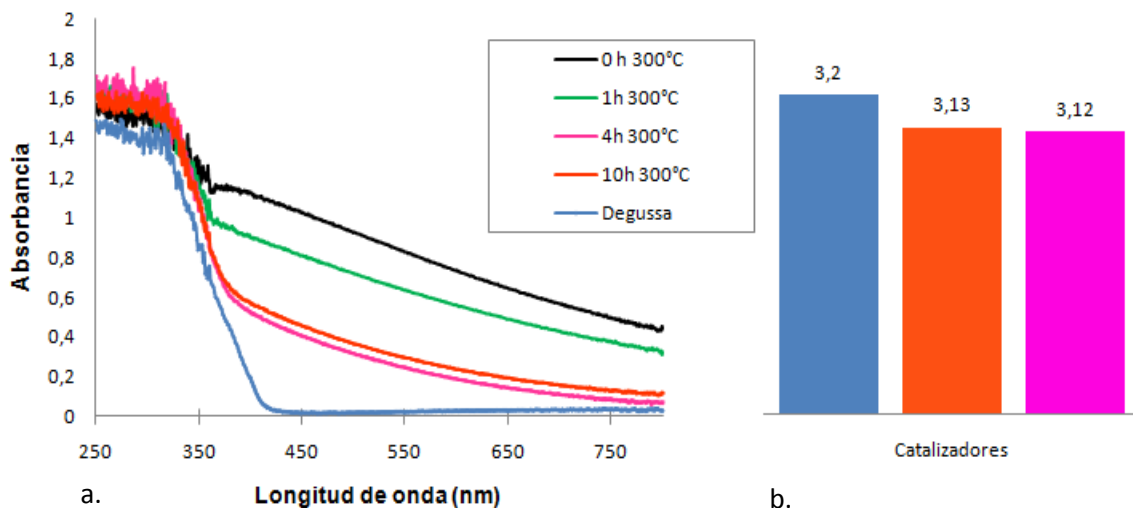
Los espectros UV-vis de los catalizadores N-TiO_2 calcinados a 300°C (Figura 12a) señalan un aumento de su absorción de luz visible, con respecto a los no calcinados (Figura 9a). Tal fenómeno es debido a la presencia de productos de oxidación de las sustancias orgánicas [24], lo cual es evidenciado por el oscurecimiento de los catalizadores durante su calcinación (ver anexo 4).

Figura 11. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal y la calcinación a 300°C en la degradación del Naranja de Metilo. a) Foto-oxidación de NM. b) Constante cinética.



Las energías de banda prohibida para los catalizadores N-TiO₂ calcinados a 300°C se presentan en la Figura 12b. Nuevamente se observa una disminución con respecto al TiO₂ puro, relacionado con el dopaje del catalizador. Las E_g del N-TiO₂ con 4 y 10 horas de tratamiento hidrotérmal son 3,12 y 3,13 eV respectivamente, mientras que la del TiO₂ puro es 3,20 eV. Las E_g de los otros catalizadores no se calcularon dada su gran absorción de luz visible, que limita la aplicación del método de Kubelka-Munk.

Figura 12. Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal calcinados a 300°C y el TiO₂ comercial (Degussa). a) Espectros de reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV).



De estos resultados se concluye que tanto el tratamiento hidrotermal como la calcinación de los catalizadores favorecen su fotoactividad bajo luz visible.

5.1.2 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores en sus propiedades ópticas y su composición.

Teniendo en cuenta que para la preparación de recubrimientos a partir de los polvos de N-TiO₂ es imprescindible un tratamiento térmico que le confiera suficiente adherencia sobre el sustrato, resulta importante evaluar el efecto que tiene la temperatura de calcinación sobre las propiedades del catalizador. En este sentido, a continuación se presentan los resultados de los análisis térmicos (TG) de los catalizadores, así como los espectros UV-vis y FTIR de las muestras calcinadas a varias temperaturas.

5.1.2.1 Análisis térmico de los xerogeles

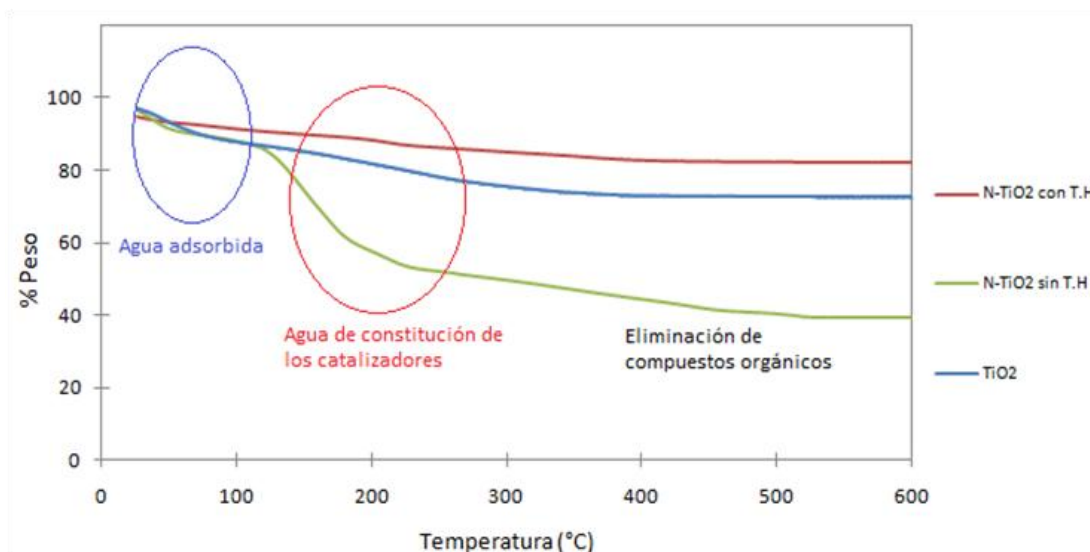
En la Figura 13 se presentan los termogramas de los polvos (xerogeles) de TiO₂ puro y de N-TiO₂ con y sin tratamiento hidrotermal durante 4 horas.

Es evidente que la muestra de TiO₂ modificada con TEA y sin tratamiento hidrotermal (N-TiO₂ sin T.H.) sufre la mayor pérdida de peso (40%), durante su calentamiento hasta 600°C, mientras que el TiO₂ sin dopar y sin tratamiento hidrotermal (TiO₂) y la muestra dopada y expuesta a tratamiento hidrotermal durante 4 horas (N-TiO₂ con T.H.) alcanzan pérdidas de peso de 25% y 15% aproximadamente. La mayor pérdida de peso para la muestra N-TiO₂ sin T.H. seguramente está relacionada con su higroscopicidad, la cual fue evidenciada durante la manipulación de las muestras para la realización de los diferentes análisis. Tal higroscopicidad indicaría una alta porosidad en este material [27].

De forma general, se pueden diferenciar tres regiones de pérdida de peso en los termogramas, la primera de ellas entre 25°C y 120°C, en la cual la muestra de N-

TiO₂ sometido a 4 horas de tratamiento hidrotérmal (N-TiO₂ con T.H.), el N-TiO₂ sin tratamiento hidrotérmal y el TiO₂ puro presentaron 9,4%, 14% y 13,5% de pérdida de peso respectivamente. Esta pérdida de peso se debe a la eliminación del agua adsorbida y grupos hidroxilo anclados en la superficie del catalizador [24,25].

Figura 13. Termogramas de los polvos de TiO₂ sintetizados (xerogeles): sin tratamiento hidrotérmal (dopado y sin dopar) y dopado con tratamiento hidrotérmal.



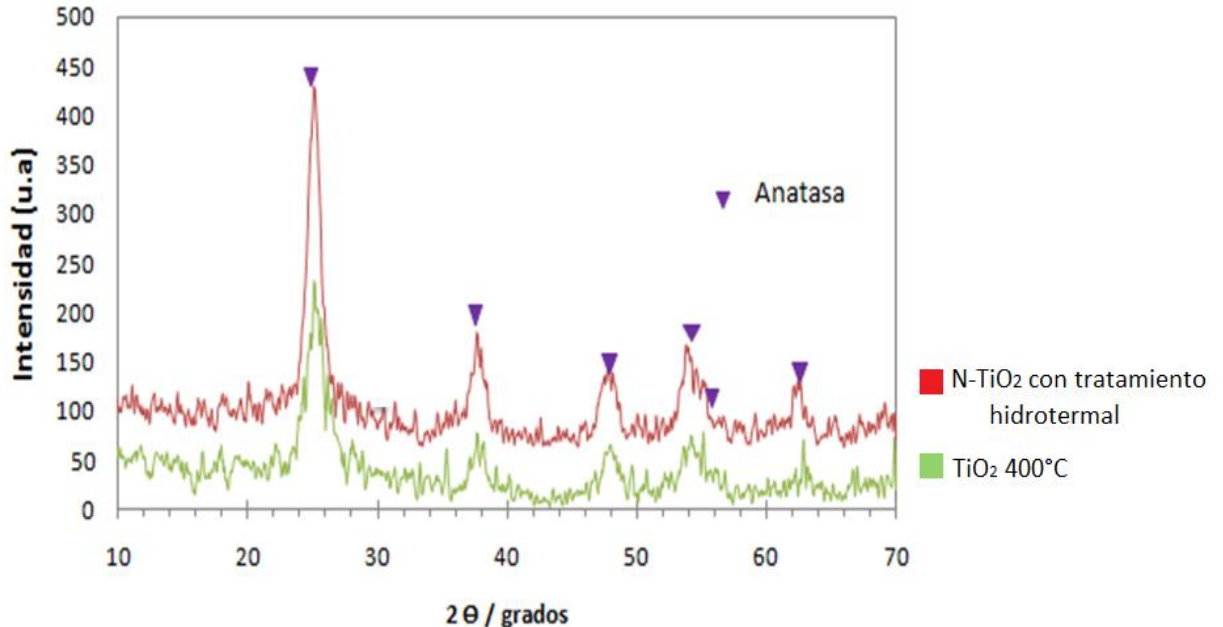
En la segunda región entre 120 y 300°C aproximadamente, los materiales (en especial el N-TiO₂ sin T.H.) sufren la mayor pérdida de peso, por la eliminación de agua de constitución [24]: 40% para el N-TiO₂ sin T.H, 13% para el TiO₂ y 7% para N-TiO₂ con T.H.

Finalmente, la pérdida de peso en la zona comprendida entre 300 y 600°C es debida a la eliminación de compuestos orgánicos y especies nitrogenadas adsorbidas en la superficie del catalizador, que para el caso del N-TiO₂ sin T.H es del 10,3% que es mucho mayor a la disminución que sufre el TiO₂ (2,8%) y el N-TiO₂ con T.H (2,95%).

De los anteriores resultados se puede concluir que la adición de la trietilamina al sol de TiO_2 favorece la adsorción de especies orgánicas y nitrogenadas en el xerogel sin tratamiento hidrotérmal, las cuales se eliminan, durante la calcinación posterior del catalizador. Por el contrario, el material sintetizado con ayuda del tratamiento hidrotérmal presenta mayor estabilidad térmica, relacionada con un menor contenido de especies orgánicas y principalmente con una mayor cristalinidad del TiO_2 [30].

El carácter cristalino del catalizador N-TiO_2 con T.H fue comprobado mediante su análisis por difracción de rayos x, tal como se muestra en la Figura 14. Se observa que la cristalinidad del N-TiO_2 con T.H es similar a la del TiO_2 puro calcinado a 400°C , teniendo como única fase cristalina la Anatasa.

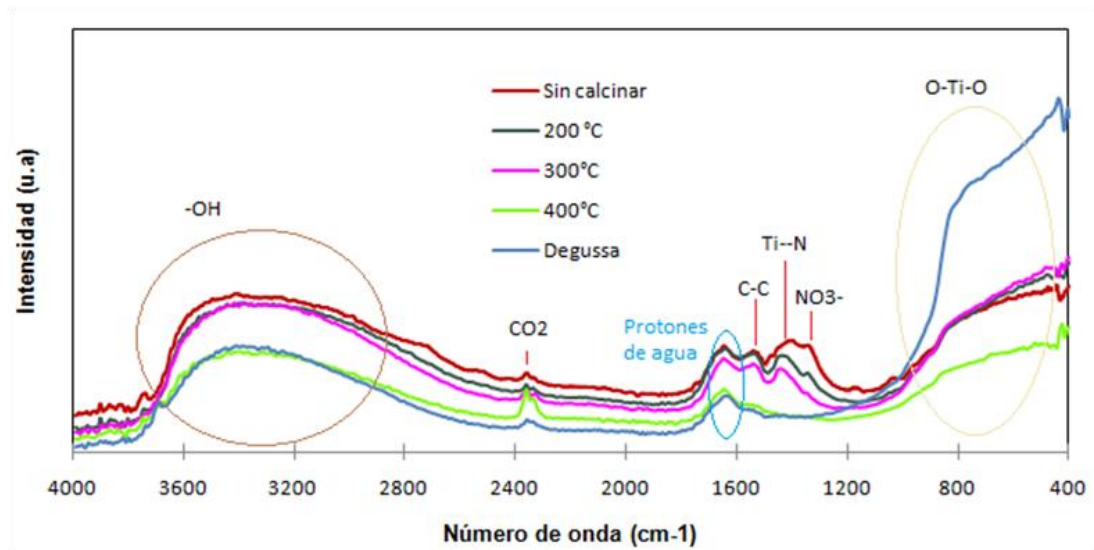
Figura 14. Difractogramas de rayos X de N-TiO_2 con T.H sin calcinar y TiO_2 calcinado a 400°C .



5.1.2.2 Efecto de la temperatura de calcinación en la composición y propiedades ópticas del catalizador de N-TiO₂ con T.H.

En la Figura 15 se presentan los espectros FTIR del catalizador N-TiO₂ con T.H, luego de su calcinación a varias temperaturas, y se comparan con el espectro del TiO₂ comercial. Es evidente la eliminación de los compuestos orgánicos y nitrogenados a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, lo cual se refleja en la disminución de la intensidad de las bandas de los diferentes grupos funcionales (C-C, Ti-N, NO₃⁻, CO, -OH y O-Ti-O). El mayor cambio ocurre al aumentar la temperatura de 300°C a 400°C, ya que el espectro del catalizador calcinado a 400°C es similar al de TiO₂ puro. Por lo que es de esperarse que sea menos fotoactivo bajo luz visible que los calcinados a menores temperaturas [13], [22].

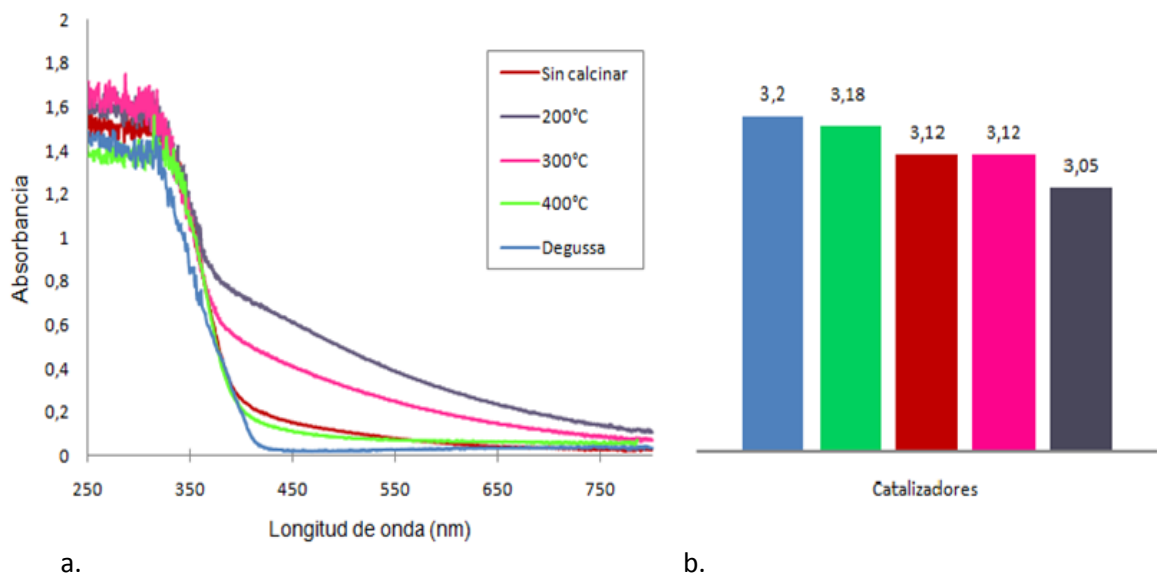
Figura 15. Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el TiO₂ dopado con nitrógeno y posterior calcinación a diversas temperaturas.



En las Figuras 16a y 16b se presentan los espectros UV-vis de las muestras y las energías de banda prohibida calculadas a partir de tales espectros, entre las muestras de N-TiO₂, la mayor absorción de luz visible la tiene aquella calcinada a 200°C, seguida por la calcinada a 300°C, mientras que la que fue expuesta a

400°C presenta la menor absorción, parecida a la de la muestra sin calcinar. Por su parte las E_g calculadas están en concordancia (proporcionalidad inversa) con tales absorciones de luz, en este sentido la muestra calcinada a 200°C presentó una E_g de 3,05 eV, la calcinada a 300°C y la no calcinada una E_g de 3,12 eV, mientras la que se calcinó a 400°C presentó una E_g de 3,18 eV. En primera instancia estos resultados indicarían que la muestra calcinada a 200°C sería la más fotoactiva, sin embargo hay que tener en cuenta la coloración de dicho catalizador (ver Anexo 4), la cual fue marrón claro, mientras que la no calcinada y la calcinada a 300°C tenían una coloración bastante clara (beis), y aquella calcinada a 400°C era prácticamente blanca. Por tal motivo la E_g calculada para la muestra calcinada a 200°C puede estar alejada de la realidad, dado que el método utilizado para su cálculo es aplicable a sólidos claros con baja absorción de luz [46].

Figura 16. Caracterización óptica de las muestras de N-TiO₂ con T.H. calcinadas a varias temperaturas. a) Espectros de reflectancia difusa Uv-vis. b) Energía de banda prohibida (eV).



Teniendo en cuenta los resultados de este apartado, se infiere que la calcinación del catalizador N-TiO₂ por encima de 300°C conlleva a la eliminación (por lo menos parcial) del nitrógeno dopante, lo que afectaría la fotoactividad bajo luz visible del catalizador. Tal hipótesis se comprobó mediante ensayos de fotodegradación de naranja de metilo, usando películas del catalizador N-TiO₂ sintetizado (ver apartado 5.2.2).

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE N-TiO₂ DESARROLLADOS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI 304

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización morfológica y de fotoactividad de los recubrimientos, evaluada, esta última, mediante dos tipos de ensayos: fotocátalisis y fotoelectrocátalisis de naranja de metilo. A partir de estos estudios se seleccionó el recubrimiento más adecuado para su aplicación como fotoánodo en el proceso fotoelectrocatalítico de Hg (II).

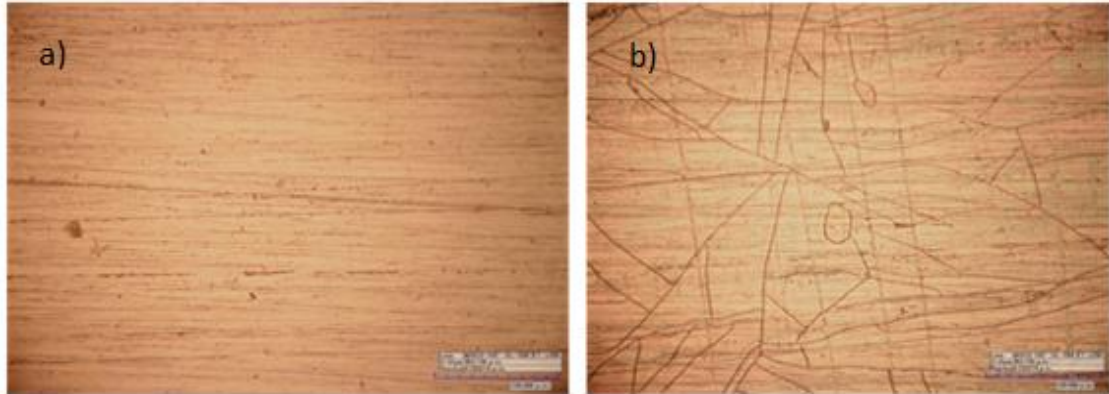
5.2.1 Obtención y caracterización morfológica de los recubrimientos

Las películas obtenidas a partir de la suspensión de N-TiO₂ tratado hidrotermalmente no presentaron adherencia adecuada al sustrato de acero inoxidable, para sobrepasar este problema se depositaron previamente tres capas (delgadas) de sol de N-TiO₂, las cuales fueron luego sometidas a tratamiento hidrotermal. Sobre este recubrimiento se depositaron las películas de la suspensión de polvos de N-TiO₂ con T.H. Con esta metodología se logró la adherencia suficiente para la manipulación y experimentación con los recubrimientos.

En la Figura 17 se comparan las micrografías (obtenidas a 560x) de las probetas de acero con y sin recubrimiento del sol de N-TiO₂. Dado que el sol de N-TiO₂ era traslúcido, la coloración de la superficie de la probeta no cambió en mayor medida por la presencia del recubrimiento. No obstante, la presencia del recubrimiento es

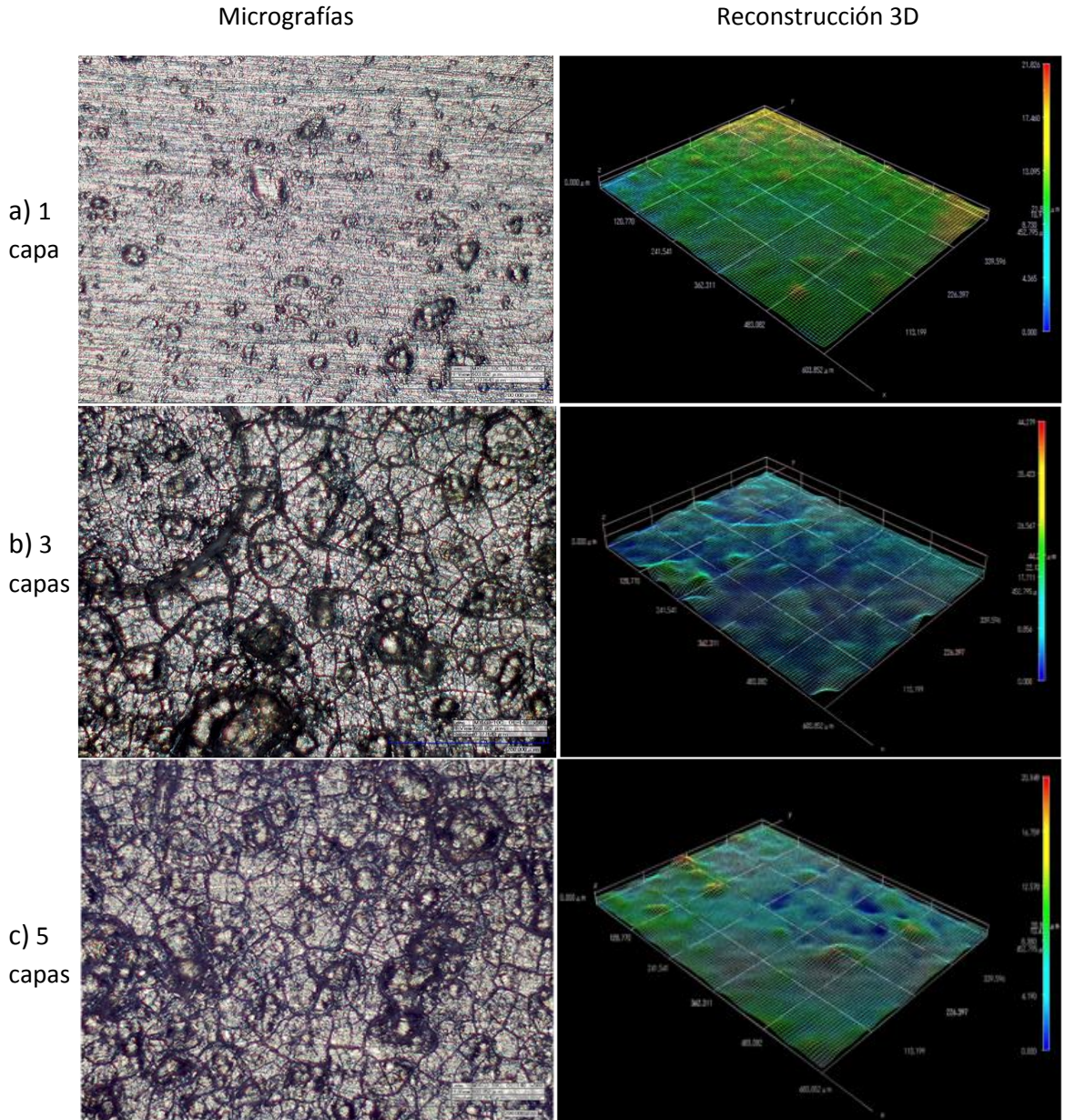
evidenciada por la aparición de grietas en la micrografía de la Figura 17b. Este agrietamiento es característico de películas delgadas obtenidas a partir de soles, y es debido a la contracción del recubrimiento durante la calcinación [45].

Figura 17. Microscopía óptica 560x. a) Acero descubierto. b) Recubrimiento de 3 capas de sol de N-TiO₂ luego del tratamiento hidrotermal.



Los recubrimientos finales se obtuvieron variando el número de capas de suspensiones de N-TiO₂ con T.H., específicamente se desarrollaron recubrimientos de 1, 3 y 5 capas. Las micrografías de tales recubrimientos y su reconstrucción en tres dimensiones se presentan en la Figura 18.

Figura 18. Microscopía óptica (560x) de los recubrimientos, con diferentes números de capas, obtenidos a partir de suspensiones de N-TiO₂ con T.H. y calcinados a 300°C.



Al comparar las micrografías de estos recubrimientos con la del recubrimiento obtenido a partir del sol de N-TiO₂ (Figura 17b), es evidente el mayor espesor de estos recubrimientos, dado que no son traslúcidos, por lo que la superficie de las probetas toma una coloración (grisácea) diferente a la del sustrato. En los tres

recubrimientos (1, 3 y 5 capas) se observaron porosidades, aunque éstas son más grandes en las películas más gruesas. Igualmente el agrietamiento de los recubrimientos aumenta con el espesor de los mismos, como era de esperarse. El excesivo agrietamiento de las películas no es conveniente, dado que podría facilitar su desprendimiento. En este sentido, se podría concluir que los recubrimientos de 1 capa son más homogéneos en cuanto a su morfología, es decir, presentan menos defectos por lo que en principio serían los más adecuados para su uso como fotoánodos.

Con la ayuda de las reconstrucciones 3D se calcularon las rugosidades promedio de los recubrimientos, siendo estos 11 μm , 20,16 μm y 21,45 μm para las películas de 1, 3 y 5 capas respectivamente. Estos valores comprueban lo dicho anteriormente, es decir que la superficie del recubrimiento de 1 capa es más homogénea.

Dado que la adherencia de los recubrimientos al sustrato es un factor crítico para el uso de los mismos como fotoánodos en los procesos fotoelectroquímicos, se evaluó la adherencia de los recubrimientos luego de su calcinación a 200°C, 300°C y 400°C. Los resultados promedio se presentan en la tabla 4.

Como se observa, las películas calcinadas a 300 y 400°C tuvieron valores de fuerza de adherencia entre 127 y 363 psi, aproximadamente, lo cual garantiza resistencia a su manipulación. Por el contrario, los recubrimientos calcinados a 200°C no fueron adherentes por lo que se descarta su uso. Por tanto, la temperatura de calcinación más adecuada está entre 300 y 400°C y dependerá de la actividad fotocatalítica que le confiera al catalizador.

Tabla 4. Medidas de adherencia de los recubrimientos obtenidos a 200°C, 300°C y 400°C.

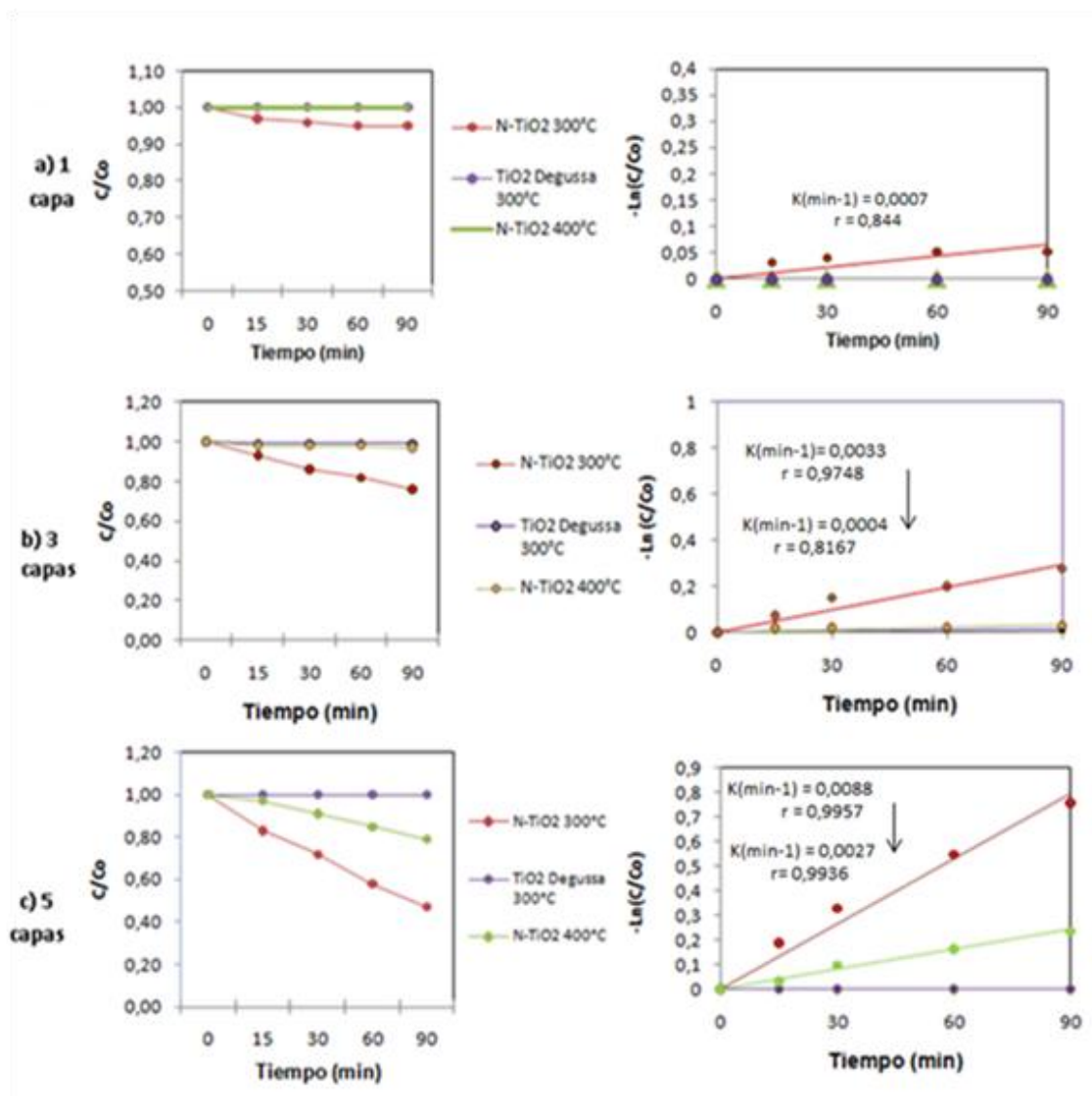
N° DE CAPAS	TEMP. CALCINACIÓN (°C)	FUERZA DE ADHERENCIA (PSI)
1	200	-
	300	127 ± 1,15
	400	145 ± 1,64
3	200	-
	300	206 ± 1,58
	400	362 ± 2,01
5	200	-
	300	363 ± 1,16
	400	173 ± 0,96

Por otro lado, y teniendo en cuenta que la adherencia de los recubrimientos fue mayor para las películas más gruesas (3 y 5 capas), se puede decir que con las de 5 capas no se llegó al espesor crítico, que genera su fácil desprendimiento. Se puede concluir, entonces, que la adherencia de los recubrimientos está más influenciada por su rugosidad que por su espesor. No obstante todas las películas calcinadas a 300 y 400°C son suficientemente adherentes, por lo que cualquiera de ellas se podría seleccionar para el proceso fotoelectrolítico.

5.2.2 Evaluación fotocatalítica bajo luz visible de las películas de N-TiO₂ en pruebas de oxidación de naranja de metilo

En los resultados de este apartado (Figura 19) se presenta el efecto que tiene el número de capas y la temperatura de calcinación de los recubrimientos de N-TiO₂ en su actividad fotocatalítica.

Figura 19. Fotodegradación de naranja de metilo con películas de N-TiO₂ y TiO₂ comercial de 1,3 y 5 capas.



Se observa que independientemente del número de capas del recubrimiento de N-TiO₂, la fotodegradación del colorante es claramente mayor con la calcinación de la película a 300°C. Estos resultados están en concordancia con la caracterización óptica y composicional de los catalizadores, presentada en el apartado 5.1.2.2. De acuerdo con los espectros FTIR (Figura 16) con la calcinación del catalizador a 400°C se elimina la mayor parte de componentes orgánicos y nitrogenados,

disminuyéndose así la cantidad de nitrógeno dopante en el TiO_2 . Por su parte la energía de banda prohibida calculada para el N- TiO_2 calcinado a 300°C fue de 3,12 eV, mientras que la del calcinado a 400°C fue de 3,18 eV, lo cual corrobora lo anteriormente dicho, es decir que con el aumento de la temperatura de calcinación se pierde el nitrógeno dopante, y por tanto las propiedades ópticas del material se acercan a las del TiO_2 puro. Otros autores [10, 14] han reportado resultados similares en ensayos fotocatalíticos con polvos de N- TiO_2 .

En cuanto al efecto del espesor del recubrimiento (número de capas), es evidente de la Figura 19 que por efecto de la porosidad de los recubrimientos, a medida que se aumenta el espesor se aumenta el área de contacto del recubrimiento con la solución y, por tanto, la mayor masa depositada en los recubrimientos de 5 capas favorece el proceso fotocatalítico de oxidación de naranja de metilo. En estos ensayos la mayor degradación (~60%) se obtuvo con el recubrimiento de 5 capas y calcinado a 300°C .

Teniendo en cuenta lo anterior, de este apartado se concluye que la temperatura más adecuada para la calcinación de los recubrimientos es 300°C . Sin embargo aún no se puede concluir cual es el número de capas más adecuado para los procesos fotoelectrocatalíticos, dado que un recubrimiento grueso podría favorecer la recombinación del par electrón- hueco fotogenerado.

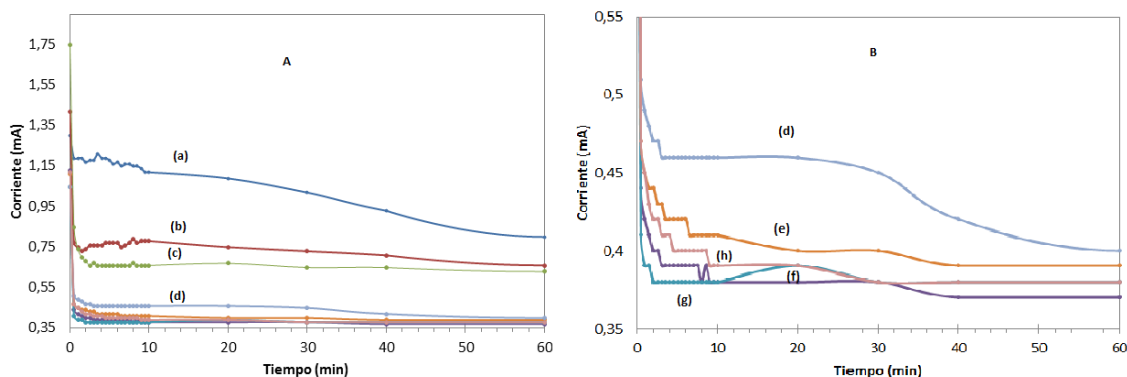
5.2.3 Evaluación electrofotocatalítica de las películas de N- TiO_2 en la oxidación de naranja de metilo.

El objetivo de esta parte de la investigación fue evaluar el efecto que tiene el número de capas (1, 3 y 5) del recubrimiento N- TiO_2 en su actividad fotoelectrocatalítica, para así seleccionar la película a usar como fotoánodo en los ensayos finales de remoción de Hg(II).

Teniendo en cuenta los resultados del apartado anterior, todos los recubrimientos utilizados en esta parte de la investigación fueron calcinados a 300°C. Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos: en oscuridad (electrólisis, E) e iluminando el fotoánodo de N-TiO₂ (fotoelectrocatalisis, FEC). En ambos casos el voltaje aplicado fue de 2 V.

En primer lugar se presentan las curvas cronoamperométricas obtenidas para cada uno de los ensayos (Figura 20) con ayuda de un multímetro. Para todos los casos se registra una corriente inicial grande (1,1 a 1,75 mA) y una disminución exponencial de ésta en los primeros segundos. Posteriormente la corriente disminuye progresivamente hasta alcanzar una corriente constante. La rápida caída de la corriente en los primeros tiempos es típica de este tipo de experimentos y es debida a la formación de la doble capa eléctrica de los electrodos sobre la interfase entre la solución y el catalizador [31].

Figura 20. (A) Curvas cronoamperométricas obtenidas durante la degradación de naranja de metilo, para a) 1, b) 3 y c) 5 capas de N -TiO₂ y d) 1 capa de TiO₂ con iluminación, y para e) 1, f) 3 y g) 5 capas de N -TiO₂ y h) 1 capa de TiO₂ sin iluminación. (B) Ampliación de la Figura 25 A.



En los experimentos con luz, la corriente inicial es mayor a medida que aumenta el número de capas de N-TiO₂ (Figuras 20a-c), acumulando una mayor cantidad de

carga. No obstante, luego de la caída de la corriente, la relación de ésta con el número de capas cambia, siendo menor la corriente en los ensayos con las películas de 3 y 5 capas. Esto último podría ser debido a que el aumento del espesor favorece la recombinación de los electrones fotogenerados, haciendo que llegue una menor cantidad de éstos al conductor electrónico y por tal razón se genera una menor corriente durante el ensayo.

Se observa que las corrientes generadas son mucho mayores en los ensayos fotoelectrocatalíticos que en los electrolíticos, lo cual pone de manifiesto la generación de una fotocorriente por la iluminación de las películas de N-TiO₂. El hecho de que la corriente registrada al iluminar el fotoánodo de TiO₂ puro sea ligeramente mayor a aquella exhibida bajo oscuridad, indica que con este material también se generó una fotocorriente. Lo cual podría ser explicado por el hecho que una pequeña parte de la radiación generada por la lámpara de halogenuro metálico corresponde a luz UV, la cual excitaría en algún grado al TiO₂ puro.

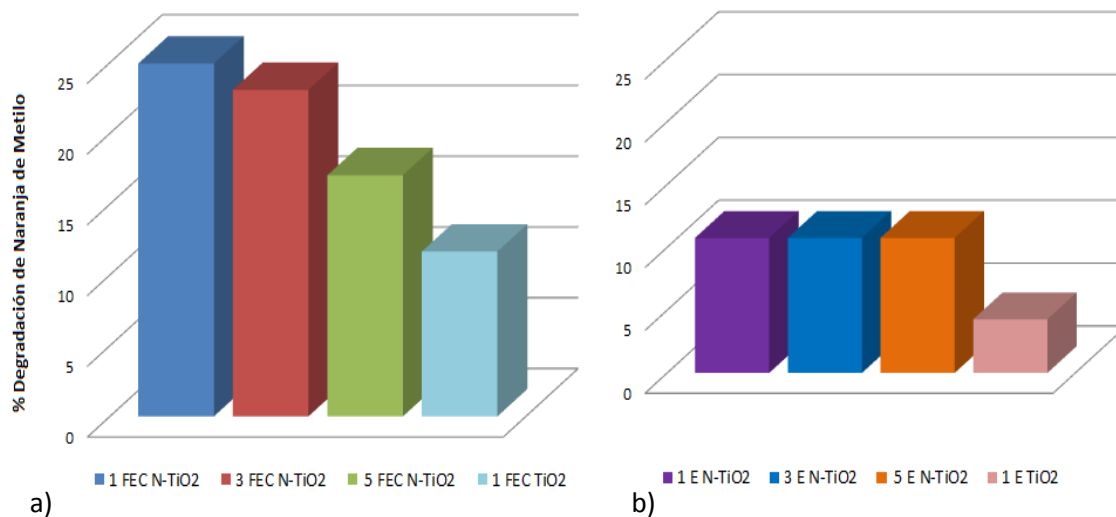
En los primeros minutos la corriente registrada en los experimentos de FEC para el electrodo de 1 capa de TiO₂ dopado con nitrógeno (Figura 20a) es ~0.73 mA mayor que para el material sin dopar (Figura 20d). A pesar que la corriente disminuye progresivamente con el paso del tiempo, al final de la medición la corriente continúa siendo significativamente mayor (~0.32 mA). Por lo tanto, éstas medidas muestran que se genera una fotocorriente importante con luz visible en el electrodo de N-TiO₂ y que se debe al menor band gap de éste material con respecto al TiO₂ [33].

Por su parte, la variable número de capas tiene un efecto importante en la fotogeneración de corriente. Los experimentos de FEC para los electrodos dopados con nitrógeno (curvas a, b y c) presentan un aumento de la corriente conforme disminuye el número de capas de N-TiO₂. En este sentido, una fotocorriente mayor puede indicar una mayor eficiencia de la separación electrón-

hueco [40]. Dado que la variable número de capas tuvo un efecto contrario en las pruebas fotocatalíticas (apartado 5.2.2), se puede inferir que los fenómenos FEC son de una naturaleza diferente a los fotocatalíticos. Este argumento fue corroborado ya que la fotocorriente generada por el fotoánodo al cerrar el circuito de la celda sin imponer un potencial (resultados no mostrados), fue menor que 10^{-3} mA, mientras que las diferencias de corriente entre los ensayos electrolíticos y de FEC son hasta de 0,7 mA. En la FEC además de la generación de los pares electrón-hueco por efecto de la luz sobre el material, ocurren procesos de transferencia de carga por la polarización del electrodo y además, la polarización puede evitar la recombinación del par electrón-hueco [32]. Por otra parte, el hecho de que la FEC no se favorezca con el aumento en el número de capas de N-TiO₂ puede deberse a que los electrones producidos en la superficie tienen que viajar hasta el soporte de acero, y en éste tiempo puede ocurrir una recombinación con los huecos fotogenerados. En la literatura se ha reportado que la fotocorriente generada en un electrodo de TiO₂ depende del grosor del recubrimiento sobre un sustrato de naturaleza diferente a la del catalizador [33].

En las Figura 21a y 21b se presentan los resultados de degradación de Naranja de Metilo por electrólisis y fotoelectrocatalisis, respectivamente. Los resultados muestran que el porcentaje de degradación está relacionado con la magnitud de las corrientes registradas en los experimentos (Figura 20), de acuerdo con la ley de Faraday de la electrólisis [34]. De esta manera, la mayor degradación de naranja de metilo se obtuvo con el electrodo recubierto con una capa de N-TiO₂ bajo iluminación (24%); siendo el porcentaje de degradación más del doble que con los experimentos sin luz (electrólisis) (10%). Por lo tanto, éste fotoánodo fue seleccionado para realizar los experimentos de remoción de mercurio en soluciones cianuradas.

Figura 21. Porcentaje de degradación de la solución de naranja de metilo en los experimentos de (a) fotoelectrocatalisis (FEC) y (b) electrólisis (E) para 1, 3 y 5 capas del catalizador dopado (N-TiO₂) y sin dopar (TiO₂).



5.3 EVALUACIÓN ELECTROFOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE N-TiO₂ EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE MERCURIO (II)

Los ensayos de electrólisis y FEC se realizaron en una celda de dos compartimentos con el fin de lograr una mayor eficiencia en los procesos de oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II), respectivamente. De acuerdo a la literatura [35], se ha informado que la fotodegradación de compuestos orgánicos sobre partículas de TiO₂ se incrementa en presencia de oxígeno, ya que el oxígeno evita la recombinación del par electrón-hueco. Además, la eficiencia en la oxidación de compuestos orgánicos por FEC se incrementa cuando se hace pasar un flujo de aire a la solución, en lugar de un flujo de nitrógeno o sin aireación de la solución [36].

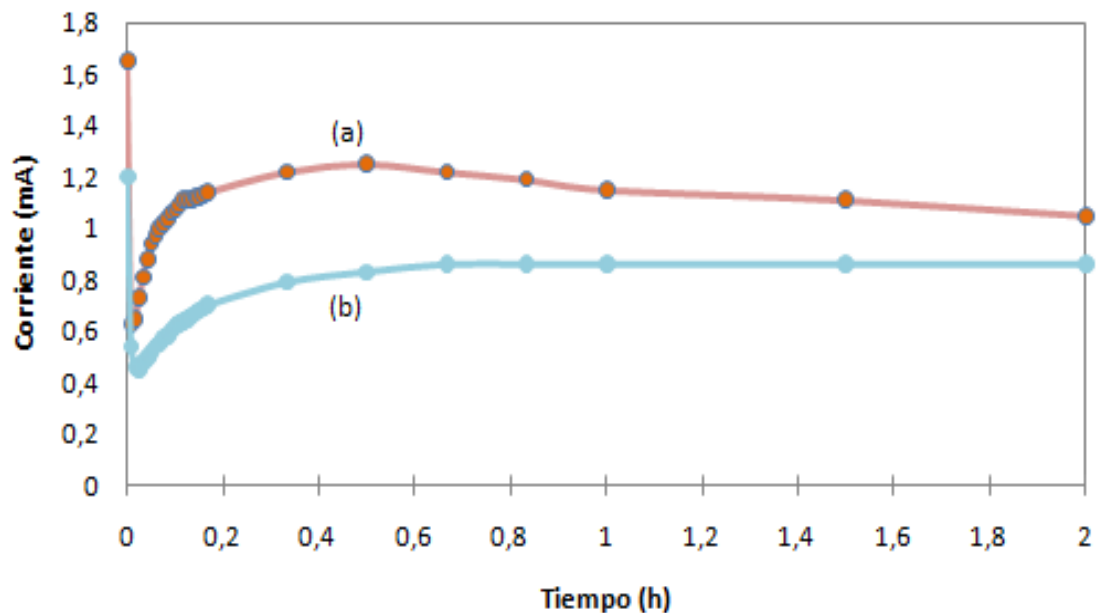
El acero inoxidable AISI 304 fue seleccionado como cátodo debido a que el hierro no forma amalgama con el mercurio. De ésta forma el mercurio se reduciría sobre el acero formando gotas de mercurio, de manera similar a los electrodeósitos de mercurio sobre carbón vítreo [37], las cuales se desprenderían por gravedad del

electrodo al alcanzar un radio crítico pudiéndose recuperar en el fondo del compartimento catódico. Por otra parte, un material que produzca la formación de una amalgama llevaría a trasladar el problema de contaminación con mercurio al cátodo, como ocurre en los procesos fotocatalíticos de reducción de mercurio sobre partículas de TiO_2 [39]. Los procesos de reducción de iones mercurio (II) en presencia de oxígeno pueden ocasionar la formación de óxido mercurioso, Hg_2O , en lugar de mercurio metálico, y en presencia de oxígeno el mercurio metálico puede reaccionar con el oxígeno para formar óxido mercúrico, HgO [39]. Por ello la solución del compartimento catódico fue burbujeada con nitrógeno.

La corriente generada al cerrar el circuito de la celda imponiendo un potencial de 2.0 V se registró con un amperímetro, ya sea iluminando el ánodo de N- TiO_2 con luz visible, FEC, o realizando el experimento en la oscuridad, electrólisis (Figura 22). En los primeros segundos se observa la corriente asociada a la carga de la doble capa, la cual se descarga con mayor rapidez al iluminar el ánodo. Posteriormente, hay un continuo aumento de la corriente y de su pendiente. Se observa que el proceso de oxidación ocurre a una mayor velocidad para la FEC (Figura 22a) con respecto a la electrólisis (Figura 22b) [43], lo cual corrobora que la velocidad de oxidación es mayor en condiciones de FEC con respecto a los de electrólisis [32, 41, 42]. Además, la corriente para la FEC es mayor que para la electrólisis debido a la corriente fotogenerada en el ánodo de N- TiO_2 .

En el experimento de electrólisis (Figura 22b), posterior a alcanzar el valor máximo de 0,86 mA, a los 40 minutos de iniciada la medición, se observa que la corriente se mantiene constante. En el caso del electrodo expuesto a la luz (Figura 22a), la corriente se incrementa con mayor velocidad en los primeros minutos hasta alcanzar un valor máximo de 1,25 mA en 30 minutos, luego comienza a disminuir gradualmente hasta alcanzar una corriente de 1,05 mA en 2 horas. Esta disminución de la corriente es un comportamiento característico de la FEC [36], que también se observó en los experimentos con naranja de metilo (Figura 20).

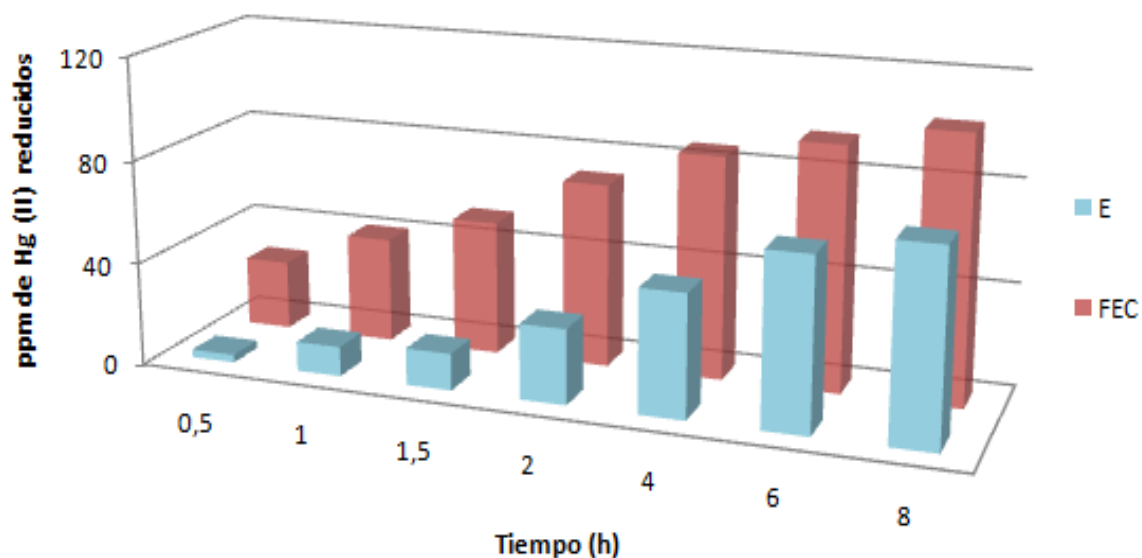
Figura 22. Cronoamperometría en la oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II): (a) con iluminación, FEC, y (b) sin iluminación, electrólisis.



En cuanto a la remoción de mercurio (II), en la Figura 23 se observa que ésta aumenta con el tiempo, llegando a un valor máximo de 110,5 ppm para la FEC, siendo éste 32% mayor comparado con la electrólisis (74,27 ppm), en un tiempo total de 8 horas. Estos resultados están en concordancia con la mayor generación de corriente en el proceso de FEC que en la electrólisis (Figura 22).

Los valores de remoción de Hg (II) presentados en la Figura 23 corresponden a lecturas hechas en el compartimiento catódico, no obstante, se midieron también las concentraciones finales de mercurio en el compartimiento anódico, siendo prácticamente igual que en el catódico. Lo anterior demuestra que hubo mezcla del anolito con el catolito, indicando que la abertura de poro del separador de la celda (vidrio poroso) no era lo suficientemente pequeña, lo cual será un parámetro a mejorar para futuros proyectos con miras a aumentar la eficiencia de la celda.

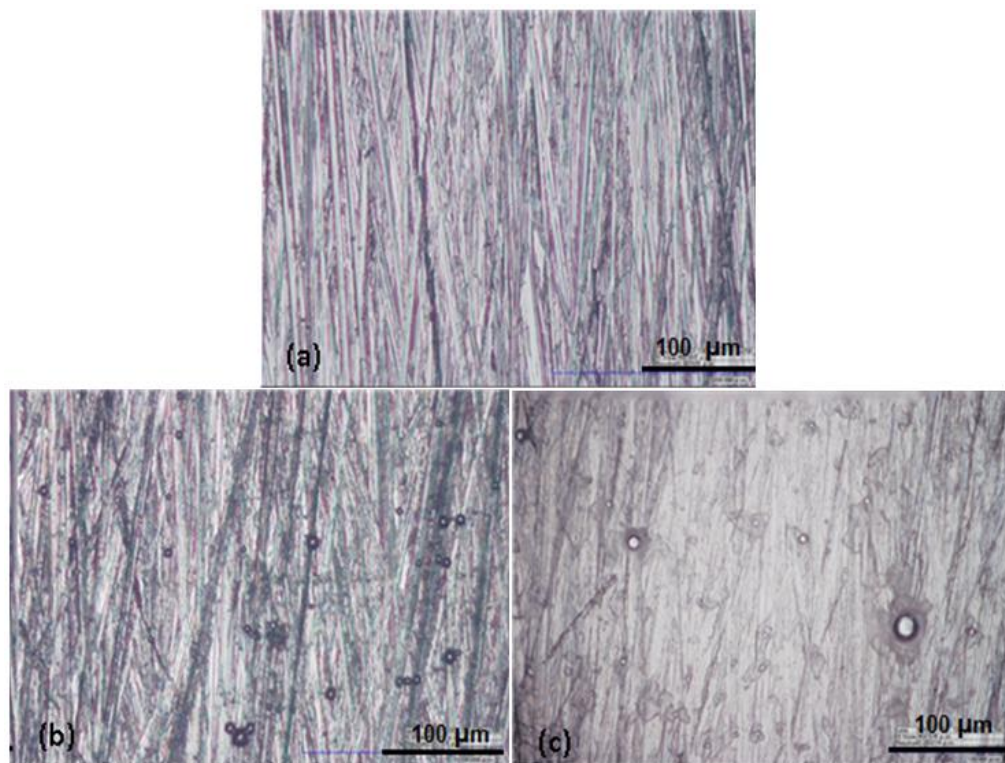
Figura 23. Remoción de mercurio (II) con el tiempo en los experimentos de electrólisis (E) y fotoelectrocatalisis (FEC).



En la Figura 24 se presentan las micrografías de una sección representativa del cátodo de acero antes y después de realizar los experimentos de electrólisis y fotoelectrólisis. Debido a que el mercurio no forma una amalgama con el acero y a la naturaleza del mercurio metálico, los depósitos son de forma aproximadamente esférica. La nucleación de estos depósitos metálicos ocurre principalmente en las líneas de pulido del acero, ya que son zonas de mayor energía superficial y con una mayor cantidad de defectos.

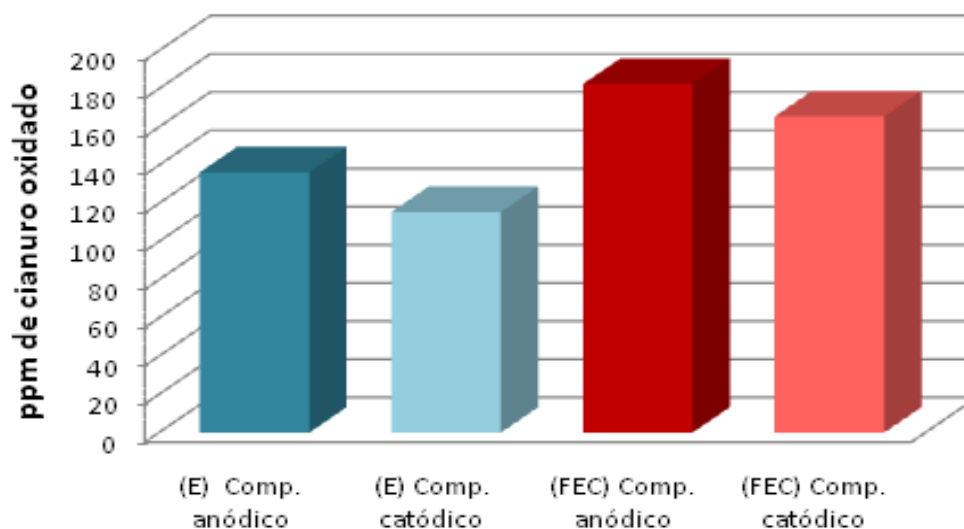
El tamaño de los núcleos metálicos no es homogéneo lo que indica una nucleación progresiva [31], además la densidad de los núcleos es mayor en el cátodo proveniente de la electrólisis, pero el tamaño de los núcleos en la FEC es mayor. No obstante, en el compartimento catódico durante la FEC se encontraron gotas de mercurio, las cuales al alcanzar un tamaño crítico, y por efecto de la gravedad, caen al fondo de la celda, lo que refleja una mayor remoción de mercurio en el proceso fotoasistido.

Figura 24. Microscopía óptica del cátodo (acero AISI 304) a 700x. (a) Antes de los experimentos, después de 8 h de (b) electrólisis y (c) FEC.



Finalmente, en la Figura 25 se presentan los valores de cianuro oxidado durante los ensayos de electrólisis y de FEC. Se observa que para ambos procesos la concentración de cianuro oxidado en el compartimiento catódico es sólo ligeramente menor que la del compartimiento anódico, lo cual corrobora lo mencionado anteriormente, es decir el mezclado de los electrolitos. Comparando los valores de concentración de cianuro oxidado en el compartimiento anódico, se deduce que la degradación de cianuro en el proceso fotoelectrocatalítico (182 ppm) es aproximadamente un 26% mayor que durante la electrólisis (136 ppm).

Figura 25. Concentración de cianuro oxidado al final de los experimentos de electrólisis (E) y fotoelectrocatalisis (FEC) en los diferentes compartimentos.



La mayor reducción de Hg (II) y oxidación de cianuro en el proceso de FEC, es atribuido al poder oxidante de los huecos y al poder reductor de los electrones generados al iluminar el electrodo, y que fenomenológicamente se puede observar por la fotocorriente generada (Figura 22).

Estos resultados permiten concluir que la fotoelectrocatalisis es viable, desde un punto de vista técnico, para la limpieza de vertidos industriales, tales como los de la minería del oro, los cuales presentan importantes contenidos de metales disueltos, además de cianuro. No obstante, el presente proyecto es sólo el punto de partida para llegar al diseño de un reactor fotoelectrocatalítico altamente eficiente, no sólo desde el punto de vista técnico, sino también desde el económico, gracias al aprovechamiento de la luz solar.

6. CONCLUSIONES

- Del estudio de síntesis de catalizadores de N-TiO₂, se concluye que para obtener un catalizador con altas características fotoactivas bajo luz visible se requiere el tratamiento hidrotermal del sol de N-TiO₂ durante 4 horas a 17 psi y 125°C, seguido por su calcinación a 300°C.
- Se desarrolló una metodología para la obtención de fotoánodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica bajo luz visible, la cual involucra la deposición por la técnica “dip-coating” de soles y suspensiones del catalizador sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y posterior calcinación a 300°C.
- La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de N-TiO₂ aumenta con el número de capas (de 1 a 5), lo cual está probablemente relacionado con el aumento de la porosidad con el espesor.
- El proceso electrofotocatalítico depende de manera inversa de la cantidad de N-TiO₂ adherido al sustrato; así a menor número de capas mayor es la actividad de fotodegradación asistida con potencial.
- La respuesta del fotoánodo es diferente dependiendo de la naturaleza del contaminante a degradar, lo cual es mostrado por el comportamiento inicial de la fotocorriente generada al iluminar el electrodo. Así la fotodegradación inicial del mercurio ocurre a una velocidad más lenta que en el caso del naranja de metilo.
- Se comprobó la generación de una fotocorriente al iluminar el fotoánodo de N-TiO₂ durante el proceso electrolítico de mercurio, lo cual aumentó en un 32% la cantidad de Hg (II) reducido y en 26% la de cianuro oxidado, al cabo de 8 horas.

- El proceso fotoelectrocatalítico de soluciones metálicas cianuradas se propone como un método de limpieza de vertidos de la minería del oro, los cuales contaminan las fuentes hídricas de Colombia, tal como ocurre en el distrito minero de Vetas y California en Santander.

7. RECOMENDACIONES

- Complementar la caracterización de las películas de N-TiO₂ usando una celda de tres electrodos y aplicando diferentes métodos electroquímicos: mediciones de potencial a circuito abierto, voltamperometría y cronoamperometría, de tal manera que se puede alcanzar una mayor comprensión de la fenomenología de los procesos fotoelectrocatalíticos.
- Se recomienda medir el área activa de los electrodos de N-TiO₂ utilizando técnicas electroquímicas en lugar de mediciones geométricas del área superficial.
- Para futuros proyectos sobre el tema, se recomienda mejorar la celda fotoelectrolítica para aumentar la eficiencia del proceso, entre otras, se sugiere:
 - Usar electrodos tridimensionales en los que se aumente notablemente el área de reacción.
 - Como separador de los compartimientos anódico y catódico, usar un vidrio poroso de menor tamaño de poro o un puente salino de agar-agar, de tal manera que se garantice el no mezclado de los electrolitos.
 - Implementar colectores solares con ayuda de los cuales se pueda irradiar luz solar sobre el fotoánodo de N-TiO₂.
- Teniendo en cuenta que la eficacia de los procesos electrolíticos y fotocatalíticos depende en gran medida de la composición del electrolito, se sugiere evaluar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico en la limpieza de vertidos reales de la minería del oro, para así tener un mayor acercamiento a la viabilidad técnica de su aplicación a escalas piloto e industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] DOMENECH XAVIER, JARDIN WILSON Y LITTER MARTA. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes Vol 1 (2000) p. 1-26
- [2] GARCÉS LUIS FERNANDO Y PEÑUELA GUSTAVO ANTONIO. Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. Medellín, Corporación Universitaria Lasallista. Vol 3 (2006) p. 51-76
- [3] BLANCO JULIÁN, MALATO SIXTO, ESTRADA CLAUDIO, BANDALA ERICK, GELOVER SILVIA Y LEAL TERESA. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea Vol 3 (2006) p. 51-76.
- [4] TEIK-THYE LIM, POW-SENG, MADHAVI SRINIVASAN & ANTHONYG. FANE. TiO₂/AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation. (2011).
- [5] CORINA VACAROIU, MADALIN ENACHE Y Co. The effect of thermal treatment on antibacterial properties of nanostructured TiO₂(N) films illuminated with visible light. W. J Microbiol B. (2009).p. 25:27–31.
- [6] K. POMONI, A. VOMVAS, CHR. TRAPALIS. Dark conductivity and transient photoconductivity of nanocrystalline undoped and N-doped TiO₂ sol-gel thin films. Thin Solid Films. Vol 516 (2008). p. 1271–1278
- [7] YU HUA, WANG JING, ZHANG SHANQING, LI XINJUN, ZHAO HUIJUN. Layered Fe(III) doped TiO₂ thin-film electrodes for the photoelectrocatalytic oxidation of glucose and potassium hydrogen phthalate CH. SC. BULLETIN Vol 56 (2010). p. 2475-2480, DOI: 10.1007/s11434-010-4502-8

[8] R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI, Y. TAGA. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* Vol 293 (2001) p. 269-271.

[9] P.-G. WU, C.-H. MA, J.K. SHANG. Characteristics of N-doped TiO₂ thin films grown on unheated glass substrate by inductively coupled plasma assisted dc reactive magnetron sputtering. *A. Surface Science* Vol 255 (2009) p. 9149–9153

[10] H. IRIE, W. WATANABE, K. HASHIMOTO, J. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. *J. Phys. Chem. B*, Vol 107 (2003), p. 5483–5486.

[11] CANDAL R, RODRIGUEZ J, COLÓN G, GELOVER S, ELENA VIGIL SANTOS, ANTONIO JIMENEZ GONZÁLEZ Y MIGUEL A. BLESA. *Materiales para fotocatalisis y Electrofotocatalisis*. Cap 7 pag 152

[12]. T. WATANABE, A. NAKAJINA, K. HASHIMOTO, Y. SHIGESATO, T. HARADA Y N. OHNISHI. 5th, International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air; 14-15.London, Ontario, Canadá. p 26-30 Junio, 2000.

[13] DEYONG WU, MINGCE LONG, WEIMIN CAI, CHAO CHEN, YAHUI. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ photocatalyst with high visible light activity. *J. of Alloys and Comp.* Vol 502 (2010). p. 289–29

[14] C. BURDA, Y. LOU, X. CHEN, A.C.S. SAMIA, J. STOUT, J.L. GOLE. Enhanced Nitrogen.Doping in TiO₂ Nanoparticles, *Nano Lett.* Vol 3 (2003). p 1049–1051

[15] CRISTIANA DI VALENTIN, EMANUELE FINAZZI, GIANFRANCO PACCHIONI, ANNABELLA SELLONI, STEFANO LIVRAGHI, MARIA CRISTINA

PAGANINI, ELIO GIAMELLO. N-doped TiO₂: Theory and experiment. Universidad de Milano-Bicocca. *Ch .Ph. Vol 339* . (2007). p. 44-56.

[16] ALLEN J. BARD. Photoelectrochemistry, *Science* (11 January 1980, Vol 207, Number 4427).

[17] HELMUT DISLICH, SCHOTT GLASWERKE. Coatings, Thin Films and Surface Treatment: Thin Films from the Sol-Gel Process. (1988).

[18] NOLAN T. NICHOLAS. Sol-Gel synthesis and characterisation of novel metal oxide nanomaterials for photocatalytic applications. Dublin Institute of Technology (2010).

[19] BYRAPPA K. Hydrothermal growth of crystals. *ProgCryst Grow Charact. S. Handbook of crystal growth* (2010) .p. 599-653.

[20] BYRAOOA K, YOSHIMURA M. Handbook of hydrothermal technology (2001).

[21] SHIGEYUKI SOMIYA, RUSTUM ROY AND SRIDHAR KOMARNENI. Powder Synthesis and Characterization: Hydrothermal Synthesis of Ceramic Oxide Powders. *Ch. Processing of Ceramics Vol 2* (2005). p. 2-3

[22] TÉLLEZ ANGELA, DÍAZ FABIAN. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2010.

[23] CHRISTOPHE CANTAU, THIERRY PIGOT, JEAN-CHARLES DUPIN, SYLVIE LACOMBE. N-doped TiO₂ by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range. *J. of Photochemistry Ph. A Chemistry Vol 216* (2010).p. 201-20.

- [24] DESONG WANG, LIBIN XIAO, QINGZHI LUO, XUEYAN LI, JING AN, YANDONG DUAN. Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300°C. J. H. Mat. Vol 192 (2011). p. 150–159.
- [25] JUNXIA YU, JUNGYU WANG, JIAN ZHANG, ZHILE HE, ZHIHONG LIU, XINPING AI. Characterization and photoactivity of TiO₂ sols prepared with triethylamine Materials Letters Vol 61 (2007). p. 4984–4988
- [26] YUTA YOKOSUKA, KYOICHI OKI, HIROMASA NISHIKIORI, YUKICHI TATSUMI, NOBUAKI TANAKA, TSUNEO FUJII. Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. R. CH. INT. Vol 35 (2009). p. 43-53.
- [27] E.C. MUNIZ, M.S. GOES, J.J. SILVA, J.A. VARELA, E. JOANNI, R. PARRA, P.R. BUENO. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. C. Int. Vol 37(2010). p.1017–1024.
- [28] N.T. NOLAN, M.K. SEERY, S.J. HINDER, L.F. HEALY, S.C. PILLAI. A systematic study of the effect of silver on the chelation of formic acid to a titanium precursor and the resulting effect on the anatase-to-rutile transformation of TiO₂. J. Phys. Chem. C. 114 (30). (2010). p. 13026–13034
- [29] NICHOLAS T. NOLAN, DAMIAN W. SYNNOTT, MICHAEL K. SEERY, STEVEN J. HINDER, AXEL VAN WASSENHOVEN, SURESH C. PILLAI. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂. J. of Hazardous M.(2011).p.1-7.
- [30] A. VERMA, S.B. SAMANTA, A.K. BAKHSHI, S.A. AGNIHOTRY. Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin coated TiO₂ films. J: Solid State Ionics. Vol 176 (2004) p.2285-2295.

- [31] J. VAZQUEZ-ARENAS, G. VÁZQUEZ, A.M. MELÉNDEZ, IGNACIO GONZÁLEZ. The Effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ Step on Copper Electrocrystallization in Acid Noncomplexing Electrolytes. J: Electrochem. Soc. Vol 154 (2007) p. D473-D481.
- [32] T. A. EGERTON. Does photoelectrocatalysis by TiO_2 work? J: Chem. Technol. Biotechnol. Vol 86 (2011) p. 1024-1031.
- [33] K. R. REYES-GIL, E. A. REYES-GARCÍA, DANIEL RAFTERY. Photoelectrochemical Analysis of Anion-Doped TiO_2 Colloidal and Powder Thin-Film Electrodes. J: Electrochem. Soc. Vol 153 (2006) p. A1296-A1301.
- [34] A.J. BARD Y L.R. FAULKNER. Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons: Nueva York, 1980; 2a ed., (2000).
- [35] B. DABROWSKI, J. HUPKA, M. ZURAWSKA, J.D. MILLER. Laboratory and pilot scale photodegradation of cyanide-containing wastewaters. J: Physicochem. Problems of Mineral Processing. Vol 39 (2005) p 229-248.
- [36] C. LIU, D. FU, H. LI. Behaviour of multi-component mixtures of tetracyclines when degraded by photoelectrocatalytic and electrocatalytic technologies. J: Environ. Technol. Vol iFirst (2011) p 1-9.
- [37] A.MILCHEV Y V.BOZHEVOLNOV. Initial stages of mercury electrodeposition on glassy carbon. Ext. Abstracts 6th International. Conference on Crystal Growth, Moskow, (1980) p. 491.
- [38] L. D. LAU, R. RODRIGUEZ, S. HENERY. Photoreduction of Mercuric Salt Solutions at High pH. J: Environ. Sci. Technol. Vol 32 (1998) p. 670-675.

- [39] S. G. BOTTA, D. J. RODRÍGUEZ, A. G. LEYVA, M. I. LITTER. Features of the transformation of Hg^{II} by heterogeneous photocatalysis over TiO_2 . *J: Catalysis Today*. Vol 76 (2002) p. 247-258.
- [40] YU HUA, WANG JING, ZHANG SHANQING, LI XINJUN, ZHAO HUIJUN. Layered Fe(III) doped TiO_2 thin-film electrodes for the photoelectrocatalytic oxidation of glucose and potassium hydrogen phthalate. *J: Chin. Sci. bull V 56* (2011) p 2475.
- [41] VINODGOPAL K, HOTCHANDANI S AND KAMAT P. Electrochemically assisted photocatalysis– TiO_2 particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J: Phys Chem V97* (1993) p9040–9044.
- [42] JIANG D, ZHAO H, ZHANG S AND JOHN R. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO_2 film electrodes. Photocatalytic oxidation of glucose. *J: Phys Chem B V107* (2003) p12774–12780.
- [43] L. R. FAULNER. Understanding Electrochemistry: Some distinctive concepts. *Journal of Chemical Education V 60* (1983) p 262-264.
- [44] PENGHUA WANG, TAO ZHOU, RONG WANG, TEIK-THYE LIM. Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO_2 for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation. (2011).
- [45] A. RAMÍREZ SANTOS. Desarrollo de películas porosas de TiO_2 sobre vidrio conductor ITO por el método sol-gel para su uso como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas. (2009).
- [46] HIROSHI IRIE, Y. WATANABE, K. HASHIMOTO. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ powders. *J: Phys. Chem. B, V107* (2003), p 5483-5486.

ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS

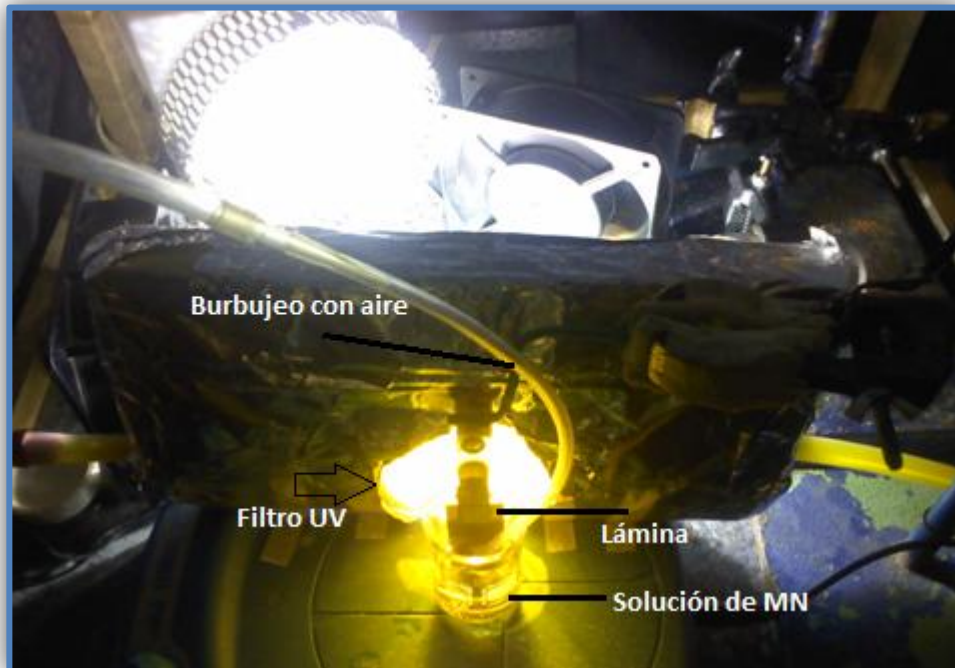
Reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula Química	Especificaciones
Tetraisopropóxido de Titanio (IV)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Aldrich; 97%
2-propanol	$CH_3CHOHCH_3$	Carlo Erba
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	Aldrich; 99%
Ácido Nítrico	HNO_3	Carlo Erba 65%
Agua destilada	H_2O	Lab. Cerámicos
Naranja de Metilo	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Merck; 100%
Lámina de Acero	Inox. AISI 304	Calibre 18
Etanol industrial	C_2H_6O	Merck; 98,9%
Acetona	C_3H_6O	Merck; 99,9%
Trietilamina (TEA)	$N(CH_2CH_3)_3$	Merck; 99%
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	AnalaR; 99.9%
Cloruro de Mercurio	$HgCl_2$	Carlo Erba 99,5%
Cianuro de Potasio	KCN	Merck; 97%
Hidróxido de Potasio	KOH	Merck
Sulfato de Potasio	K_2SO_4	Merck; 99%
Nitrato de Plata	$AgNO_3$	Merck; 98%
Yoduro de Potasio	KI	Carlo Erba 99,5%

Equipos utilizados

Equipo	Aplicación
Agitadores magnéticos FM-008	Agitación de los soles
Dip-Coater- Lab. de Cerámicos	Aplicación de los recubrimientos de N-TiO ₂ y TiO ₂
Baño de ultrasonido Elma E30H	Limpieza de los sustratos
Horno Modelo 0,8, serie 2094, Industrias Terrígeno	Calcinación de los recubrimientos y los polvos de N-TiO ₂
Autoclave- All-American Steam Pressure Sterilizer, 25X120V	Tratamiento hidrotermal de los soles y películas
Colorímetro SMART© Lamotte	Seguimiento de la concentración de MN
Lámpara de halogenuro metálico- (Philips 250 w)	Oxidación del NM bajo luz visible
Lámpara de Mercurio- (Philips 250 w)	Oxidación del NM bajo luz UV
Lámpara MHN-TD con filtro UV (Phillips 150w)	Pruebas electrofotocatalíticas de NM y solución de mercurio cianurada.

ANEXO B. MONTAJE EMPLEADO EN LA DEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO.



ANEXO C. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REMOCION DE MERCURIO EN SOLUCIONES CIANURADAS.

1. Celda electrolítica.



2. Montaje completo.



ANEXO D. POLVOS DE N-TiO₂ OBTENIDOS A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y TEMPERATURA DE CALCINACION.



ANEXO E. FUNCIÓN MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK PARA OBTENER LAS CURVAS F(R) VS ENERGÍA

Fórmulas para calcular la energía BAND-GAP

1. Convertir la longitud de onda en nm (λ_{nm}) a m (λ_m):

$$\lambda(m) = \lambda(nm) \times 0.000000001$$

2. Calcular las energías de Band-Gap por medio de la ecuación de Planck a partir de la longitud de onda.

$$E(eV) = h\nu = h \frac{c}{\lambda(m)}$$

$$h = 4.13566733(10) \times 10^{-15} eV \cdot s$$

$$c = 2,9979245810^8 \frac{m}{s}$$

3. Convertir los valores de absorbancia (A) en porcentaje de reflectancia (%R)

$$A = \log \frac{1}{R}$$

$$10^A = \frac{1}{R}$$

$$R = \frac{1}{10^A}$$

$$\%R = \frac{1}{10^A} \times 100$$

4. Corregir el porcentaje de reflectancia:

SES-99-010=99% Reflectancia

$$R(\infty) = \frac{\%R \times 0.99}{100}$$

5. Aplicar la función Kubelka-Munk (F(R))

$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2R(\infty)}$$

6. Graficar la función Kubelka-Munk Vs la energía de excitación de luz

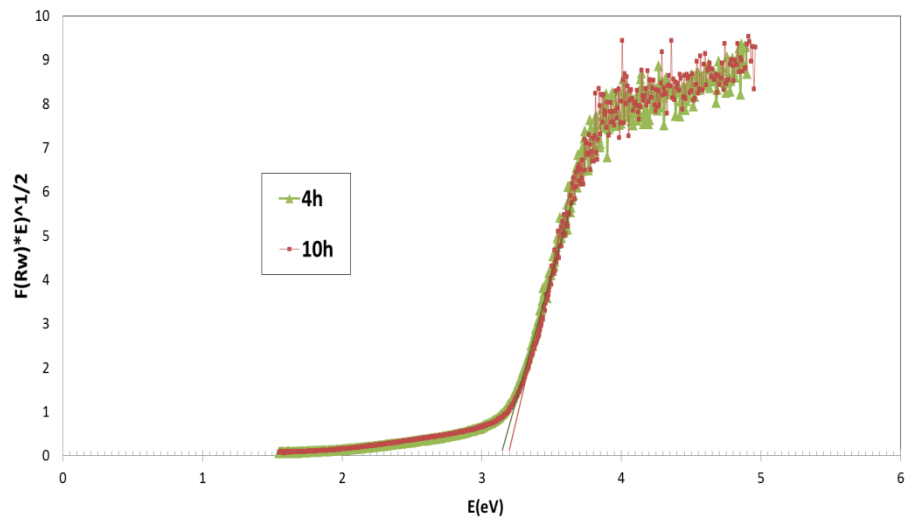
$$F(R(\infty)) \times E^n \text{ Vs. } E$$

Donde:

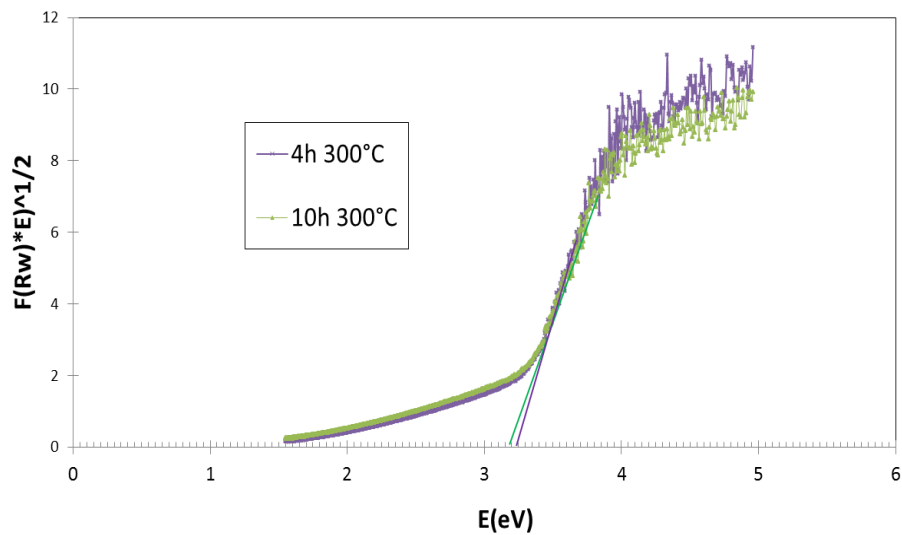
$$n = \frac{1}{2} \text{ Es la Transmisión directa}$$

ANEXO F. CURVAS PARA OBTENER LA ENERGÍA BAND GAP

1. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal sobre el Band gap de los catalizadores sintetizados.



2. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal y calcinación en el Band-gap de los catalizadores sintetizados.



3. Efecto de la temperatura de calcinación en el Band-gap de los catalizadores de 4 horas de tratamiento hidrotérmal.

