

**ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE FOTOÁNODOS DE  
TiO<sub>2</sub>-N CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE  
PARA SU EMPLEO EN EL PROCESO DE REMOCIÓN  
FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO Y CIANURO**



**Ing. EDGAR GUILLERMO FARFÁN CHACÓN**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA, 2014**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE FOTOÁNODOS DE  
TiO<sub>2</sub>-N CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE  
PARA SU EMPLEO EN EL PROCESO DE REMOCIÓN  
FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO Y CIANURO**

**Ing. EDGAR GUILLERMO FARFÁN CHACÓN**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
Magíster en Ingeniería de Materiales**



**Directora:**

**Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**



**Co-director:**

**Dr. ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA, 2014**

## **Agradecimientos**

A la profesora Elcy María Córdoba Tuta por su dirección y apoyo durante toda la investigación.

Al profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes por colaborarme en la co-dirección de la tesis y en la orientación a lo largo de este proceso.

A COLCIENCIAS por la financiación de la Tesis 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 la Vicerrectoría de Investigación y Extensión – Universidad Industrial de Santander.

A la Facultad de Ingenierías Físico-Químicas – Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico para la participación en el Congreso Internacional de Materiales 2011.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente – GIMBA por facilitar sus instalaciones, equipos y reactivos para la realización de la experimentación.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales – GIMAT por el préstamo de sus instalaciones, del horno vertical con control de atmósfera y el video microscopio Hirox®.

A la Escuela de Ingeniería Química – Universidad Industrial de Santander por la colaboración con la realización de las pruebas de espectroscopia FT-IR y facilitar sus molinos para trituración de los polvos.

A la Escuela de Química – Universidad Industrial de Santander por realizar las mediciones de espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X – Universidad Industrial de Santander por realizar las mediciones de DRX a los polvos.

A Silvia Fuentes, Leonardo Castellanos, Darío Santos, Albert Albarracín, Neil Panqueva, Carlos Pérez y Nóryda González por aportarme su conocimiento para cada uno de los pasos que di durante el proyecto.

A Clara López, Carlos Oviedo, Javier Gómez, Diego Hernández, Zaida Torres, Javier Rojas, Libardo Navas, Sergio Solano y a todas las personas de que una u otra forma contribuyeron en mi formación durante la maestría.

## Dedicatoria

En primer lugar dedicar esta meta mis padres Guillermo y María Socorro, por su paciencia y gran apoyo desde todos los puntos, sin el que no hubiese sido posible concluir este trabajo.

A Floren por estar siempre ahí, empujándome y no dejándome estancar, por su paciencia y colaboración en todo lo que necesité.

A toda mi familia por siempre estar pendientes de todo lo que necesité y por brindarme su apoyo.

*Edgar Farfán*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1. FOTOELECTRÓLISIS	22
3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR EL MÉTODO SOL-GEL	25
3.3. EFECTO DEL DOPAJE DEL TiO <sub>2</sub> CON NITRÓGENO SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	27
4. ESTADO DEL ARTE	29
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
5.1. ESTUDIO DE VARIABLES DE SÍNTESIS DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO <sub>2</sub> -N	38
5.1.1. Preparación y caracterización de los soles de TiO <sub>2</sub> -N	38
5.1.2. Obtención y caracterización de polvos de TiO <sub>2</sub> -N	39
5.1.3. Preparación y caracterización de las películas de TiO <sub>2</sub> -N	40
5.1.3.1. Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo	40
5.1.3.2. Morfología de los recubrimientos	41
5.1.3.3. Caracterización electroquímica	41
5.2. EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO DE DEGRADACIÓN DE CIANURO Y MERCURIO USANDO LOS FOTOÁNODOS DE TiO <sub>2</sub> -N	42
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
6.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> -N	44

6.1.1.	Número de capas de TiO <sub>2</sub> -N	44
6.1.2.	Temperatura y atmósfera de calcinación	50
6.1.2.1.	Caracterización de los polvos de TiO <sub>2</sub> -N calcinados bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera	50
6.1.2.2.	Caracterización de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> -N calcinados bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera	58
6.1.3.	Relación molar butóxido de Ti(IV) polimérico (buti-p):Etilendiamina (EDA)	68
6.1.4.	Temperatura del tratamiento térmico del sol	71
6.1.5.	Tiempo de tratamiento térmico del sol	75
6.2.	REMOCIÓN DE Hg(II) y CN <sup>-</sup> POR ELECTRÓLISIS Y FOTOELECTRÓLISIS	79
6.2.1.	Tiempo de electrólisis y fotoelectrólisis	79
6.2.2.	Concentración de Hg(II)	83
6.2.3.	Potencial aplicado a la celda	86
7.	CONCLUSIONES	91
8.	RECOMENDACIONES	92
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	ANEXOS	104

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Relación de variables y niveles de estudio	39
Tabla 2. Condiciones de trabajo para la remoción de $\text{CN}^-$ y $\text{Hg(II)}$ por electrólisis y fotoelectrólisis	43
Tabla 3. Valores de las constantes cinéticas (k) calculadas a partir de las curvas cinéticas de la Figura 8	48
Tabla 4. Tamaño del cristalito para los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a diferentes temperaturas y atmósferas	55
Tabla 5. Valores del ancho de banda calculados por medio de la ecuación de Kubelka–Munk para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinadas bajo diferentes condiciones	58
Tabla 6. Valores de las constantes cinéticas (k) calculadas a partir de las curvas cinéticas de la Figura 17	62
Tabla 7. Valores de la ubicación de la banda de conducción calculados a partir de la voltamperometrías cíclicas de la Figura 19	66
Tabla 8. Valores de viscosidad de los soles tratados térmicamente durante diferentes tiempos	75

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de una celda fotoelectrolítica en la remoción de iones metálicos.	23
Figura 2. Ligando etilendiamina.	27
Figura 3. Efecto del dopaje del $\text{TiO}_2$ con nitrógeno sobre la energía de banda prohibida, A) $\text{TiO}_2$ y B) $\text{TiO}_2\text{-N}$ .	28
Figura 4. Montaje de la celda de dos electrodos utilizada para los ensayos fotoelectrolíticos de naranja de metilo.	31
Figura 5. Esquema de la celda usada para la remoción fotoelectrolítica de $\text{CN}^-$ y $\text{Hg(II)}$ .	32
Figura 6. Fotografías de las películas obtenidas con diferentes números de capas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ .	45
Figura 7. Micrografías ópticas (1400x) y reconstrucción superficial de las películas obtenidas con diferentes números de capas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ .	46
Figura 8. Efecto del número de capas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ en los fotoánodos sobre la cinética de oxidación de naranja de metilo por electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d).	47
Figura 9. Potenciales a circuito abierto para películas calcinadas en aire con (a) una y (b) dos capas y en nitrógeno con (c) una y (d) dos capas.	49
Figura 10. Fotografías de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ sin calcinar, calcinados en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno.	51
Figura 11. Espectros FT-IR de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno.	52
Figura 12. Difractogramas de polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno.	54
Figura 13. Termogramas para los xerogeles de $\text{TiO}_2\text{-N}$ en atmósferas de	56

	aire y nitrógeno.	
Figura 14.	Espectros UV-Vis de polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno, comparados con el $\text{TiO}_2$ comercial P-25.	57
Figura 15.	Micrografías SEM de los fotoánodos calcinados bajo diferentes condiciones.	59
Figura 16.	Contenido semi-cuantitativo de nitrógeno obtenido por microanálisis EDS para los fotoánodos calcinados bajo diferentes condiciones.	60
Figura 17.	Efecto de la temperatura y atmósfera de calcinación de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ en la cinética de oxidación de naranja de metilo por electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d).	61
Figura 18.	Potenciales a circuito abierto en ciclos de iluminación-oscuridad para los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados bajo diferentes condiciones a) aire, b) nitrógeno.	63
Figura 19.	Voltamperometrías cíclicas de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinadas en atmósfera de Nitrógeno a: (a) $300^\circ\text{C}$ , (b) $400^\circ\text{C}$ , (c) $500^\circ\text{C}$ , (d) $600^\circ\text{C}$ y (e) $700^\circ\text{C}$ .	65
Figura 20.	Posición aproximada del borde inferior de la banda de conducción derivada de los voltamperogramas de la Figura 19 para los materiales calcinados en atmósfera de nitrógeno a: (a) $300^\circ\text{C}$ , (b) $400^\circ\text{C}$ , (c) $500^\circ\text{C}$ , (d) $600^\circ\text{C}$ y (e) $700^\circ\text{C}$ .	65
Figura 21.	Comparación de los valores de potencial de la banda de conducción (BC) y el potencial a circuito abierto (OCP) para los semiconductores calcinados bajo atmósfera de nitrógeno.	67
Figura 22.	Espectros FT-IR para los catalizadores obtenidos con diferentes relaciones buti-p:EDA.	68
Figura 23.	Espectros UV-Vis y valores de $E_g$ para los catalizadores obtenidos con diferentes relaciones buti-p:EDA.	69

Figura 24. Micrografías SEM de los fotoánodos obtenidos con diferentes relaciones molares buti-p:EDA.	70
Figura 25. Efecto de la relación molar buti-p:EDA en los fotoánodos sobre la cinética de oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo.	70
Figura 26. Potenciales a circuito abierto de las películas obtenidas con diferentes relaciones buti-p:EDA.	71
Figura 27. Espectros FT-IR de los catalizadores sintetizados con diferentes temperaturas de tratamiento térmico del sol.	72
Figura 28. Espectros UV-Vis de polvos de TiO <sub>2</sub> -N obtenidos con diferentes temperaturas de tratamiento del sol.	73
Figura 29. Micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos con soles tratados a diferentes temperaturas.	74
Figura 30. Curvas cinéticas de oxidación fotoelectrolítica de NM empleando fotoánodos obtenidos a partir de soles de TiO <sub>2</sub> -N tratados a diferentes temperaturas.	74
Figura 31. Espectros FT-IR de los catalizadores obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.	76
Figura 32. Espectros UV-Vis de los catalizadores obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.	76
Figura 33. Micrografías SEM de los fotoánodos obtenidos con soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.	77
Figura 34. Curvas cinéticas de oxidación fotoelectrolítica de NM empleando fotoánodos obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.	78
Figura 35. Condiciones establecidas para la síntesis de los fotoánodos de TiO <sub>2</sub> -N.	78
Figura 36. Evolución de la corriente con el tiempo en los experimentos de degradación de CN <sup>-</sup> y Hg(II). Solución sintética 0.2 M CN <sup>-</sup> , 5x10 <sup>-4</sup> M Hg(II), pH 11, potencial aplicado 2V.	80

Figura 37. Porcentaje de degradación de (a) $\text{CN}^-$ y (b) $\text{Hg(II)}$ a través del tiempo. Solución sintética $0.2 \text{ M CN}^-$ , $5 \times 10^{-4} \text{ M Hg(II)}$ , pH 11, potencial aplicado 2V.	81
Figura 38. Evolución con el tiempo de los potenciales en ánodo y cátodo durante el proceso fotoelectrolítico de reducción de $\text{Hg(II)}$ y oxidación de $\text{CN}^-$ . Solución sintética $0.2 \text{ M CN}^-$ , $5 \times 10^{-4} \text{ M Hg(II)}$ , pH 11, potencial aplicado 2V.	82
Figura 39. Análisis óptico de los depósitos de $\text{Hg}^0$ sobre el cátodo: a) Micrografía óptica confocal a 2800x, b) Reconstrucción 3D de la superficie catódica.	83
Figura 40. Porcentajes de remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes concentraciones de $\text{Hg(II)}$ .	84
Figura 41. Corriente generada en la remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes concentraciones de $\text{Hg(II)}$ .	85
Figura 42. Evolución de los potenciales del ánodo y del cátodo en el proceso de remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes concentraciones de $\text{Hg(II)}$ .	86
Figura 43. Porcentajes de remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes potenciales.	87
Figura 44. Corriente generada en la remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes potenciales.	88
Figura 45. Evolución de los potenciales en ánodo y cátodo durante la remoción fotoelectrolítica de $\text{Hg(II)}$ y $\text{CN}^-$ a diferentes potenciales.	88
Figura 46. Densidades de corriente en ánodo y cátodo obtenidas a partir de la Figura 44.	90

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Reactivos empleados	104
Anexo B. Cálculo gráfico de las constantes cinéticas de las oxidaciones de naranja de metilo	105
Anexo C. Cálculo de la energía de banda prohibida	108
Anexo D. Espectros EDS a partir de los cuales se determinó el contenido de nitrógeno en los recubrimientos calcinados bajo diferentes condiciones.	110

## RESUMEN

**Título:** ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub>-N CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE PARA SU EMPLEO EN EL PROCESO DE REMOCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE MERCURIO Y CIANURO\*

**Autor:** Edgar Guillermo Farfán Chacón\*\*

**Palabras clave:** Foelectrólisis, TiO<sub>2</sub>-N, remoción, dopado, sol-gel

**Contenido:** En el presente trabajo se estudió el proceso de síntesis del dióxido titanio con nitrógeno, empleando butóxido de Ti(IV) como precursor de titanio, 1-butanol como solvente y como dopante etilendiamina. Los soles obtenidos a partir de los anteriores reactivos por medio de la técnica sol-gel fue depositado por medio del dip-coating en un sustrato metálico de acero inoxidable AISI 304 y calcinados en hornos con atmósferas oxidantes y reductoras, evaluando la oxidación del naranja de metilo por medio de la electrólisis y fotoelectrólisis. Los soles, películas y polvos obtenidos a partir de los reactivos anteriormente descritos fueron caracterizados por medio de técnicas como difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis e infrarroja, microscopía, electrólisis y fotoelectrólisis; con el fin de lograr obtener las condiciones del sustrato que logran la mayor oxidación del naranja de metilo.

Una vez obtenida la película que presentó las condiciones más favorables para la oxidación del naranja de metilo, se procedió a trabajar empleando una celda de dos electrodos para la remoción de CN<sup>-</sup> y Hg(II), por medio de procesos electrolíticos y fotoelectrolíticos. Las películas obtenidas presentaron una eficiencia del 60% en la reducción del Hg(II) y un 50% en la oxidación del CN<sup>-</sup> en los procesos fotoelectrolíticos, así como aplicar un potencial de 2.5V a la celda va a favorecer las reacciones.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad Ingenierías Físico-Químicas. Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Co-director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## ABSTRACT

**TITLE:** PROCESS SYNTHESIS STUDY OF PHOTOANODES N-TiO<sub>2</sub> WITH PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT FOR USE IN THE PROCESS OF REMOVING PHOTOELECTROLYTIC OF MERCURY AND CYANIDE\*

**Author:** Edgar Guillermo Farfán Chacón\*\*

**Keywords:** photoelectrolysis, N-TiO<sub>2</sub>, removal, doped, sol-gel

**Description:** In this paper the synthesis of titanium with nitrogen dioxide was studied using butoxide Ti(IV) as titanium precursor, 1- butanol as a solvent and as a dopant ethylenediamine. Sols obtained from the above reagents through the sol-gel was deposited by the dip-coating on a metallic substrate of stainless steel AISI 304 and burned in furnaces with oxidizing and reducing atmospheres, evaluating the oxidation of methyl orange through electrolysis and photoelectrolysis. Sols, films and powders produced from the reagents described above were characterized by techniques such as X-ray diffraction, infrared and UV -Vis spectroscopy, microscopy, electrolysis and photoelectrolysis; in order to accomplish the condition of the substrate that achieved the higher oxidation of methyl orange.

Once obtained, the movie that introduced the most favorable for the oxidation of methyl orange conditions, we proceeded to work using a two-electrode cell for removal of CN<sup>-</sup> and Hg(II) by means of electrolytic processes and photoelectrolytic. The obtained films had a 60% efficiency in reducing the Hg(II) and 50% in the oxidation of CN<sup>-</sup> in photoelectrolytic processes, and applying a potential of 2.5V to the cell is to facilitate the reactions.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad: Ingenierías Físico-Químicas. Escuela: Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Co-director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centró en el estudio de variables de síntesis de fotoánodos de dióxido de titanio dopado con nitrógeno ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), para emplearlos en el proceso fotoelectrocatalítico de limpieza de aguas contaminadas con cianuro y mercurio. Se encontraron las condiciones adecuadas para la obtención de fotoánodos con mayor actividad fotoelectrocatalítica en presencia de luz visible. Tales fotoánodos consistieron de recubrimientos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  depositados sobre láminas de acero inoxidable AISI SAE 304, para lo cual se emplearon las técnicas sol-gel y dip-coating.

La hipótesis planteada era que al controlar las variables de síntesis de películas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sobre un sustrato conductor se obtendrían ánodos fotoactivos bajo luz visible, que podrían ser usados directamente en el proceso de oxidación de cianuro e indirectamente en la reducción electrolítica de  $\text{Hg(II)}$  en soluciones cianuradas a través de la fotocorriente generada.

La metodología empleada se dividió en dos etapas fundamentales, la primera consistió en el estudio de las variables de síntesis de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (número de capas, temperatura y atmósfera de calcinación, relación molar alcóxido de Ti: Etilendiamina y temperatura y tiempo del tratamiento térmico del sol). La actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos fue evaluada bajo ensayos de oxidación del colorante naranja de metilo. Una vez encontradas las condiciones adecuadas para la síntesis de los fotoánodos, se procedió con la segunda etapa, donde se evaluó la eficiencia de los fotoánodos en el proceso de remoción fotoelectrocatalítica de cianuro y mercurio en soluciones sintéticas. Las variables de estudio de esta etapa fueron: concentración de mercurio, potencial aplicado y tiempo del proceso fotoelectrocatalítico.

## 1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Toda actividad humana genera un impacto ecológico dentro y fuera de su entorno, produciendo un desequilibrio al producirse la muerte de animales y de especies vegetales. Por tal motivo, en los países industrializados se han tomado medidas para evitar o minimizar estos impactos, bien sea por medio de tareas de prevención de la contaminación o del tratamiento de los efluentes y desechos antes de ser vertidos al ambiente. Las aguas residuales de procesos metalúrgicos (minería, galvanoplastia, etc.) se han constituido en desechos industriales inorgánicos de gran poder contaminante, por sus características tóxicas y corrosivas. En este sentido, la actividad minera constituye uno de los sectores industriales que genera mayor contaminación ambiental por metales pesados y cianuro. Un ejemplo de ello se tiene en el distrito minero de California y Vetás en Santander, donde la recuperación de oro de yacimientos filonianos, de tipo hidrotermal, se lleva a cabo a través de operaciones de beneficio que involucran principalmente molienda, concentración gravimétrica, amalgamación en barriles y cianuración por percolación o agitación. En esta zona, operan diferentes plantas que procesan miles de toneladas de mineral al año, que junto con cientos de mineros informales, generan efluentes contaminados con mercurio y cianuro, los cuales son vertidos al río Suratá, que abastece a la planta de Bosconia de la compañía del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga [26], desde donde se suministra agua potable a la ciudad de Bucaramanga.

De acuerdo a registros de la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) [40], entre los años 2007 y 2008, las concentraciones promedio de cianuro y mercurio en la quebrada La Baja, del municipio de California, fueron de 5.68 ppb y 0.68 ppm, respectivamente. No obstante, tales concentraciones han llegado a valores tan altos como 13.2 ppb Hg y 2.5 ppm CN<sup>-</sup>, lo cual resulta preocupante si se tiene en cuenta que dicha quebrada

vierte su cauce en el río Suratá. Estos valores superan los permisibles dados por la norma colombiana para aguas [67], la cual estableció que los límites para el tratamiento de agua debe ser de 2 ppb para el mercurio y 0.2 ppm para el cianuro. Por otro lado, los reportes de la CDMB sobre los vertidos mineros para los años 2000 a 2008, señalan concentraciones de mercurio de hasta 500 ppm y superiores a 2000 ppm para el cianuro. A pesar de la toxicidad de los desechos que generan los procesos de amalgamación y cianuración, estos son usados por la minería artesanal y pequeña en Colombia, mientras que la gran industria minera del oro utiliza solo cianuro, por su alta eficiencia y economía. Lo anterior ha creado la necesidad de desarrollar técnicas de descontaminación para tratar tales desechos, que sean económicas y ambientalmente amigables.

Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como la precipitación química [31], adsorción con carbón activado [53], intercambio iónico [82] y biodegradación [81], no siempre son eficaces debido principalmente a las diversas sustancias que contienen los efluentes, a los altos niveles de concentración de los contaminantes y la generación de subproductos; lo cual pone en evidencia la necesidad de contar con sistemas de tratamientos nuevos y más eficientes. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser una de las tecnologías más promisorias para la limpieza de aguas contaminadas con residuos industriales. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en particular, es el catalizador preferido en procesos fotocatalíticos dada su estabilidad, bajo precio y baja toxicidad, además de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son favorables para la oxidación de muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos y para la reducción de un gran número de iones metálicos en solución acuosa [13]. Sin embargo, este proceso presenta ciertas desventajas que limitan su aplicación, como el uso del fotocatalizador en polvo, ya que requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador. Por otra parte, durante la remoción fotocatalítica de iones metálicos, los metales reducidos se depositan sobre la superficie del catalizador, lo que hace

ineficiente la tecnología. Por tanto, para la remoción de iones metálicos, como el Hg(II), resulta más conveniente la fotoelectrocatalisis, proceso que se lleva a cabo en una celda electroquímica, donde el TiO<sub>2</sub> puede ser soportado sobre un sustrato conductor y el cátodo es un electrodo conductor conveniente. De esta forma, los procesos de oxidación y reducción ocurren separadamente, debido a la acción combinada de la corriente generada al aplicar un voltaje externo y la corriente fotogenerada por la irradiación de luz UV sobre el fotoánodo.

No obstante, el uso del dióxido de titanio como fotocatalizador tiene una gran limitación, y es que sólo puede ser excitado bajo iluminación con luz UV ( $\lambda < 388$  nm), debido a su gran banda prohibida (3.2 eV). Tan sólo el 3 a 5 % de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre se encuentra en la región UV; mientras que el 45 % lo hace en la región visible [21]. Por tanto, para llegar a usar eficientemente la luz solar en procesos fotoquímicos con TiO<sub>2</sub>, se hace necesaria la modificación de su estructura electrónica. Esto último puede lograrse dopándolo con elementos metálicos y no metálicos, siendo estos últimos los más promisorios y en especial el nitrógeno [7]. A pesar de que en la literatura existe abundante información sobre la efectividad del dopaje de TiO<sub>2</sub> con nitrógeno (TiO<sub>2</sub>-N), para aumentar su fotoactividad bajo luz visible [42, 69, 88, 92], dichas investigaciones han sido enfocadas principalmente al dopaje de polvos del catalizador, para su uso en procesos de fotooxidación de contaminantes, principalmente orgánicos.

Teniendo en cuenta la escasez de investigaciones sobre síntesis de películas de TiO<sub>2</sub>-N activas químicamente bajo luz visible, y que éstas pueden constituir los fotoánodos en los reactores fotoelectrolíticos que se desean construir para la remoción de mercurio y cianuro de efluentes mineros, el alcance principal del presente trabajo fue sintetizar fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N fotoactivos bajo luz visible, para su aplicación en el proceso fotoelectrocatalítico de remoción de cianuro y mercurio.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el proceso de síntesis de fotoánodos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en el proceso de remoción fotoelectrolítica de mercurio y cianuro.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar una metodología para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  soportadas sobre sustratos conductores, a través del método sol-gel y controlando la atmósfera durante su calcinación.
- Caracterizar física, térmica, mineralógica y foto-físicamente las películas fotocatalizadoras obtenidas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica bajo luz visible de los fotoánodos 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 soluciones sintéticas cianuradas con  $\text{Hg(II)}$ .

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. FOTOELECTRÓLISIS

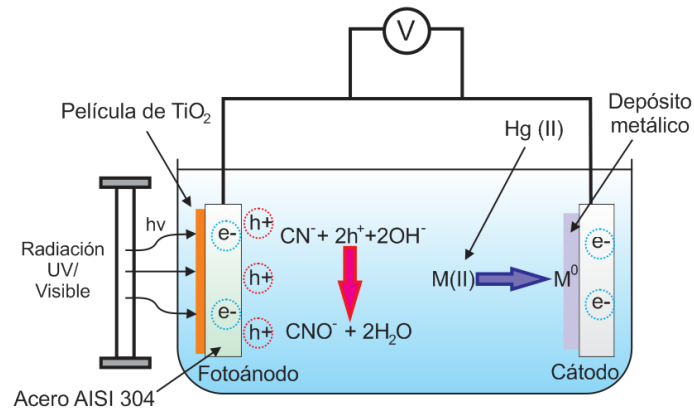
En la remoción fotoelectrolítica de contaminantes se combinan dos tecnologías, electrólisis y fotocatalisis, tomando lo mejor de cada una de ellas, lo que provoca un efecto sinérgico entre éstas [15]. La electrólisis, en la que mediante la aplicación de un potencial se eliminan los contaminantes, ya sea oxidándolos o reduciéndolos a sustancias inocuas o menos tóxicas, y la fotocatalisis, en donde partículas de un material semiconductor (generalmente  $\text{TiO}_2$ ) absorben luz, generando dos especies muy reactivas: electrones ( $e^-$ ) con un potencial reductor y huecos ( $h^+$ ) que tienen un gran potencial oxidante, las cuales también participan en las reacciones de oxidación y reducción de especies contaminantes.

Adicionalmente, la fotoelectrólisis tiene otras ventajas frente a cada una de las dos técnicas que la conforman (la electrólisis y la fotocatalisis), como son: i) emplear el fotocatalizador soportado sobre un sustrato conductor, lo que evita la difícil e ineficiente etapa de separación del fotocatalizador; ii) aumentar la velocidad de remoción, debido a la contribución que hace la energía lumínica en la cinética del proceso, iii) separar las reacciones que suceden sobre el catalizador cuando se realiza fotocatalisis [58] y iv) separar los portadores de carga, evitando su recombinación, al aplicar un potencial [28], lo que aumenta la velocidad de transferencia de electrones y huecos [12]. Aunque en la fotoelectrólisis se separan las reacciones en diferentes electrodos (por ejemplo: oxidación de cianuro en el fotoánodo y reducción de mercurio (II) en el cátodo), el potencial de los electrones en el semiconductor seguirá siendo un indicador del potencial de los electrones en el cátodo, por lo que influye en la remoción de mercurio en el cátodo [60].

En la Figura 1 se ilustra una celda fotoelectrolítica típica, la reacción anódica se lleva a cabo sobre el fotoánodo (película del semiconductor), en donde los huecos

fotogenerados,  $h_{BV}^+$ , pueden producir directamente la oxidación de cianuro en solución. Por otra parte, los electrones fotogenerados,  $e_{BC}^-$ , difunden a través de la película de  $TiO_2$ , y son transportados al cátodo, para reducir los iones metálicos presentes en solución.

**Figura 1.** Esquema de una celda fotoelectrolítica en la remoción de iones metálicos.



Fuente: Autor

A pesar de todas las ventajas y la potencialidad que podría presentar la fotoelectrólisis, ésta aún se encuentra en etapa de investigación, por lo que es necesario el desarrollo de trabajos fundamentales. Entre los campos de investigación más relevantes para que el desarrollo tecnológico de la fotoelectrólisis sea una realidad, se encuentra el de la ciencia y procesamiento de los materiales, pues la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas depende, entre otros factores de las propiedades de los materiales constituyentes de los electrodos. Igualmente importantes son las propiedades intrínsecas del material semiconductor, como lo son: la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) entre las bandas de conducción y de valencia del material,  $E_g$ , el potencial de la banda de conducción y de valencia del semiconductor, y la resistencia a la fotocorrosión, así como las propiedades dependientes del proceso de preparación del fotoelectrodo, como por ejemplo, la resistencia eléctrica, el transporte de las cargas fotogeneradas y el área del electrodo.

El procesamiento de los materiales involucra la preparación de una película constituida del material fotocatalizador. Con este propósito se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones [15]:

- ✓ El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- ✓ Debe conseguirse una muy buena adherencia del semiconductor al soporte; esta condición es crítica porque la abrasión provocada por la solución cuando está en agitación juega un papel importante.
- ✓ El área superficial expuesta de la película semiconductor, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables de reacción.
- ✓ La estabilidad de la película de fotocatalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de un tiempo prolongado de operación; en particular; debe asegurarse que no tengan lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del fotocatalizador.

Como soporte podría emplearse un vidrio conductor (ITO: Indium-Tin Oxide o FTO: Fluorine-Tin Oxide), el cual permite obtener un electrodo transparente con una mayor área para la iluminación al permitir el paso de la luz por una mayor superficie [32]. Sin embargo, para la aplicación en una celda fotoelectrolítica, puede ser mejor, tanto desde el punto de vista económico, como en la eficiencia del proceso, el uso de sustratos metálicos (acero inoxidable, titanio, etc.) [51].

Diferentes técnicas permiten fijar los materiales semiconductores al soporte; algunas se realizan en fase líquida, a partir de suspensiones del semiconductor prefabricado (por impregnación o deposición electroforética) o a partir de los precursores del semiconductor (por el método sol-gel mediante las técnicas de dip-coating, spin-coating o slip-casting). Otras en fase vapor, por métodos más sofisticados entre los cuales se destaca el depósito químico de vapor (CVD: Chemical Vapor Deposition), el bombardeo catódico (sputtering) y el rocío pirolítico (spray pyrolysis). La técnica dip-coating es elegida por su simplicidad y consiste en

la inmersión del sustrato en el sol a una velocidad controlada, para luego ser retirada del sol a la misma velocidad, lográndose obtener un recubrimiento homogéneo. Los materiales semiconductores soportados en un sustrato conductor permite el empleo de técnicas electroquímicas, como voltamperometría, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy), que resultan de gran utilidad para la caracterización de los fotoelectrodos [30].

### **3.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR EL MÉTODO SOL-GEL**

El proceso sol-gel posee múltiples ventajas, como son, producir compuestos de alta pureza, homogeneidad a escala atómica, el poder reducir la temperatura y tiempos en los tratamientos térmicos para poder obtener el producto deseado y tener un buen control del tamaño de la partícula [52]. Esta es una ruta química que inicia con la preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel) [17].

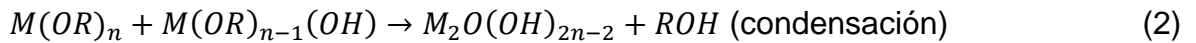
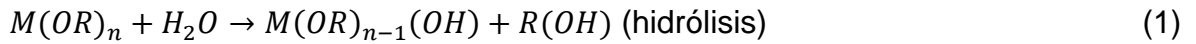
Los pasos que se siguen en la síntesis al aplicar la técnica sol-gel son [52]:

- ✓ Mezclado de una suspensión coloidal o sol, a un pH determinado.
- ✓ Condensación de las partículas coloidales hidrolizadas, formando una red tridimensional, aumentando la viscosidad. Este proceso se logra por medio de la agitación mecánica y aplicación de temperatura.
- ✓ Estabilización y envejecido, lo que permite obtener estructuras más rígidas, al mantener la viscosidad constante. Durante este periodo continua la policondensación junto con la reprecipitación de la red del gel, lo que permite el aumento del grosor de las cadenas y disminuye la porosidad. La fuerza del gel depende del tiempo de envejecido y esta debe ser lo suficiente como para no permitir el agrietamiento durante el secado.
- ✓ En la etapa de secado el solvente se elimina de los poros de la red, si es un secado convencional, el producto obtenido se llama xerogel, pero si es un

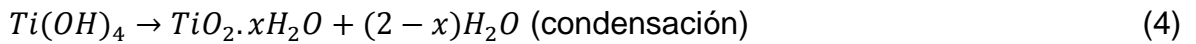
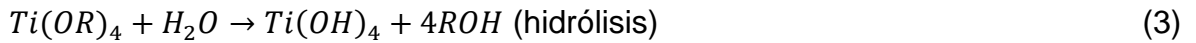
secado supercrítico, el producto que se obtiene se llama aerogel, el cual presenta áreas superficiales mayores que el xerogel, debido a que el sólido conserva la estructura del gel.

- ✓ La calcinación es un tratamiento térmico en donde se eliminan los poros del gel, la temperatura depende de las dimensiones de la red del poro, conectividad de los poros y área superficial de la muestra.

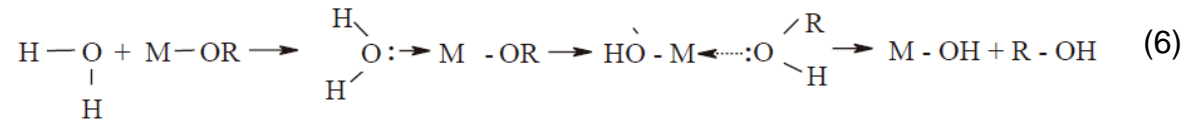
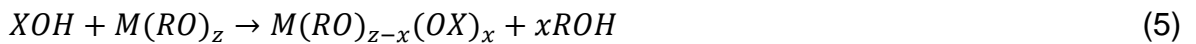
El proceso de síntesis sol-gel involucra el uso de precursores metálicos, principalmente alcóxidos metálicos, lo que permite obtener redes macromoleculares por medio de reacciones de hidrólisis (formación del sol) y condensación (formación del gel) al agregar agua o una solución agua/alcohol, por medio de tres mecanismos: alcoxolación, oxolación y olación [75]:



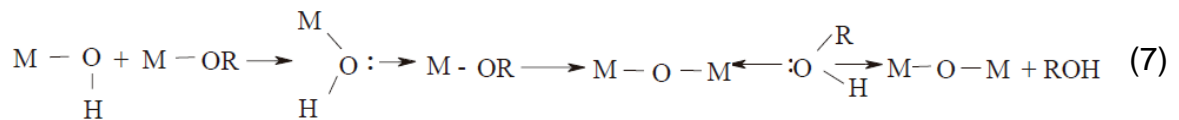
Los alcóxidos de titanio cumplen las reacciones de hidrólisis y condensación así:

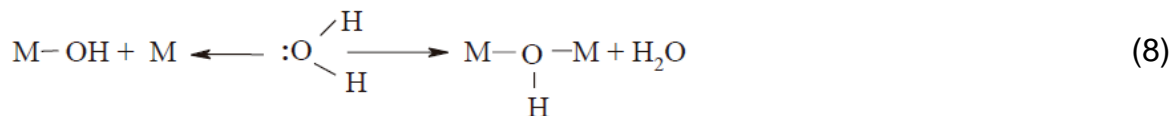


Las reacciones que ocurren en un medio alcohólico son [72]:



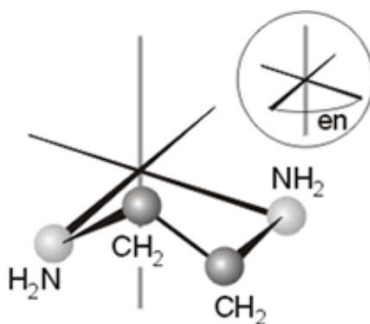
Durante el curso de las reacciones de condensación se forman los puentes oxo y hidroxilo [72]:





El proceso de la obtención del sol puede ser modificado, añadiendo impurezas o dopando el material, como en la presente investigación, en la cual se modificó el TiO<sub>2</sub> añadiendo nitrógeno a su estructura, mediante el uso de un agente dopante adecuado como la etilendiamina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). La relación molar dopante/alcóxido debe ser menor a la estequiométrica, con el fin de facilitar la inclusión del átomo dopante (N); además, es importante considerar que debido a que la etilendiamina es un ligando bidentado (Figura 2) (ocupa dos posiciones en la esfera de coordinación del metal), la relación estequiométrica es 1:3 [80].

**Figura 2.** Ligando etilendiamina.



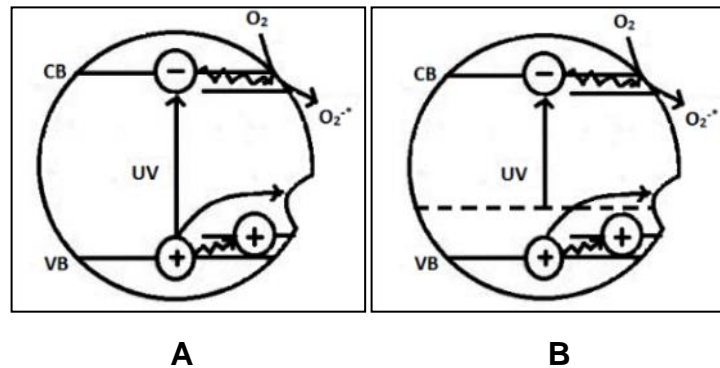
Fuente: Los compuestos de los metales de transición. Ligandos polidentados [80].

### 3.3. EFECTO DEL DOPAJE DEL TiO<sub>2</sub> CON NITRÓGENO SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

El dióxido de titanio presenta la limitación de ser fotoactivo solo cuando es irradiado con luz UV, debido a su ancho de banda prohibida (3.0-3.2 eV, según su estructura cristalina, rutilo o anatasa, respectivamente) [14]. Por tal motivo, se han investigado diversas estrategias para lograr un mejor aprovechamiento de la luz solar (compuesta principalmente de luz visible) en los procesos fotocatalíticos, entre las que se destaca: (I) mejora de la velocidad de la reacción redox (la captura de los electrones por los oxidantes suele ser intrínsecamente más lenta que la captura de los huecos por los reductores); (II) modificación de la estructura

y composición del catalizador [15]. De tales estrategias sobresale la modificación de la estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  mediante su dopaje con elementos metálicos o no metálicos. No obstante, el dopaje con iones metálicos genera complicaciones en el catalizador, como por ejemplo, su inestabilidad durante las reacciones de remoción y degradación [25]. La utilización de elementos no metálicos, como el nitrógeno, ha mostrado una buena respuesta al implementar la energía solar en el proceso. El proceso de este tipo de dopaje implica que algunos átomos de oxígeno sean reemplazados por átomos de nitrógeno, permitiendo así el solapamiento de los niveles 2p del N y del O, logrando con ésto la ampliación de la banda de valencia del semiconductor y, por consiguiente, la disminución de la banda prohibida (Figura 3). Esto permite el cambio energético de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción (procesos de separación electrón-hueco) con luz visible.

**Figura 3.** Efecto del dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno sobre la energía de banda prohibida, A)  $\text{TiO}_2$  y B)  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .



Fuente: C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini y E. Giamello, «N-doped  $\text{TiO}_2$ : theory and experiment,» vol. 339, 2007 [85].

#### 4. ESTADO DEL ARTE

En la búsqueda por mejorar las propiedades que limitan el desempeño del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador y de lograr un mayor aprovechamiento de la luz solar en el proceso, se han seguido diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación de los pares hueco-electrón. Entre las estrategias más importantes se destacan:

1) La optimización de la velocidad de oxidación, por ejemplo, por la adición de captadores de electrones.

2) La modificación de la estructura y composición del catalizador por:

- Dopado con iones metálicos.
- Dopado con iones no metálicos.
- Mezcla con otros semiconductores.
- Incorporación de sustancias como agentes poliméricos fugitivos o surfactantes durante la síntesis.
- Sensibilización con compuestos capaces de transferir carga bajo iluminación como algunos colorantes (fotosensibilización).

De tales alternativas, el dopaje, tanto con iones metálicos como no metálicos, es la que ha mostrado resultados más prometedores. En un trabajo sistemático realizado por Choi y col. [23], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con 21 iones metálicos. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del  $\text{TiO}_2$ . El dopado con  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{Rh}^{3+}$  a niveles entre 0.1% y 0.5% incrementó significativamente la fotoreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  provocó una disminución en la fotoreactividad. Se pudo correlacionar el efecto observado con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotoreactividad con la naturaleza, concentración y distribución del dopante, tal que, la eficiencia relativa de un ion metálico dopante depende de si éste actúa

como mediador de la transferencia de carga interfacial o si actúa como un centro de recombinación de cargas. Los autores concluyen que la habilidad del dopante de actuar como una trampa efectiva está relacionada con la concentración del dopante, su nivel energético dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ , su configuración electrónica, la distribución del dopante dentro del  $\text{TiO}_2$ , la concentración de electrones donadores y la intensidad de luz incidente.

Herrmann y col. [39], aumentaron la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio dopándolo con Ag durante su preparación. Keller y col. [44] aumentaron la tasa de descomposición de butilacetato hasta en un 20% al sumergir polvos de  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 en una solución de platino. Belver y col. [8] emplearon P-25 dopado con Pd al 0.1% en peso para degradar tolueno. Los resultados mostraron que la velocidad de reacción de los fotocatalizadores dopados era cerca del doble que el dióxido de titanio sin dopar.

Karakitsou y Verykios [43] mostraron que el dopado con cationes con valencia mayor de +4 puede mejorar la fotoactividad, mientras que Mu y col. [57] reportaron que el dopado con iones metálicos trivalentes o pentavalentes fue perjudicial para la fotoactividad aún en la región UV. Wilke y Breuer [89] plantean también que debido a que los iones dopantes actúan como centros de recombinación de cargas, éstos influyen en el tiempo de vida de los portadores de carga; además, debido a que hay lugares en la superficie que son también ocupados por los iones metálicos de transición, las propiedades superficiales del semiconductor pueden cambiar.

En resumen, el objetivo del dopaje con iones metálicos es el de favorecer la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Por acumulación de electrones se puede incrementar además la velocidad de reducción del oxígeno en procesos fotocatalíticos, paso más lento generalmente que la oxidación de los huecos [33]. Los cationes metálicos pueden actuar como intermediarios en la transferencia de carga a los reactantes o bien como centro de recombinación [66],

dependiendo de una serie de factores como su concentración, configuración electrónica y distribución en el material. No obstante, se ha comprobado que la cantidad de iones metálicos añadidos juega un papel importante en el proceso de transferencia electrónica. Cuando se añade un exceso de iones metálicos, la distancia entre estos iones se hace más pequeña, y la proporción de recombinación de los electrones con los huecos se incrementa, disminuyendo de este modo la fotoactividad del dióxido de titanio modificado [46].

No obstante a lo anterior, los resultados del dopaje del  $\text{TiO}_2$  con cationes metálicos son, parcialmente exitosos, dado que se ha observado que tales materiales son térmicamente inestables; además los cationes metálicos pueden actuar como sitios de recombinación del par electrón-hueco, lo que lleva a una baja eficiencia fotocatalítica [25]. Otros métodos de preparación, tales como implantación iónica, aunque permiten un gran cambio en la banda de absorción hacia la región de luz visible [5], requieren costosas instalaciones, lo que hace el método poco viable desde un punto de vista económico.

Otro enfoque del dopaje consiste en modificar el  $\text{TiO}_2$  con átomos no metálicos, tales como S, C o N [85]. El  $\text{TiO}_2$  dopado con azufre ha demostrado una alta actividad en la degradación de soluciones de azul de metileno, por irradiación a longitudes de onda mayores a 440 nm [63]. Lettmann y col. [48] reportaron la síntesis de  $\text{TiO}_2$  en presencia de carbono y su actividad fotocatalítica bajo irradiación visible, encontrando que las especies carbonáceas formadas durante la calcinación son las responsables de la fotosensibilización. Ohno y col. [62] encontraron que la banda de absorción del  $\text{TiO}_2$  se desplazó marcadamente de 400 a 700 nm por dopaje con especies de carbono. Wang y col. [87] prepararon un catalizador de  $\text{TiO}_2$  dopado con C usando un método sol-gel no hidrolítico, y encontraron que los átomos de carbono sustitucionales e intersticiales coexistieron en la red del  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto al dióxido de titanio dopado con nitrógeno, Sato [71] reportó por primera vez la síntesis del  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con mayor actividad fotocatalítica en la región visible, el cual fue obtenido a partir de mezclas de hidróxido de titanio y amonio, calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ . El  $\text{TiO}_2\text{-N}$  también ha sido preparado por nitruración térmica directa del  $\text{TiO}_2$  [20], aminación del  $\text{TiO}_2$  [10], erosión iónica (sputtering) [7], hidrólisis de precursores de titanio en  $\text{NH}_3$  [41], procesos mecanoquímicos [90], tratamiento a alta temperatura de dióxido de titanio bajo flujo de  $\text{NH}_3$  [7], sol-gel [10], síntesis solvotermal [2] y por calcinación de un complejo de  $\text{Ti}^{4+}$  con un ligando que contenga nitrógeno [70].

La inserción de los átomos de N o S en  $\text{TiO}_2$  produce estados localizados en la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando  $\text{TiO}_2$  dopado con N o S se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción [85]. Diversas investigaciones han demostrado que el dopaje sustitucional del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno es más eficaz que con otros dopantes no metálicos (S, P y C), ya que sus estados p contribuyen al estrechamiento de la banda prohibida mediante la mezcla con los estados O 2p del  $\text{TiO}_2$  [7]. A pesar de que el dopaje con S genera una reducción similar de la banda prohibida, se requiere mayor energía para la formación de tal sustitución que la requerida para el N. Por otra parte, el radio iónico del S es mayor que el del O, por lo que es más difícil de enlazarse en el cristal de  $\text{TiO}_2$  [7].

Asahi y col. [7] calcularon teóricamente la estructura de bandas del  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y concluyeron que la sensibilidad de este material a la luz visible es debida a que el nitrógeno sustituye parcialmente al oxígeno (aprox. 0.75%) y, debido al solapamiento de los niveles N 2p y O 2p, se incrementa el ancho de la banda de valencia, lo que resulta en una reducción de la banda prohibida. Este trabajo se convirtió en el punto de partida de una nueva área de investigación, que busca ampliar la fotoabsorbancia del  $\text{TiO}_2$  en la región de luz visible, mediante su dopaje con nitrógeno.

En un estudio previo realizado en nuestro grupo de investigación se determinó que, tal vez, el aspecto crítico durante la síntesis del  $\text{TiO}_2\text{-N}$  es su calcinación, dado que durante ella el nitrógeno es removido por la atmósfera oxidante. Específicamente, Téllez y Díaz [77] desarrollaron una metodología para obtener polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con actividad fotocatalítica bajo luz visible, por medio de la combinación de los procesos sol-gel e hidrotermal, empleando tetraisopropóxido de titanio como precursor del titanio y trietilamina como agente dopante. Los autores determinaron, por espectroscopia FT-IR, que la calcinación del catalizador (sin control de la atmósfera del horno) en el rango de temperatura de 200 a 400°C promueve la eliminación del nitrógeno dopante, lo cual se reflejó en la pérdida de su capacidad fotocatalítica bajo luz visible.

Las investigaciones de Zhao y col. [93] soportan las anteriores observaciones. Tales investigadores sintetizaron  $\text{TiO}_2\text{-N}$  nanoparticulado, por el método sol-gel y empleando isopropóxido de titanio y etilendiamina como precursores, evaluando el efecto de la etapa de calcinación del catalizador sobre sus propiedades fotoactivas. Con ayuda de la técnica XPS, los autores comprobaron que la remoción del nitrógeno dopante es más rápida en medio oxidante que en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Igualmente, comprobaron que el aumento de la temperatura de calcinación de 150 a 400°C acelera tal fenómeno, reflejándose igualmente en una disminución de su actividad fotocatalítica bajo luz visible.

Por otro lado, diversos investigadores [42, 69, 88] han demostrado que es posible obtener  $\text{TiO}_2\text{-N}$  a partir de la calcinación de  $\text{TiO}_2$  puro en atmósfera de  $\text{NH}_3$ . En este sentido, Irie y col. [42] concluyeron que la nitruración de  $\text{TiO}_2$  comercial (anatasa) en atmósfera amoniacal y a temperaturas entre 550 y 600°C, permite obtener un catalizador con alta fotoactividad bajo luz visible, debido a que el nitrógeno sustituye al oxígeno en algunos de sus sitios dentro del  $\text{TiO}_2$ , generando así la formación de una estrecha banda  $\text{N}_{2p}$  por encima de la banda de valencia. Estos investigadores también comprobaron que si la sustitución es superior al

0.25%, las vacancias de oxígeno promueven la recombinación de los huecos y los electrones, disminuyéndose de esta forma la fotoactividad bajo luz visible.

Por lo anterior, en el presente proyecto, entre otros aspectos, se profundiza en el efecto que tiene la atmósfera y la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>-N.

Teniendo en cuenta que para la presente investigación el interés por lograr la síntesis de películas de TiO<sub>2</sub>-N es poder utilizarlas como fotoánodos durante el proceso de remoción fotocatalítica de CN<sup>-</sup> y Hg(II), es fundamental la revisión de las principales investigaciones llevadas a cabo sobre este tema.

Termodinámicamente, para que un ion metálico pueda ser reducido fotoelectroquímicamente, la banda de conducción del semiconductor debe ser más negativa que el potencial de reducción del ion metálico [19]. Motivo por el cual no todos los iones metálicos pueden ser reducidos por tal proceso. Entre los más susceptibles a fotoreducirse se tienen: cromo, mercurio, cobre, uranio, plata, platino, paladio y oro. Mientras que metales como níquel, plomo, talio, manganeso y cadmio pueden ser fotooxidados con relativo éxito.

Se ha encontrado que el mercurio se deposita sobre el TiO<sub>2</sub> de distintas formas: Hg, calomel u óxidos/hidróxidos de mercurio [24]. Las soluciones concentradas de HgCl<sub>2</sub> originan depósitos de calomel, mientras que las soluciones diluidas ( $\leq 10^{-4}$  M) originan Hg metálico, el cual también se obtiene a partir de soluciones de nitrato de cualquier concentración. La reacción se acelera por platinización del TiO<sub>2</sub> [24] y ocurre también sobre otros catalizadores en polvo como ZnO, TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> puro y modificado [50]. Se ha observado que el depósito de mercurio en ausencia de oxígeno es parcial, y sólo se completa en presencia de un reductor [50]. También se ha comprobado que la transformación fotocatalítica de Hg(II) depende fuertemente de la naturaleza de la sal mercúrica y del pH. La remoción

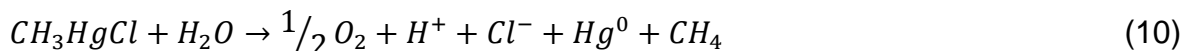
de  $HgCl_2$  es muy eficiente a pH 4.6, y va acompañada de una disminución del pH, de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (9) [73].



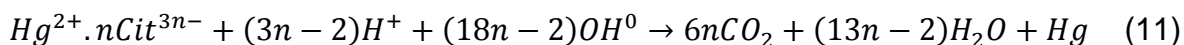
Serpone y col. (1987) encontraron que tanto a pH 0 como a pH 7, los huecos reoxidan y redisuelven el mercurio; por lo que se hace imprescindible la adición de una trampa de huecos, como el metanol, para alcanzar la deposición completa del  $Hg(II)$  sin su redisolución [73].

Para el caso del nitrato mercúrico, Aguado y col. (1995), determinaron que la máxima velocidad de remoción tiene lugar a pH entre 10.3 y 11.2 [1]. Otros estudios con  $Hg(NO_3)_2$ ,  $Hg(ClO_4)_2$  y  $HgCl_2$  [50] confirman la máxima reducción del mercurio a valores de pH 11, pero el cloruro también se deposita a pH 7.

También se ha investigado la transformación de otras formas inorgánicas y orgánicas de mercurio (II). La fotorreducción y el depósito de mercurio a partir de soluciones de cloruro de metilmercurio (II) sólo son posible en presencia de metanol y ausencia de oxígeno, de acuerdo con la Ecuación (10) [73]:



Se ha logrado también la mineralización completa del colorante mercurocromo (mercromina) por oxidación fotocatalítica sobre  $TiO_2$  en soluciones oxigenadas y en presencia de citrato, con formación de depósitos de mercurio metálico [78]. Para este caso se propone que la reacción ocurre por ataque de  $h^+_{BV}$  ó  $HO^\bullet$  sobre el complejo citrato- $Hg^{2+}$ , con formación de  $O_2^\bullet$  por transferencia de electrones al oxígeno (y no al  $Hg^{2+}$ ), sugiriéndose que esta ruta sería común en la mayoría de las fotocátalisis de compuestos organomercúricos covalentes [79]:



Rader y col. (1994) estudiaron la fotorreducción de mercurio desde complejos de cianuro, como dicianomercurio (II) y tetracianomercuriato (II), contaminantes

altamente tóxicos provenientes de procesos de cianuración de metales preciosos, logrando la remoción de más del 99% por degradación sobre  $\text{TiO}_2$  en soluciones alcalinas, con formación de depósitos de Hg y HgO y oxidación simultánea de cianuro a nitrato y  $\text{CO}_2$  [68]. Estos autores demostraron el efecto sinérgico de la presencia simultánea de Hg(II) y complejos de cianuro. Es decir el cianuro en este sistema actúa como trampa de huecos, disminuyendo la recombinación del par electrón-hueco, favoreciendo así la reducción del Hg(II).

Por su parte, Chiang y Tran (2003) evaluaron la fotooxidación con  $\text{TiO}_2$  de cianuro desde soluciones de NaCN y NaOCN, encontrando una muy baja eficiencia (0.1-0.2%), debido a tres motivos: baja adsorción de los iones cianuro sobre la superficie del catalizador, ausencia de una reacción homogénea entre los iones cianuro y los radicales hidroxilo difundidos y a la alta recombinación del par electrón-hueco [22]. Tales resultados resaltan la importancia del efecto sinérgico antes mencionado entre el Hg(II) y el ion cianuro.

Pedraza y col. (2008) demostraron, a través de pruebas electroquímicas con electrodos de pasta de carbón- $\text{TiO}_2$ , el efecto positivo de fotoasistir con luz UV la oxidación electrolítica del ion cianuro. La constante cinética aumentó en un orden de magnitud por efecto de la iluminación [65].

A diferencia de la fotocatalisis en suspensión, existen muy pocos reportes sobre la aplicación de la fotoelectrólisis para la remoción de iones metálicos presentes en soluciones acuosas, y menos aún para la remoción simultánea de Hg(II) y  $\text{CN}^-$ . Por lo que el desarrollo de investigaciones en esta dirección, representan aportes al desarrollo de la fotoelectrólisis como una tecnología en el tratamiento de aguas contaminadas, aplicada a un problema regional de relevancia mundial.

En este sentido, en un primer acercamiento al proceso fotoelectrolítico con luz UV para la remoción de mercurio y cianuro [64], el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente ha logrado obtener porcentajes de

remoción de Hg(II) y cianuro de 42% y 17% respectivamente, luego de 6 horas de reacción, y a partir de efluentes reales del proceso de cianuración de minerales auríferos, los cuales contenían 94 ppm de mercurio. Tales resultados fueron obtenidos en pruebas llevadas a cabo en una celda con dos electrodos planos de acero, uno actuando como cátodo y el otro, recubierto con TiO<sub>2</sub>, como fotoánodo.

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proyecto se dividió en dos etapas experimentales, estudio de variables de síntesis de fotoánodos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y evaluación de la degradación de  $\text{Hg(II)}$  y  $\text{CN}^-$  con los fotoánodos desarrollados. A continuación se describe cada una de ellas. En el Anexo 1 se especifican los reactivos utilizados para el desarrollo de la investigación.

### 5.1. ESTUDIO DE VARIABLES DE SÍNTESIS DE LOS FOTOÁNODOS DE $\text{TiO}_2\text{-N}$

#### Preparación y caracterización de los soles de $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

Para la preparación de los soles de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  se emplearon 3 reactivos: butóxido de  $\text{Ti(IV)}$  polimérico (buti-p) como precursor del  $\text{TiO}_2$ , 1-butanol como solvente y etilendiamina (EDA) como agente dopante. Como base de cálculo para la obtención de los soles con diferente composición, se utilizó 0,0165 moles de Ti.

El primer paso en la preparación del sol consistió en la dilución del alcóxido en el solvente, con una relación molar buti-p:1-butanol de 1:8, manteniendo tal solución bajo agitación constante a 700 rpm durante un periodo de 30 minutos, a temperatura ambiente. Luego de transcurrido este período de tiempo, la solución fue llevada a un baño de agua con una temperatura preestablecida por la variable de estudio correspondiente y le fue agregado el agente dopante gota a gota, bajo agitación a 500 rpm, durante el tiempo preestablecido por la variable de estudio.

Los soles fueron caracterizados mediante la medida de viscosidad en el equipo Brookfield Viscometer DV-II + Pro. A partir de cada sol preparado se obtuvieron polvos y películas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , los cuales se caracterizaron tal como se describirá en los siguientes numerales. Las variables de síntesis de los fotoánodos y sus niveles se presentan en la Tabla 1. Se estudió variable por variable, manteniendo las demás condiciones constantes.

**Tabla 1.** Relación de variables y niveles de estudio.

Etapas de estudio		Número de capas	Temperatura y atmósfera de calcinación		Relación buti-p:EDA	Temperatura tratamiento térmico sol	Tiempo tratamiento térmico sol
1.	Número de capas de TiO <sub>2</sub> -N	1	400°C atmósfera de aire y N <sub>2</sub>		1:2	40°C	120 min
		2					
		3					
2.	Temperatura y atmósfera de calcinación	Mejor resultado etapa 1	aire	N <sub>2</sub>	1:2	40°C	120 min
			300°C	300°C			
				400°C			
			400°C	500°C			
			500°C	600°C			
700°C							
3.	Relación buti-p:EDA	Mejor resultado etapa 1	Mejor resultado etapa 2		1:1	40°C	120 min
					1:2		
					1:3		
4.	Temperatura de tratamiento del sol	Mejor resultado etapa 1	Mejor resultado etapa 2		Mejor resultado etapa 3	Temp amb	120 min
						40°C	
						60°C	
5.	Tiempo del tratamiento térmico del sol	Mejor resultado etapa 1	Mejor resultado etapa 2		Mejor resultado etapa 3	Mejor resultado etapa 4	30 min
							120 min
							240 min

Fuente: Autor

### 5.1.2. Obtención y caracterización de polvos de TiO<sub>2</sub>-N.

Teniendo en cuenta la dificultad de caracterizar químicamente los recubrimientos (fotoánodos), a partir de los soles se sintetizaron también polvos de TiO<sub>2</sub>-N para su caracterización. En primer lugar, se obtuvieron los xerogeles mediante el secado de los soles a 70°C durante 36 horas; posteriormente, los xerogeles se calcinaron a la temperatura y con la atmósfera de interés en cada ensayo (ver Tabla 1). Los polvos cerámicos así obtenidos se caracterizaron estructural, óptica y térmicamente mediante las técnicas de difracción de rayos X (Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci), espectroscopias FT-IR (Espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27) y UV-Vis de reflectancia difusa

(Espectrofotómetro UV- vis Hewlett Packard 8453) y termogravimetría (Analizador térmico TA Instruments modelo Q10).

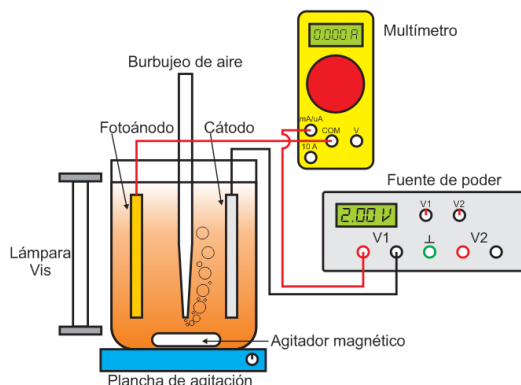
### **5.1.3. Preparación y caracterización de las películas de TiO<sub>2</sub>-N.**

Previo a la deposición de los soles en los sustratos de acero inoxidable AISI 304, estos últimos fueron acondicionados mediante su desbaste con papel de lija de SiC números 240, 320 y 400 y su limpieza con etanol y acetona en baño ultrasónico por períodos de 15 minutos; luego de lo cual los sustratos se secaron en chorro de aire caliente. La deposición de las películas se hizo mediante la técnica dip-coating, a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, seguido por su secado a temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, las películas se calcinaron a la temperatura y atmósfera de interés, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 1 hora de sostenimiento a la máxima temperatura. Las películas obtenidas fueron caracterizadas tal como se describe a continuación.

**5.1.3.1. Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo.** El montaje utilizado se esquematiza en la Figura 4, el cual consistió de una celda de dos electrodos: el fotoánodo (película de TiO<sub>2</sub>-N de 10 x 40 mm soportada sobre acero AISI 304) y el cátodo (lámina de 40 x 40 mm de acero AISI 304). El electrolito consistió de una solución de naranja de metilo (NM) de 5 ppm, empleando como electrolito soporte sulfato de sodio (NaSO<sub>4</sub>) 0.1 M. La celda contenía un volumen de 70 mL de la solución, la película fue inmersa y se mantuvo en la solución bajo agitación y se burbujeó aire por un periodo de 30 minutos sin iluminación. Después de este tiempo se procedió a hacer la prueba electrolítica y fotoelectrolítica, aplicando un potencial de 2 V durante un periodo de tiempo de 120 minutos, para lo cual se usó una fuente de poder Agilent E3620A. Se tomaron muestras de la solución para medir la concentración del colorante mediante colorimetría (Colorímetro Smart © Lamotte); además se registraron las variaciones de corriente durante cada ensayo, con ayuda de un multímetro. Para la

iluminación del fotoánodo se empleó una lámpara de luz visible de tubo de doble contacto de 150 W, marca Philips.

**Figura 4.** Montaje de la celda de dos electrodos utilizada para los ensayos fotoelectrolíticos de naranja de metilo.



Fuente: Autor

**5.1.3.2. Morfología de los recubrimientos.** Las diferencias morfológicas de los recubrimientos se evaluaron mediante microscopias óptica (microscopio óptico confocal Hirox 3D) y electrónica de barrido, SEM (Microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo Quanta FEG 650).

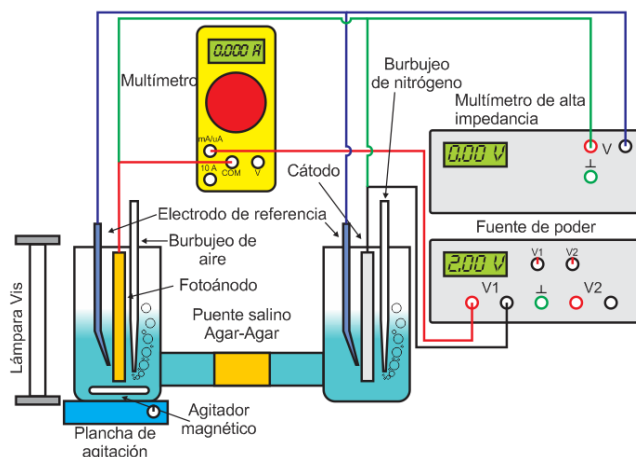
**5.1.3.3. Caracterización electroquímica.** Todos los fotoánodos se caracterizaron electroquímicamente (potenciostato GAMRY 600), mediante la medición de potencial a circuito abierto; algunos de ellos también se evaluaron mediante pruebas de voltamperometría cíclica. Para los ensayo de seguimiento del potencial a circuito abierto se usó un electrodo de referencia de calomel saturado y como electrolito la solución de naranja de metilo de 5 ppm y 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Con el fin de remover oxígeno de la solución, se hizo pasar un flujo de nitrógeno de alta pureza a la solución con agitación constante durante media hora. Después de alcanzar un potencial de circuito abierto estable se irradiaba la película de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  durante 200 segundos, después de este tiempo se retiraba la iluminación durante otros 200 segundos. Cada prueba consistió de 4 ciclos de encendido y apagado.

Por su parte, las mediciones de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo en un intervalo de potenciales de -1.12 V y 0.35 V, a una velocidad de barrido de 100 mV/s y se empleó un contraelectrodo de calomel saturado. Las mediciones fueron iniciadas hasta que el circuito abierto se estabilizara. Los barridos de potencial fueron iniciados en dirección negativa y luego se desplazaron en dirección positiva, estos valores fueron definidos de acuerdo a experimentación previa.

## 5.2. EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO DE DEGRADACIÓN DE CIANURO Y MERCURIO USANDO LOS FOTOÁNODOS DE $\text{TiO}_2\text{-N}$

Para la realización de estas pruebas se trabajó con una celda de dos electrodos separados por medio de un puente salino de agar-agar con KCl 3M (ver Figura 5).

**Figura 5.** Esquema de la celda usada para la remoción fotoelectrolítica de  $\text{CN}^-$  y  $\text{Hg(II)}$ .



Fuente: Autor

El electrodo del compartimento anódico fue el fotoánodo, película de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  de 10 x 40 mm soportada sobre acero AISI 304, con la mayor actividad fotoelectrocatalítica. Por su parte, el cátodo consistió de una lámina de 40 x 40 mm de acero AISI 304. El electrolito consistió de una solución 0.2 M de NaCN

(520 ppm CN<sup>-</sup>), empleando como electrolito soporte 0.1 M de NaSO<sub>4</sub>, a pH 11, ajustado con NaOH. La concentración de mercurio se varió entre 50 y 200 ppm (ver Tabla 2), adicionado a la solución como HgCl<sub>2</sub>. El compartimiento anódico se burbujeó con oxígeno para favorecer las reacciones de oxidación y el compartimiento catódico se burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente.

En cada uno de los dos compartimientos de la celda fue agregado un volumen de 25 mL de la solución preparada previamente. Se aplicó el potencial de interés durante diferentes tiempos de reacción (ver Tabla 2) en condiciones de iluminación y sin iluminación. Los potenciales en cada uno de los electrodos se controlaron con ayuda de un multímetro digital de alta impedancia Agilent 34410A. Al finalizar los ensayos se determinó la concentración de CN<sup>-</sup> en la solución por titulación con AgNO<sub>3</sub> y la concentración de Hg(II) por espectrofotometría de absorción atómica con la técnica de generación de hidruros.

**Tabla 2.** Condiciones de trabajo para la remoción de CN<sup>-</sup> y Hg(II) por electrólisis y fotoelectrólisis

Variable	Niveles de estudio					
Tiempo (min)	30	60	120	180	240	360
Concentración Hg(II) (ppm)	50		100		200	
Potencial (V)	1.5		2.0		2.5	
Concentración de cianuro (ppm)	520					
pH	11					

Fuente: Autor

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las dos etapas de la investigación: síntesis de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y evaluación del proceso de remoción fotoelectrolítica de Hg y  $\text{CN}^-$ .

### 6.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-N}$

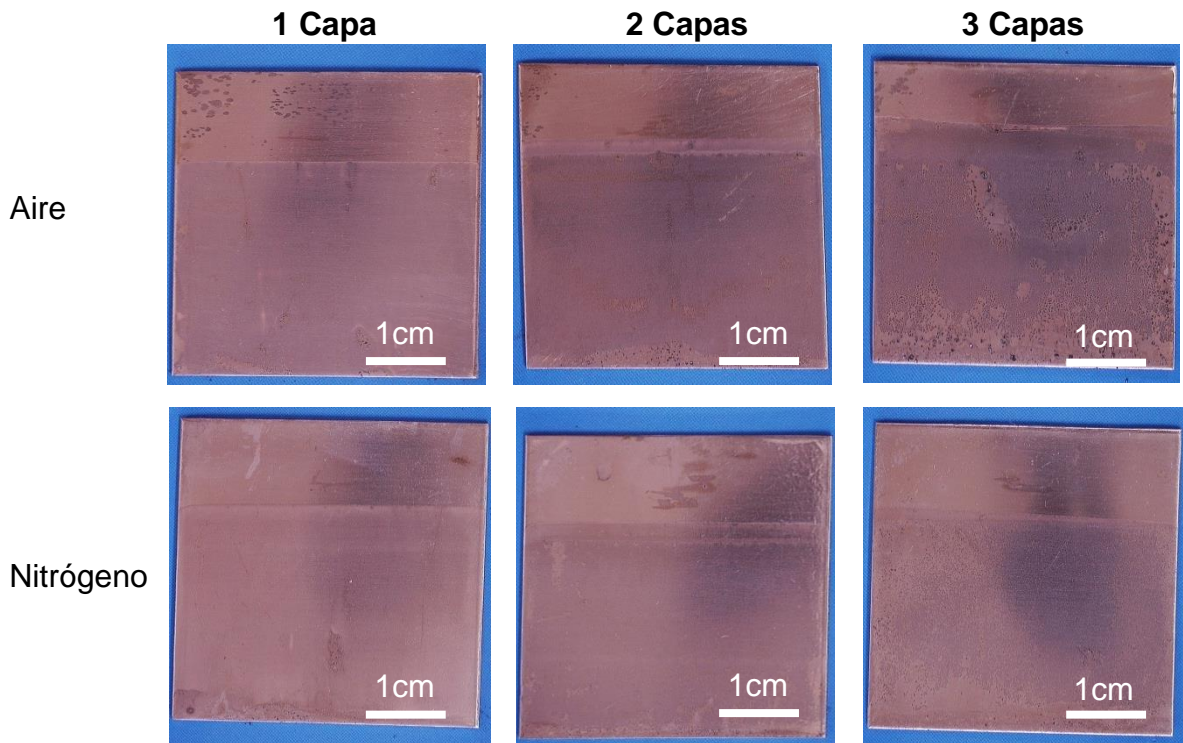
Tal como se describió en el apartado metodológico (ver Tabla 1), en esta primera parte de la investigación se estudiaron seis variables de síntesis, de las cuales tres corresponden a la etapa de preparación del sol precursor, relación molar butóxido de Ti polimérico (buti-p): agente dopante (EDA), temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Las otras tres variables, número de capas, temperatura y atmósfera de calcinación, están relacionadas con el desarrollo de películas a partir de los soles.

Teniendo en cuenta que lo primero que hay que garantizar en los fotoánodos es que la película sea adherente y homogénea, así como que su composición corresponda a  $\text{TiO}_2$  y con presencia del dopante (nitrógeno), las primeras variables estudiadas fueron: número de capas y temperatura y atmósfera de calcinación de las películas. Los parámetros de preparación y composición del sol precursor se mantuvieron constantes en estos primeros estudios, seleccionándose para ellos valores de acuerdo a la literatura [4] (ver Tabla 1). El sol de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  era traslucido y estable (sin presencia de precipitados) y con una viscosidad de 6.2 cp.

#### 6.1.1. Número de capas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

En la Figura 6 se comparan las fotografías de los fotoánodos obtenidos con 1, 2 y 3 capas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y calcinadas tanto en atmósfera oxidante (aire) como inerte (nitrógeno).

**Figura 6.** Fotografías de las películas obtenidas con diferentes números de capas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .



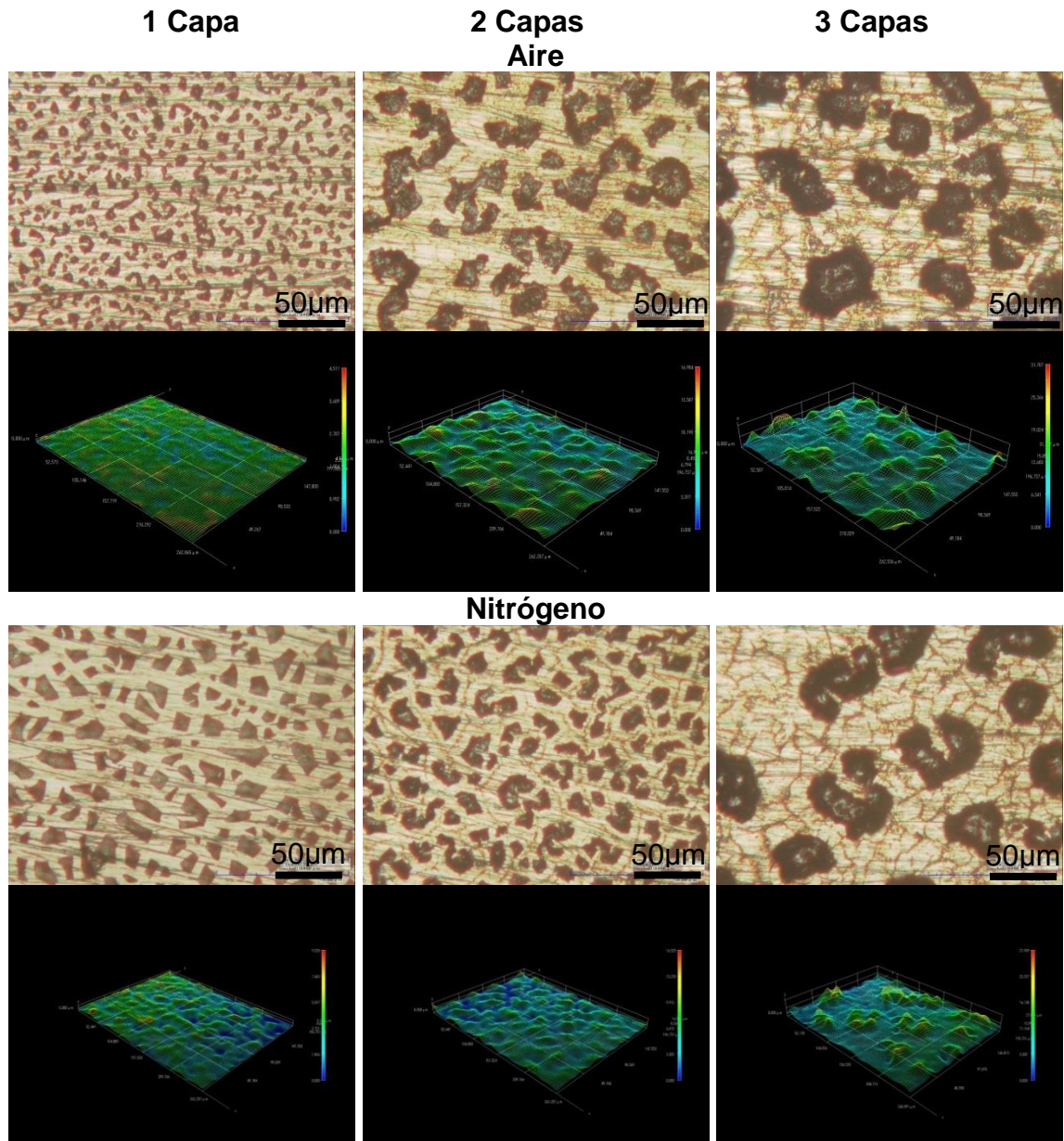
Fuente: Autor

Se observa que al aumentar el número de capas en las películas éstas son menos homogéneas, debido a la tendencia de las mismas a desprenderse por su mayor espesor. El daño en las películas calcinadas en atmósfera de nitrógeno no es tan evidente a primera vista como en las calcinadas en atmósfera de aire, posiblemente por el hecho de que durante la calcinación en atmósfera de aire se acelera la eliminación de especies volátiles.

Las micrografías ópticas de las películas a 1400 aumentos (Figura 7) muestran que los recubrimientos están compuestos de una película base y sobre esta superficie se encuentran trozos de película. Se observa que al aumentar el número de capas, se aumenta el agrietamiento de la película base; igualmente se aumenta el tamaño de los trozos superficiales de película, lo cual se refleja en una aparente mayor rugosidad de los recubrimientos (ver reconstrucciones

superficiales en la Figura 7). La morfología de las películas es similar para las calcinadas en aire como en nitrógeno.

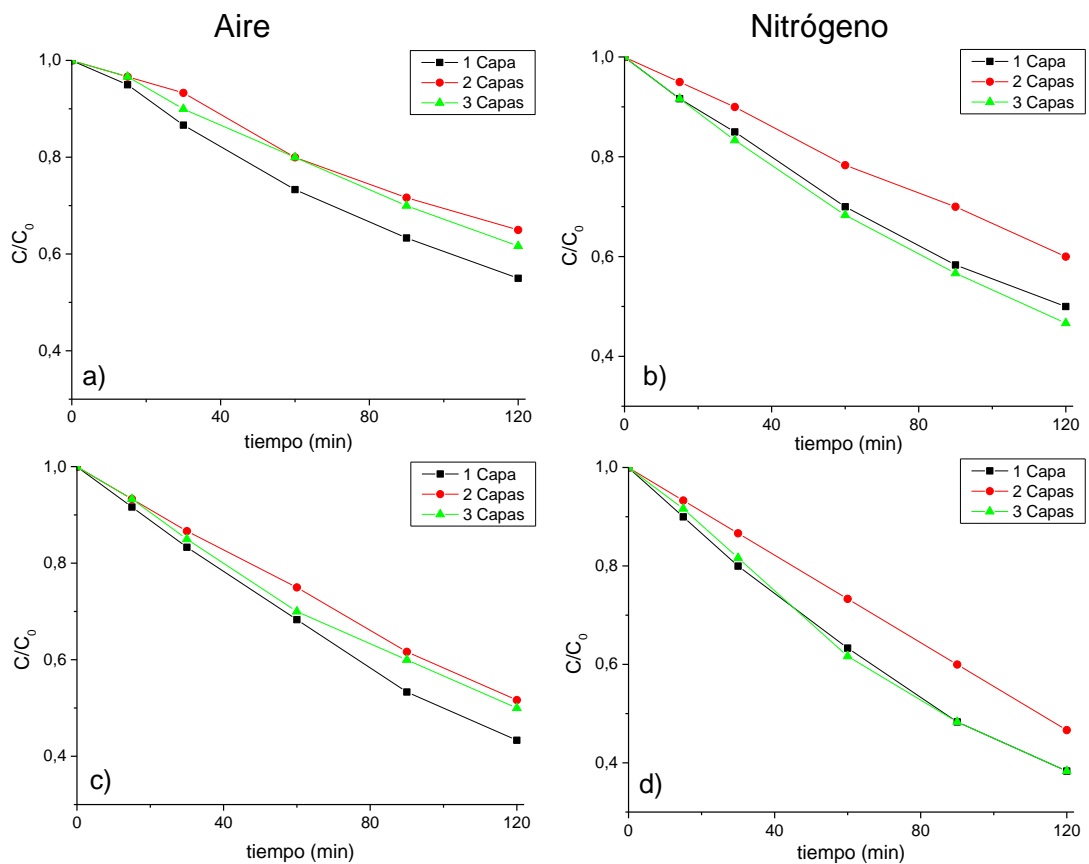
**Figura 7.** Micrografías ópticas (1400x) y reconstrucción superficial de las películas obtenidas con diferentes números de capas de TiO<sub>2</sub>-N.



Fuente: Autor

Las mediciones de oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo (NM) mostraron que la actividad fotoelectroquímica es favorecida al disminuir el número de capas en las películas (Figura 8). Al pasar de 1 a 2 capas, la degradación de NM disminuye, ésto a consecuencia de que al aumentar el espesor de la película, se aumentan los procesos de recombinación del par electrón-hueco. Sin embargo, la actividad fotoelectrolítica de las películas con 3 capas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fue mayor que la obtenida con películas de 2 capas; ésto es explicado por el desprendimiento de los trozos superficiales de película en los fotoánodos de 3 capas, especialmente en el calcinado en atmósfera de nitrógeno.

**Figura 8.** Efecto del número de capas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  en los fotoánodos sobre la cinética de oxidación de naranja de metilo por electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d).



Fuente: Autor

Lo anterior es soportado por el hecho de que al finalizar los ensayos con los fotoánodos con 3 capas de catalizador se encontraron polvos suspendidos en la solución de naranja de metilo, por lo que en las respuestas fotoelectrolíticas de tales fotoánodos estaban incluidas las respuestas fotocatalíticas de los polvos de catalizador desprendidos.

En la Tabla 3 se presentan los valores de las constantes cinéticas ( $k$ ) obtenidas por medio de una regresión lineal de primer orden a partir de las curvas de  $\ln C/C_0$  vs tiempo (ver Anexo 2), donde  $C_0$  es la concentración inicial de NM en la solución y  $C$ , la concentración a cualquier tiempo. Es evidente que la cinética del proceso es favorecida por la iluminación de los fotoánodos, aumentándose las constantes cinéticas del proceso en alrededor de un 40% con respecto a la electrólisis. Aunque este efecto se observó tanto para las películas calcinadas en aire como en nitrógeno, las constantes cinéticas fueron mayores con estas últimas. Estos resultados no implican la selección de la atmósfera de nitrógeno como la más adecuada, debido a que como se verá en el siguiente apartado, la respuesta de los fotoánodos también es dependiente de la temperatura de calcinación.

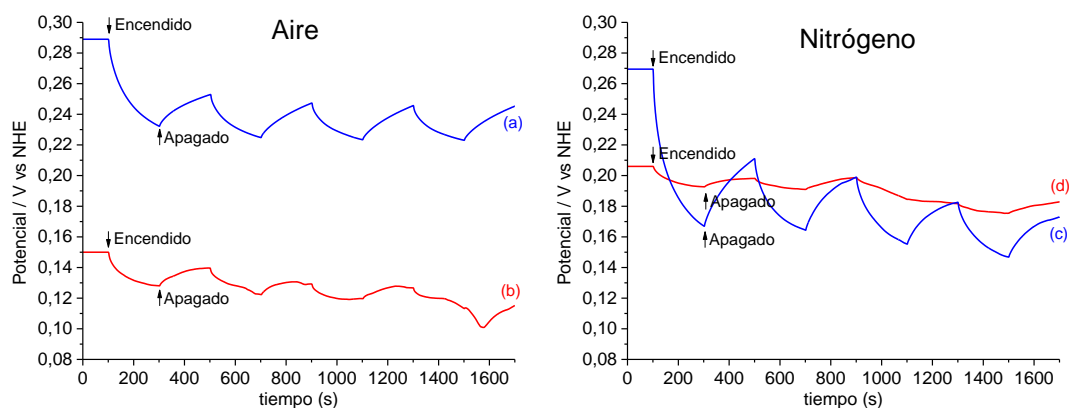
**Tabla 3.** Valores de las constantes cinéticas ( $k$ ) calculadas a partir de las curvas cinéticas de la Figura 8.

Tipo de atmósfera	Número de capas	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
		Electrólisis	Fotoelectrólisis
Aire	1	0.0050	0.0069
	2	0.0036	0.0053
	3	0.0039	0.0058
Nitrógeno	1	0.0059	0.0080
	2	0.0041	0.0059
	3	0.0063	0.0080

Fuente: Autor

En la Figura 9 se presentan los resultados de las mediciones de potencial a circuito abierto para las láminas con recubrimientos de una y dos capas y calcinadas en las dos atmósferas, tal caracterización se realizó en una solución de naranja de metilo con una concentración de 5 ppm. En general, las películas recubiertas con una capa muestran mayores cambios en el valor de potencial respecto a las películas recubiertas con dos capas. Además, mientras el comportamiento para una capa es característico de un proceso fotoquímico de generación de pares electrón-hueco y se repite en cada ciclo de encendido y apagado de luz, para dos capas el comportamiento con cada ciclo es errático y la respuesta a la luz disminuye. Esto puede deberse a la ruptura de la película cuando se depositan dos capas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , ya que con la deposición de la tercera capa el desprendimiento de la película de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  es mayor que con dos capas (Figuras 6 y 7). Un comportamiento similar al obtenido aquí con dos capas ha sido informado en la literatura [74] para recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre acero inoxidable sometidos a esfuerzos de tracción, lo que produce la deformación del sustrato y rompimiento del recubrimiento. Por lo tanto, el cambio en la evolución del OCP con el tiempo para los recubrimientos de dos capas puede ser asociado al deterioro del recubrimiento de la película [74].

**Figura 9.** Potenciales a circuito abierto para películas calcinadas en aire con (a) una y (b) dos capas y en nitrógeno con (c) una y (d) dos capas.



Fuente: Autor

De estos resultados se concluye que el recubrimiento de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  de los fotoánodos debe tener una sola capa; lo cual se tuvo en cuenta para los siguientes estudios.










### **6.1.2. Temperatura y atmósfera de calcinación.**

En esta etapa se evaluó la influencia de la temperatura, así como el tipo de atmósfera de calcinación (aire y nitrógeno), en las características fotoelectroquímicas de los fotoánodos. Los soles precursores de las películas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  se prepararon de acuerdo a lo indicado en la metodología (Tabla 1). Con dichos soles se obtuvieron polvos catalizadores a partir de su secado y calcinación a diferentes temperaturas. Así mismo se conformaron películas con una sola capa, dados los resultados del apartado anterior.

#### **6.1.2.1. Caracterización de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera.**

- **Coloración de los polvos cerámicos:** En la Figura 10 se comparan las fotografías de los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  calcinados bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera. Antes de la calcinación, los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  presentaron un color blanco; luego de su calcinación a  $300^\circ\text{C}$  su color cambió a un marrón oscuro y se oscurecieron más al calcinarlos a  $400^\circ\text{C}$ , producto de la combustión incompleta del carbono con el oxígeno, el cual produce monóxido de carbono (CO) y deja en los polvos residuos oscuros. Las muestras calcinadas en atmósfera de nitrógeno fueron ligeramente más claras que las calcinadas en aire, indicando que el material orgánico se elimina más lentamente, debido a que el oxígeno disponible para reaccionar es el presente en el xerogel. Por su parte, las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  tomaron una coloración amarilla, lo que indica la eliminación de la mayor parte de especies carbonáceas y la adsorción de nitrógeno [9]. Finalmente las muestras calcinadas a  $600$  y  $700^\circ\text{C}$  en nitrógeno tuvieron una coloración grisácea, producto de la mayor pérdida de las especies carbonáceas y nitrogenadas [16].

**Figura 10.** Fotografías de los polvos de TiO<sub>2</sub>-N sin calcinar, calcinados en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno.

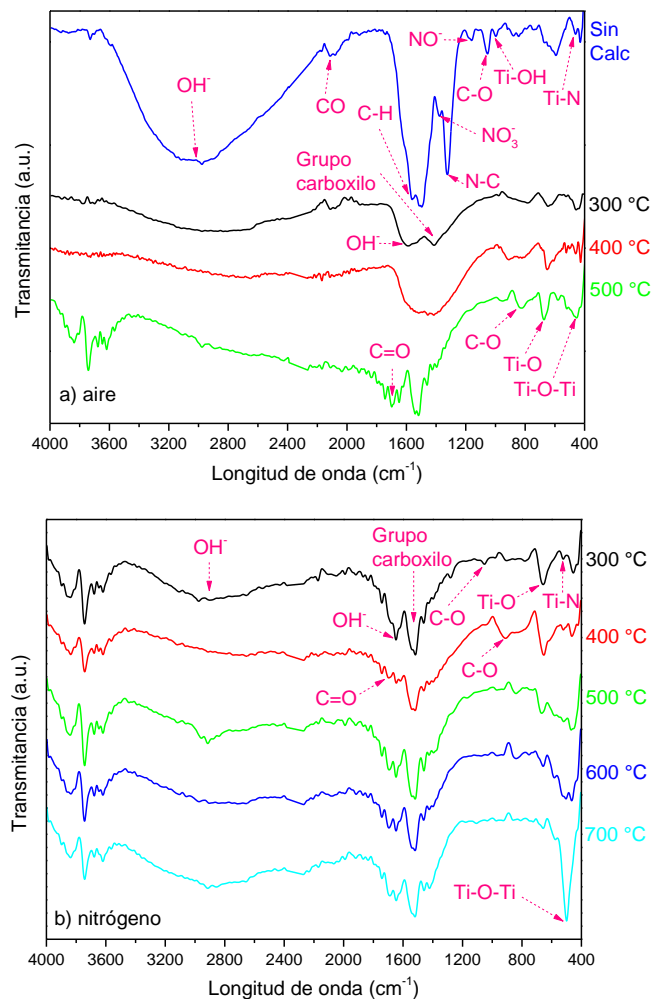
Temperatura calcinación (°C)	Tipo atmósfera de calcinación	
	Aire	Nitrógeno
Sin calcinar		
300		
400		
500		
600		
700		

Fuente: Autor

- **Espectroscopia FT-IR:** En los espectros FT-IR de los polvos calcinados a diferentes temperaturas y atmósferas (Figura 11), se aprecian las bandas típicas del TiO<sub>2</sub>, así como la de diferentes grupos funcionales absorbidos en la superficie del catalizador y provenientes de los reactivos usados como precursores o solventes. En los espectros de la muestra sin calcinar y los calcinados a 300°C se aprecia una ancha banda ubicada entre 3000 y 3600 cm<sup>-1</sup> y otra a 1650 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al grupo hidroxilo (OH<sup>-</sup>) [91], indicando la eliminación incompleta del solvente. Este grupo favorece la actividad fotocatalítica [91] debido a que

interactúa con los huecos fotogenerados, mejorando la transferencia de carga e inhibiendo la recombinación del par electrón-hueco [27]; no obstante, estas bandas desaparecen o se atenúan, tanto para los polvos calcinados en atmósfera de aire como de nitrógeno, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación por la eliminación del alcohol de las muestras.

**Figura 11.** Espectros FT-IR de los polvos de TiO<sub>2</sub>-N calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno.



Fuente: Autor

En los espectros de las muestras sin calcinar y calcinada a 300°C en atmósfera de aire, se observa una banda entre 2100 y 2050 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace CO

[35] formado por la adsorción de especies carbonáceas presentes en los precursores (alcóxido de titanio y etilendiamina). Tal grupo es eliminado por completo a los 400°C. En el espectro de la muestra sin calcinar se tiene una importante banda entre 1730 y 1410  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al grupo C-H [83], formado por la adsorción del solvente (1-butanol). Al calcinar la muestra, tal banda desaparece para dar lugar a otras relacionadas con la oxidación del catalizador, tales como el grupo carboxilo (COOH) a 1515  $\text{cm}^{-1}$  [34] y el carbonilo (C=O) 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Estos grupos se estabilizan más rápido en atmósfera de nitrógeno (300-400°C) que de oxígeno (500°C). La eliminación de estos productos orgánicos puede favorecer la cristalización de la fase anatasa [94].

Para la muestra sin calcinar es posible apreciar en su espectro varias bandas que indican la adsorción de nitrógeno: una a 1170  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{NO}^-$  [36], otra a 1380  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con el grupo  $\text{NO}_3^-$  [36], la tercera banda ubicada a 1324  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo N-C [29]. Estos grupos no están fuertemente adsorbidos al catalizador, por lo que son eliminados en su mayor parte durante la calcinación. Los espectros también evidencian el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno por la formación del enlace Ti-N, el cual está relacionado con la banda ubicada a 508  $\text{cm}^{-1}$  [59], la cual es más intensa en las muestras calcinadas en atmósfera de nitrógeno que en atmósfera oxidante.

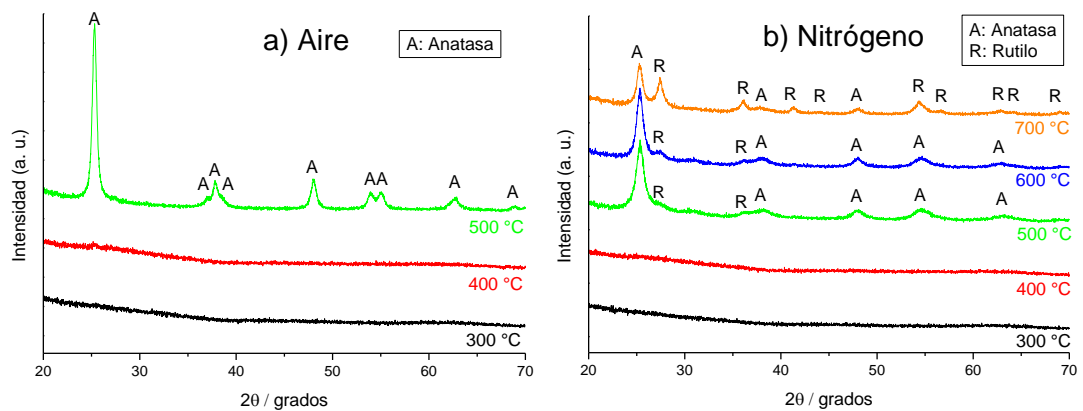
En el espectro de la muestra sin calcinar se observa un pequeño pico ubicado a 997  $\text{cm}^{-1}$  relacionado con el enlace Ti-OH [61]; al calcinar la muestra este enlace desaparece para dar paso a los enlaces Ti-O (650  $\text{cm}^{-1}$ ) [61] y Ti-O-Ti (500  $\text{cm}^{-1}$ ) [18]. Tales bandas se intensifican al aumentar la temperatura de calcinación, lo cual indica una mayor cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ .

De los anteriores resultados se evidencia la presencia de especies orgánicas y nitrógeno en el catalizador; tales especies se van eliminando con el aumento de la temperatura de calcinación. También se puede concluir que la atmósfera de

nitrógeno favorece la retención de nitrógeno en el  $\text{TiO}_2$ , lo cual podría favorecer la fotoactividad del catalizador.

- **Difracción de rayos X:** En la Figura 12 se presentan los difractogramas de los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  calcinados bajo las dos atmósferas. Se observa que se requiere de una temperatura superior a  $400^\circ\text{C}$  para que los catalizadores presenten fases cristalinas, es decir los catalizadores calcinados a  $300$  y  $400^\circ\text{C}$  tienen carácter amorfo. A  $500^\circ\text{C}$  se evidencia la formación de anatasa; la mayor definición de los picos de esta fase en el difractograma de la muestra calcinada en atmósfera oxidante (Figura 12(a)) permite inferir su mayor cristalinidad que la muestra calcinada en atmósfera de nitrógeno (Figura 12(b)); por otro lado, es posible observar el comienzo de la formación de rutilo a esta temperatura en la muestra calcinada en atmósfera de nitrógeno. Al aumentar la temperatura se hace más evidente la presencia de esta fase, a  $700^\circ\text{C}$  se diferencian claramente los picos de rutilo, disminuyéndose la presencia de la anatasa.

**Figura 12.** Difractogramas de polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno.



Fuente: Autor

A partir de estos difractogramas y con la ayuda de la ecuación de Scherrer [84], se determinó el tamaño del cristalito para las muestras que presentaron fases cristalinas; los resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Tamaño del cristalito para los polvos de TiO<sub>2</sub>-N calcinados a diferentes temperaturas y atmósferas.

Muestra	Tamaño del Cristalito (Å)
500°C aire (anatasa)	362
500°C nitrógeno (anatasa)	244
600°C nitrógeno (anatasa)	296
700°C nitrógeno (anatasa)	305
700°C nitrógeno (rutilo)	343

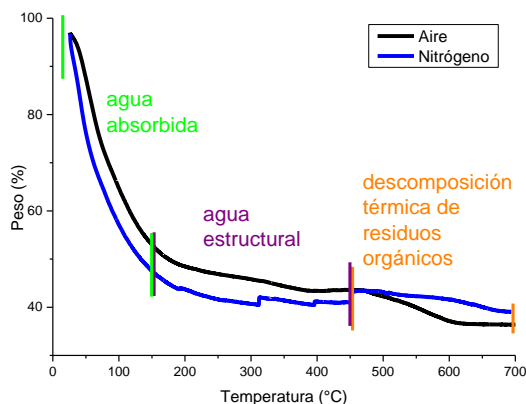
Fuente: Autor

Se observa que al calcinar el catalizador en atmósfera de nitrógeno, el tamaño del cristalito de anatasa aumenta de 244 a 305 Å al incrementar la temperatura de calcinación de 500 a 700°C, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de especies carbonáceas y nitrógeno retenidos en el TiO<sub>2</sub>, cuya presencia limita el crecimiento del cristal de TiO<sub>2</sub> [38]. En este mismo sentido se infiere que el menor tamaño del cristalito en el catalizador calcinado a 500°C bajo atmósfera de nitrógeno (244 Å) que bajo atmósfera de aire (362 Å), es debido al menor contenido de las especies volátiles en este último. Los menores tamaños del cristalito en el TiO<sub>2</sub> favorecen su actividad fotocatalítica dado que ello implica mayor área superficial para las reacciones redox [76].

- **Análisis termogravimétrico:** En la Figura 13 se muestran los termogramas del xerogel de TiO<sub>2</sub>-N, obtenidos bajo las dos atmósferas: aire y nitrógeno. En los termogramas se observa que el xerogel sufre una pérdida de peso total del 64% cuando es calcinado en atmósfera de aire y del 61% al ser calcinado en atmósfera de nitrógeno hasta 700°C. En los termogramas se pueden apreciar diferentes etapas, la primera corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la superficie [29], a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C, en donde se pierde 48% y 53% de peso, por la calcinación en aire y nitrógeno respectivamente. La segunda etapa ocurre entre 150°C y 450°C, perdiendo 8 y 6% del peso

respectivamente; esta pérdida corresponde al agua estructural [37]. La última etapa, comprendida entre 450°C y 600°C para la muestra calcinada en atmósfera de aire y hasta 700°C para la muestra calcinada en atmósfera de nitrógeno, corresponde a la eliminación de material orgánico y especies de nitrógeno que contiene la muestra [37].

**Figura 13.** Termogramas para los xerogeles de TiO<sub>2</sub>-N en atmósferas de aire y nitrógeno.



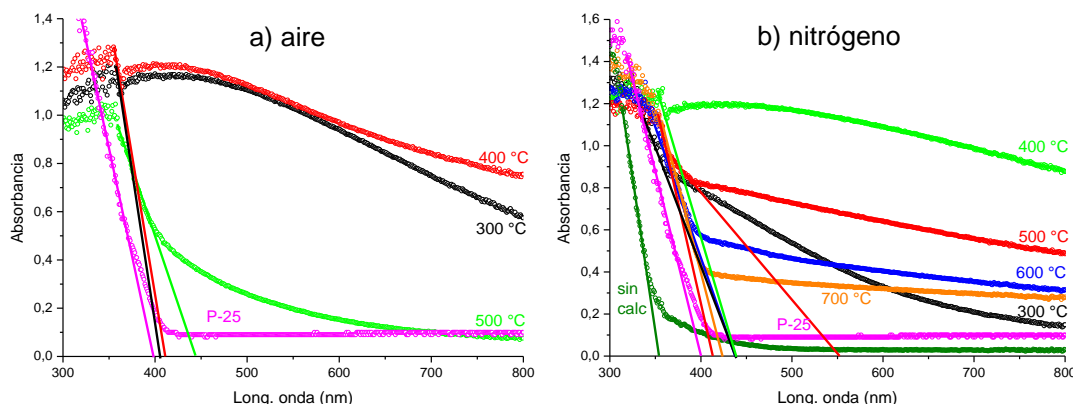
Fuente: Autor

De estos resultados se concluye que la atmósfera de nitrógeno (ausencia de O<sub>2</sub>) no impide o limita la eliminación de las especies volátiles de carbono y nitrógeno como se esperaba; lo cual se explica por el hecho de que el oxígeno presente en xerogel es suficiente para la oxidación de las especies volátiles.

- **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa:** En la Figura 14 se pueden apreciar los espectros UV-Vis obtenidos a partir de los xerogeles calcinados a diferentes temperaturas y atmósferas, comparados con el espectro del TiO<sub>2</sub> comercial (P-25) reconocido por su alta actividad fotocatalítica bajo luz UV. Las muestras calcinadas en atmósfera de aire y a las menores temperaturas (300 y 400°C) evidenciaron mayor absorción de luz visible ( $\lambda > 380$  nm), lo cual puede estar relacionado con su mayor retención de nitrógeno, tal como lo indicaron los resultados FT-IR (Figura 11) llevando a la disminución del ancho de banda

prohibida [47]. No obstante, la gran absorción de luz visible puede simplemente estar relacionada con la mayor presencia de grupos carbonáceos que se caracterizan por absorber luz visible, lo que se refleja en su coloración oscura, esto concuerda con las fotografías de los polvos catalizadores presentados anteriormente (Figura 10). La anterior discusión también es válida para la muestra calcinada a 400°C en atmósfera de nitrógeno, siendo la muestra más oscura de las calcinadas en este tipo de atmósfera. Las otras muestras (de coloración más clara) presentaron menor absorción de luz visible que las oscuras, pero evidentemente son más activas frente a la luz visible que el TiO<sub>2</sub> comercial P-25, cuyo espectro corrobora que sólo absorbe luz UV.

**Figura 14.** Espectros UV-Vis de polvos de TiO<sub>2</sub>-N calcinados a diferentes temperaturas en atmósferas de (a) aire y (b) nitrógeno, comparados con el TiO<sub>2</sub> comercial P-25.



Fuente: Autor

Con ayuda de la ecuación modificada de Kubelka-Munk (Anexo 3), se calculó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los polvos de TiO<sub>2</sub>-N (Tabla 5), encontrándose un  $E_g$  de 3.65 eV para la muestra sin calcinar, siendo esta mayor que la del TiO<sub>2</sub> comercial (P-25), que tuvo un ancho de banda de 3.34 eV. Por su parte, el  $E_g$  para la muestra calcinada en atmósfera de aire a 500°C fue de 3.08 eV y de 2.72 eV para la muestra calcinada en atmósfera de nitrógeno a 500°C; finalmente, las muestras calcinadas a 600°C y 700°C, mostraron anchos de banda de 3.07 eV y

3.10 eV respectivamente. La disminución del ancho de banda prohibida en las muestras de TiO<sub>2</sub>-N calcinadas, se podría deber al solapamiento de los niveles N<sub>2p</sub> y O<sub>2p</sub>, incrementando así la banda de valencia y reduciendo el ancho de la banda prohibida [7]. No obstante, la disminución del E<sub>g</sub> al aumentar la temperatura de calcinación por encima de 500°C también puede estar relacionada con la formación de la fase rutilo, dado que dicha fase cristalina presenta un menor ancho de banda prohibida que la anatasa.

**Tabla 5.** Valores del ancho de banda calculados por medio de la ecuación de Kubelka–Munk para las muestras de TiO<sub>2</sub>-N calcinadas bajo diferentes condiciones

Muestra	Tipo de atmósfera	Temperatura (°C)	Ancho de banda (eV)
P-25	Sin calcinar		3.34
TiO <sub>2</sub> -N	Sin calcinar		3.65
	Aire	300	3.20
		400	3.22
		500	3.08
	Nitrógeno	300	3.27
		400	3.25
		500	3.23
		600	3.07
		700	3.10

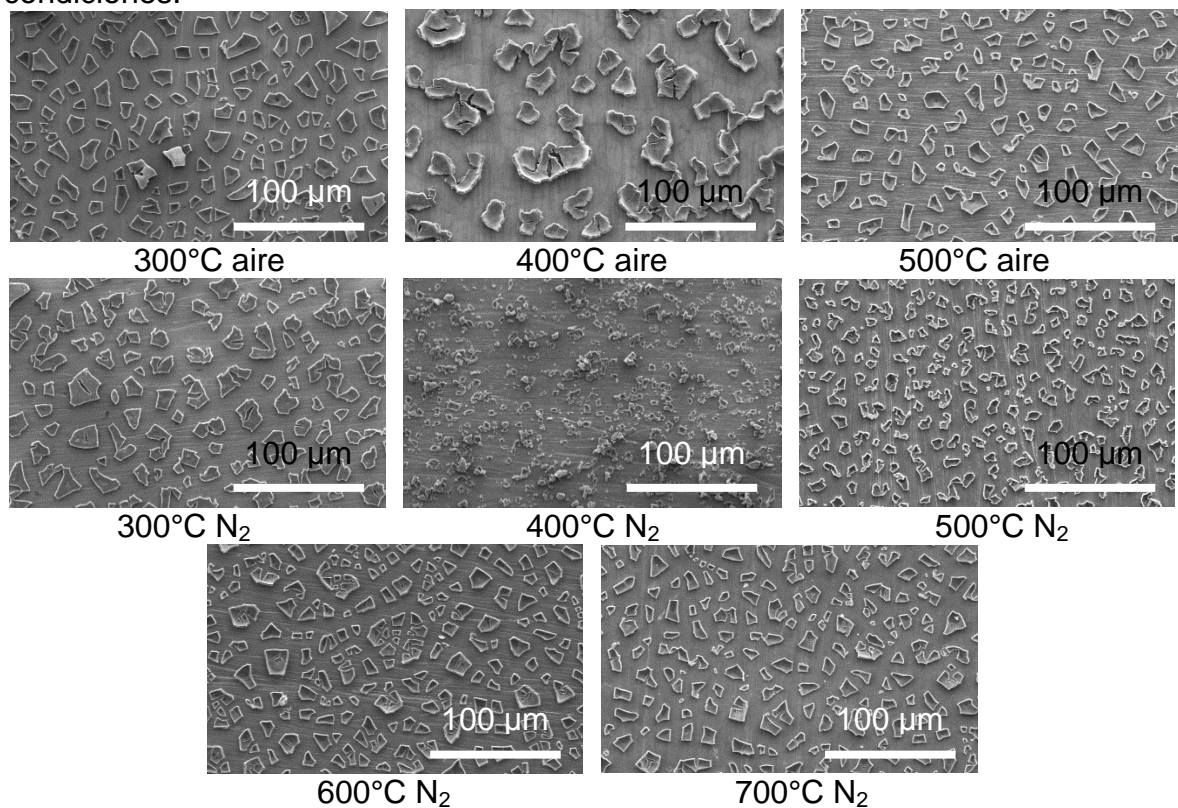
Fuente: Autor

Por tanto, se puede concluir que la disminución del ancho de banda en las muestras de TiO<sub>2</sub>-N puede ser debido a dos factores: el dopaje con nitrógeno y a la formación de la fase rutilo, esto último cuando se calcinó a temperaturas de 600 y 700°C.

#### 6.1.2.1. Caracterización de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>-N calcinados bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera.

- **Microscopia electrónica de barrido:** Tal como se describió en el apartado 6.1.1. y como se observa en las micrografías SEM de los recubrimientos calcinados bajo diferentes condiciones (Figura 15), la morfología de los fotoánodos consiste de una primera y delgada capa que recubre el sustrato metálico, sobre la cual aparece una segunda capa de trozos de película. De la morfología de los trozos de película superficial (plana o con los bordes levantados y ligeramente enroscados), se deduce que al aumentar la temperatura de calcinación los trozos de película pierden adherencia. Esta característica de los recubrimientos podría afectar su respuesta fotoelectrolítica.

**Figura 15.** Micrografías SEM de los fotoánodos calcinados bajo diferentes condiciones.

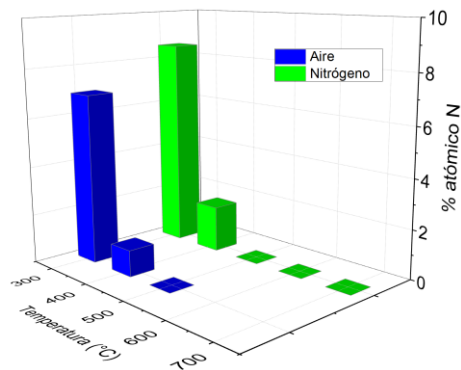


Fuente: Autor

Con ayuda de la técnica EDS acoplada al microscopio electrónico de barrido, se determinó semi-cuantitativamente el contenido de nitrógeno en las películas, tales resultados se resumen en la Figura 16, mientras que en el Anexo 4 se presentan

los espectros EDS a partir de los cuales se determinó la composición de las películas. Sin omitir el hecho de que los resultados son solo semi-cuantitativos, a partir de ellos sí es posible describir una tendencia en cuanto al efecto que tiene la temperatura y atmósfera de calcinación de los recubrimientos. Es evidente que independientemente de si la atmósfera de calcinación es oxidante o inerte, al aumentar la temperatura disminuye notablemente el contenido de nitrógeno; volatilizándose, respectivamente, para las atmósferas de aire y de nitrógeno, alrededor del 85% y del 75% del nitrógeno, al aumentar la temperatura de calcinación de 300 a 400°C. Al seguir aumentando la temperatura, los contenidos de nitrógeno en la película son tan bajos que no se alcanza a cuantificar por la técnica EDS.

**Figura 16.** Contenido semi-cuantitativo de nitrógeno obtenido por microanálisis EDS para los fotoánodos calcinados bajo diferentes condiciones.

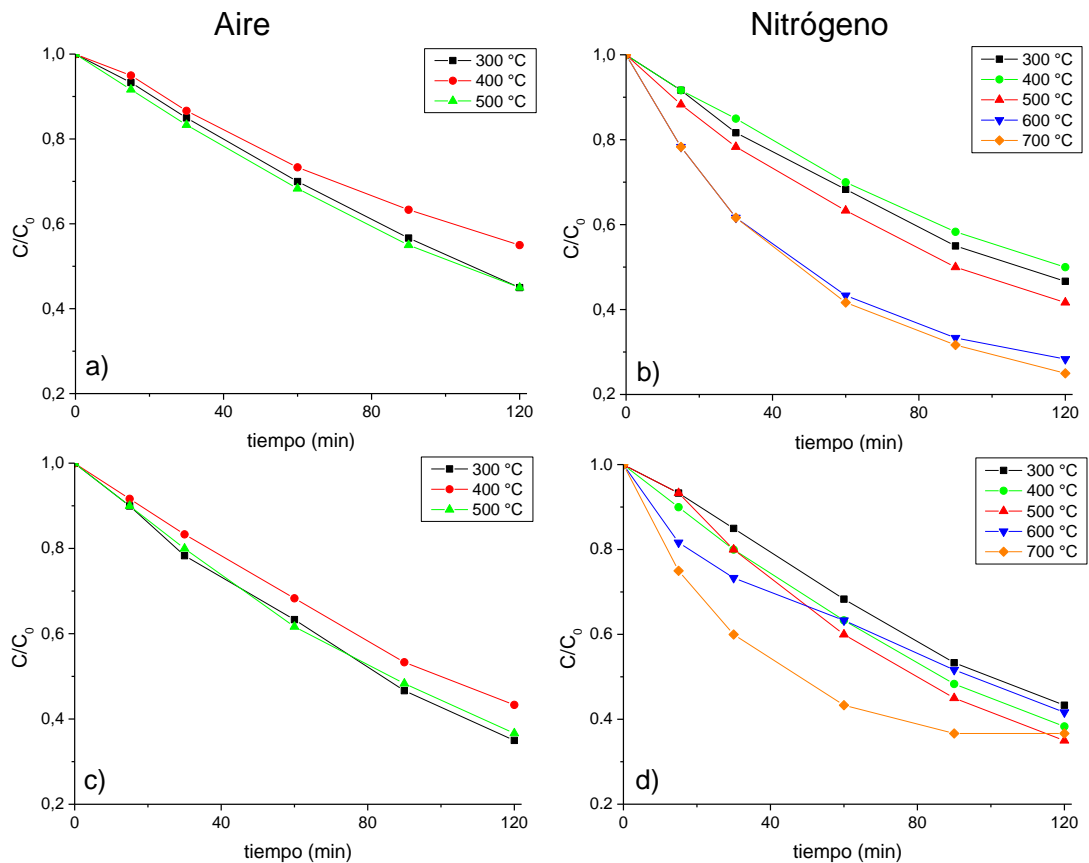


Fuente: Autor

El mayor contenido de nitrógeno en los fotoánodos calcinados a 300°C, no implica una mejor respuesta fotoelectrolítica bajo luz visible, dado que a dicha temperatura la mayor parte del nitrógeno se encuentra quimiabsorbido en la superficie del catalizador y no sustituyendo los átomos de oxígeno en la estructura del TiO<sub>2</sub>. Por lo que resulta imprescindible evaluar experimentalmente su actividad fotoelectrolítica, tales resultados se presentan a continuación.

• **Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo:** En la Figura 17 se presentan las curvas cinéticas de los ensayos electrolíticos y fotoelectrolíticos de degradación de naranja de metilo (NM), empleando los fotoánodos calcinados en atmósfera de aire y nitrógeno a diferentes temperaturas. Igualmente en la Tabla 6 se comparan las constantes cinéticas de primer orden calculadas a partir de las curvas cinéticas. Las curvas de la Figura 17 señalan un efecto diferente de la temperatura en la respuesta fotoelectrolítica de los fotoánodos calcinados con las dos atmósferas.

**Figura 17.** Efecto de la temperatura y atmósfera de calcinación de los fotoánodos de  $TiO_2-N$  en la cinética de oxidación de naranja de metilo por electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d).



Fuente: Autor

El comportamiento de los fotoánodos calcinados en atmósfera de aire fue similar para electrólisis (Figura 17(a)) y fotoelectrólisis (Figura 17(c)), es decir la mayor respuesta se obtuvo con las películas calcinadas a 300 y 500°C, lográndose con ellas oxidaciones del colorante de aproximadamente 55% y 63% para electrólisis y fotoelectrólisis respectivamente. Mientras que con el fotoánodo calcinado a 400°C, los valores disminuyeron a 42% y 55% respectivamente para electrólisis y fotoelectrólisis. Teniendo en cuenta los valores de las constantes cinéticas (Tabla 6), se determinó que el aumento de la constante cinética de reacción por efecto del proceso fotocatalítico (irradiación de luz sobre el fotoánodo) fue del 33%, 38% y 24% para las películas calcinadas a 300, 400 y 500°C, respectivamente, comprobándose así que la respuesta electrolítica puede mejorarse al acoplarse el proceso fotocatalítico.

**Tabla 6.** Valores de las constantes cinéticas (k) calculadas a partir de las curvas cinéticas de la Figura 17.

Tipo de atmósfera	Temperatura	k (min <sup>-1</sup> )	
		Electrólisis	Fotoelectrólisis
Aire	300°C	0.0064	0.0085
	400°C	0.0050	0.0069
	500°C	0.0066	0.0082
Nitrógeno	300°C	0.0065	0.0068
	400°C	0.0059	0.0080
	500°C	0.0075	0.0087
	600°C	0.0117	0.0075
	700°C	0.0125	0.0103

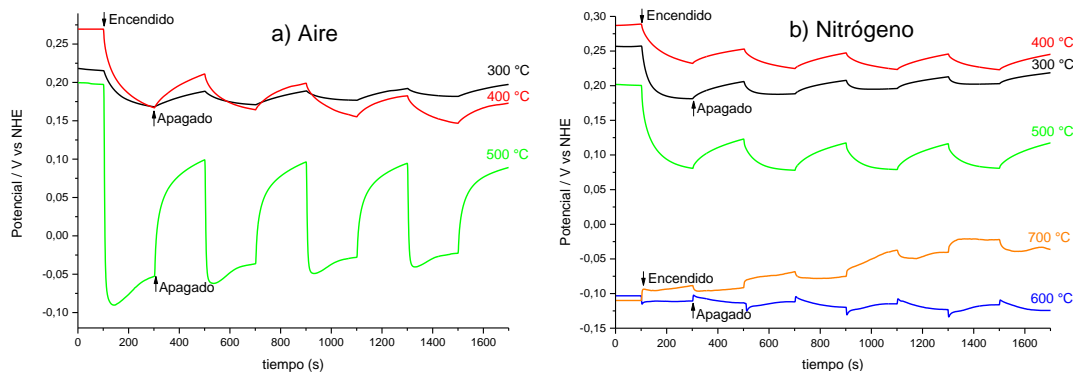
Fuente: Autor

En cuanto a las películas calcinadas en atmósfera de nitrógeno, la oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo aumenta a medida que se incrementa la temperatura de calcinación hasta 500°C; a partir de dicha temperatura de calcinación, el porcentaje de oxidación del colorante disminuyó, especialmente en la muestra calcinada a 600°C. Tal resultado podría estar relacionado con el hecho

de que a las mayores temperaturas la retención de nitrógeno es mínima. Sin embargo, en el caso de la electrólisis se encontró que con los fotoánodos calcinados a 600 y 700°C se presentó una mayor oxidación del naranja de metilo que con las películas calcinadas a menores temperaturas. Esta diferencia en el comportamiento electroanalítico y fotoelectrocatalítico de las películas calcinadas en atmósfera de nitrógeno, se traduce en que la irradiación del fotoánodo generó aumentos en las constantes cinéticas de 5%, 36% y 16% al emplear las películas calcinadas a 300, 400 y 500°C, respectivamente; mientras que con las películas calcinadas a 600 y 700°C las constantes cinéticas disminuyeron un 36% y 18% respectivamente, al iluminar los fotoánodos. Este resultado adverso por la iluminación de los fotoánodos calcinados a 600 y 700°C podría ser explicado por un dopaje tipo p en el TiO<sub>2</sub> [56], tal como lo demuestran los resultados de potencial a circuito abierto mostrados a continuación.

- **Potencial a circuito abierto:** En cuanto a los fotoánodos calcinados bajo atmósfera de aire, aquel calcinado a 400°C presentó un valor de potencial a circuito abierto (OCP) más positivo que los calcinados a 300 y 500°C (Figura 18(a)), lo que indica que el primero tiene menor capacidad oxidante que estos últimos. Tal comportamiento está en concordancia con los resultados de oxidación fotoelectrolítica de NM (Figura 17).

**Figura 18.** Potenciales a circuito abierto en ciclos de iluminación-oscuridad para los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N calcinados bajo diferentes condiciones a) aire, b) nitrógeno.



Fuente: Autor

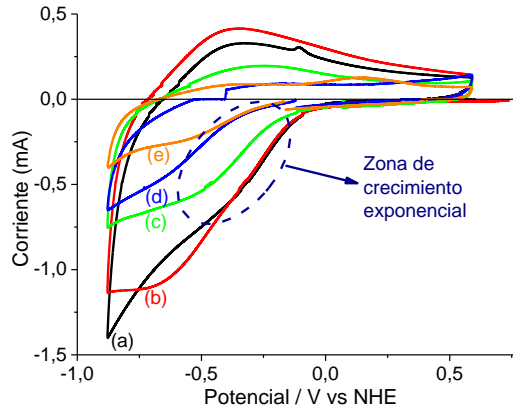
En el caso de las películas calcinadas en una atmósfera de nitrógeno (Figura 18(b)), se observa que los valores de OCP para las calcinadas a las mayores temperaturas (600 y 700°C) son apreciablemente más negativas que los de las otras películas. Esto explica los mayores porcentajes de oxidación de NM al utilizar dichos fotoánodos. No obstante, es evidente que la iluminación de los mismos no tiene el efecto esperado para este tipo de fotocatalizadores, incluso para la película calcinada a 700°C la iluminación parece promover el desplazamiento del OCP hacia valores más positivos, lo cual es típico de materiales tipo p [56]. Aunque la explicación de este comportamiento está fuera del alcance del presente proyecto, ya que amerita estudios fotoelectroquímicos más profundos, los resultados de OCP están en concordancia con el hecho de que la respuesta fotoelectrolítica en la oxidación de NM de tales fotoánodos haya sido menor que su respuesta electrolítica. Por su parte, el fotoánodo de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  calcinado a 500°C fue el que generó un mayor fotopotencial, es decir el más sensible a la iluminación (Figura 18(b)), y fue precisamente dicha película la que generó una mayor oxidación fotoelectrolítica del colorante, y esto a pesar de que su OCP en oscuridad fue más positivo que el de las películas calcinadas a 600 y 700°C.

- **Voltamperometría cíclica:** En un intento por aclarar el comportamiento fotoelectroquímico diferente de los fotoánodos calcinados a 600 y 700°C en atmósfera de nitrógeno se determinó la posición relativa de la banda de conducción en los catalizadores, extrapolando el crecimiento exponencial de la corriente capacitiva al cero de capacitancia [55], a partir de los voltamperogramas de los fotoánodos (ver Figura 19).

De los voltamperogramas se extrajeron los valores de corriente-potencial de la zona de crecimiento exponencial; los valores de corriente se transformaron a valores de capacitancia a partir de la Ecuación (12), donde  $j_c$  es la densidad de corriente capacitiva del voltamperograma,  $q$  es la unidad de carga por unidad de área geométrica del electrodo y  $v$  la velocidad de barrido del electrodo.

$$j_C = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dE} \frac{dE}{dt} = C \frac{dE}{dt} \Rightarrow C = \frac{j_C}{v} \quad (12)$$

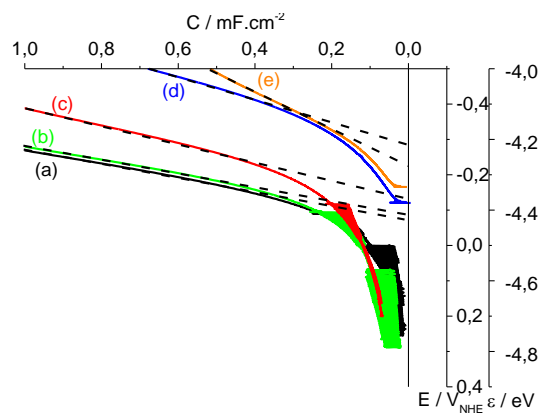
**Figura 19.** Voltamperometrías cíclicas de las películas de TiO<sub>2</sub>-N calcinadas en atmósfera de Nitrógeno a: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C y (e) 700°C.



Fuente: Autor

Los valores de capacitancia vs potencial se graficaron (Figura 20) y la parte recta de tales curvas se extrapoló hasta cortar el eje y (potencial), obteniéndose los valores de potencial para cuando la capacitancia es cero, los cuales corresponden a la ubicación de la banda de conducción.

**Figura 20.** Posición aproximada del borde inferior de la banda de conducción derivada de los voltamperogramas de la Figura 19 para los materiales calcinados en atmósfera de nitrógeno a: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C y (e) 700°C.



Fuente: Autor

Los valores calculados de la banda de conducción, (Tabla 7) se aproximan a los valores teóricos del  $\text{TiO}_2$  [49] (-0.1 V para la anatasa y -0.25 V para el rutilo), debido a que, a diferencia de la banda de valencia, la banda de conducción no es afectada por el dopado con un elemento no metálico (Figura 3). Los valores de  $E_C$  para los semiconductores calcinados a 300 y 400°C se asemejan al de la anatasa, mientras que los de los semiconductores calcinados a 600 y 700°C se acercan al del rutilo, por su parte el catalizador calcinado a 500°C presenta un valor de  $E_C$  intermedio entre los de la anatasa y el rutilo, lo cual concuerda con las fases cristalinas encontradas por DRX para tales materiales.

**Tabla 7.** Valores de la ubicación de la banda de conducción calculados a partir de la voltamperometrías cíclicas de la Figura 19.

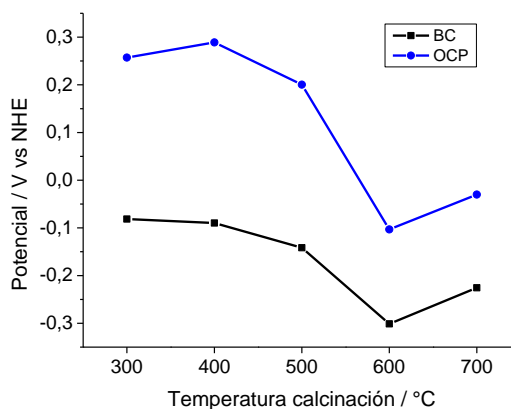
Temperatura de calcinación (°C)	$E_C$ ( $V_{\text{NHE}}$ )
300	-0.072
400	-0.086
500	-0.131
600	-0.288
700	-0.225

Fuente: Autor

Con respecto a las muestras calcinadas bajo atmósfera de nitrógeno, al comparar los valores de OCP en oscuridad (Figura 18(b)) con los de los bordes de la banda de conducción (Tabla 7), se observa que éstos varían de manera similar, tal como se aprecia en la Figura 21. Lo anterior está relacionado con el hecho de que el OCP es una medida del nivel de Fermi [54] y este nivel es la energía intermedia entre la banda de valencia y la banda de conducción; por tal motivo en los materiales con rutilo (600 y 700°C) que tienen un menor  $E_g$ , el OCP está más cerca de la banda de conducción, mientras en los otros materiales esta diferencia es mayor, por su mayor  $E_g$ . Estos resultados indicarían que las propiedades semiconductoras especiales de las películas calcinadas a 600 y 700°C bajo atmósfera de nitrógeno están, por lo

menos en parte, relacionadas con la presencia de la fase rutilo en ellas, en la cual se podría favorecer el dopaje tipo p [56].

**Figura 21.** Comparación de los valores de potencial de la banda de conducción (BC) y el potencial a circuito abierto (OCP) para los semiconductores calcinados bajo atmósfera de nitrógeno.



Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que los mayores valores de porcentaje de oxidación de NM (63% aproximadamente) se obtuvieron con los fotoánodos calcinados a 300 y 500°C en atmósfera de aire y 500 y 700°C en atmósfera de nitrógeno, por economía y practicidad se seleccionaron como las condiciones más adecuadas para la calcinación de los fotoánodos, 300°C y atmósfera de aire.

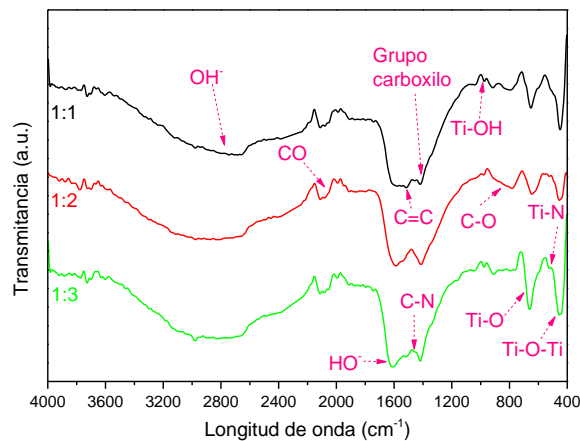
Una vez establecidas las condiciones más adecuadas para el conformado y la calcinación de los fotoánodos, se procedió a evaluar el efecto de algunas de las variables más importantes en la preparación del sol precursor del  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Todas las películas se conformaron con una sola capa y se calcinaron junto con los xerogeles a 300°C bajo atmósfera de aire. En los siguientes numerales de este apartado se presentan los resultados de la caracterización de tales materiales.

### 6.1.3. Relación molar butóxido de Ti(IV) polimérico (buti-p):Etilendiamina (EDA).

Para esta etapa se varió la relación molar buti-p:EDA, de acuerdo a las siguientes relaciones molares: 1:1, 1:2 y 1:3, con el fin de evaluar el efecto de la cantidad de agente dopante (EDA) adicionado al sol de TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades de los fotoánodos obtenidos. La temperatura y el tiempo del tratamiento térmico del sol se mantuvieron constantes en 40°C y 120 min respectivamente.

- **Espectroscopia FT-IR:** En los espectros FT-IR de los catalizadores obtenidos (Figura 22) se observan las mismas bandas identificadas en el apartado anterior, correspondientes a los grupos funcionales OH<sup>-</sup>, C-N, C-O, Ti-OH, Ti-O, Ti-O-Ti y Ti-N. La intensidad en las bandas fue bastante similar, con excepción de las correspondientes a los enlaces Ti-O, Ti-O-Ti y Ti-N, en donde se puede apreciar que con la relación de dopante 1:3 se produce un aumento de la intensidad de las bandas relacionadas con los enlaces Ti-N debido a la mayor concentración de nitrógeno; en la relación 1:2 esta banda es apenas perceptible, pero para la relación 1:1 no se aprecia su formación, lo que podría indicar que no existe un dopaje de la muestra.

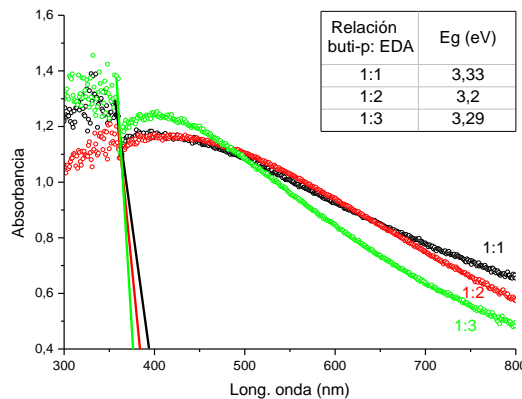
**Figura 22.** Espectros FT-IR para los catalizadores obtenidos con diferentes relaciones buti-p:EDA.



Fuente: Autor

- **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa:** Los espectros UV-vis de los catalizadores sintetizados con diferentes relaciones molares de buti-p:EDA (Figura 23) muestran que los tres materiales presentaron gran absorción de luz visible, sin embargo las energías de banda prohibida calculadas indican que con la relación molar buti-p:EDA de 1:2 se obtiene el menor valor de  $E_g$ , lo cual debería favorecer la actividad fotoelectrocatalítica de la película. Por su parte el alto valor de  $E_g$  para el catalizador con menor adición de EDA (relación 1:1) indica que el nitrógeno adicionado no fue suficiente como para modificar la estructura del  $TiO_2$ . Por su parte, el aumento de  $E_g$  de 3.20 a 3.29 al aumentar la relación buti-p de 1:2 a 1:3 podría interpretarse como que el exceso de EDA promueve la adsorción de especies nitruradas en la superficie del catalizador más que el dopaje; además las especies nitruradas disminuyen la cantidad de sitios activos sobre el catalizador.

**Figura 23.** Espectros UV-Vis y valores de  $E_g$  para los catalizadores obtenidos con diferentes relaciones buti-p:EDA.

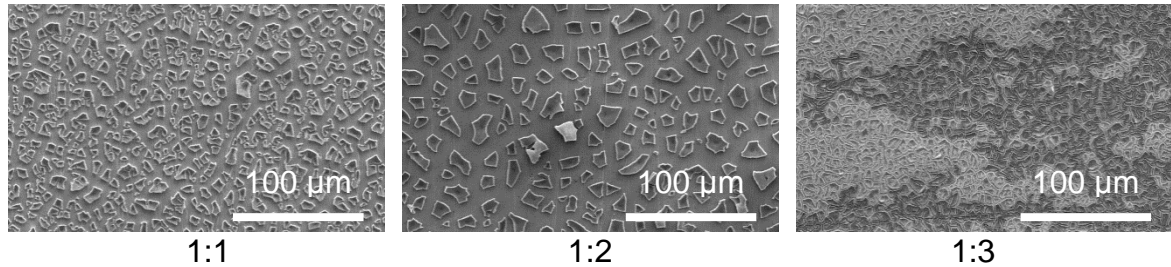


Fuente: Autor

- **Microscopia electrónica de barrido:** Las micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos con los soles con diferentes cantidades de agente dopante (Figura 24) evidencian diferencias importantes en la morfología de las películas. Específicamente el aumento de la relación buti-p:EDA de 1:1 a 1:2 genera un recubrimiento con menor cantidad de trozos superficiales de película, es decir con mayor área expuesta de la primera capa del recubrimiento. Por su

parte, una mayor cantidad de EDA (relación buti-p:EDA de 1:3) genera un recubrimiento más denso en su capa exterior y con la capa inferior poco expuesta.

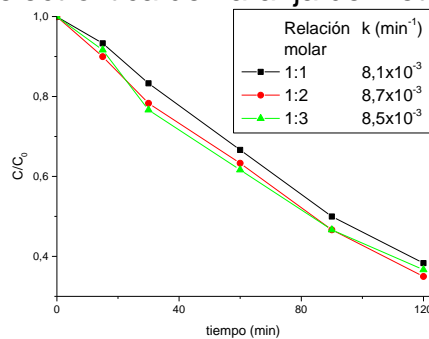
**Figura 24.** Micrografías SEM de los fotoánodos obtenidos con diferentes relaciones molares buti-p:EDA.



Fuente: Autor

- **Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo:** En la Figura 25 se comparan las curvas cinéticas de oxidación fotoelectrolítica del colorante, junto con las respectivas constantes cinéticas. Aunque no hay grandes diferencias entre las tres curvas, alcanzándose porcentajes de oxidación de NM de 62%, 66% y 64% para los fotoánodos sintetizados con relaciones buti-p:EDA de 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente. La mayor respuesta fotoelectrolítica del fotoánodo con relación 1:2 puede estar relacionada con el menor valor de la energía de banda prohibida (Figura 23) y tal vez con la morfología del recubrimiento (Figura 24), que para este fotoánodo presenta mayor área expuesta de la primera capa de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , que es la que está en contacto directo con el sustrato conductor.

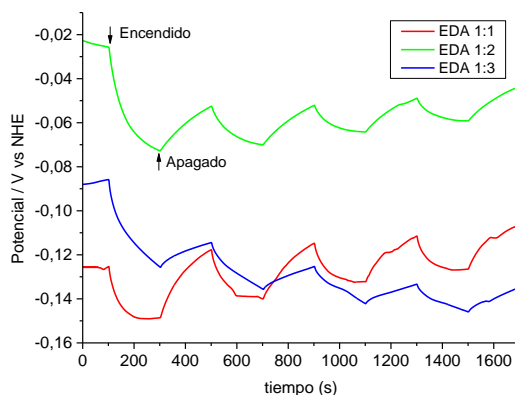
**Figura 25.** Efecto de la relación molar buti-p:EDA en los fotoánodos sobre la cinética de oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo.



Fuente: Autor

- **Potencial a circuito abierto:** En la Figura 26 se muestran las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) durante los ciclos de iluminación-oscuridad. Al iluminar los fotoánodos el OCP se desplaza hacia potenciales más negativos por efecto de la acumulación de los electrones generados (desde el par electrón-hueco) sobre la banda de conducción. Teniendo en cuenta que el fotoánodo sintetizado con relación buti-p:EDA de 1:2 generó el mayor fotopotencial (0.047 V), se puede concluir que con éste es más efectiva la separación de los electrones y huecos generados. Estos resultados concuerdan con la mayor actividad fotoelectrolítica y el menor  $E_g$  encontrado para el fotoánodo sintetizado con relación buti-p:EDA de 1:2. Por lo tanto se selecciona tal relación como la más adecuada para la obtención de los fotoánodos de  $TiO_2-N$ .

**Figura 26.** Potenciales a circuito abierto de las películas obtenidas con diferentes relaciones buti-p:EDA.



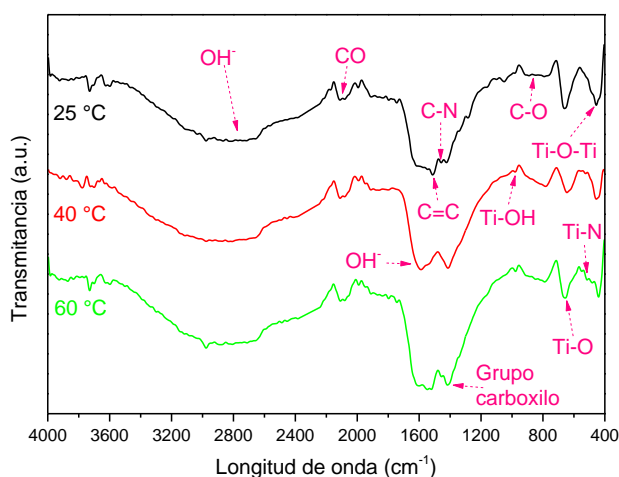
Fuente: Autor

#### 6.1.4. Temperatura del tratamiento térmico del sol.

Para el estudio de esta variable se seleccionaron las temperaturas de 25, 40 y 60°C; el tiempo de tales tratamientos térmicos del sol fue de 120 min en todos los casos. Teniendo en cuenta los resultados del numeral anterior, el sol de  $TiO_2-N$  se preparó utilizando una relación buti-p:EDA de 1:2. A continuación se presentan los resultados de este estudio.

- **Espectroscopia FT-IR:** Las principales diferencias encontradas entre los espectros FT-IR de los catalizadores (Figura 27) sintetizados bajo diferentes temperaturas en el tratamiento térmico del sol, se relacionan con los grupos funcionales OH<sup>-</sup> y Ti-N.

**Figura 27.** Espectros FT-IR de los catalizadores sintetizados con diferentes temperaturas de tratamiento térmico del sol.



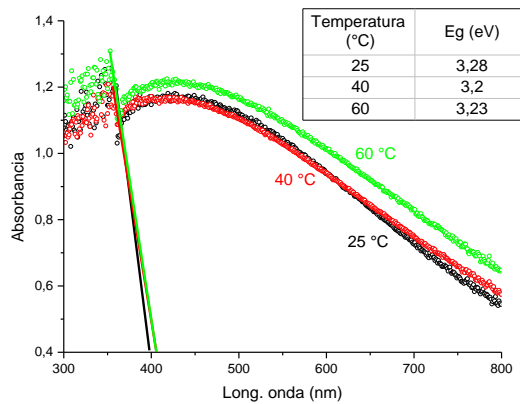
Fuente: Autor

En los espectros de los catalizadores obtenidos a partir de los soles tratados a 40 y 60°C se alcanza a apreciar la pequeña banda ubicada a 508 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al enlace Ti-N, lo cual permite inferir el dopaje del TiO<sub>2</sub> con el nitrógeno. En este sentido, la ausencia de esta banda en el espectro del catalizador tratado a temperatura ambiente indicaría que no se aportó la energía suficiente para promover su dopaje. Por otro lado, la importante intensificación de la banda ubicada a 1650 cm<sup>-1</sup>, relacionada con el grupo OH<sup>-</sup>, en los espectros de las películas obtenidas con los soles tratados a 40 y 60°C, permite deducir que el dopaje con nitrógeno favorece la adsorción de los grupos hidroxilo en la superficie del TiO<sub>2</sub>. La adsorción de los grupos OH<sup>-</sup> favorecen la actividad fotoelectrolítica de los recubrimientos dado que ellos atrapan huecos fotoinducidos y forman los radicales hidroxilo (•OH) con alta capacidad oxidante [45]:



- **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa:** Los espectros UV-vis de los catalizadores sintetizados bajo diferentes temperaturas de tratamiento térmico del sol (Figura 28) indican su gran absorción de luz visible, siendo un poco mayor cuando el sol se trató a 60°C, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que a dicha temperatura se favoreció la adsorción de mayor cantidad de material carbonáceo de los precursores orgánicos y los productos de su oxidación favorecen la absorción de luz visible. No obstante, la menor energía de banda prohibida se obtuvo con el catalizador sintetizado con tratamiento del sol a 40°C, lo que podría reflejarse en una mayor fotoactividad de este catalizador.

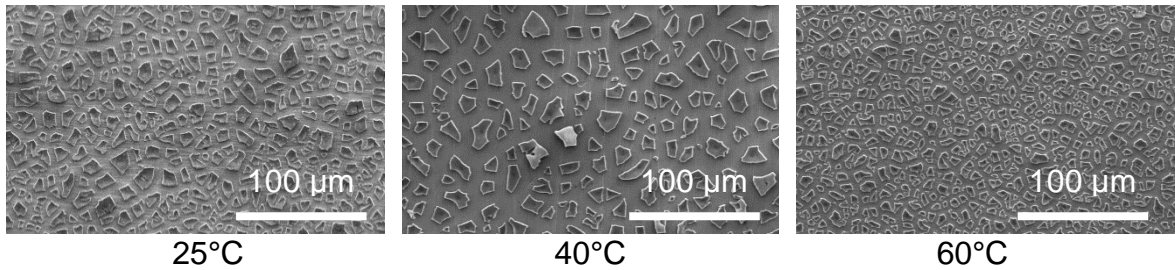
**Figura 28.** Espectros UV-Vis de polvos de TiO<sub>2</sub>-N obtenidos con diferentes temperaturas de tratamiento del sol.



Fuente: Autor

- **Microscopia electrónica de barrido:** Las micrografías SEM (Figura 29) indican que el tratamiento del sol a 60°C favorece la densificación de los recubrimientos por efecto del mayor avance de las reacciones de hidrólisis y condensación del sol. Por su parte, el recubrimiento obtenido con el sol tratado a 40°C fue el que presentó mayor área descubierta de la primera capa de TiO<sub>2</sub>-N, en contacto con el sustrato metálico, lo cual podría favorecer su actividad fotoelectrocatalítica.

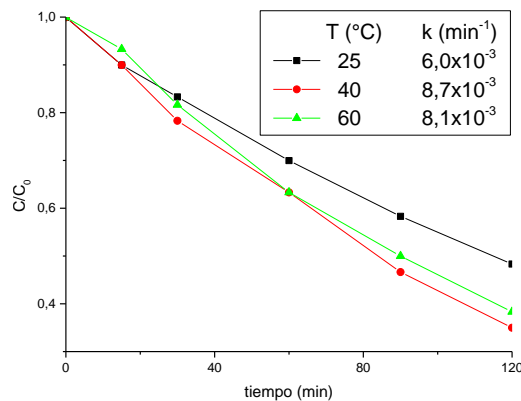
**Figura 29.** Micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos con soles tratados a diferentes temperaturas.



Fuente: Autor

- Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo:** Las curvas cinéticas de oxidación del colorante (Figura 30) muestran un claro efecto de la temperatura de tratamiento del sol sobre la actividad fotoelectrolítica de los recubrimientos. Encontrándose degradaciones de NM de 52%, 65% y 62% para los fotoánodos obtenidos a partir de soles tratados a 25, 40 y 60°C, respectivamente. Estos resultados son concordantes con los obtenidos de la caracterización por espectroscopia FT-IR y UV-vis de los catalizadores, en el sentido de que se evidenció mayor acomplejamiento entre el alcóxido de titanio y el agente dopante por efecto del calentamiento del sol a 40 y 60°C, lo que favoreció el dopaje de estos catalizadores, disminuyéndose su  $E_g$ . Por lo anterior, se selecciona 40°C como la temperatura adecuada para el tratamiento del sol precursor de los fotoánodos.

**Figura 30.** Curvas cinéticas de oxidación fotoelectrolítica de NM empleando fotoánodos obtenidos a partir de soles de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  tratados a diferentes temperaturas.



Fuente: Autor

### 6.1.5. Tiempo de tratamiento térmico del sol.

Una vez determinado que 40°C es la temperatura más adecuada para el tratamiento térmico del sol, se procedió a evaluar el efecto del tiempo de dicho tratamiento.

- **Viscosidad del sol:** Tal como se puede apreciar en la Tabla 8, la viscosidad presentó un aumento cercano al 10% entre los 30 y 240 min, lo cual es debido a la condensación de las partículas coloidales hidrolizadas que forman una red tridimensiona [52].

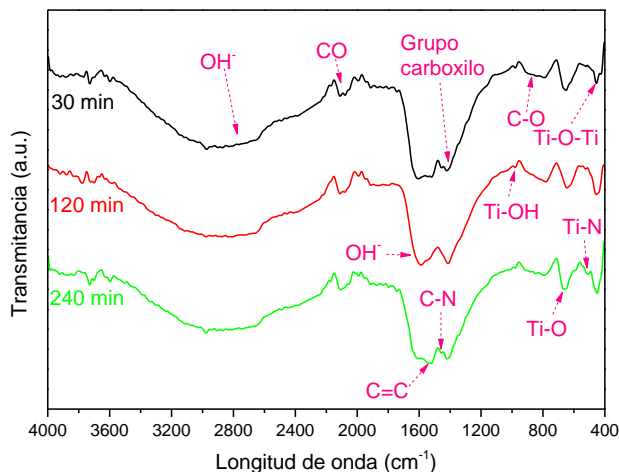
**Tabla 8.** Valores de viscosidad de los soles tratados térmicamente durante diferentes tiempos.

Tiempo (min)	Viscosidad (cP)
30	6.00
120	6.20
240	6.57

Fuente: Autor

- **Espectroscopia FT-IR:** Se observan algunas diferencias entre los espectros FT-IR de los catalizadores obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos (Figura 31). Es evidente que la prolongación del tiempo de tratamiento del sol más allá de 120 min conllevó a la deshidroxilación del material, lo cual se refleja en la disminución de la banda ubicada a 980  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace Ti-OH, así como de la banda relacionada con el grupo hidroxilo (1650  $\text{cm}^{-1}$ ). Tal prolongación del tiempo de tratamiento del sol también favoreció la formación del grupo C=C (banda ubicada a 1510  $\text{cm}^{-1}$ ) [86], así como el dopaje de  $\text{TiO}_2$ , ya que se observa la intensificación de la banda ubicada a 508  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace Ti-N.

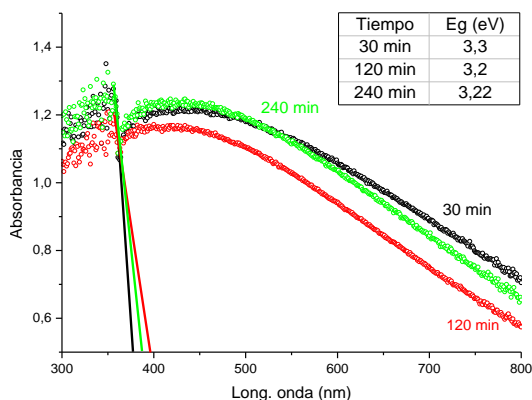
**Figura 31.** Espectros FT-IR de los catalizadores obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.



Fuente: Autor

- **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa:** En la Figura 32 se presentan los espectros UV-vis de los catalizadores, donde se evidencia menor absorción de luz UV en el material obtenido a partir del sol tratado térmicamente durante 120 min que durante 30 y 240 min. Este resultado se explica por la menor presencia de grupos C=C en dicho catalizador (ver Figura 31).

**Figura 32.** Espectros UV-Vis de los catalizadores obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.

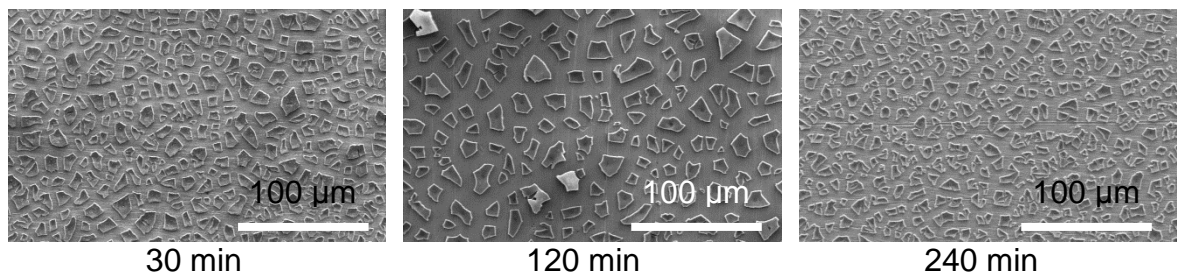


Fuente: Autor

En cuanto a la energía de banda prohibida calculada a partir de tales espectros, se observa que el aumento del tratamiento térmico hasta 120 min favorece el dopaje del catalizador, lo que se refleja en la disminución del  $E_g$ ; por su parte, al prolongar hasta 240 min el tratamiento térmico del sol el  $E_g$  vuelve a aumentar, por lo que se esperaría que con dicho tiempo se disminuya su respuesta fotocatalítica bajo luz visible.

- **Microscopia electrónica de barrido:** Las micrografías SEM (Figura 33) indican que con 120 min de tratamiento del sol se obtienen películas en las cuales la capa base del recubrimiento está más expuesta, lo cual debería favorecer la respuesta fotoelectrolítica del fotocatalizador, dado que los trozos superficiales tienen poca adherencia y realmente disminuyen el área efectiva para las reacciones anódicas.

**Figura 33.** Micrografías SEM de los fotoánodos obtenidos con soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.

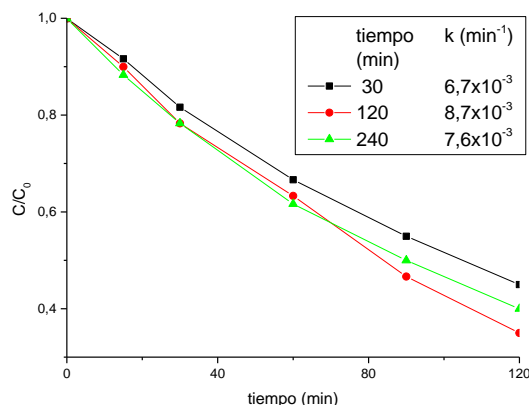


Fuente: Autor

- **Oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo:** La respuesta fotoelectrolítica de las películas (Figura 34) están en concordancia con la caracterización previa de estos materiales, encontrándose degradaciones del colorante de 55%, 65% y 60% para las películas obtenidas a partir de soles tratados a 40°C durante 30, 120 y 240 min respectivamente. La constante cinética de la reacción se aumenta en un 23% al incrementar el tiempo del tratamiento térmico del sol de 30 a 120 min, mientras que al prolongar el tiempo a 240 min dicho aumento es sólo del 12%. Es decir que 120 min es el tiempo más adecuado (entre los estudiados) para el tratamiento térmico del sol. Un mayor tiempo

promueve la deshidroxilación del catalizador y la adsorción de grupos carbonáceos en su superficie, los cuales absorben gran parte de la luz visible, disminuyendo la cantidad efectiva que llega al TiO<sub>2</sub>-N.

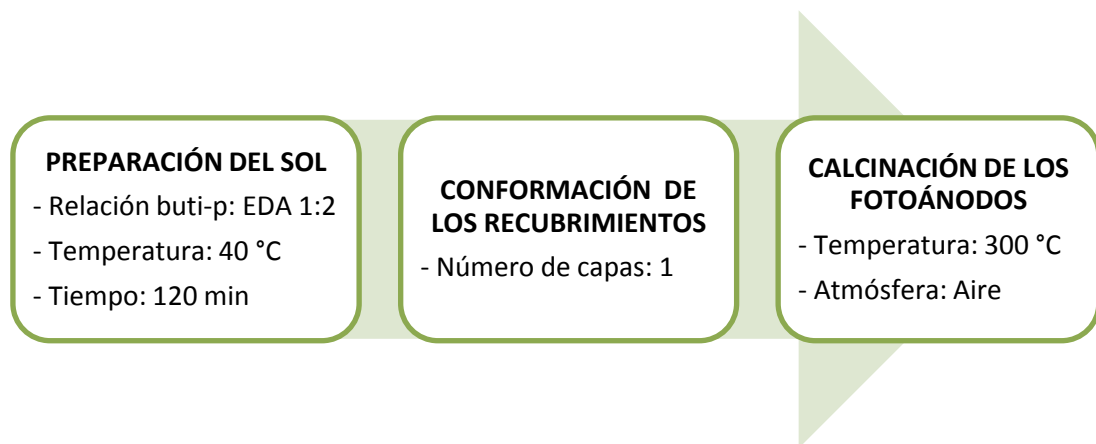
**Figura 34.** Curvas cinéticas de oxidación fotoelectrolítica de NM empleando fotoánodos obtenidos a partir de soles tratados a 40°C durante diferentes tiempos.



Fuente: Autor

Finalmente, y teniendo en cuenta los resultados de esta primera parte del estudio, se establece el siguiente diagrama de flujo para representar la metodología más adecuada para la obtención de fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N fotoactivos bajo luz visible.

**Figura 35.** Condiciones establecidas para la síntesis de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N.



## 6.2. REMOCIÓN DE Hg(II) y CN<sup>-</sup> POR ELECTRÓLISIS Y FOTOELECTRÓLISIS

Después de establecer las condiciones más adecuadas para la síntesis de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N, se procedió a evaluarlos en el proceso fotoelectrolítico de oxidación de cianuro y reducción de mercurio. Tal como se explicó en el apartado metodológico, en esta segunda etapa del proyecto se estudiaron tres variables: tiempo, concentración de Hg(II) y potencial aplicado.

Para todos los ensayos se utilizó una solución sintética a pH 11, con concentraciones de 520 ppm CN<sup>-</sup> y 200 ppm Hg(II), con excepción del estudio de la variable concentración de Hg(II) (ver Tabla 2). El área del ánodo fue de 4 cm<sup>2</sup> y la del cátodo de 8.6 cm<sup>2</sup>. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 6.2.1. Tiempo de electrólisis y fotoelectrólisis.

Se realizó un seguimiento de la oxidación de CN<sup>-</sup> y la reducción de Hg(II) a través del tiempo, tanto en el proceso de electrólisis como de fotoelectrólisis aplicando un potencial de 2 V. La evolución de la corriente en estos procesos se observa en la Figura 36, presentando mayores valores de corriente en los procesos de fotoelectrólisis que en electrólisis, lo cual es el resultado de la generación de una fotocorriente al incidir los fotones producto de la iluminación sobre el fotoánodo, generándose así un mayor flujo de electrones. En los segundos iniciales a la aplicación del potencial se observa como la corriente asociada a la carga de la doble capa decae rápidamente y posteriormente presenta un aumento, estabilizándose hasta los 5 min y posteriormente la corriente sigue decayendo. Este último decaimiento de la corriente es típico de procesos controlados por difusión y explicado por la ecuación de Cottrell (Ec. 14), según la cual la corriente disminuye exponencialmente con el tiempo por efecto de la disminución de la concentración de las especies en la interfase electrodo-solución.

$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ec. Cottrell} \quad (14)$$

Donde:

$i$ = corriente, A

$n$ = número de electrones

$F$ = constante de Faraday, 96,485 C/mol

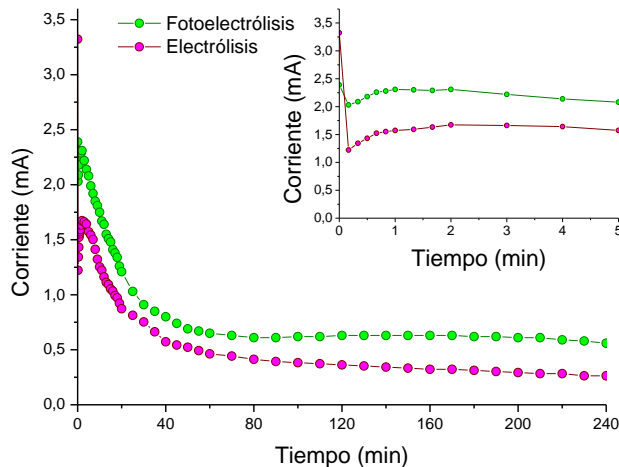
$A$ = área planar del electrodo,  $\text{cm}^2$

$c_j^0$ = concentración inicial del analito  $j$ ,  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$D_j$ = coeficiente de difusión para las especies  $j$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$t$ = tiempo, s

**Figura 36.** Evolución de la corriente con el tiempo en los experimentos de degradación de  $\text{CN}^-$  y  $\text{Hg(II)}$ . Solución sintética 0.2 M  $\text{CN}^-$ ,  $5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Hg(II)}$ , pH 11, potencial aplicado 2V.



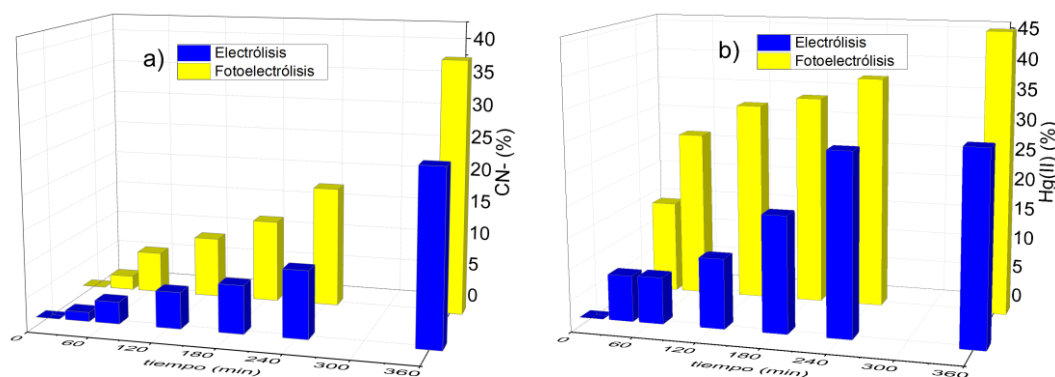
Fuente: Autor

Aunque la evolución de la corriente es similar para los procesos electrolítico y fotoelectrolítico, los valores de corriente en este último son mayores por el aporte energético de la iluminación.

En cuanto a la degradación de los contaminantes (Figura 37), se logró una disminución del 38% de la concentración de  $\text{CN}^-$  por medio de la fotoelectrólisis y de un 26% por medio de la electrólisis después de 360 minutos de prueba; mientras que para el  $\text{Hg(II)}$  se alcanzó la reducción del 45% por medio de la

fotoelectrólisis, y del 31% por electrólisis. Los mayores porcentajes de degradación de los contaminantes en el proceso fotoasistido están en concordancia con la mayor corriente generada en tal proceso, por efecto de la radiación del fotoánodo con luz visible (Figura 36).

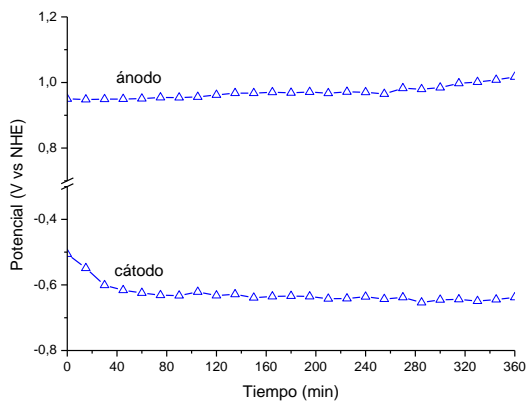
**Figura 37.** Porcentaje de degradación de (a)  $\text{CN}^-$  y (b)  $\text{Hg(II)}$  a través del tiempo. Solución sintética  $0.2 \text{ M CN}^-$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M Hg(II)}$ , pH 11, potencial aplicado 2V.



Fuente: Autor

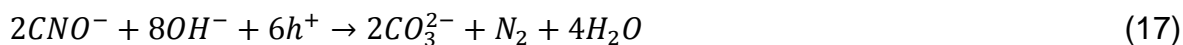
Al analizar el comportamiento cinético de los procesos fotoelectrolíticos de degradación de  $\text{CN}^-$  y  $\text{Hg(II)}$  en la Figura 37, es evidente que la cinética de reducción de  $\text{Hg(II)}$  a  $\text{Hg}^0$  es más rápida que la de  $\text{CN}^-$ , especialmente en los primeros tiempos (60 minutos); encontrándose que las constantes cinéticas de primer orden son  $7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.8542$ ) para la oxidación de cianuro y  $1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9210$ ) para la reducción de mercurio. La oxidación fotoelectrolítica de  $\text{CN}^-$  se acelera a partir de los 240 minutos. Estas diferencias cinéticas se pueden explicar a partir de la evolución de los potenciales en el ánodo y el cátodo. En la Figura 38 se observa que el potencial en el cátodo aumenta lentamente y alrededor de los 280 minutos alcanza un valor de 1.0 V vs NHE, necesario para promover la reacción de oxidación de cianuro [6]. Por su parte, en el ánodo se observa un rápido aumento del potencial, alcanzándose el potencial necesario para reducir el ión mercurio (-0.6 V vs NHE) [11] a los 40 minutos de reacción.

**Figura 38.** Evolución con el tiempo de los potenciales en ánodo y cátodo durante el proceso fotoelectrolítico de reducción de Hg(II) y oxidación de CN<sup>-</sup>. Solución sintética 0.2 M CN<sup>-</sup>, 5x10<sup>-4</sup> M Hg(II), pH 11, potencial aplicado 2V.

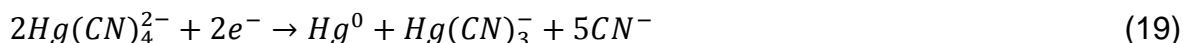


Fuente: Autor

La iluminación del fotoánodo genera el par electrón-hueco y tales portadores de carga catalizan las reacciones de reducción del mercurio y oxidación del cianuro, respectivamente, así como reacciones adicionales como las de evolución del medio:

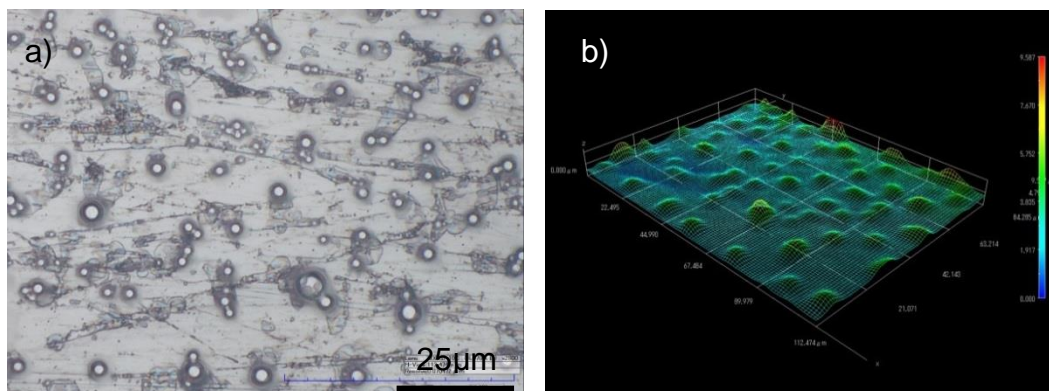


Teniendo en cuenta que en el sistema Hg(II)-CN<sup>-</sup> la especie más abundante es Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> [11], las principales reacciones catódicas serían:



Mediante análisis por microscopía óptica confocal se comprobó la deposición de núcleos de mercurio metálico (Figura 39(a)) en la superficie del cátodo utilizado en el ensayo fotoelectrolítico. Por medio de reconstrucciones superficiales 3D (Figura 39(b)) se determinó que el tamaño promedio de los núcleos de mercurio era de  $6 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ , diferenciándose núcleos menores a  $1 \mu\text{m}$  y hasta de  $8 \mu\text{m}$  aproximadamente. La morfología del depósito metálico en el cátodo es típico del mercurio, dado que es líquido a temperatura ambiente.

**Figura 39.** Análisis óptico de los depósitos de  $\text{Hg}^0$  sobre el cátodo: a) Micrografía óptica confocal a 2800x, b) Reconstrucción 3D de la superficie catódica.



Fuente: Autor

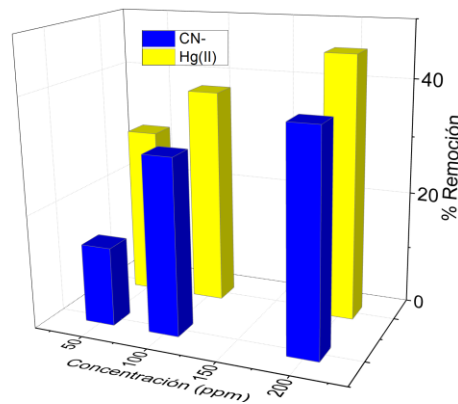
Teniendo en cuenta que en el rango de tiempo estudiado (0 a 360 minutos) hubo aumento continuo de la degradación de los contaminantes, las siguientes pruebas se llevaron a cabo con un tiempo de 360 minutos.

### 6.2.2. Concentración de $\text{Hg(II)}$ .

Teniendo en cuenta que se comprobó el efecto fotocatalítico de las películas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  en el proceso de electrólisis fotoasistida de remoción de  $\text{CN}^-$  y  $\text{Hg(II)}$ , para el estudio de esta segunda variable se realizaron solo pruebas fotoelectrolíticas, manteniendo constante la concentración de  $\text{CN}^-$  (0.2 M) y el tiempo de reacción (360 minutos). Por su parte, la concentración de  $\text{Hg(II)}$  se varió entre 50, 100 y 200 ppm.

En la Figura 40 se comparan los porcentajes de remoción de Hg(II) y CN<sup>-</sup> mediante el proceso fotoelectrolítico empleando los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>-N sintetizados. Es evidente que las remociones de los contaminantes aumentan con el incremento de la concentración inicial de mercurio en la solución; pasándose de remociones de 30% Hg(II) y 14% CN<sup>-</sup> cuando la concentración inicial de mercurio era de 50 ppm a degradaciones de 46% Hg y 38% CN<sup>-</sup> al aumentar la concentración inicial de la solución a 200 ppm.

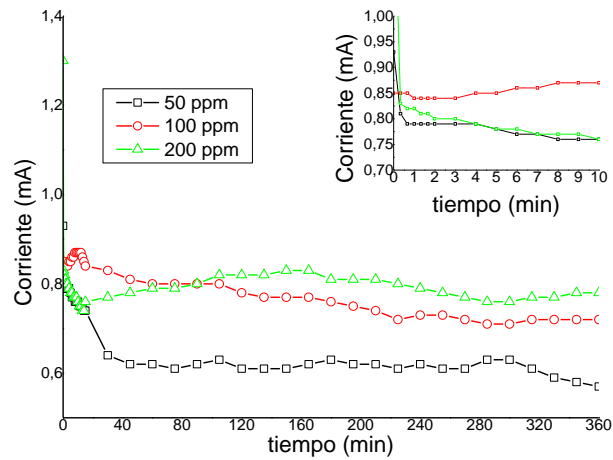
**Figura 40.** Porcentajes de remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes concentraciones de Hg(II).



Fuente: Autor

La dependencia de las remociones de mercurio y cianuro con la concentración inicial de Hg(II) está en concordancia con las corrientes generadas (Figura 41), siendo mayor la corriente al aumentar la concentración de Hg(II). Este comportamiento es explicado por la ecuación de Cottrell (Ec. 14), indicando un control difusional del sistema.

**Figura 41.** Corriente generada en la remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes concentraciones de Hg(II).

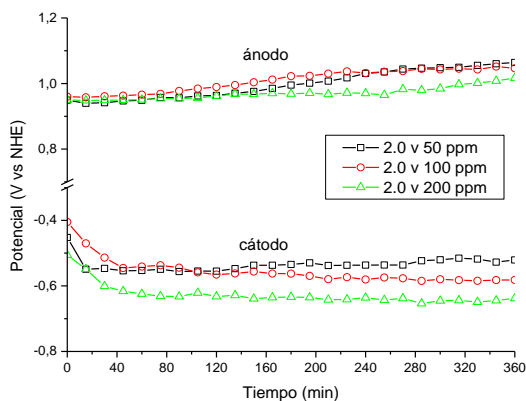


Fuente: Autor

En la Figura 42 se presentan las curvas de evolución de los potenciales en el ánodo y el cátodo para estos ensayos. Se observa que el potencial en el cátodo aumentó con el aumento de la concentración de Hg(II), alcanzándose el potencial necesario para la reducción de Hg(II) más rápidamente en el ensayo con 200 ppm de mercurio que con menores concentraciones. Por otro lado, y curiosamente, en el ánodo el potencial del ensayo con 200 ppm fue ligeramente menor que con las otras concentraciones, aunque tales diferencias son pequeñas, por lo que podrían estar dentro del error de medida. En este sentido, se observa que la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo a un tiempo de 360 min es mayor para la solución con una concentración de 200 ppm (1.65 V), mientras que para la solución de 100 ppm fue de 1.62 V y para la de 50 ppm de 1.59 V, lo que podría indicar que la mayor concentración de mercurio hizo más conductora la solución.

De estos resultados se concluye que el aumento de la concentración de mercurio en la solución favorece el proceso fotoelectrolítico de CN<sup>-</sup> y Hg(II), por lo que para el estudio de la última variable se trabajó con la mayor concentración de Hg(II) estudiada.

**Figura 42.** Evolución de los potenciales del ánodo y del cátodo en el proceso de remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes concentraciones de Hg(II).



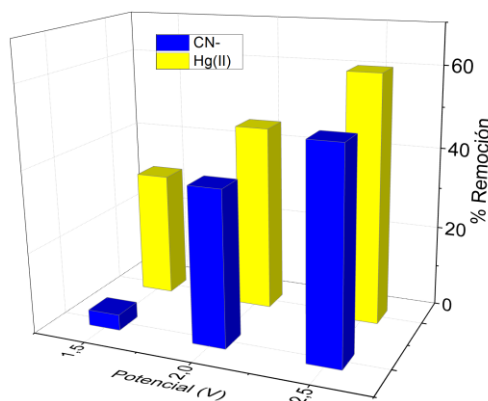
Fuente: Autor

### 6.2.3. Potencial aplicado a la celda.

Finalmente se evaluó el efecto de la variación del potencial aplicado en la celda en la remoción de mercurio y cianuro. Para estos ensayos se mantuvo constante la concentración de CN<sup>-</sup> y Hg(II) en la solución, siendo de 520 ppm y 200 ppm, respectivamente. Por su parte los potenciales aplicados fueron de 1.5, 2.0 y 2.5 V.

Tal como se observa en la Figura 43, en el rango de potencial estudiado, el aumento del potencial genera mayor reducción de Hg(II) y oxidación de CN<sup>-</sup> en el proceso fotoelectrolítico, pasando de una remoción del 31% de Hg(II) y 4% de CN<sup>-</sup> para un potencial aplicado de 1.5 V a remociones del 60% de Hg(II) y del 50% de CN<sup>-</sup> al aplicar un potencial de 2.5 V. Estos resultados evidenciaron que 1.5 V es un potencial demasiado bajo para promover la reacción anódica de oxidación del cianuro; en el cátodo tal potencial, aunque permite la reducción de Hg(II), no es suficiente para reducir todas las especies de mercurio. Por consiguiente el aplicar mayores potenciales permitió una mayor remoción de las especies contaminantes, logrando tener una mayor cantidad de reacciones redox involucradas en el proceso.

**Figura 43.** Porcentajes de remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes potenciales.



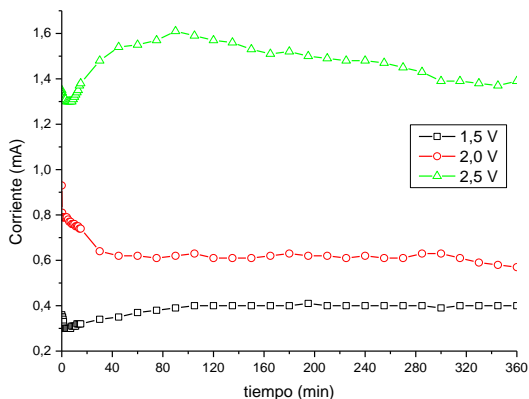
Fuente: Autor

En concordancia con los resultados anteriores, se registró una mayor corriente al aumentar el potencial aplicado (Figura 44), aumentando la corriente en un 50% al pasar de un potencial de 1.5 V a 2.0 V y de más del 100% al pasar de aplicar 2.0 V a 2.5 V. En la Figura 44 también se puede apreciar la caída de corriente asociada a la doble capa para los primeros 10 minutos; en el caso de la prueba a la que le fueron aplicados 2.5 V se presentó un lento aumento de la corriente hasta los 80 minutos y finalmente termina decayendo con el tiempo de acuerdo con la ecuación de Cottrell. Para la prueba realizada a 1.5 V se puede apreciar solamente la caída de la corriente asociada a la doble capa, pero no se presenta un aumento significativo de la corriente, para que ocurriese la oxidación del CN<sup>-</sup>; por tanto en la curva no se distingue la caída de corriente relacionada con el control difusional del proceso.

En cuanto a los potenciales generados en el ánodo y el cátodo (Figura 45), el potencial medido en el ánodo (V vs NHE) a un tiempo cero fue bastante similar (0.95 V) para los tres ensayos, mientras en el cátodo para un potencial de 1.5 V se registró un valor inicial de -0.35 V y para 2.0 y 2.5 V tales valores fueron de -0.50 V. Con el paso del tiempo los potenciales del ánodo para los ensayos con 1.5 y 2.0 V fueron similares, mientras que para el ensayo con 2.5 V tal potencial fue

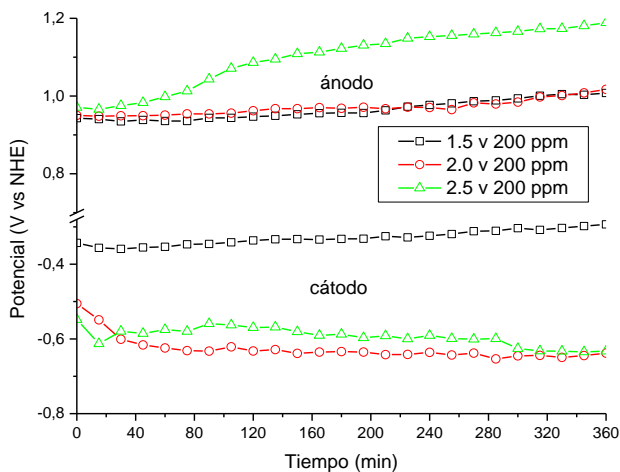
aumentando hasta alcanzar los 1.2 V. En cuanto a los potenciales en el cátodo, en el ensayo con 1.5 V, dicho potencial estuvo alrededor de -0.3 V, mientras que para los otros dos ensayos el potencial se estabilizó alrededor de -0.6 V.

**Figura 44.** Corriente generada en la remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes potenciales.



Fuente: Autor

**Figura 45.** Evolución de los potenciales en ánodo y cátodo durante la remoción fotoelectrolítica de Hg(II) y CN<sup>-</sup> a diferentes potenciales.



Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que los potenciales en el ánodo para los ensayos con 1.5 y 2.0 V son muy similares, la marcada diferencia en los porcentajes de degradación

en los contaminantes (Figura 43) es debido a la diferencia de los potenciales en el cátodo para estos ensayos, conllevando a diferencias de potencial entre ánodo y cátodo de 1.3 y 1.65 V para los ensayos con potencial aplicado de 1.5 y 2.0 V respectivamente. Por su parte, y tal como era de esperarse, la mayor diferencia de potencial entre ánodo y cátodo (1.83 V) se obtuvo para el ensayo en el que se aplicó 2.5 V.

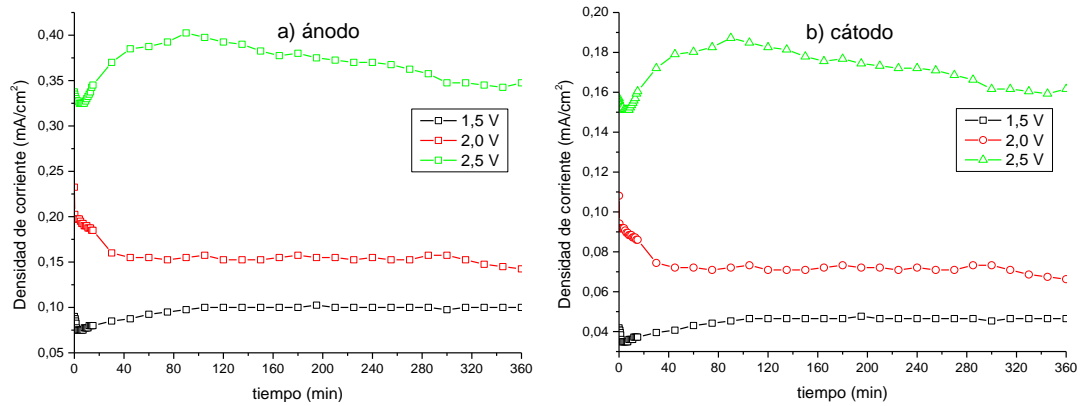
En teoría las diferencias de los potenciales entre el ánodo y el cátodo deberían ser los valores de potencial aplicados a la celda en cada ensayo, sin embargo en la práctica hubo importantes pérdidas de energía debido principalmente al puente salino de agar-agar empleado en la celda para separar los compartimientos anódico y catódico. Dichas pérdidas de energía fueron de 13%, 17% y 27% para los ensayos con potencial aplicado de 1.5, 2.0 y 2.5 V, respectivamente.

Aunque de los resultados de este apartado se podría concluir que el aumento del potencial aplicado a la celda incrementa los porcentajes de degradación de los contaminantes (Hg(II) y  $\text{CN}^-$ ), tal conclusión no es del todo válida o, dicho de otra forma, no puede generalizarse, ya que en investigaciones realizadas en paralelo a la presente se determinó que los parámetros a controlar en el proceso son las densidades de corriente y los potenciales en ánodo y cátodo [3, 6, 11].

De tales investigaciones se definió que para favorecer la reducción de Hg(II) en la solución cianurada se debería tener en el cátodo un potencial entre -0.8 y -0.9 V vs NHE y una densidad de corriente entre -0.12 y -0.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Así mismo, se estableció que en el ánodo se favorece la oxidación del  $\text{CN}^-$  con un potencial entre 1.1 y 1.2 V vs NHE y una densidad de corriente entre 0.25 y 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Teniendo en cuenta lo anterior, y con el fin de interpretar mejor los resultados se graficó la densidad de corriente en ánodo y cátodo vs tiempo (Figura 46), a partir de los resultados presentados en la Figura 44 y teniendo en cuenta que las áreas del ánodo y cátodo eran 4  $\text{cm}^2$  y 8,6  $\text{cm}^2$ , respectivamente.

**Figura 46.** Densidades de corriente en ánodo y cátodo obtenidas a partir de la Figura 44.



Fuente: Autor

Se observa que sólo para el ensayo en el cual se aplicó un potencial de 2.5 V se alcanzó la densidad de corriente en ánodo necesaria para favorecer la oxidación del CN<sup>-</sup> (0.25 a 0.5 mA/cm<sup>2</sup>). Por su parte en ninguno de los ensayos la densidad de corriente en el cátodo estuvo en el rango óptimo (-0.12 a -0.15 mA/cm<sup>2</sup>) para los ensayos con 1.5 V y 2.0 V, las densidades de corriente fueron menores al rango óptimo, mientras que para el ensayo con 2.5 V las corrientes superaron dicho rango. Esto implicaría que al aplicar 2.5 V se favoreció la evolución del medio, conllevando a pérdidas de energía y disminución de la eficiencia general del proceso.

En cuanto a los potenciales en ánodo y cátodo (Figura 45), nuevamente sólo en el ensayo con 2.5 V se alcanzó el potencial necesario para favorecer la reacción anódica de oxidación del cianuro. Por su parte en ninguno de los ensayos se alcanzó el potencial adecuado en el cátodo.

Finalmente, se concluye que es posible la remoción fotoelectrolítica simultánea de Hg(II) y CN<sup>-</sup>, sin embargo para optimizar el proceso es necesario controlar la densidad de corriente y el potencial de cada uno de los electrodos.

## 7. CONCLUSIONES

A través del proceso sol-gel y la técnica dip-coating, se desarrollaron recubrimientos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  con actividad fotoelectroquímica bajo luz visible, utilizando como precursores Butóxido de Ti(IV) polimérico y Etilendiamina. Los fotoánodos con mayor actividad fotoelectrolítica se obtuvieron con las siguientes condiciones: Relación molar buti-p:EDA de 1:2, temperatura y tiempo de tratamiento térmico del sol de  $40^\circ\text{C}$  y 2 horas, respectivamente, películas de 1 capa y calcinadas a  $300^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de aire.

En los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizados, la disminución del ancho de banda prohibida puede deberse a dos factores: el dopaje del catalizador con el nitrógeno y la formación de la fase rutilo.

Se encontró que los fotoánodos calcinados a  $600$  y  $700^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno generan una respuesta adversa en los procesos electrolíticos asistidos con luz, lo que puede estar relacionado con un dopaje tipo p de la fase rutilo presente en el catalizador.

Se comprobó que los fotoánodos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sintetizados pueden ser empleados en el proceso fotoelectrocatalítico de remoción de cianuro y mercurio, alcanzándose la reducción del 60% de  $\text{Hg(II)}$  y la oxidación del 50% del  $\text{CN}^-$ .

Las cinéticas de degradación fotoelectrolítica de  $\text{CN}^-$  y  $\text{Hg(II)}$  fueron favorecidas con el aumento del potencial aplicado de 1.5 a 2.5 V, lo cual generó un importante aumento de la corriente y una evolución más rápida de los potenciales en el ánodo y cátodo hacia los valores necesario para promover las reacciones.

## 8. RECOMENDACIONES

Realizar estudios con la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), con el fin de poder cuantificar el nitrógeno presente en los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

Profundizar en la caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos para determinar los cambios electrónicos que genera el dopaje con nitrógeno en la estructura del  $\text{TiO}_2$  en sus dos fases cristalinas presentes, anatasa y rutilo.

Llevar a cabo un estudio fotoelectroquímico con los fotoánodos sintetizados para determinar las condiciones óptimas para el proceso fotoelectrocatalítico de reducción del  $\text{Hg(II)}$  y la oxidación de  $\text{CN}^-$ . Específicamente se deben determinar los siguientes parámetros: Relación entre áreas anódica y catódica y potenciales y densidades de corriente en ánodo y cátodo.

Una vez encontradas las condiciones energéticas óptimas para llevar a cabo el proceso fotoelectrolítico de remoción de cianuro y mercurio, se recomienda evaluar la eficiencia del proceso a un nivel banco, utilizando tanto soluciones sintéticas como reales de la industria minera.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUADO, M. A.; CERVERA-MARCH, S.; GIMÉNEZ, J. Continuous photocatalytic treatment of mercury(II) on titania powders. Kinetics and catalyst activity, v. 50, n. 10, p. 1561–1569- Chemical Engineering Science. 1995.
- [2] AITA, Y. et al. Phase-compositional control and visible light photocatalytic activity of nitrogendoped titania via solvothermal process, Journal of Solid State Chemistry. v. 177, n. 9, p. 3235–3238, 2004.
- [3] ALBARRACÍN CANDELA, A. R.; PANQUEVA, M. N. Construcción y operación de un reactor fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y oxidación de cianuro. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [4] ALTERACH, M. A. TiO<sub>2</sub> et al. Obtención de films de TiO<sub>2</sub> mediante sol gel y análisis de sus propiedades. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Posadas: [s.n.]. 2008.
- [5] ANPO, M. et al. The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials, Annual Review of Materials Research. v. 35, p. 1-27, 2005.
- [6] ARDILA ALVARADO, L. F.; FUENTES TORRES, S. N. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO<sub>2</sub>. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [7] ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. SCIENCE, Nagakute, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.
- [8] BELVER, C. et al. Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors, Applied Catalysis B: Environmental. v. 46, n. 3, p. 497-509, 2003.

- [9] BERANEK, R.; KISCH, H. Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO<sub>2</sub>. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 7, p. 40-48, 2007.
- [10] BURDA, C. et al. Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nanoletters*. v. 3, n. 8, p. 1049-1051, 2003.
- [11] BUSTAMANTE, J. A. Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito de efluentes de la minería aurífera. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [12] BILMES, S. A. et al. FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL. En: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Buenos Aires: Red CYTED VIII-G, 2001. p. 165.
- [13] BLANCO GÁLVEZ, J. et al. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. [S.l.]: [s.n.].
- [14] CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Buenos Aires: CYTED VIII-G, 2001. p. 79-101.
- [15] CANDAL, R. J. et al. Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis. En: *RED CYTED VIII-G Uso de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*. La Plata: M.A. Blesa, 2001. Cap. 7, p. 143-163.
- [16] CANTAU, C. et al. N-doped TiO<sub>2</sub> by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, n. 2-3, p. 201-208, 2010.
- [17] CASTAÑEDA CONTRERAS, J. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel, v. 20, n. 1, p. 13-15, 2006.

- [18] CHAINARONG, S. et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light. 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Chiang Rai, 2011.
- [19] CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science* v. 56, n. 4, p. 1561–1570, 2001.
- [20] CHEN, H. et al. Reaction of NH<sub>3</sub> with Titania: N-Doping of the Oxide and TiN Formation, *The Journal of the Physical Chemistry C*. v. 111, n. 3, p. 1366-1372, 2007.
- [21] CHEN, L.-C. et al. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimia Acta, Taiwan*, v. 54, n. 15, p. 3884-3891, 2009.
- [22] CHIANG, K.; AMAL, R.; TRAN, T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 193, n. 1-2, p. 285–297, 2003.
- [23] CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation Between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics, *The Journal of the Physical Chemistry*, v. 98, n. 51, p. 13669–13679, 1994.
- [24] CLECHET, P. et al. Photoelectrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> and formation of hydrogen peroxide. *Electrochim Acta. Paris*, v. 24, n. 4, 1978.
- [25] CONG, Y. et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst with high visible light activity. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 19, p. 6976–6982, 2007.

- [26] CONTRERAS MORENO, R.; PINZÓN ÁNGEL, J. M. Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia). [S.l.]. 2001.
- [27] DU, P.; BUENO-LÓPEZ, A.; VERBAAS, M. The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25- TiO<sub>2</sub> in methylene blue degradation. *Journal of Catalysis*, v. 209, n. 1, p. 75-80, 2008.
- [28] EGERTON, T. A. Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work? *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, p. 1024–1031, 2011.
- [29] FACTOROVICH, M.; GUZ, L.; CANDAL, R. N- TiO<sub>2</sub>: Chemical Synthesis and Photocatalysis. *Advances in Physical Chemistry*, v. 2011, n. 821204, p. 1-8, 2011.
- [30] FINKLEA, H. O. *Semiconductor Electrodes*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [31] FRANCO, F. L. Universidad Nacional de Colombia - Manizales. Disponible en:  
<[http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo\\_8/Pages/Proceso\\_tratamiento\\_aguas\(b\)\\_continuacion3.htm](http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo_8/Pages/Proceso_tratamiento_aguas(b)_continuacion3.htm)>. Vista el: 22 enero 2013.
- [32] GAN, W. Y.; ZHAO, H.; AMAL, R. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin film electrodes. *Applied Catalysis A: General*, v. 354, n. 1-2, p. 8-16, 2009.
- [33] GERISCHER, H.; HELLER, A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *The Journal of the Physical Chemistry*, v. 95, n. 13, p. 5261-5267, 1991.

- [34] GIULIANTE, A. et al. Propiedades fisicoquímicas de sistemas La/TiO<sub>2</sub> empleados en la fotodegradación de 2-nitrofenol con luz visible en un simulador solar. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, v. 26, n. 3, p. 147-154, 2011.
- [35] GRAYSON, B. A. Application and modeling of TiO<sub>2</sub>-supported gold nanoparticles for CO preferential oxidation in excess hydrogen. Graduate School Theses and Dissertations. Florida: University of South Florida, 2007.
- [36] HADJIIVANOV, K.; KNÖZINGER, H. Species formed after NO adsorption and NO+O<sub>2</sub> co-adsorption on TiO<sub>2</sub>: an FTIR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, n. 12, p. 2803-2806, 2000.
- [37] HAFIZAH, N.; SOPYAN, I. Nanosized TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties. *International Journal of Photoenergy*, v. 2009, n. 962783, p. 1-8, 2009.
- [38] HERNÁNDEZ ENRÍQUEZ, J. M.; GARCÍA SERRANO, L. A.; ZEIFERT SOARES, B. H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N- TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, v. 21, n. 4, p. 1-5, 2008.
- [39] HERRMANN, J. M. et al. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on quartz, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 13, n. 3-4, p. 219-228, 1997.
- [40] HIGUERA, R. M. Cianuro y Mercurio en LB-01 2007-2008 California. Bucaramanga. 2008.
- [41] IHARA, T. et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 42, n. 4, p. 403–409, 2003.

- [42] IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-xNx Powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 23, p. 5483–5486, 2003.
- [43] KARAKITSOU, K. E.; VERYKIOS, X. E. Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO<sub>2</sub> on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage, *The Journal of the Physical Chemistry*, v. 97, n. 6, p. 1184-1189, 1993.
- [44] KELLER, V.; BERNHARDT, P.; GARIN, F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*. v. 215, n. 1, p. 129-138, 2003.
- [45] KOKILA, P.; SENTHILKUMAR, V.; PREM NAZEER, K. Preparation and photo catalytic activity of Fe<sup>3+</sup> - doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physics Research*, v. 2, n. 1, p. 246-253, 2011.
- [46] LEE, A. C.; LIN, R. H.; YANG, C. Y. Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) via a solgel method, *Materials Chemistry and Physics*. v. 109, n. 2-3, p. 275-280, 2008.
- [47] LEE, B. I. Synthesis and Polymorphic Control for Visible Light Active TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Clemson University*. [S.l.], p. 45215-AC10. 2008.
- [48] LETTMANN, C. et al. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke containing titanium dioxide photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 32, n. 4, p. 215-227, 2001.
- [49] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 735-758, 1995.

- [50] LITTER, M.; DOMÈNECH, X.; MANSILLA, H. Remoción de contaminantes metálicos en: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Madrid, 2004.
- [51] LIZCANO BELTRÁN, E. M.; PERALTA RUIZ, Y. Y. Tesis de pregrado: Evaluación de la relación Anatasa/Rutilo en fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre su actividad en la fotoelectrólisis de cobre en soluciones cianuradas. [S.I.]: Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [52] LÓPEZ PATIÑO, E. A. Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [53] MÁSTER EN INGENIERÍA DEL AGUA E.U. POLITÉCNICA. Manual del carbón activo. Universidad de Sevilla.
- [54] MELÉNDEZ REYES, Á. M.; ARROYO, R.; GONZÁLEZ, I. On the Reactivity of Sulfosalts in Cyanide Aqueous Media: Structural, Bonding and Electronic Aspects. Chemical Physics and Physical Chemistry, v. 11, p. 2879 – 2886, 2010.
- [55] MONLLOR, D. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Alicante: Universidad de Alicante, 2010.
- [56] MOWBRAY, D. J. et al. Stability and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanostructures With and Without B and N Doping. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 1, p. 12301–12308, 2009.
- [57] MU, W.; HERRMANN, J. M.; PICHAT, P. Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO<sub>2</sub>, Catalysis Letters. v. 3, n. 1, p. 73-84, 1989.

- [58] NIAN, J.-N.; HU, C.-C.; TENG, H. Electrodeposited p-type Cu<sub>2</sub>O for H<sub>2</sub> evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 12, p. 2897–2903, 2008.
- [59] NOLAN, N. et al. Effect of N-Doping on the Photocatalytic Activity of Sol–Gel TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211-212, p. 88-94, 2012.
- [60] NOZIK, A. J.; MEMMING, R. Physical chemistry of semiconductor liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13061–13078, 1996.
- [61] OCHOA, Y.; ORTEGÓN, Y.; RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n. 52, p. 29-40, 2010.
- [62] OHNO, T. et al. Degradation of methylene blue on carbonate species-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light, *Chemistry Letters*. v. 33, n. 6, p. 750-751, 2004.
- [63] OHNO, T.; MITSUI, T.; MATSUMURA, M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Chemistry Letters*. v. 32, p. 364-365, 2003.
- [64] OSMA, J. C.; TOBO, A. G. Tesis de pregrado: Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg(II) en soluciones cianuradas utilizando fotoánodo de TiO<sub>2</sub> soportado en acero inoxidable AISI 304. [S.I.]: Universidad Industrial de Santander, 2010.
- [65] PEDRAZA, J. A.; ACEVEDO, P.; PEDRAZA, J. E. Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: An electrochemical approach. v. 133–135, *Catalysis Today*, Pages 611–618. 2008.

- [66] PIERA, E. et al. Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO<sub>2</sub> particles and photocatalytic activity of the catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* . v. 46, n. 4, p. 671-685, 2003.
- [67] PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA. DECRETO 1594 - Uso de Agua y Vertimientos Líquidos, 1984. Disponible en: <<http://www.ecoconsulta.com.co/portal/attachments/article/97/Decreto%201594%20de%201984%20-%20uso%20de%20%20agua%20y%20vertimientos%20%20liquidos.pdf>>.
- [68] RADER, W. S. et al. Photochemistry of Aqueous Solutions of Dicyanomercuro(II) and Potassium Tetracyano-mercurate(II). *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 116, p. 125-129, 1994.
- [69] SANGWOOK, L. et al. Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 213, n. 2-3, p. 129-135, 2010.
- [70] SANO, T. et al. Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti<sup>4+</sup> with a nitrogen-containing ligand. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 3, p. 380-384, 2004.
- [71] SATO, S. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region, *Chemical Physics Letters* , v. 123, n. 1-2, p. 126-128.
- [72] SAYILKAN, F. et al. Characterization of TiO<sub>2</sub> Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, n. 29, p. 697-706, 2005.
- [73] SERPONE, N.; AH-YOU, Y. K.; TRAN, T. P.; HARRIS, R. AM1 simulated sunlight photoreduction and elimination of Hg(II) and CH<sub>3</sub>Hg(II) chloride salts from

aqueous suspensions of titanium dioxide. *Solar Energy*. v. 39, n. 6, p. 491–498. 1987.

[74] STRAKA, L. et al. Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 641–647, 2008.

[75] SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, v. 96, p. 119-126, 2004.

[76] SUK KIM, D.; JUNG HAN, S.; KWAK, S.-Y. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> with the surface area, crystallite size, and pore size. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, n. 1, p. 85-91, 2007.

[77] TÉLLEZ, L. A.; DÍAZ, F. A. Trabajo de Grado: Síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. [S.I.]: Universidad Industrial de Santander, 2010.

[78] TENNAKONE, K. et al. TiO<sub>2</sub>-catalysed oxidative photodegradation of mercurochrome: an example of an organo-mercury compound, v. 70, n. 2, p. 193-195, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993.

[79] TENNAKONE, K.; KETIPEARACHCHI, U. S. Photocatalytic method for removal of mercury from contaminated water. *Applied Catalysis B: Environmental*.v. 5, n. 4, p. 343–349. 1995.

[80] TEXTOSCIENTIFICOS.COM. Textos Científicos, 2006. Disponible en: <<http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/metales-transicion>>.

[81] TORRES, R. D. El papel de los microorganismos en la biodegradación de compuestos tóxicos. *ecosistemas*, v. XII, n. 2, p. 1-5, 2003.

[82] UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID - ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA. Intercambio iónico. Madrid. 2006.

- [83] UNIVERSIDAD DE LA HABANA FACULTAD DE QUÍMICA. Espectroscopia Infrarroja (IR). Disponible en: <[http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/estruc\\_2/curso\\_08\\_09/3\\_8\\_IR3.pdf](http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/estruc_2/curso_08_09/3_8_IR3.pdf)>. Vista el: 2013.
- [84] UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA. Difracción de rayos X. Introducción. Disponible en: <[http://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf)>.
- [85] VALENTIN, C. D. et al. N-doped TiO<sub>2</sub>: theory and experiment. Chemical Physics, v. 339, n. 1-3, p. 44-56, 2007.
- [86] WANG, D. et al. Highly efficient visible light TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300°C. Journal of Hazardous Materials, v. 192, n. 1, p. 150-159, 2011.
- [87] WANG, X. et al. Multi-type carbon doping of TiO<sub>2</sub> photocatalyst, Chemical Physics Letters, n. 444, p. 292-296, 2007.
- [88] WANG, Y. et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. Applied Catalysis B: Environmental, Kaifeng, v. 100, n. 1-2, p. 84-90, 2010.
- [89] WILKE, K.; BREUER, H. D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 121, n. 1, p. 49-53, 1999.
- [90] YIN, S. et al. Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine, Journal of Materials Chemistry. v. 13, n. 12, p. 2996-3001, 2003.

- [91] YU, J. G. et al. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 69, n. 3-4, p. 171-180, 2007.
- [92] ZHANG, Z. et al. Photocatalytic activities of N-doped nano-titanias and titanium nitride. *Journal of the European Ceramic Society, London*, v. 29, n. 11, p. 2343–2353, 2009.
- [93] ZHAO, Y.; QIU, X.; BURDA, C. The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Cleveland. *Chemistry of Materials*. v. 20, n. 8, p. 2629–2636, 2008.
- [94] ZHU, J. et al. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol–gel reaction of TiCl<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 76, n. 1-2, p. 82-91, 2007.

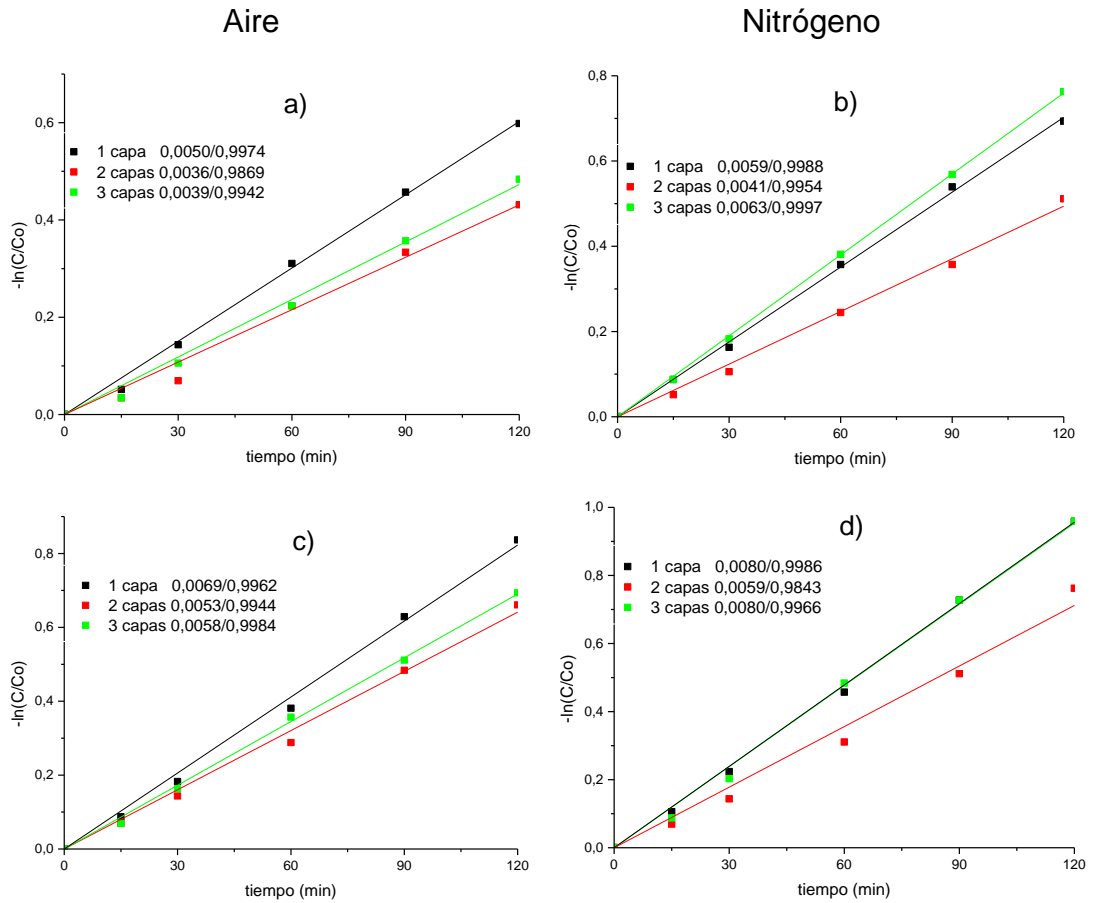
## ANEXOS

### Anexo A. Reactivos empleados

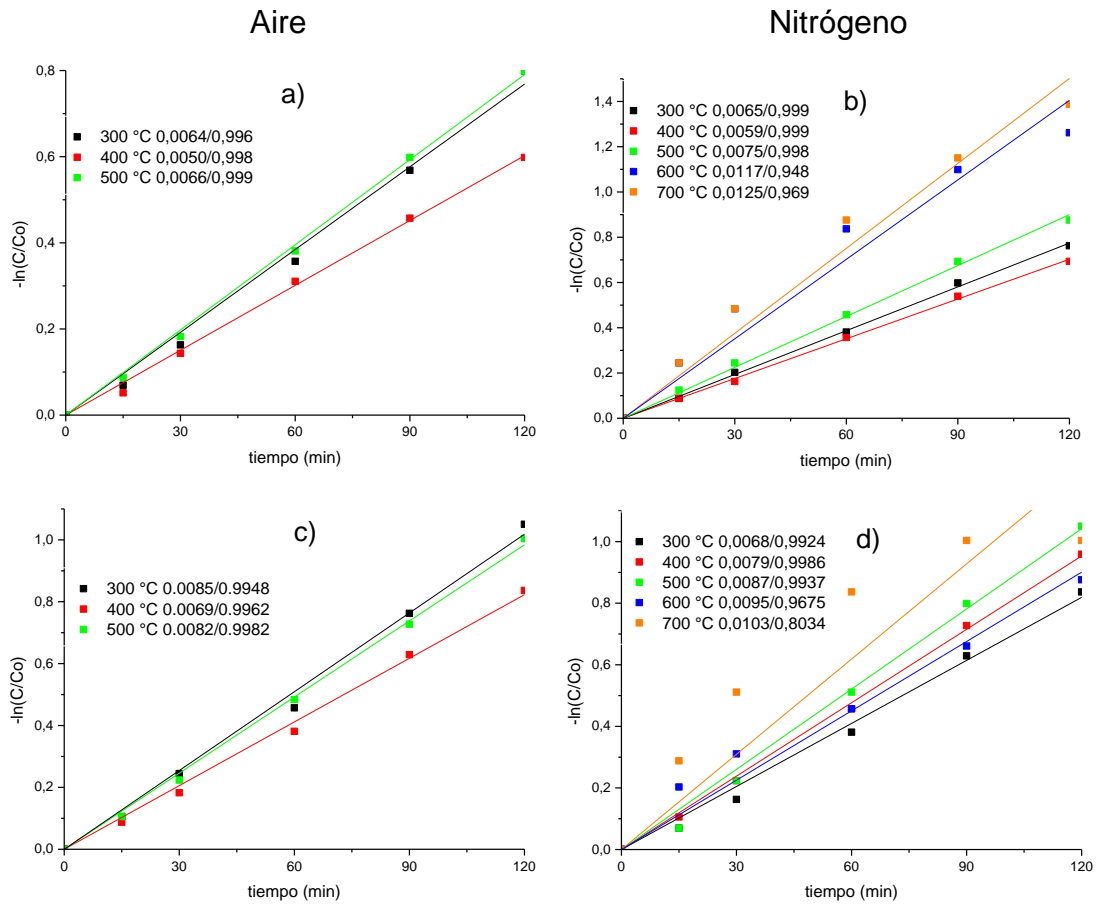
Reactivo	Fórmula química	Especificaciones
Butóxido de Titanio (IV), polímero	$[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]_n$	Aldrich; 100%
1-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Aldrich; 100%
Etilendiamina (EDA)	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich; 99%
Naranja de Metilo(NM)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	Merck; 100%
Cloruro de mercurio	$\text{HgCl}_2$	
Cianuro de sodio	$\text{NaCN}$	
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	Merck
Sulfato de sodio	$\text{NaSO}_4$	Merck

**Anexo B.** Cálculo gráfico de las constantes cinéticas de las oxidaciones de naranja de metilo.

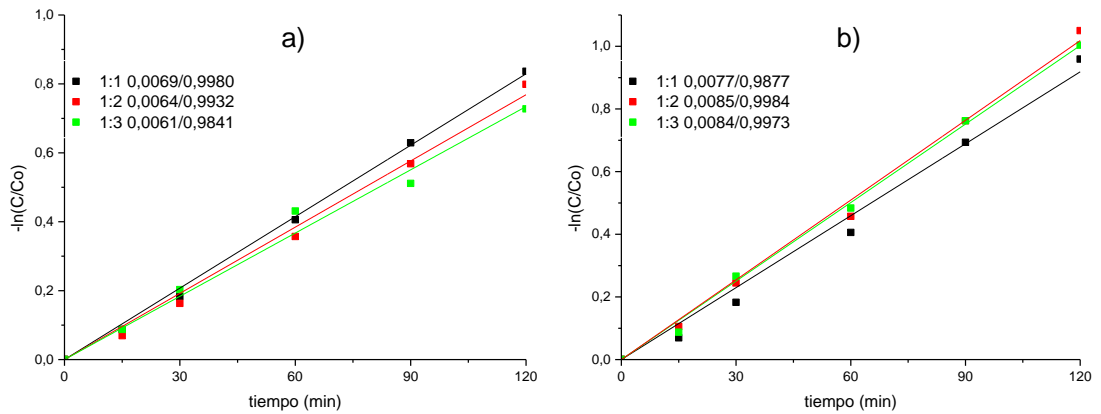
A) Electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d) para diferentes números de capas de película.



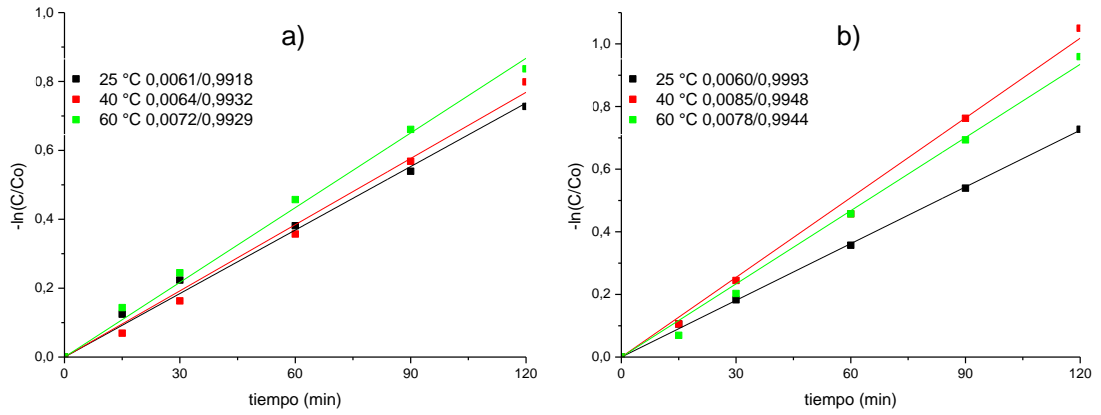
B) Electrólisis (a y b) y fotoelectrólisis (c y d) para diferentes temperaturas de calcinación.



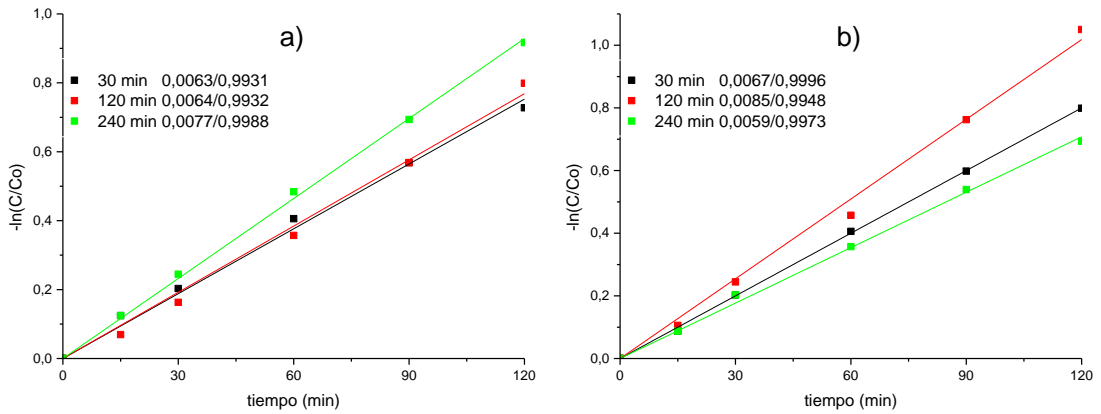
C) Electrólisis (a) y fotoelectrólisis (b) para diferentes relaciones butóxido Ti(IV) polimérico: etilendiamina.



D) Electrólisis (a) y fotoelectrólisis (b) para diferentes relaciones de temperatura del tratamiento térmico del sol.



E) Electrólisis (a) y fotoelectrólisis (b) para diferentes relaciones de tiempo del tratamiento térmico del sol.



## Anexo C. Cálculo de la energía de banda prohibida

A) Función modificada de Kubelka – Munk para calcular el ancho de banda.

Convertir la longitud de onda de nanómetros ( $\lambda_{nm}$ ) a metros ( $\lambda_m$ ):

$$\lambda_m = \lambda_{nm} * 0.000000001$$

Calcular las energías del ancho de banda por medio de la ecuación de Plank a partir de la longitud de onda:

$$E(eV) = hv = h \frac{c}{\lambda_m}$$

Siendo  $h = 4.13566733 (10) \times 10^{-15} eV.s$  y  $c = 2,9979245810^8 m.s^{-1}$

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

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

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

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

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

Corregir el porcentaje de reflectancia:

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

Aplicar la función de Kubelka-Munk (F(R))

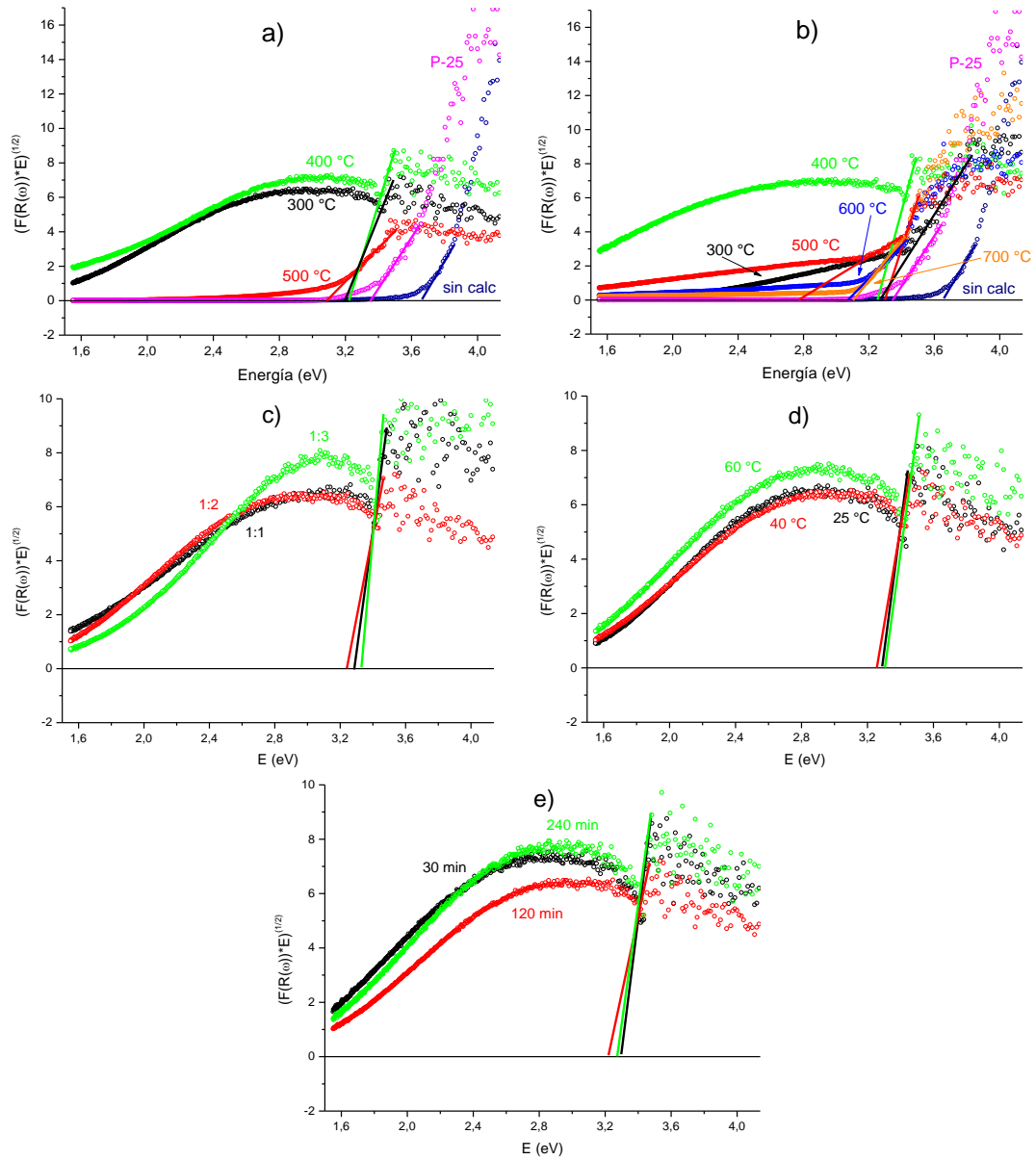
$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2R(\infty)}$$

Graficar la función Kubelka-Munk vs la energía de excitación de luz

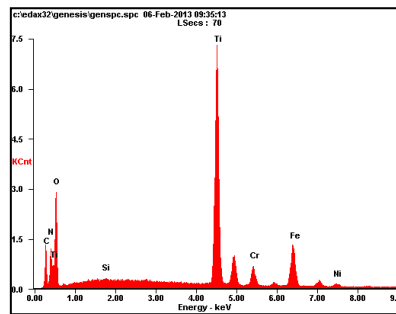
$$F(R(\infty)) * E^n \text{ vs } E$$

Donde  $n=1/2$ , transmisión directa

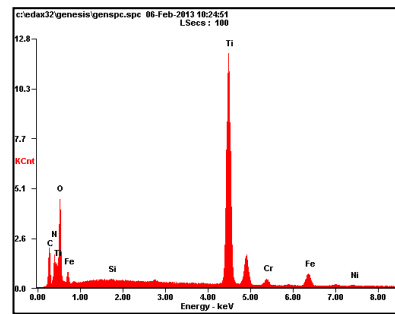
B) Gráficas para medir el ancho de banda aplicando la ecuación de Kubelka-Munk para polvos de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ : calcinados en atmósfera de (a) aire, (b) nitrógeno, (c) relación molar buti-p:EDA, (d) temperatura del tratamiento térmico del sol, (e) tiempo del tratamiento térmico del sol.



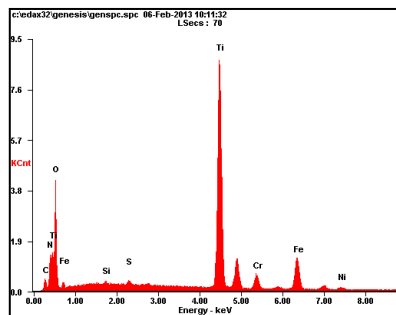
Anexo D. Espectros EDS a partir de los cuales se determinó el contenido de nitrógeno en los recubrimientos calcinados bajo diferentes condiciones.



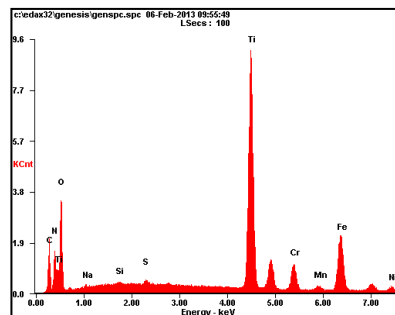
300°C Aire



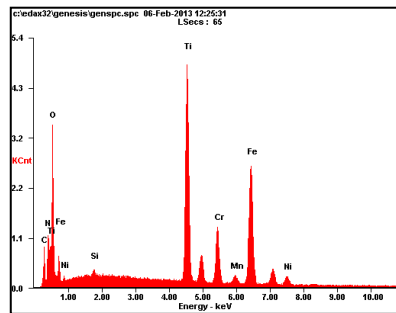
400°C Aire



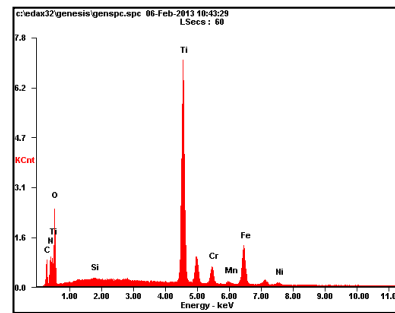
500°C Aire



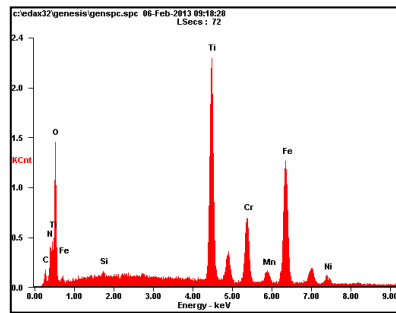
300°C Nitrógeno



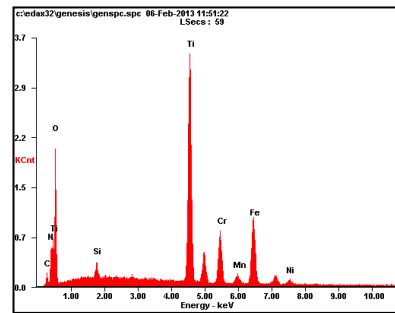
400°C Nitrógeno



500°C Nitrógeno



600°C Nitrógeno



700°C Nitrógeno