

**EVALUACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE TiO_2 DOPADOS CON TIERRAS
RARAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CIANOCOMPLEJOS DE HIERRO
PROCEDENTES DE MINERÍA AURÍFERA**

JUAN FELIPE ARDILA ROJAS
JUAN CAMILO SOLÓRZANO ARANGO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA

2017

**EVALUACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE TiO₂ DOPADOS CON TIERRAS
RARAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CIANOCOMPLEJOS DE HIERRO
PROCEDENTES DE MINERÍA AURÍFERA**

JUAN FELIPE ARDILA ROJAS
JUAN CAMILO SOLÓRZANO ARANGO

PROYECTO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO

Director
AUGUSTO ARCE SARRIA, M.Sc.

Co-director
FIDERMAN MACHUCA, Ph.D.

Asesor
LUIS ANDRÉS BETANCOURT, M.Sc.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA

2017

DEDICATORIA

*A mis padres María Elena Rojas y Jorge Adalberto Ardila, te amo Pa esto es para vos.
A mis hermanos J, Mono y Meli los amo inmensamente. A mis sobrinos María José, Renata y Juan Martín. A mi tía Cristina por ser mi segunda mamá y darme su apoyo incondicional a lo largo de este proceso. A mis primos Mauricio, María del Mar y Juan Sebastián. A mi Flor bella. A mi tía Blanca. A mi compañero y amigo Camilo Solórzano por su apoyo y dedicación en este trabajo.*

Juan Felipe Ardila

*A mis Padres Rodrigo Solórzano y Ana María Arango, y mi hermano Andrés por su apoyo durante toda la carrera y a lo largo de mi vida.
A Luis Andrés Betancourt y Augusto Arce por su apoyo y enseñanzas durante la realización de este trabajo de grado.
A mis profesores los cuales contribuyeron en mi formación académica y profesional.
A mi novia Mónica por su constante apoyo durante esta etapa de mi carrera, Te Amo!
Y por último a mi gran amigo Juan Felipe porque juntos sacamos este trabajo adelante.*

Juan Camilo Solórzano

AGRADECIMIENTOS

Mediante estas líneas quisiéramos agradecer a todos los que hicieron posible la realización de este proyecto:

A la Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería Química y cuerpo profesoral por la formación profesional que nos han brindado.

A nuestro director de Proyecto de grado Augusto Arce, al grupo de Investigación de Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX) y un agradecimiento especial a Luis Andrés Betancourt por ser un asesor que siempre estuvo ahí brindandono el apoyo, las herramientas necesarias y su conocimiento.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. MARCO TEORICO	3
3.1. CIANURO.....	3
3.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	4
3.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	5
3.4. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂)	6
3.5. SÍNTESIS DE TiO ₂	8
3.6. ANTECEDENTES	9
3.6.1. Tratamientos biológicos para degradar ferricianuro de potasio	9
3.6.2. Tratamientos con Procesos de Oxidación avanzada para degradar ferricianuro de potasio	10
4. METODOLOGÍA	12
4.1. MATERIALES	12
4.2. EQUIPOS E INSTRUMENTOS	12
4.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ce/TiO ₂ y La/TiO ₂	13
4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARECTERIZACIÓN DE CATALIZADORES. .	16

4.4.1. Espectroscopía UV visible por reflectancia difusa (UV-Vis)	16
4.4.2. Microscopio electrónico de barrido (EDS)	16
4.4.3. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X	17
4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	18
4.5. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
4.6. PRUEBAS PRELIMINARES	20
4.6.1. Calibración del espectrofotómetro	20
4.6.2. Degradación con lámpara UV-C y UV-A	20
4.7. DISEÑO EXPERIMENTAL	21
4.8. CONDICIONES DE OPERACIÓN	22
4.9. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
4.9.1. Preparación de la solución acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ y NaOH 10M	23
4.9.2. Descripción de las pruebas	23
4.9.3. Análisis de muestras	24
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
5.1. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS SINTETIZADAS	25
5.1.1. Espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa (UV-Vis)	25
5.1.2. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)	32
5.1.3. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)	35
5.1.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	35

5.2. DEGRADACIÓN DE LA MATRIZ ACUOSA DE $K_3[Fe(CN)_6]$	39
5.3. CINÉTICA.....	45
5.3.1. Ajuste de cinéticas aparentes.....	45
5.3.2. Cálculo de capacidad de carga (g / g*h)	47
5.3.3. Estimación de la eficiencia eléctrica de oxidación:	48
6. CONCLUSIONES	50
7. RECOMENDACIONES.....	51
8. BIBLIOGRAFÍA	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y reactivos.....	12
Tabla 2. Equipos e instrumentos.....	12
Tabla 3. Condiciones de operación.....	22
Tabla 4. Resultados de brecha de banda de las partículas de Ce/TiO ₂ y La/TiO ₂	29
Tabla 5. Resultados en porcentaje peso del catalizador TiO ₂ /Ce 1% - 500°C	33
Tabla 6. Resultados en porcentaje peso del catalizador TiO ₂ /La 1% - 500°C.....	34
Tabla 7. Resultados en porcentaje peso de los elementos que componen cada catalizador.	35
Tabla 8. Constante de velocidad de pseudo-primer orden.....	46
Tabla 9. Análisis comparativo de capacidad de carga (g/g*h)	47
Tabla 10. Eficiencia eléctrica de oxidación para los mejores catalizadores de TiO ₂ dopados con Cerio y Lantano.	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea [5].....	5
Figura 2. Diagrama esquemático del método sol-gel.	15
Figura 3. Catalizador sintetizado mediante el método sol-gel dopado con (a) Cerio (b) Lantano. ...	15
Figura 4. Esquema para degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ y evaluación del catalizador.....	19
Figura 5. Montaje de fotoreactor para la degradación de la solución acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$	19
Figura 6. Calibración del espectrofotometro a diferentes concentraciones de $K_3[Fe(CN)_6]$	20
Figura 7. Curva de degradación por fotólisis de $K_3[Fe(CN)_6]$ a 100 ppm con luz UV-C y UV-A... 21	
Figura 8. Energía de banda prohibida del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C.	26
Figura 9. Espectros UV-Vis de TiO_2/Ce	27
Figura 10. Espectros UV-Vis de TiO_2/La	28
Figura 11. Energía de banda prohibida E_g en partículas de Ce/TiO_2	29
Figura 12. Energía de banda prohibida E_g en partículas de La/TiO_2	30
Figura 13. Longitud de onda en partículas de Ce/TiO_2	31
Figura 14. Longitud de onda en partículas de La/TiO_2	31
Figura 15. Análisis EDS del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C	33
Figura 16. Análisis EDS del catalizador TiO_2/La 1% - 500°C.....	34
Figura 17. Espectro FT-IR de TiO_2 dopado con Cerio.....	36
Figura 18. Espectro FT-IR de TiO_2 dopado con Lantano.....	37
Figura 19. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes cargas de catalizador de Cerio. (A) TiO_2 -Cerio 1%-500°C, (B) TiO_2 -Cerio 5%-500°C, (C) TiO_2 -Cerio 1%-700°C, (D) TiO_2 -Cerio 5%-700°C.	39
Figura 20. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes cargas de catalizador de Lantano. (A) TiO_2 -Lantano 1%-500°C, (B) TiO_2 -Lantano 5%-500°C, (C) TiO_2 -Lantano 1%-700°C, (D) TiO_2 -Lantano 5%-700°C	42
Figura 21. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ mediante luz UV-A y Luz Visible con los catalizadores TiO_2-Ce 1% - 500°C y TiO_2-La 1% - 500°C con una carga de 0.5 g/L	44
Figura 22. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ con TiO_2/Ce 1%-500°C , TiO_2 a 500°C y fotólisis.	45

RESUMEN

Las aguas residuales producto de la actividad minera no tecnificada a pequeña y mediana escala constituyen un problema ambiental en crecimiento en el país. El cianuro utilizado para extraer oro de la matriz rocosa forma compuestos recalcitrantes con otros metales, debido a su alta estabilidad éstos no pueden ser tratados por métodos convencionales. La fotocatalisis heterogénea se presenta como una alternativa de tratamiento para dichos efluentes.

En este estudio se evaluó la capacidad de degradación del proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una matriz de hexacianoferrato de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$), el mayor compuesto presente en las aguas residuales de minería aurífera, usando catalizadores de TiO_2 modificados con Cerio y Lantano a diferentes porcentajes de dopado y temperatura de calcinación, y una fuente de luz artificial UV-A; la variable de respuesta fue el porcentaje de degradación. Los catalizadores fueron sintetizados por el método Sol-Gel, la caracterización del mejor catalizador se hizo por UV-Vis, SEM-EDS, FRX y FT-IR.

Los resultados obtenidos muestran que el catalizador de TiO_2 dopado con Cerio al 1% y 500 °C como temperatura de calcinación tiene la mejor actividad fotocatalítica al degradar el 78% del contaminante, lo anterior es producto de la modificación de la brecha de banda (desde 3.20 a 2.84 eV) y por ende de la longitud de onda correspondiente a la energía de esta brecha con un valor de 438.22 nm lo que permitió un mayor aprovechamiento de la luz incidente y un desplazamiento hacia la región visible, a diferencia de los catalizadores dopados con Lantano que solo obtuvieron una modificación hasta 3.14 eV y una longitud de onda menor a 396 nm, impidiendo un mayor aprovechamiento de luz visible.

El dopaje con tierras raras mostró ser un método efectivo en la sensibilización de TiO_2 para aumentar el aprovechamiento del espectro de luz visible, haciendo de la fotocatalisis heterogénea una alternativa competente en el tratamiento de efluentes provenientes de minería aurífera.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia la minería a pequeña y mediana escala utiliza el proceso de lixiviación para disolver el oro contenido en el mineral extraído, empleando una solución de cianuro de sodio; posteriormente el oro metálico se recupera por precipitación en presencia de zinc. Durante el proceso el cianuro extrae otros metales no deseados formando compuestos fuertes que permanecen en solución, los cuales al ser liberados en el ambiente contaminan los ríos, lagos y fuentes de agua subterráneas.

El sistema de información minero colombiano reporta un promedio de extracción de oro anual igual a 57,6 toneladas comprendidos entre los años 2010 a 2014, además se estima que se usan 1000 g de cianuro por cada 1,5 g de oro extraído, según esto entre los años mencionados se utilizaron en promedio 38460 toneladas de cianuro por año. Por lo anterior se puede estimar que la contaminación de los recursos hídricos a causa de la minería no tecnificada constituiría un problema en crecimiento en el país, el cual tiene repercusiones económicas, sociales y de salud.

En este trabajo se utilizó un proceso avanzado de oxidación con fotocatalizadores dopados con tierras raras, los cuales han mostrado tener una amplia capacidad oxidativa, entre ellos los óxidos de titanio modificados con Cerio y Lantano; lo anterior es debido a que el dopaje con iones de elementos lantánidos conduce a mejoras en la morfología de las partículas y a la disminución de la brecha de banda prohibida del fotocatalizador, lo que se traduce en actividad fotocatalítica bajo longitudes de onda mayor en comparación con el TiO_2 puro.

Se utilizó fotocatálisis asistida con luz artificial a escala de laboratorio con reactores tipo Batch para el tratamiento de aguas residuales de minería (hexacianoferrato) preparadas sintéticamente, modificando el tipo de fotocatalizador el cual fue obtenido por el Método Sol-Gel, definidas previamente las condiciones de pre-hidrolisis, hidrolisis, tiempos de añejamiento y secado, temperaturas y tiempos de calcinación. La evaluación del sistema se hizo con mediciones del contenido final de cianuro. Por último, para el catalizador que obtuvo los mejores resultados en la eliminación del contaminante se hizo una caracterización de sus rasgos generales.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Explorar la capacidad de eliminación de un ciano-complejo de hierro con fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con Cerio y Lantano por el método sol-gel.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar fotocatalizadores de TiO_2 dopado con distintas concentraciones de Cerio y Lantano y calcinado a diferentes temperaturas.
- Determinar el tipo de catalizador dopado que tiene la mayor capacidad de eliminación de ciano-complejo metálico en aguas sintéticas de minería.
- Caracterizar la morfología y la modificación de banda del catalizador que obtenga los mejores resultados de eliminación de ciano-complejo en aguas sintéticas de minería.

3. MARCO TEORICO

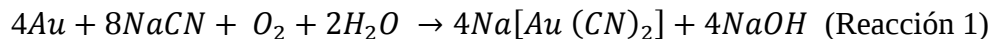
3.1. CIANURO

El cianuro es un anión formado por carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple ($C\equiv N^-$). Sus principales formas son el cianuro de hidrógeno (HCN), el cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de potasio (KCN). El cianuro puede encontrarse como un gas incoloro (HCN y ClCN) ó en forma de cristales (NaCN y KCN).

Los compuestos de cianuro son clasificados como cianuros simples y cianuros complejos. Los cianuros simples son representados por la formula $A(CN)_x$, dónde: A es un elemento alcalino (sodio, potasio, amonio) o un metal. X es la valencia de A (el número de grupos CN).

En soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como CN^- y HCN molecular; en soluciones de cianuros metálicos simples el grupo CN puede aparecer también en la forma de complejos aniónicos metal-cianuro de estabilidad variable. La mayoría de estos complejos simples son escasamente solubles o casi insolubles ($CuCN$, $AgCN$, $Zn(CN)_2$), pero en presencia de cianuros alcalinos forman una variedad de complejos metal-cianuro altamente solubles [1].

La solubilidad del oro en soluciones cianuradas fue reconocida en 1783, pero fue estudiada después en los 1840 – 1850, tiempo en el cual Elsner propuso la ecuación para el mecanismo de reacción que aún se usa actualmente: [2]



El proceso de cianuración presenta reacciones secundarias con otros compuestos presentes en las rocas, formando así cianocomplejos metálicos con hierro (Fe), cobre (Cu), Cadmio (Cd) y Cobalto (Co) entre otros. Éstos compuestos son altamente contaminantes y requieren un método de tratamiento más fuerte, debido a que la fotólisis simple o la alteración del pH no generan su degradación.

3.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Como respuesta a la creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas procedentes de distintos orígenes, los procesos avanzados de oxidación (PAOx) suponen una alternativa poderosa cuando otros métodos han mostrado ser ineficientes.

Los PAOx se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes (Bolton & Cater, 1994), se definen como procesos que involucran la creación de especies transitorias altamente oxidativas como el radical hidroxilo, el cual tiene una alta efectividad en el tratamiento de materia orgánica [3].

Entre las principales ventajas de los PAOx se encuentra: no se forman subproductos de reacción o si se forman lo hacen en pequeñas cantidades; son muy útiles en el tratamiento de contaminantes resistentes a tratamientos biológicos; generalmente se consigue la mineralización total del contaminante; pueden tratar contaminantes a muy baja concentración y en muchos casos consumen menos energía que otros métodos.

La presencia del radical hidroxilo permite atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos dando lugar a reacciones entre 10^6 - 10^{12} veces más rápidas que con oxidantes alternativos [4]. Actualmente los PAOx cuentan con un grado de desarrollo y comercialización que va de la mano con los avances científicos y tecnológicos en el tema.

Dentro de los PAOx se distinguen dos clasificaciones, los PAOx no fotoquímicos que originan especies reactivas potentes mediante la utilización de distintas formas de energía excepto la luminosa, entre éstos se encuentran: Ozonización en medio alcalino, ozono/ H_2O_2 , reactivo de Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis γ , plasmas no térmico, descarga electrohidráulica – ultrasonido y oxidación en agua sub/y supercrítica. Las tecnologías no fotoquímicas proveen un amplio catálogo de métodos cada uno con sus propias limitaciones y alcances.

Por otra parte las tecnologías fotoquímicas tienen ventajas ambientales ya que evitan el uso de O_3 o reduce su proporción con una consiguiente reducción de costos, entre estos se encuentran: fotólisis del agua en el UV de vacío, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , foto-Fenton, ferrioxalato y otros compuestos de

Fe(III), UV/Peryodato y fotocátalisis heterogénea. Cabe mencionar que las tecnologías de oxidación fotoquímicas no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias con elevada absortividad o sólidos en suspensión.

3.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocátalisis heterogénea se basa en la absorción de energía radiante por un sólido semiconductor de banda ancha. En la interfase entre el sólido y la solución ocurren reacciones de eliminación del contaminante sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La fotocátalisis implica la combinación de la fotoquímica y la catálisis, en donde la luz y el catalizador son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía $h\nu$, que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, (E_{gap}), incide sobre éste, se promueve un electrón (e^-), de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un hueco (h^+), en la banda de valencia.

Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable los cuales ocupan los huecos generados; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. La Figura 1 muestra en esquema el proceso de fotocátalisis heterogénea.

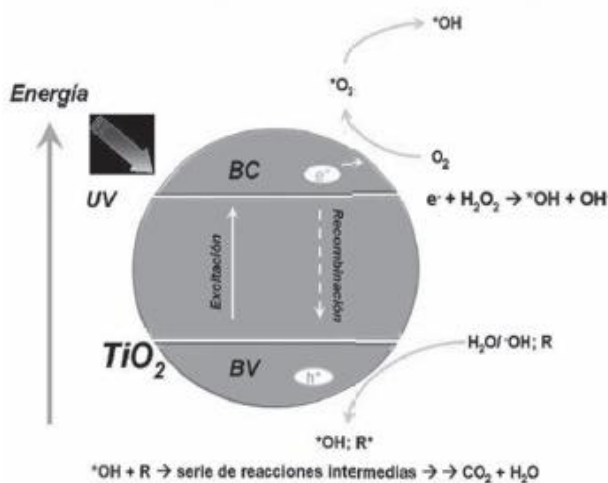


Figura 1. Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea [5]

En general la fotocátalisis heterogénea presenta una baja eficiencia con luz visible, siendo esta una de sus principales limitaciones. Para aumentar dicha eficiencia se han probado diferentes estrategias entre las que se encuentran: el uso de fotocatalizadores soportados, uso de semiconductores acoplados y la modificación del semiconductor mismo por ejemplo con el dopado con metales de transición.

Entre los principales parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico están: pH, características del catalizador, temperatura, intensidad de la radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante y aditivos.

Generalmente el proceso es más eficiente a pH alto ya que este altera las propiedades superficiales del catalizador al igual que la forma química del compuesto a degradar. Entre las características del catalizador que influyen fuertemente en el proceso están el área superficial de las partículas, distribución de tamaño uniforme, forma esférica de las mismas y ausencia de porosidades internas.

La temperatura no modifica considerablemente las velocidades de las reacciones fotocatalíticas mientras que la intensidad de la radiación si, sin embargo se alcanza un punto en el cual el sustrato no puede generar más pares electrón-hueco así se aumente la intensidad de la radiación [6].

El diseño del reactor tiene incidencia directa en el proceso, parámetros como la geometría, la óptica y el tipo de flujo se deben tener en cuenta. Por último, el uso de aditivos puede inhibir o acelerar el proceso, algunos aniones inorgánicos como sulfatos, cloruros y fosfatos tienen efectos negativos. El uso de agentes oxidantes es indispensable, ya que cuánto mayor eficaz sea éste en la captura de huecos, mayor será la velocidad de reacción.

3.4. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

Si bien existen variedad de materiales idóneos para hacer las veces de catalizador, el TiO₂ es el comúnmente usado al ser económicamente asequible y debido a su capacidad de excitación bajo luz de no muy alta energía.

Adicionalmente el TiO_2 presenta una estabilidad química que le permite trabajar en un amplio rango de pH, es biológicamente inerte, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y además posee un E_{gap} de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387 \text{ nm}$, la cual puede ser aportada por la luz solar.

El TiO_2 se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo las dos últimas las más efectivos en tratamientos de aguas residuales [7]. Las tres formas alotrópicas del TiO_2 pueden prepararse de manera artificial aunque sólo el rutilo presenta una forma térmicamente estable. La transformación de anatasa a rutilo está fuertemente influenciada por la temperatura y por algunas sustancias que pueden actuar como promotores o inhibidores de la transformación.

Dentro de los parámetros que influyen directamente en la actividad fotocatalítica usando TiO_2 , pueden considerarse la composición superficial, el área activa, el método de preparación y la concentración del propio fotocatalizador. Además el pH de la disolución y los posibles efectos de éste sobre la superficie, la concentración de los reactivos, el disolvente, la presencia o no de oxígeno, la velocidad de difusión de las especies en la disolución, y alguna que otra variable especialmente sensible dentro de la secuencia experimental que se realice. Es pues, un proceso con multitud de parámetros a controlar entre los que no siempre pueden encontrarse relaciones simples [8].

El TiO_2 funciona muy bien como fotocatalizador bajo la incidencia de luz UV ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$) pero presenta poca actividad en regiones de luz visible. Sensibilizar el catalizador de forma tal que presente actividad bajo luz visible es uno de los temas de investigación en el campo de la fotocatálisis heterogénea. Es posible aplicar diferentes metodologías de sensibilización tales como colorantes orgánicos o sintéticos, el dopado con elementos metálicos o no metálicos y la mezcla con otros óxidos semiconductores.

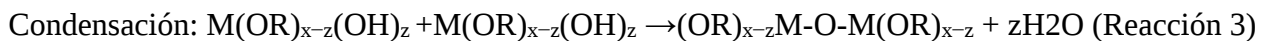
El dopaje del TiO_2 con elementos lantánidos ha mostrado mejorar la actividad catalítica al facilitar el contacto del semiconductor con el contaminante a tratar, así mismo al atrapar portadores de carga lo que retarda el proceso de recombinación durante la migración a la superficie [9].

3.5. SÍNTESIS DE TiO_2

Existen diferentes técnicas para la síntesis de TiO_2 las cuales varían en complejidad, precisión y practicidad, cual escoger depende de los requerimientos del catalizador y su futuro uso, algunas técnicas son: Método sol gel, síntesis hidrotérmica/solvotérmica y el método de co-precipitación.

El método sol-gel es una de las rutas más versátiles para la síntesis de catalizadores particularmente óxidos metálicos, ofrece las siguientes ventajas: los fotocatalizadores de un solo componente pueden alcanzar purezas muy altas y propiedades de textura. El área superficial y la cristalinidad de los mismos puede ser fácilmente adaptada. En sistemas multicomponente existe la habilidad de controlar la estructura y la composición a nivel molecular. Es posible Introducir varios componentes en un solo paso. Se pueden imponer restricciones cinéticas a un sistema a fin de que las fases metaestables se estabilicen. Y se tiene la habilidad de afinar el comportamiento en la activación de una muestra o consecuentemente trazar el génesis de una especie activa.

Sol-gel es un nombre dado a un proceso en el cual dispersiones de una solución coloidal conocidas como Sol, son formadas en un líquido por la hidrólisis de precursores inorgánicos o metal-orgánicos, lo cual es luego seguido por la formación de un gel. El grupo más común de precursores usados en el método sol-gel son los alcóxidos metálicos M(OR)_x (donde M es el metal, R el grupo alquil y x que va de 1 a 5 representa el número de grupos alcóxidos presentes). Se pueden resumir los pasos del método sol gel de la siguiente manera: [10]



La hidrolisis parcial es un paso que ocurre rápidamente dando lugar a dispersiones coloidales conocidas como sol, éste luego sufre una reacción de condensación en la que se forman vínculos M-O-M los cuales coalescen en una red conduciendo así a la formación del gel. Es necesario remover el solvente para obtener el polvo que funcionará como fotocatalizador, esto se logra mediante un proceso de maduración y luego calcinación.

3.6. ANTECEDENTES

En Colombia la minería a pequeña y mediana escala se ha convertido en un gran problema debido al procedimiento que están realizando para la extracción del oro, en este procedimiento también extraen otros metales no deseados, formando compuestos fuertes que permanecen en solución como el ferricianuro de potasio. Los antecedentes muestran que en Colombia se usan 1000 gramos de cianuro por cada 1,5 gramos de oro extraído, siendo esta industria una de las principales fuentes de contaminación por cianuro [11]. Por lo anterior se estima que la contaminación de los recursos hídricos a causa de la minería no tecnificada constituye un problema en crecimiento en Colombia. La materia orgánica y en particular los cianocomplejos metálicos son tratados por procedimientos fisicoquímicos, capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. La selección del procedimiento depende de la eficiencia y el rendimiento de cada uno. Entre las alternativas de tratamiento se encuentran los procesos de oxidación avanzada, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, en los cuales se ha centrado el estudio en los últimos años y se cuenta con diferentes procesos para la eliminación de materia orgánica. Los complejos de hierro con Cianuro son los más fuertes, estos son susceptibles a la disociación por luz ultravioleta [12].

3.6.1. Tratamientos biológicos para degradar ferricianuro de potasio

Para el tratamiento de ferrocianuro de potasio y cianuro en general se han implementado tratamientos biológicos los cuales tienen “un enfoque natural”, aportando algunas ventajas y beneficios tales como: reducir los volúmenes totales de lavado, alcanzar áreas de flujo de manera más eficaz, el proceso es relativamente barato y la biomasa generada puede activarse por aereación; dentro de las desventajas que se pueden identificar sobresalen: La tecnología no está bien establecida, la mayoría de las veces tiende a ser un proceso muy específico dependiendo del sitio, pues cada tipo de mineral requiere una evaluación y estudio puntual además los sistemas de células viables pueden requerir una larga adaptación, los resultados han demostrado que no funcionan adecuadamente a concentraciones de cianuro superiores a 200 mg/L [13]. Los procesos biológicos van de la mano con los procesos avanzados de oxidación y en la mayoría de los casos es recomendable un pretatamiento con estos procesos para contaminantes resistentes a la biodegradación, debido a que los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) modifican la estructura de los contaminantes, las cuales se transforman en sustancias menos nocivas o fácilmente

biodegradables, permitiendo entonces que procesos biológicos completen la degradación del contaminante después de un tratamiento fotocatalítico; o aplicar (POA) como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [14]. Las técnicas biológicas están basadas en la degradación de compuestos contaminantes complejos hasta compuestos simples, mediante la actividad de organismos vivos que los utilizan como fuente de carbono, nitrógeno, potasio, hierro y energía. Normalmente ocurre en sustratos acuosos o semiacuosos y cuerpos de agua donde los contaminantes son biodegradables o biotransformables, o bien, cuando se trata de compuestos inorgánicos bioacumulables o biotransformables que están presentes en cuerpos de agua en movimiento.

3.6.2. Tratamientos con Procesos de Oxidación avanzada para degradar ferricianuro de potasio

Diferentes alternativas se han implementado para la degradación de aguas contaminadas con cianuro y ciano complejos metálicos; las técnicas utilizadas comúnmente para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos de cianuro incluyen la cloración alcalina y la oxidación con ozono o peróxido de hidrógeno. Entre ellos, el procedimiento de cloración, un método originalmente patentado en Alemania en 1943, es el más utilizado. Sin embargo, aunque es muy eficaz para la degradación de cianuros libres y una gran variedad de cianocomplejos metálicos, este tratamiento no funciona fácilmente para los cianocomplejos de hierro debido principalmente a la constante de baja disociación de estos compuestos. Las técnicas de oxidación con ozono y peróxido de hidrógeno tampoco son capaces de lograr una degradación efectiva de los cianocomplejos de hierro [15].

Una alternativa a los procedimientos mencionados anteriormente es el uso de fotocatálisis heterogénea, una técnica que ha mostrado su aplicabilidad para la eliminación de cianuros libres o cianocomplejos de hierro; la oxidación de cianocomplejos de hierro muestra una liberación inicial del complejo (cianuros libres), que posteriormente se oxidan a través de una ruta heterogénea a especies de cianato y nitrato. Sin embargo, la eficiencia del proceso no es tan alta como sería deseable para el tratamiento en aguas residuales. Con este fin es importante buscar alternativas para el tratamiento de las especies implicadas y potencializar la actividad del fotocatalizador [16].

Van Grieken y colaboradores [17] estudiaron la influencia del TiO_2 libre y soportado en sílice para evaluar la fotodegradación de cianuros; investigando el efecto de la carga de titanio y la influencia ejercida por el soporte de sílice en la actividad fotocatalítica del titanio. La síntesis de los catalizadores se realizó mediante el método sol-gel en el cuál se da una hidrólisis de isopropóxido de titanio en presencia del soporte de sílice elegido, en el procedimiento se utilizaron 2 soportes de sílice: SBA-15 con una superficie específica BET de $640 \text{ m}^2/\text{g}$ y una capa amorfa comercial de sílice con una superficie específica de $317 \text{ m}^2/\text{g}$. La irradiación UV se realizó con una lámpara de mercurio de 150 W y longitudes de onda por debajo de 320 nm, la comparación de los catalizadores se realizó a una concentración fija de 0,5 g/L. Los resultados mostraron que el uso de TiO_2 sin ningún soporte, conduce a rendimientos pobres debido a la presencia de los complejos de hierro. Por el contrario, el uso del fotocatalizador soportado evita parcialmente el proceso de desactivación debido a la adsorción de los iones de hierro sobre la superficie del sílice. Por último, es importante señalar que con el uso del soporte SBA-15 se obtiene una conversión mayor a cianuro libre y una degradación del cianocomplejo cercana al 60 %, estos resultados se pueden explicar en términos del efecto introducido por las paredes del SBA-15, permitiendo el acceso de cianuros libres a las partículas de TiO_2 presentes en los canales mesoporosos, mientras que los complejos de hierro permanecen fuera de la estructura porosa.

Por otra parte Aguado y colaboradores [18] sintetizaron mediante el método sol-gel la hidrólisis-condensación de tetraisopropóxido de titanio en soportes de sílice comercial (Crosfield CS 4187 sílica) y otros manufacturados por ellos, tales como el MCM-41 y SBA-15; cada uno con un área de superficie BET de $265 \text{ m}^2/\text{g}$, $1051 \text{ m}^2/\text{g}$ y $640 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Los ensayos fotocatalíticos se realizaron en un reactor batch (tubo pyrex cilíndrico) que contenía 1 litro de la solución acuosa contaminada y catalizador, la lámpara tenía una potencia de 150 W, una longitud de onda de 300 nm y estaba dentro de una chaqueta de cuarzo. Para comparar la actividad fotocatalítica de las muestras todas las pruebas tenían una carga de catalizador de 0,5 g/L, el pH inicial de todas las soluciones fue 11,5 unidades y se encontró que los iones de cianuro disminuyeron con el aumento del tiempo de irradiación en presencia de cada catalizador (tiempo de radiación 4 horas). En ausencia de catalizador (fotólisis), se detectó la liberación de cianuro libre y cianato, haciendo una degradación homogénea del $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-3}$ cercana al 55%, en presencia de los catalizadores SBA y Degussa P25, se obtuvo una degradación del cianocomplejo $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{-3}$ 42% y 29% respectivamente, pero la

degradación con SBA el 95% se convierte en cianato y el 5% restante en cianuro libre, mientras que con el catalizador Degussa P25 el 62% se convierte en cianuro libre y el 38% en cianato.

4. METODOLOGÍA

4.1. MATERIALES

La Tabla 1 se presenta los materiales y reactivos utilizados.

Tabla 1. Materiales y reactivos

Material	Observación
Terc-butóxido de titanio	ACROS
Sulfato de cerio (IV)	PANREAC
Cloruro de lantano (III)	FISHER SCIENTIFIC
Etanol	AGENQUÍMICOS – 96% volumen
Ácido acético glacial	FISHER SCIENTIFIC – 99,5% volumen
Agua miliQ	-
Membranas Millipore de 0,45µm	MERCK MILIPORE
Ferricianuro de potasio	PANREAC
Hidróxido de sodio	MERCK - 10 M

4.2. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

Los equipos e instrumentos utilizados en el desarrollo del proyecto se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Equipos e instrumentos

Equipos	Referencia	Observación
Espectrofotómetro	SHIMADZU UV Spectrophotometer UV 1800	Medidor absorbancia UV (190-1100 nm)
Lámpara UV-A	Lámpara Fluorescente T-5 8W F8T5/BLB	Potencia 8W
Lámpara UV-Vis	F8T5 6400K/DAYLIGHT	Potencia 8W
Electrodo Ag/AgCl	-	Electrodo de referencia

pH metro	Accumet Basic AB15 pH Meter	Medidor de pH
Generador de oxígeno	D19-RS360SH	Generador de oxígeno a partir de aire partir de oxigeno
Tubo de cuarzo	14010	-
Mufla	LDO-150F	Conexión eléctrica 220V – 60Hz
Balanza analítica	Radwag AS/220/C/2	Precisión 0,0001 g
Equipo de filtración	Polisulfona (500 ml)	Membranas Millipore de 0,45 µm
Espectrofotómetro	Shimadzu UV-2600	Longitudes de onda entre 190nm y 800nm.
Microscopio electrónico de barrido	JEOL JSM 6490 LV	-
Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X secuencial por longitud de onda dispersiva (WDXRF)	PANalytical modelo AXIOS mAX	Equipado con un tubo de Rodio con una potencia máxima de 4.0 KW, software SuperQ versión 5.0L
Espectrofotómetro FTIR Compacto	Shimadzu FT-IR	Resolución de 2 cm ⁻¹ en el intervalo de frecuencia de 400 a 4000 cm ⁻¹ .

4.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ce/TiO₂ y La/TiO₂

Las partículas de Ce/TiO₂ y La/TiO₂ fueron sintetizadas por el método sol gel a diferentes temperaturas de calcinación y distintas concentraciones, el procedimiento de síntesis es igual para los dos catalizadores, la diferencia es el reactivo de dopado.

Los sólidos fueron sintetizados vía sol-gel, en condiciones ácidas, utilizando como precursores el Terc-butóxido de Titanio y etanol, agregando ácido acético para controlar el pH (3,5 unidades).

Para preparar 10 g de Ce/TiO₂ con un porcentaje de dopado del 1% peso, en un balón aforado fueron disueltos 76,36 ml de TBT en 100 ml de etanol, se ajustó el pH de la mezcla a 3,5 unidades con ácido acético y se dejó en agitación magnética durante una hora a una velocidad de 220 rpm (solución #1). Posteriormente, se preparó la solución #2 la cual contenía 28,62ml de etanol y 6,4 ml de agua miliQ, el 20% del volumen total de la solución #2 se usó para diluir 260 mg de sulfato de Cerio Ce(SO₄)₂ para obtener la solución #3, la cual se añadió gota a gota a la solución #1 para formar la solución #4; por último se adicionó la fracción restante de la solución #2 a la solución #4 formándose un gel. El gel formado, se dejó envejecer por 48 horas y posteriormente, se secó a una temperatura de 70°C durante 72 horas. Una vez seco, los cristales y sólidos extraídos fueron pulverizados con un mortero de ágata y luego calcinados a 500 °C y 700 °C durante 6 horas. Para la temperatura de calcinación de 500 °C la rampa de temperatura fue de 7,83 °C/min durante una hora, las siguientes 5 horas la temperatura estuvo constante a 500°C; mientras que la calcinación a 700 °C tuvo una rampa de 11,17 °C/min durante una hora, las siguientes 5 horas la temperatura estuvo constante a 700 °C. Con fines comparativos, se llevó a cabo la síntesis de TiO₂ sin modificar, utilizando el procedimiento descrito anterior, pero sin añadir el reactivo o agente dopante.

Para la preparación del mismo catalizador Ce/TiO₂ con un porcentaje de dopado del 5% peso, se repite el procedimiento anterior con dos cambios: la solución inicial contiene 96 ml de etanol y 73,26 ml de TBT, la segunda solución contiene 27,42 ml de etanol, 6,14 ml de agua y 1300 mg de sulfato de Cerio Ce(SO₄)₂.

La síntesis para preparar 10g de La/TiO₂ con una concentración en porcentaje peso de 1% y 5% es igual al procedimiento para obtener el dopado con Ce(SO₄)₂, la diferencia radica que el reactivo utilizado para la preparación es cloruro de Lantano LaCl₃ 7H₂O. En la Figura 2 se puede ver el diagrama esquemático que se utilizó para la síntesis mediante el método sol-gel y en la Figura 3 se puede observar una fotografía de los dos tipos de catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel dopado.

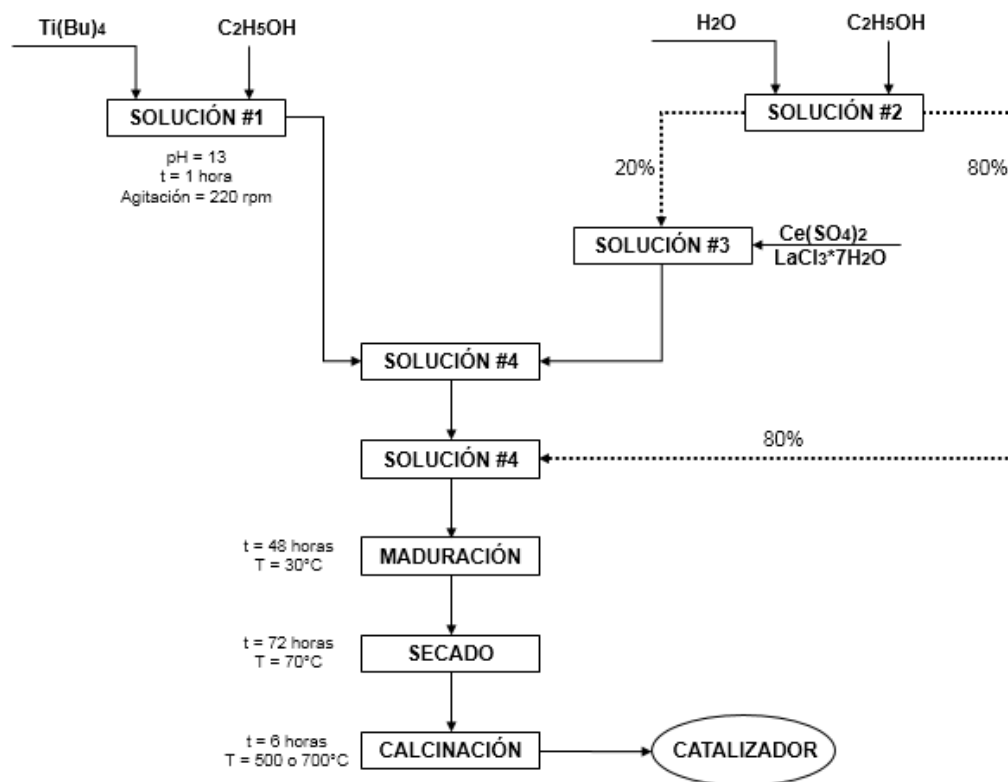


Figura 2. Diagrama esquemático del método sol-gel.

(a)



(b)



Figura 3. Catalizador sintetizado mediante el método sol-gel dopado con (a) Cerio (b) Lantano.

4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

4.4.1. Espectroscopía UV visible por reflectancia difusa (UV-Vis)

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190nm y 800nm. Para este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda.

Por medio del análisis UV-Vis se determinó el valor del ancho de banda prohibida (band gap) de los catalizadores sintetizados y calcinados a 500 y 700°C. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 el cual cuenta con avanzado sistema óptico y con una red de difracción de baja luz dispersa, reducen considerablemente la luz difusa, lo que permite su uso seguro y conveniente para análisis de rutina y para exigentes aplicaciones de investigación [19].

La importancia del uso de esta técnica, es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor del band-gap de un sólido semiconductor [20].

4.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Mediante la técnica de espectroscopía de dispersión de electrones EDS se realizó la caracterización química y morfológica de los recubrimientos en un equipo marca JEOL JSM 6490 LV que pertenece a la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

El microscopio electrónico de barrido puede realizar un análisis químico midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos X característicos, generados por el haz de electrones a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra, y por ello, cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Este microanálisis permite la identificación de los elementos presentes en una muestra, centrándose en la determinación de las energías de los fotones X característicos emitidos, siendo prácticamente inmediato el reconocimiento de los diferentes elementos [21].

Algo a tener en cuenta a la hora de realizar este microanálisis, es que la muestra debe estar seca y ser conductora. Para materiales que no posee esta última propiedad, es necesario volverlos conductores recubriéndolos de un material conductor como el oro o el carbón, siendo este recubrimiento lo suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales que se requieren [22].

4.4.3. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas, debido a que es una técnica instrumental muy reproducible, rápida y precisa.

La técnica de fluorescencia de rayos X se basa en determinar la intensidad y longitud de onda de las radiaciones electromagnéticas emitidas por los elementos químicos (radiaciones secundarias o fluorescentes) cuando éstos son sometidos a un haz de rayos X de alta energía (rayos X primarios). Las longitudes de onda de las radiaciones secundarias o fluorescentes son características de los elementos que las emiten y se deben a los cambios electrónicos que sufren los electrones de las capas más internas cuando son irradiados por una radiación electromagnética de alta energía.

Para el ensayo se utilizó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X secuencial por longitud de onda dispersiva (WDXRF) marca PANalytical modelo AXIOS mAX, equipado con un tubo de Rodio con una potencia máxima de 4.0 KW, software SuperQ versión 5,0 L – Estándares de la base de datos OMNIAN, para análisis semicuantitativo y la detección de elementos desde el Sodio (Na) hasta el Uranio (U).

4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas mediante la medición de la cantidad de luz que el material absorbe, o transmite al ser sometido a una fuente de rayos infrarrojos, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales [23].

Al aplicar una fuente de luz infrarroja sobre una muestra, esta puede absorber las longitudes de onda que corresponden a las frecuencias de vibración de sus moléculas, que son características para cada tipo de enlace y átomo, y transmite las frecuencias que no fueron absorbidas: de esta manera es posible determinar la estructura molecular del compuesto al analizar el espectro generado por las longitudes de onda no absorbidas, las cuales, al ser detectadas e identificadas por computadora, muestran que corresponden a una molécula determinada [24].

Las muestras se presentaron en polvo seco y se introdujeron en el porta muestras del equipo Shimadzu FT-IR del Departamento de Química La Universidad del Valle; el cual está dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. Para realizar esta medición los espectros FT-IR fueron registrados a temperatura de $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, se trabajó con una resolución de 2 cm^{-1} en el intervalo de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.5. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se realizó un montaje experimental para la evaluación de cada uno de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel. La Figura 4 muestra un esquema y en la Figura 5 se presenta el montaje experimental con recirculación utilizado para la degradación de la solución acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Consta de un reservorio con capacidad de 700 mL, una bomba centrífuga con una capacidad de bombeo de 3 L/min, un reactor en acero inoxidable el cual contenía un tubo de cuarzo una lámpara tipo UV-A, una entrada de aire por la parte superior del reservorio y una jeringa ubicada en el costado izquierdo del reservorio, la cual se utilizó como toma muestra.

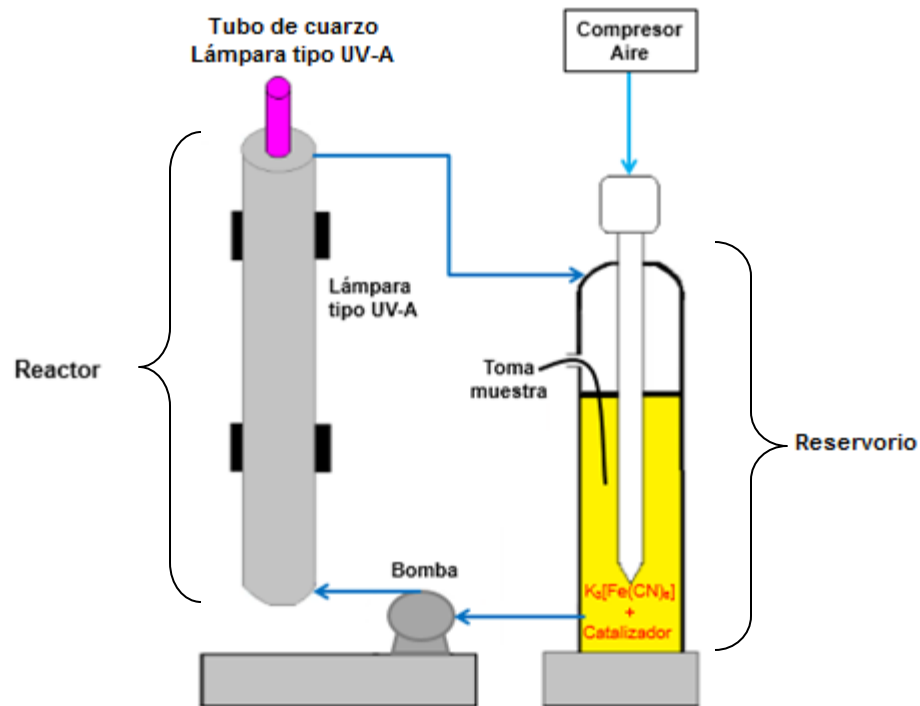


Figura 4. Esquema para degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ y evaluación del catalizador.



Figura 5. Montaje de fotoreactor para la degradación de la solución acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$

4.6. PRUEBAS PRELIMINARES

4.6.1. Calibración del espectrofotómetro UV-VIS

Se prepararon diferentes concentraciones de $K_3[Fe(CN)_6]$ para la calibración del espectrofotómetro, haciendo un barrido desde una concentración de 0 ppm hasta 100 ppm, la longitud de onda obtenida por el espectrofotómetro para este compuesto fue de 303.2 nm; en la Figura 6 se puede observar la calibración de la solución en el espectrofotómetro.

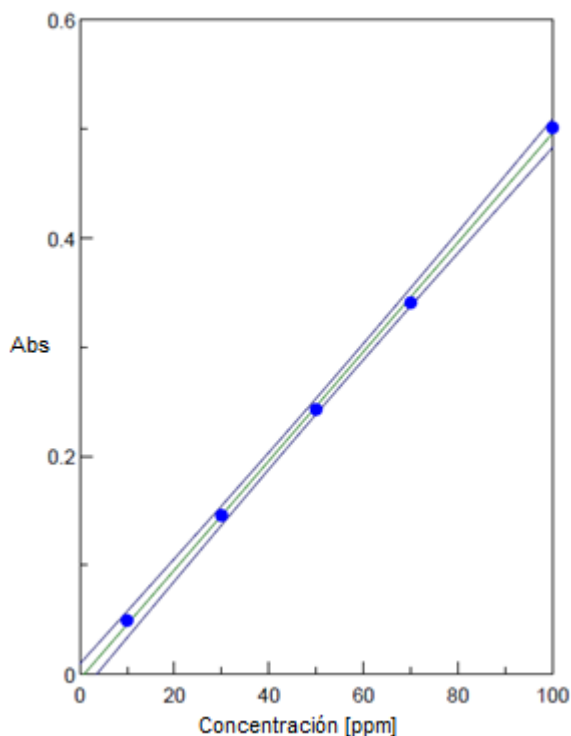


Figura 6. Calibración del espectrofotómetro a diferentes concentraciones de $K_3[Fe(CN)_6]$

4.6.2. Degradación con lámpara UV-C y UV-A

Se llevaron a cabo 3 ensayos de degradación de una matriz de $K_3[Fe(CN)_6]$ a 100 ppm sin catalizador utilizando luz ultra violeta tipo C (con longitud de onda igual a 254 nm), los resultados evidenciaron una degradación superior al 93% con lo cual se descartó el uso de este tipo de luz en el estudio debido a que la actividad fotocatalítica no podría ser apreciable. Adicionalmente se realizó la degradación de una matriz de $K_3[Fe(CN)_6]$ a 100 ppm utilizando luz ultra violeta tipo A (longitud de onda entre 350 – 450 nm), los resultados mostraron una degradación del 77.8% lo que permite el uso de catalizador para alcanzar degradaciones mayores. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos:

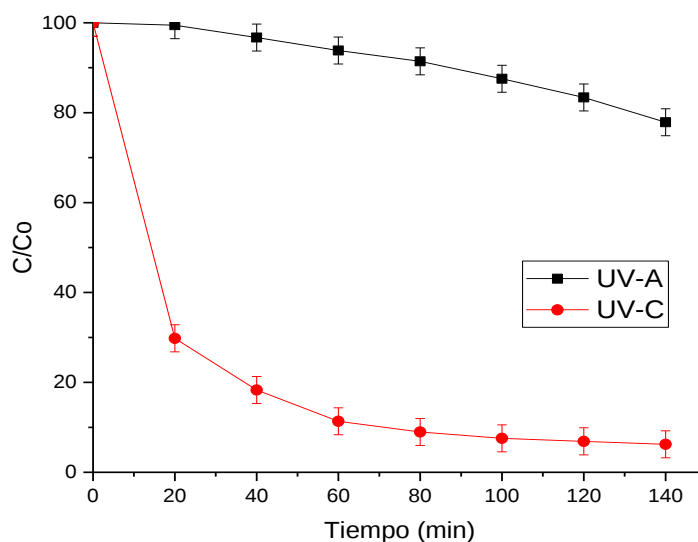


Figura 7. Curva de degradación por fotólisis de $K_3[Fe(CN)_6]$ a 100 ppm con luz UV-C y UV-A

Por efecto de fotólisis la luz UV-C degradó el 74.4% del contaminante en los primeros 20 minutos, bajo este comportamiento el uso de catalizador no estaría justificado, adicionalmente las longitudes de onda correspondientes a UV-C dan cuenta de entre 2 y 3% de la luz solar UV que llega a la superficie terrestre, lo que limita aún más su uso en aplicaciones a cualquier escala [7].

4.7. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se usó un diseño experimental con cuatro factores y dos niveles (2^4), a continuación se presentan los factores con sus respectivos niveles:

- Tierra rara para el dopado del catalizador (Cerio y Lantano)
- Temperatura de calcinación (500°C y 700°C)
- Porcentaje de dopado del catalizador (1% y 5%)
- Carga de catalizador para la degradación del contaminante (0.2g/L y 0.8g/L)

Adicionalmente se realizaron ensayos con réplica para la carga de 0,5 g/L con cada uno de los catalizadores sintetizados.

Se usaron los rangos de operación hallados en las pruebas preliminares. Durante cada experimento se llevó registro de pH y temperatura de operación, las cuales fueron constantes: un pH igual a 13 unidades y una temperatura de 30°C; a estas condiciones, se realizó la degradación de la matriz acuosa contaminada con $K_3[Fe(CN)_6]$.

En resumen la evaluación comprendió 3 cargas para cada uno de los diferentes fotocatalizadores sintetizados, pero se realizó una réplica en la carga central para cada fotocatalizador.

4.8. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE $K_3[Fe(CN)_6]$

La Tabla 3 muestra las condiciones de operación (variables) que se evaluaron con el diseño experimental al igual que las condiciones fijas de operación; estos valores se escogieron con base a las pruebas preliminares y a estudios realizados sobre el proceso de degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$.

Tabla 3. Condiciones de operación

Variable	Valor	Unidad
Tipo de nanocompuesto	Cerio , Lantano	-
Carga catalizador	0.2 , 0.5 , 0.8	g/L
Concentración solución	100	ppm
Volumen tratado	700	mL
pH inicial solución	13	-
Presión atmosférica	90	kPa

4.9. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación, se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la ejecución de las pruebas experimentales:

4.9.1. Preparación de la solución acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ y NaOH 10M

Se pesó 100 mg de $K_3[Fe(CN)_6]$ en la balanza analítica, se introdujo esta cantidad en un balón aforado de 1000 mL y se aforó con agua desionizada tipo II, esta solución equivale a 100 ppm en 1 litro de solución; se tuvieron en cuenta los implementos de seguridad para el manejo de esta sustancia. Además, se pesó 40 gramos de NaOH en la balanza analítica, este se introdujo en un balón de 100 mL al cual se le agregó agua destilada hasta el volumen de aforo. Las dos mediciones se realizaron en la balanza analítica marca Radwag AS/220/C/2 con precisión 0,1 mg.

4.9.2. Descripción de las pruebas

A continuación se describen los pasos realizados para la degradación de la solución acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ a una concentración de 100 ppm.

- Se cargó el reservorio con 700 mL de solución, 7 mL de NaOH 10M para ajustar el pH a 13 unidades, posteriormente se tomó la primera muestra de solución con la jeringa (aproximadamente 8 mL).
- Se añadió el catalizador correspondiente a la carga del ensayo experimental (0,2 g/L, 0,5 g/L o 0,8 g/L).
- Se encendió la bomba de recirculación y el generador de oxígeno a partir de aire con un flujo de 50 cm³/min. En este punto se verificó la presencia de fugas y se hicieron las correcciones necesarias.
- Pasados veinte minutos (fase oscura) desde que se encendió la bomba, se procede a extraer la segunda muestra y conectar la lámpara UV-A.
- Se procedió a extraer las muestras cada 20 minutos de transcurrida la prueba.
- Se filtró cada muestra tomada con membranas MILLIPORE de 0,45 µm para retirar las posibles partículas sólidas remanentes; las muestras filtradas fueron almacenadas en recipientes de vidrio ámbar.

- Posteriormente se procedió a desconectar la bomba, el difusor de oxígeno y la lámpara UV-A, para el desmontaje.
- Finalmente se lavó todo el montaje recirculando agua potable y realizando limpieza mecánica con un cepillo para retirar los residuos, teniendo en cuenta las normas de seguridad y almacenando la solución restante de la reacción en un recipiente plástico con capacidad de 5 galones para su posterior tratamiento.

4.9.3. Análisis de muestras

Para el análisis de las muestras, una vez transcurridos los 140 minutos de degradación, se adicionó un volumen de 3 mL en pequeños recipientes de cuarzo los cuales se introdujeron en el espectrofotómetro, de acuerdo a la curva de calibración realizada se obtuvo el valor de la concentración en ppm de $K_3[Fe(CN)_6]$ de cada muestra correspondiente a un tiempo determinado.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS SINTETIZADAS

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los mejores catalizadores de TiO₂ dopado tanto con cerio como con lantano.

5.1.1. Espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa (UV-Vis)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa para la obtención de la energía de banda prohibida (E_g) de los sólidos sintetizados y calcinados a 500 y 700°C.

La energía de banda prohibida o “band gap” (E_g) es uno de los parámetros más importantes en la actividad fotocatalítica del TiO₂, ya que determina qué longitud de onda es efectiva en la fotooxidación del catalizador.

En la interpretación del parámetro E_g, debe tenerse en cuenta que son muchas las variables que pueden influir en su valor, por ejemplo, el tamaño de cristal, tamaño de partícula, estado de agregación de las partículas, impurezas presentes en el sólido, método de síntesis, entre otros [25].

Esta energía de banda prohibida puede estimarse mediante espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa a partir del método de Kubelka-Munk (K-M o F(R)) [20], basado en la Ecuación 1:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción α .

Una modificación a la función de Kubelka-Munk puede obtenerse multiplicando la función por h_ν y utilizar el coeficiente correspondiente n , como lo muestra la Ecuación 2:

$$(F(R) * h_\nu)^n \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde h_ν es la energía que produce un protón de las ondas de la luz en función de la longitud de onda (λ) y $n=1/2$ para una transición permitida directa.

En primer lugar, se procede a calcular $h\nu$, dado por la Ecuación 3:

$$h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde: $h = 4,13566733 \cdot 10^{-15}$ eV*s (constante de Planck), $C = 299792458$ m/s (Velocidad de la luz) y λ = Longitud de onda (m).

En segundo lugar, se realiza el cálculo Kubelka-Munk utilizando la ecuación 2, donde $F(R)$ son valores arrojados por el equipo de medición a una longitud de onda determinada.

El tercer paso, se procede a realizar la gráfica de $(F(R) \cdot h\nu)^n$ versus la magnitud $h\nu$; por último el valor de E_{gap} se calcula mediante la Ecuación 4 al trazar una línea tangente a la gráfica y extrapolando la pendiente hasta interceptarlo con el eje x, es decir cuando $y=0$.

$$E_{\text{gap}} = \frac{-b}{m} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde E_{gap} está en eV, y los valores de m , b son obtenidos por el ajuste lineal de la línea tangente a la gráfica ($y = mx + b$).

En la Figura 8 se puede ver la gráfica del procedimiento que se realizó para determinar la energía de banda prohibida del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C.

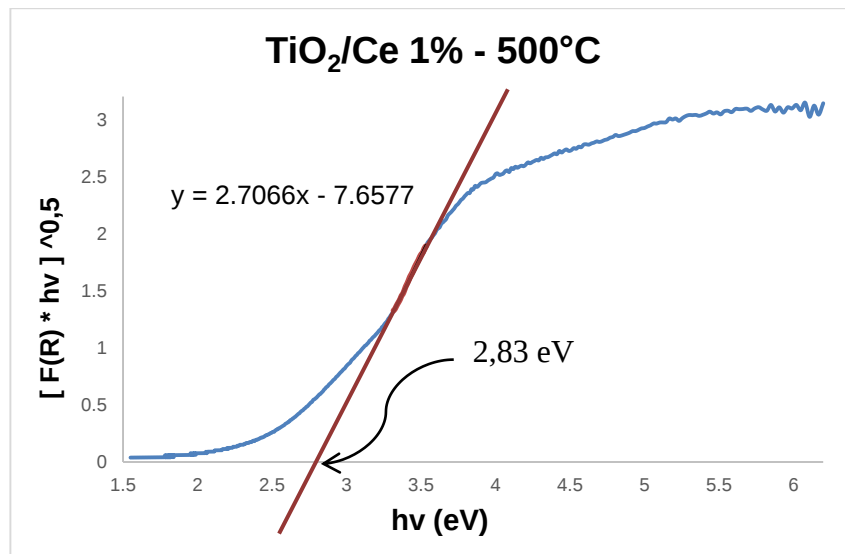


Figura 8. Energía de banda prohibida del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C.

Posteriormente se procede a calcular la longitud de onda correspondiente al valor de la energía de banda prohibida despejando λ de la ecuación 3 se obtiene la Ecuación 5:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (\text{Ecuación 5})$$

A continuación se muestran las Figuras 9 y 10 correspondientes a los valores de reflectancia difusa para cada catalizador; los resultados obtenidos de E_{gap} y longitud de onda de cada catalizador se muestran en la Tabla 4.

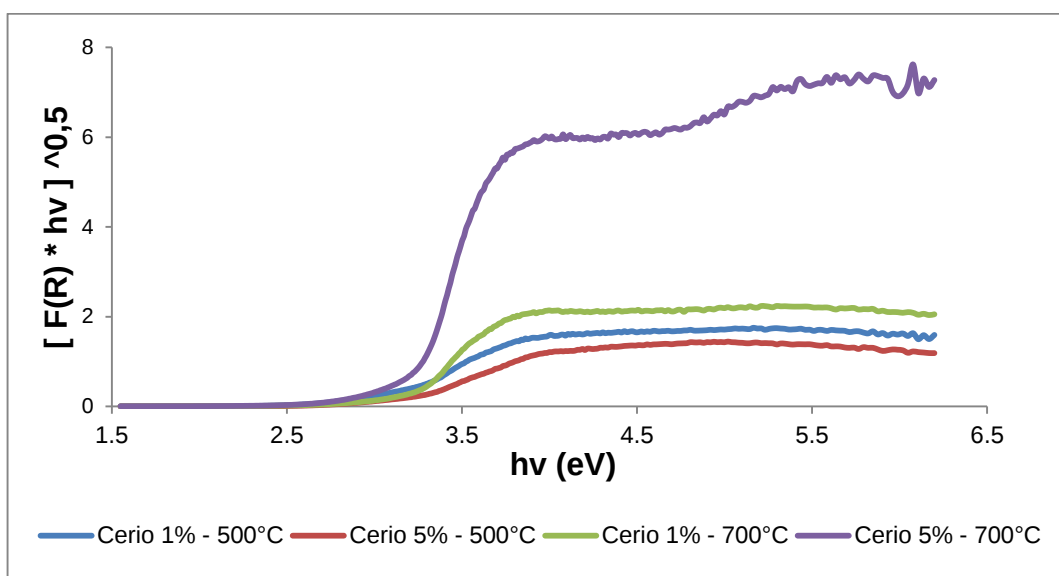


Figura 9. Espectros UV-Vis de TiO_2/Ce

La Figura 9 se muestran los espectros de los fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con Cerio al 1 y 5%, calcinados a 500 y 700°C. De acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 11, se puede notar que el valor de la banda prohibida E_g se modificó en las concentraciones trabajadas en relación al porcentaje de dopado en el TiO_2 . La muestra que contenía mayor porcentaje de dopado de Cerio y mayor temperatura de calcinación, presenta el valor de E_g más alto, mientras que la muestra con menor contenido de Cerio (1%) y menor temperatura de calcinación (500°C) presenta el valor más bajo entre las rectas analizadas de la Figura 11.

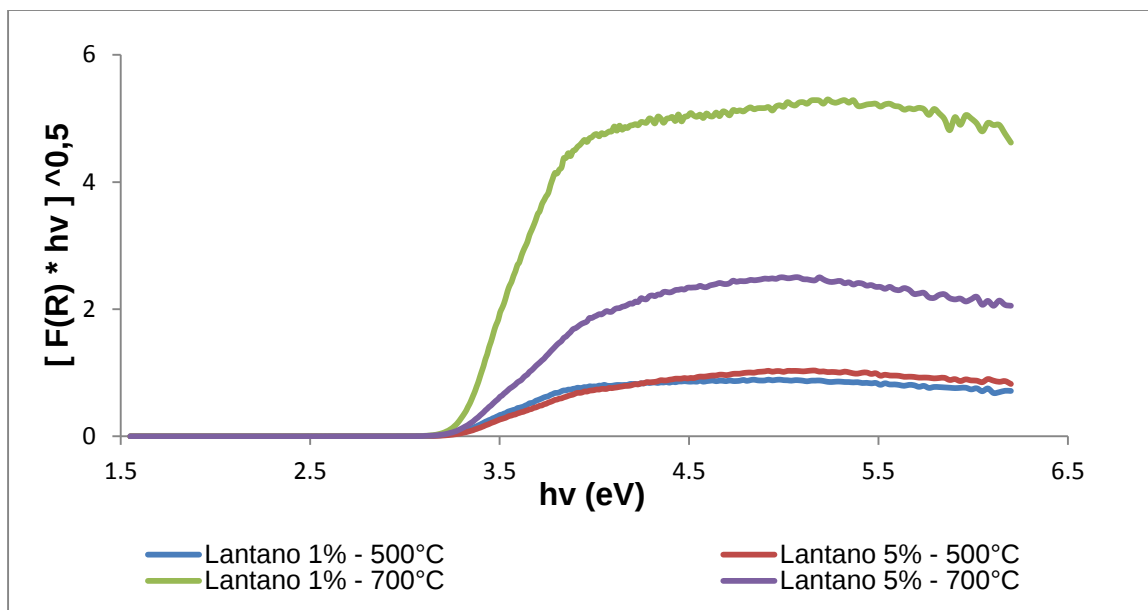


Figura 10. Espectros UV-Vis de TiO_2/La

En la Figura 10 se muestran los espectros de los fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con Lantano al 1 y 5%, calcinados a 500 y 700°C. De acuerdo con las Figura 10, se puede notar que el valor de la banda prohibida E_g se modificó en todas las concentraciones con respecto al TiO_2 puro.

En la literatura se ha reportado que el TiO_2 con una estructura cristalina anatasa ($E_g=3,20$ eV) exhibe una mayor eficiencia catalítica en comparación con la fase rutilo ($E_g=3,03$ eV, valor más común encontrado). Sin embargo, algunos autores [26] han encontrado que una mezcla de fases en materiales mesoporosos de TiO_2 presentan aun mayor eficiencia.

En la Tabla 4 se pueden observar las bandas de absorción características de las partículas de TiO_2/Ce y TiO_2/La entre 389 y 439 nm. La energía de banda prohibida de las muestras sintetizadas cambió en todas las temperaturas, principalmente en los materiales dopados al 1% y calcinados a 500°. Así mismo, estos son los que tienen mayor desplazamiento de longitud de onda hacia la región visible (>400 nm).

Tabla 4. Resultados de brecha de banda de las partículas de Ce/TiO₂ y La/TiO₂

Muestra	Longitud de	
	Onda (nm)	Egap (Ev)
TiO ₂ /Ce 1% - 500°C	438.22	2.83
TiO ₂ /Ce 1% - 700°C	425.20	2.92
TiO ₂ /Ce 5% - 500°C	406.72	3.05
TiO ₂ /Ce 5% - 700°C	402.25	3.08
TiO ₂ /La 1% - 500°C	395.09	3.14
TiO ₂ /La 1% - 700°C	393.40	3.15
TiO ₂ /La 5% - 500°C	389.50	3.18
TiO ₂ /La 5% - 700°C	394.09	3.15

Es importante destacar que todas las muestras dopadas con Cerio tuvieron un desplazamiento hacia la región visible, siendo las más significativas las muestras con un porcentaje de dopado del 1% (ver Figura 13).

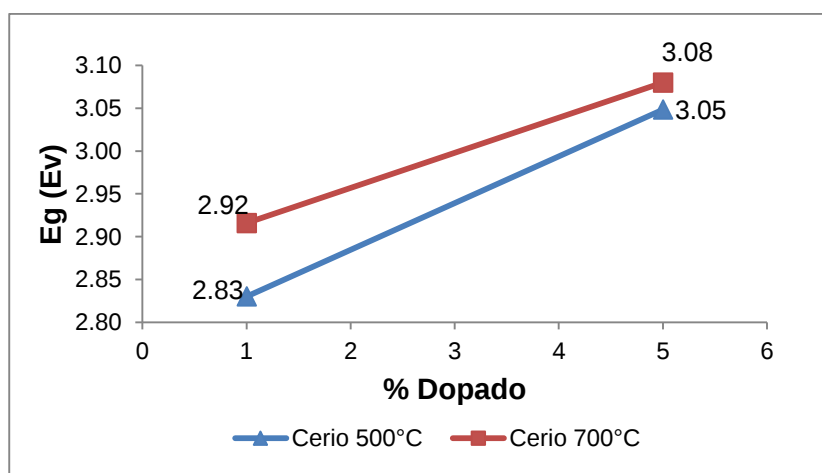


Figura 11. Energía de banda prohibida E_g en partículas de Ce/TiO₂

La Figura 11 muestra que al disminuir la temperatura de calcinación y el porcentaje de dopado de las muestras, disminuye el valor de la banda prohibida debido que la estructura cristalina de la fase rutilo es la más estable termodinámicamente, pero la fase que presenta la mayor actividad

fotocatalítica es la anatasa, ya que su formación se ve favorecida cinéticamente a temperaturas más bajas ($< 600^{\circ}\text{C}$), lo que implica que tenga una mayor superficie activa y una mayor densidad de sitios activos, situación que le permite una mejor adsorción de sustancias y favorece el proceso catalítico. [27].

En las partículas de TiO_2 dopadas con Lantano, se observó que la banda prohibida disminuyó con respecto al TiO_2 puro, pero no de forma significativa (ver Figura 12). Se puede observar que la muestra que presentó el menor valor de banda prohibida de los fotocatalizadores dopados fue TiO_2/La 1% a 500°C y el valor más alto fue TiO_2/La 5% calcinado a 500°C ; la energía de banda prohibida no se modificó cuando los catalizadores fueron calcinados a 700°C sin importar su porcentaje de dopado. Por otro lado, todas las muestras dopadas con Lantano no tuvieron un desplazamiento hacia la región visible, siendo TiO_2/La 1% calcinado a 500°C la más cercana a la región visible (ver Figura 14).

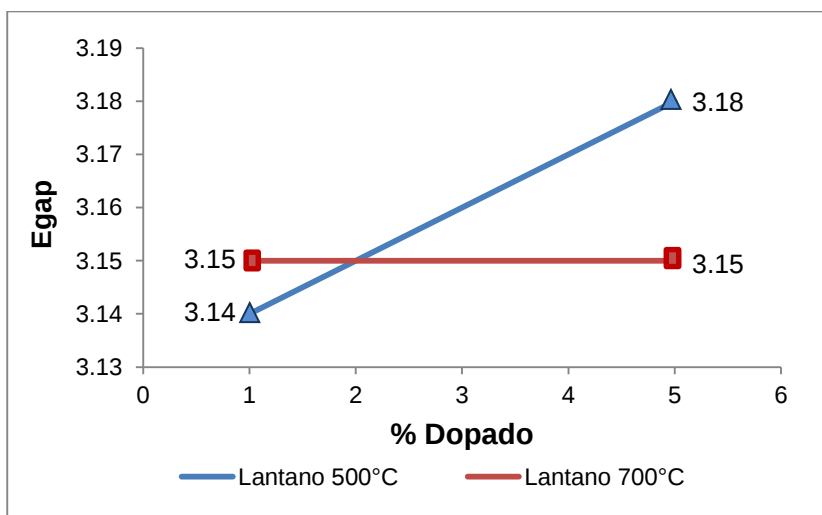


Figura 12. Energía de banda prohibida E_g en partículas de La/TiO_2

La disminución de brecha de banda debido a la presencia de Cerio y Lantano, puede ser provocado por una deslocalización de la carga produciendo una recombinación electrónica que favorece el paso de los electrones de la banda de valencia de uno de los óxidos a la banda de conducción del otro, produciéndose la disminución en el valor de la banda prohibida necesaria para que esta transición pueda darse. Esta disminución en la banda prohibida, ocasionada por la disminución en la

temperatura de calcinación y concentración de las tierras raras en el TiO_2 , hace que las transiciones de la capa de valencia a la capa de conducción sean menores, lo que puede ocasionar que estos fotocatalizadores sean más activos que el TiO_2 sin dopar para radiación de tipo solar [28].

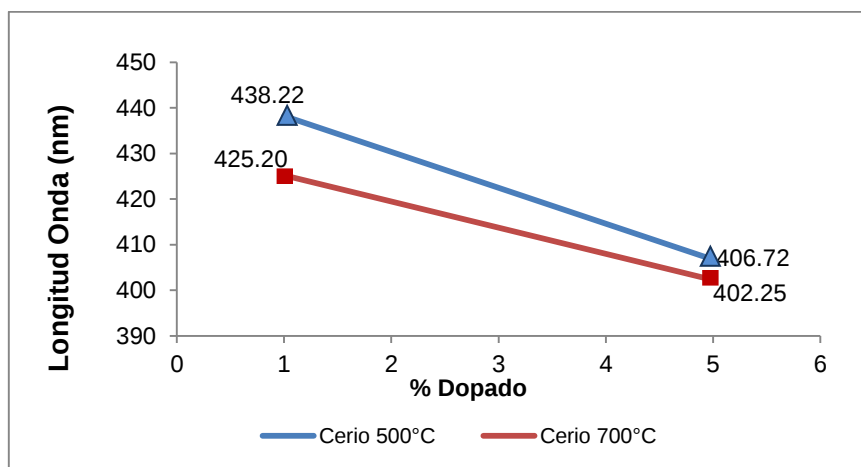


Figura 13. Longitud de onda en partículas de Ce/ TiO_2

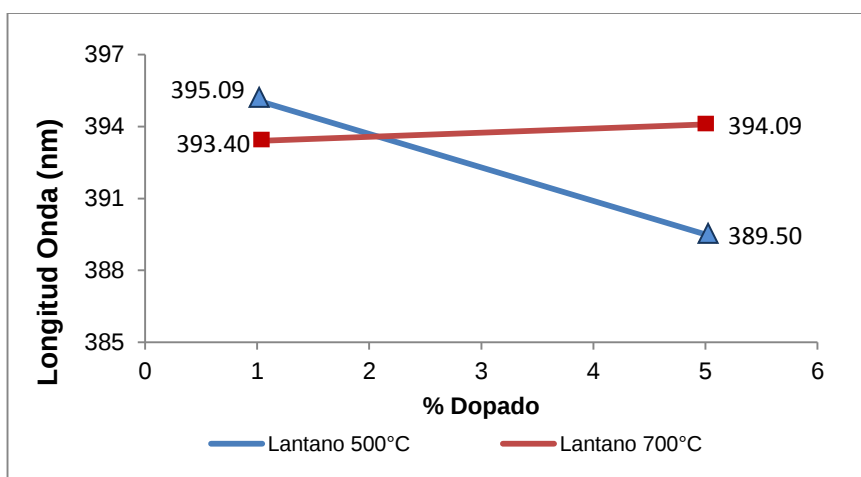


Figura 14. Longitud de onda en partículas de La/ TiO_2

El dopado con metales lantánidos le confiere al TiO_2 mejores propiedades luminiscentes comparado con otros metales de la tabla periódica del bloque d, debido a que las transiciones dentro de los niveles 4f dan lugar a líneas de emisión muy delgadas e intensas, las que pueden ser seleccionadas en todo el rango de interés: azul ($> 400 \text{ nm}$) [29].

En otros estudios Hassan y colaboradores [30] prepararon muestras de nanopartículas de TiO_2 dopado con iones de tierras raras (La, Ce, Nd) por el método de sol-gel. Se evaluó la degradación del colorante Rodamina 6G (R6G) sometido a irradiación UV. Al realizar espectros ERD de TiO_2 puro y de las muestras dopadas con iones (La, Ce, Nd), se observó que las muestras de TiO_2 dopado con estos iones desplazaron su foto-respuesta hacia longitudes de ondas más largas indicando que su brecha de banda prohibida se redujo en comparación al TiO_2 puro.

Al examinar la degradación del colorante R6G se obtuvo que todos los óxidos mostraron una mejor actividad fotocatalítica que el TiO_2 puro en comparación con los catalizadores que tenían la presencia de iones de tierras raras las cuales contribuyen con un desplazamiento hacia una longitud de onda mayor, lo que indica que el sólido puede absorber más fotones favoreciendo la actividad fotocatalítica.

5.1.2. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Se tomaron dos catalizadores del material sintetizado y se realizó espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Los catalizadores fueron (TiO_2/Ce 1% - 500°C) y (TiO_2/La 1% - 500°C), el mejor catalizador sintetizado con Cerio y Lantano de acuerdo al porcentaje de degradación alcanzado en la solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. En esta sección se presentan los resultados obtenidos por el software del equipo EDS, el cual posee unas tablas internas con constantes determinadas experimentalmente, que pueden utilizarse para realizar un análisis cuantitativo rápido. Dicho análisis se realizó en diferentes áreas del catalizador gracias a los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones.

En el primer análisis EDS del catalizador (TiO_2/Ce 1% - 500°C) se obtuvo el mapeo (ver Figura 15), donde aparecen tres compuestos principales en el catalizador: Carbono (C), Oxígeno (O) y Titanio (Ti). La Tabla 5 muestra los resultados en porcentaje peso de los elementos en diferentes puntos del catalizador.

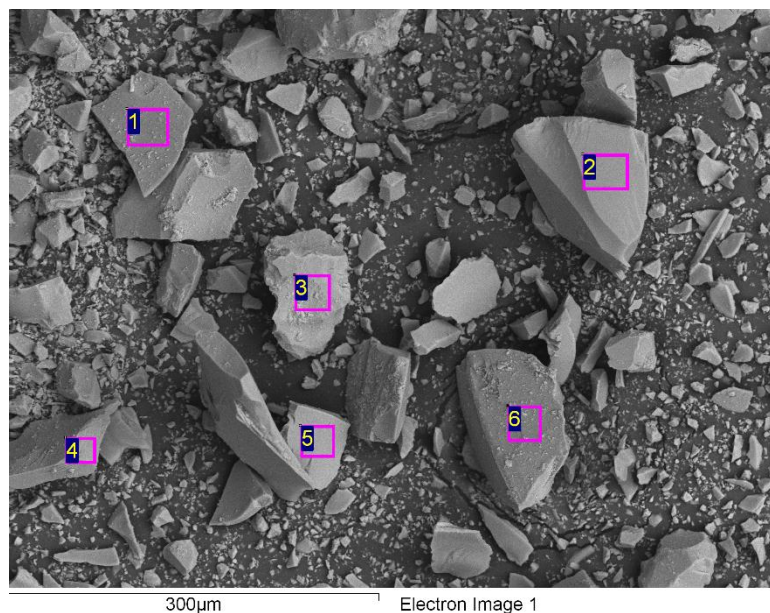


Figura 15. Análisis EDS del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C

Tabla 5. Resultados en porcentaje peso del catalizador TiO_2/Ce 1% - 500°C

Spectrum	C	O	Ti	Total
Espectro 1	2,34	51,19	46,47	100,00
Espectro 2		40,31	59,69	100,00
Espectro 3		31,56	68,44	100,00
Espectro 4	2,44	42,50	55,07	100,00
Espectro 5	8,99	39,23	51,77	100,00
Espectro 6		52,24	47,76	100,00
Promedio	2,30	42,83	55,87	

Resultados similares en el análisis EDS se obtuvieron para el catalizador dopado con Lantano (TiO_2/La 1% - 500°C), en la primera prueba (ver Figura 16), aparecen tres compuestos presentes en el catalizador: Carbono (C), Oxígeno (O) y Titanio (Ti). La Tabla 6 muestra los resultados en porcentaje peso de los elementos en diferentes puntos del catalizador.

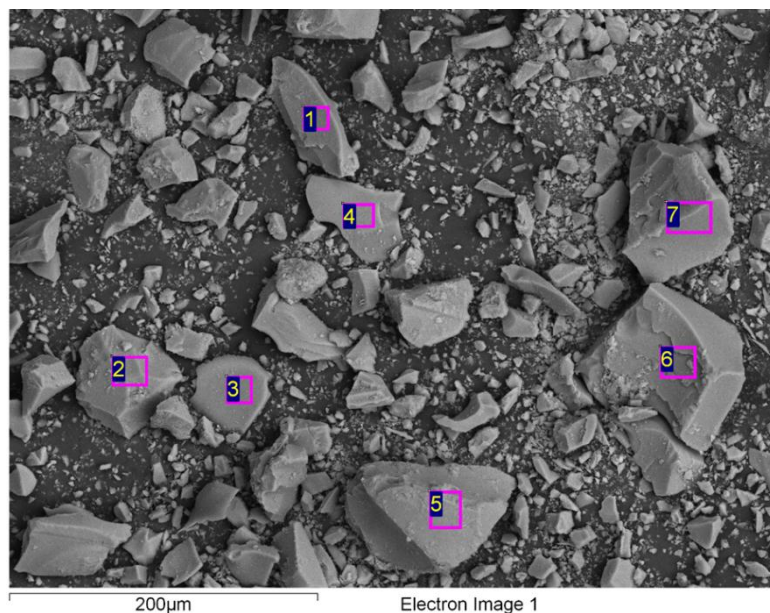


Figura 16. Análisis EDS del catalizador TiO₂/La 1% - 500°C

Tabla 6. Resultados en porcentaje peso del catalizador TiO₂/La 1% - 500°C

Spectrum	C	O	Ti	Total)
Espectro 1	3,59	50,15	46,27	100,00
Espectro 2	2,75	43,53	53,72	100,00
Espectro 3	4,18	41,78	54,04	100,00
Espectro 4	3,00	34,61	62,39	100,00
Espectro 5	3,19	34,33	62,48	100,00
Espectro 6	3,79	49,06	47,15	100,00
Espectro 7	4,81	44,90	50,29	100,00
Promedio	3,62	42,62	53,76	

Este análisis sirvió para verificar la ausencia de compuestos relacionados con la síntesis de los materiales y contaminantes en cantidades que sean significativas y que estén en el rango de detección del equipo, se logró identificar una gran dispersión en cuanto a tamaños de las partículas que conforman el material, pero no es muy concluyente por lo que se procedió a la realización de un análisis de fluorescencia de rayos X.

5.1.3. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados confirman una buena correlación entre las composiciones teóricas para la síntesis (1% porcentaje peso) y las obtenidas, como se indica en la Tabla 7. La técnica de análisis corresponde a un programa semicuantitativo y se realizó en un tiempo de 4 min en atmósfera de Helio. Dichos resultados, son determinantes en el análisis de las posteriores pruebas de caracterización, ya que en buena medida no solo proporcionan información relacionada con el éxito del proceso de síntesis en medio acuoso, sino que además, permiten evitar interpretaciones equivocadas de su comportamiento estructural.

Tabla 7. Resultados en porcentaje peso de los elementos que componen cada catalizador.

Elemento	TiO ₂ /Ce 1% - 500°C	TiO ₂ /La 1% - 500°C
S	0,13	-
Ti	98,56	99,14
Ce	1,32	-
La	-	0,85
Cl	-	0,02

A partir de estos resultados, se confirmaron ligeras variaciones en la concentración del catalizador dopado con Cerio, en el cuál se observan pequeñas trazas de Azufre, posiblemente correspondientes al precursor utilizado en la síntesis Ce(SO₄)₂; de igual forma con el catalizador dopado con Lantano, situación similar y que está relacionada con el precursor de síntesis LaCl₃*7H₂O, pues se observan pequeñas trazas de Cloro presentes en el material. Adicionalmente el Cerio y el Lantano presentes en el material, pueden estar en presencia de óxidos: óxido de Cerio (CeO₂) y óxido de Lantano (La₂O₃) debido a la reacción de síntesis y el efecto de la temperatura en la calcinación.

5.1.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados del análisis FT-IR permitieron determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en las muestras y constatar de manera efectiva la impregnación de las especie Cerio y Lantano luego de la calcinación. La Figura 17 y 18 muestra los espectros IR correspondientes a los

catalizadores sintetizados de TiO_2 dopadas con Cerio y Lantano respectivamente.

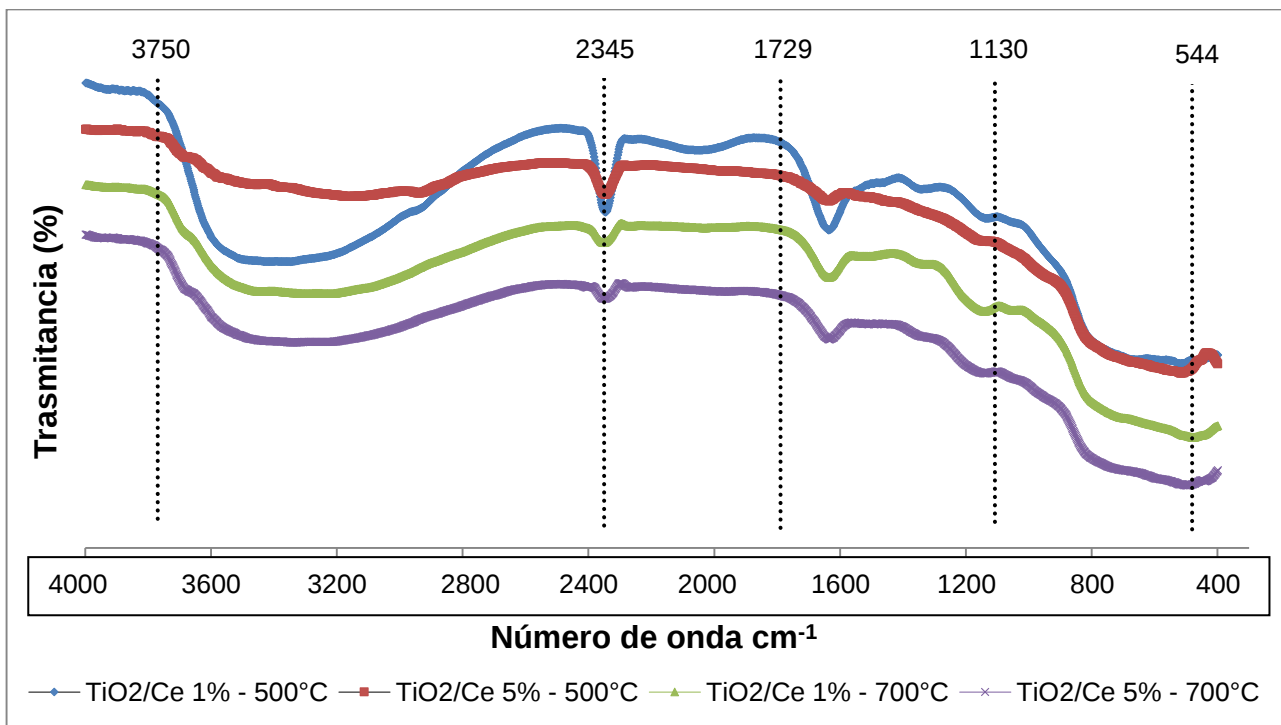


Figura 17. Espectro FT-IR de TiO_2 dopado con Cerio.

El espectro presenta una banda en 1130 cm^{-1} , la cual se pueden asignar a los modos $\gamma(\text{Ti-O-C})$, adicionalmente esta banda da información de la reacción de hidrólisis del TBT [31]. Las principales bandas por debajo de 1000 cm^{-1} , se atribuyeron a las vibraciones de flexión Ti-O y Ti-O-Ti. Estas muestran un ligero corrimiento para los catalizadores de TiO_2 dopado con Ce debido a la formación de enlaces Ti-O-Ce [32].

La banda alrededor de los 600 cm^{-1} aparece a causa de las vibraciones Ti-O-Ti, enlace que resulta de las reacciones de condensación de los grupos Ti-OH y que lleva a la conformación de las nanopartículas de hidróxido de titanio [33].

Por otro lado, Alrededor de 544 cm^{-1} se reportan bandas que indican la presencia del enlace Ce-O y adicionalmente revelan la presencia de óxidos de cerio [34].

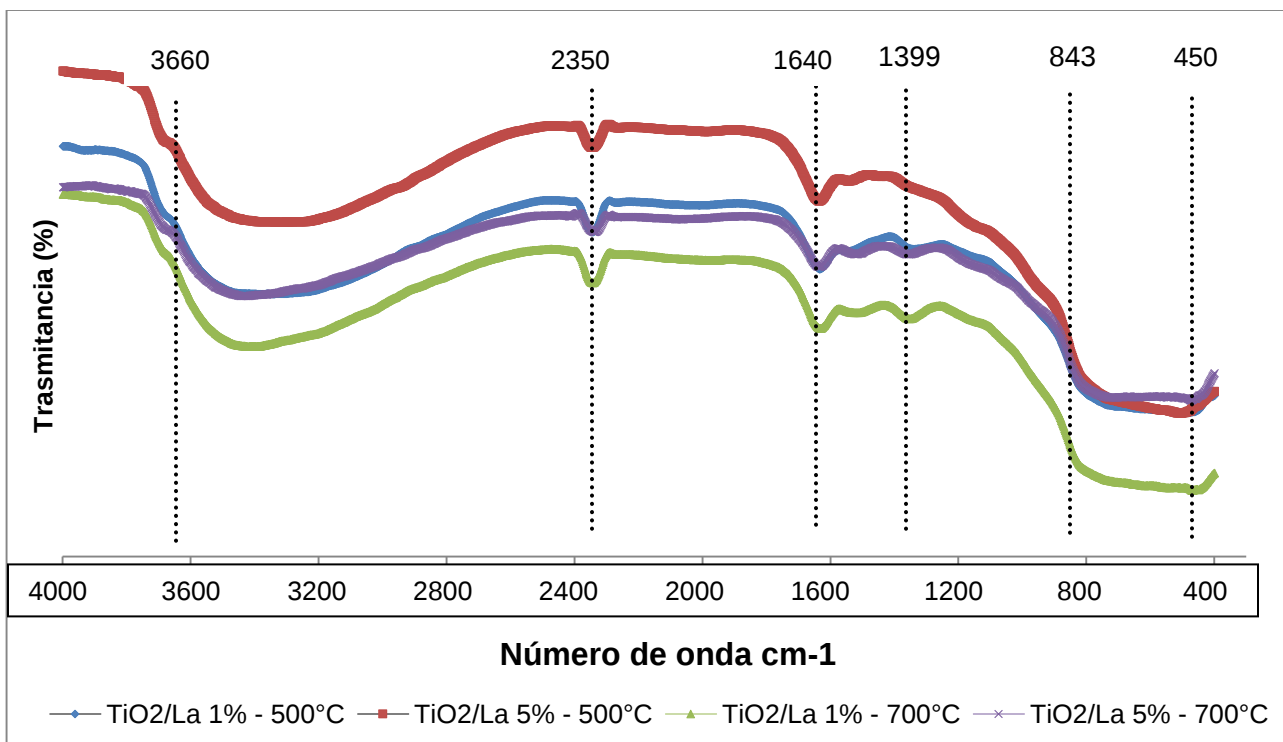


Figura 18. Espectro FT-IR de TiO₂ dopado con Lantano.

La Figura 18, presenta bandas entre 1680-1570 cm⁻¹, las cuales indican presencia de humedad en los materiales por contacto con el aire, lo cual concuerda con la naturaleza hidrofílica que poseen de los sólidos sintetizados; adicionalmente en los espectros IR se observan modos de vibración de tipo flexión de los grupos OH- del etóxido en la forma de la especie química Ti-OEt que no reaccionaron, esta se asocia a la banda de ~1399 cm⁻¹, por otro lado se observa la presencia de una banda alrededor de 450 cm⁻¹, dato que concuerda con lo mostrado por Siby y colaboradores [35], ya que se aprecia un cambio en el espectro IR entre 512-418 cm⁻¹ que podría ser una evidencia para las formaciones de Ti-O-La.

Las bandas ubicadas en el número de onda: a 843, 667 y 410 cm⁻¹, corresponden con el enlace de los diferentes cationes metálicos de La³⁺, Sr²⁺, Cr³⁺ con grupos OH y átomos de oxígeno, cuyos modos vibracionales $\nu(\text{O-M-O})$ pueden verse fortalecidos en función del pH, además de sufrir ligeros desplazamientos hacia longitudes de onda más bajas [36].

Por último, los espectros en la banda de absorción en 3750 cm^{-1} y alrededor de $3200\text{-}3575\text{ cm}^{-1}$ en la Figura 17, y 3660 cm^{-1} y alrededor de $3229\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ para la Figura 18, corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH que se puede asociar a la presencia de humedad en los materiales por contacto con el aire (H-OH) y la presencia de etanol (R-OH) debido a la hidroxilación del gel (Ti-OH) que se van formando por el desarrollo de las reacciones químicas, e hidrólisis al interior de las soluciones. Estos grupos funcionales se forman en los poros de TiO_2 durante la primera etapa de gelación [32].

La aparición de bandas entre $2340\text{-}2560\text{ cm}^{-1}$ para ambos espectros corresponden a modos de tensión asociados a la presencia de CO_2 que puede estar incluido entre los poros del material debido al proceso de formación de los precursores y el aportado por el ambiente durante la medición [37]. Mientras la banda alrededor de 1729 cm^{-1} , corresponde con el modo de tensión del enlace C=O en dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados en el material, lo que se relaciona con el aumento del pH del sistema durante la consolidación del precursor [36].

5.2. DEGRADACIÓN DE LA MATRIZ ACUOSA DE $K_3[Fe(CN)_6]$

En la Figura 19 se observa la degradación de la matriz acuosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ mediante luz UV-A y el catalizador de TiO_2/Ce sintetizado a diferentes temperaturas y porcentaje de dopado

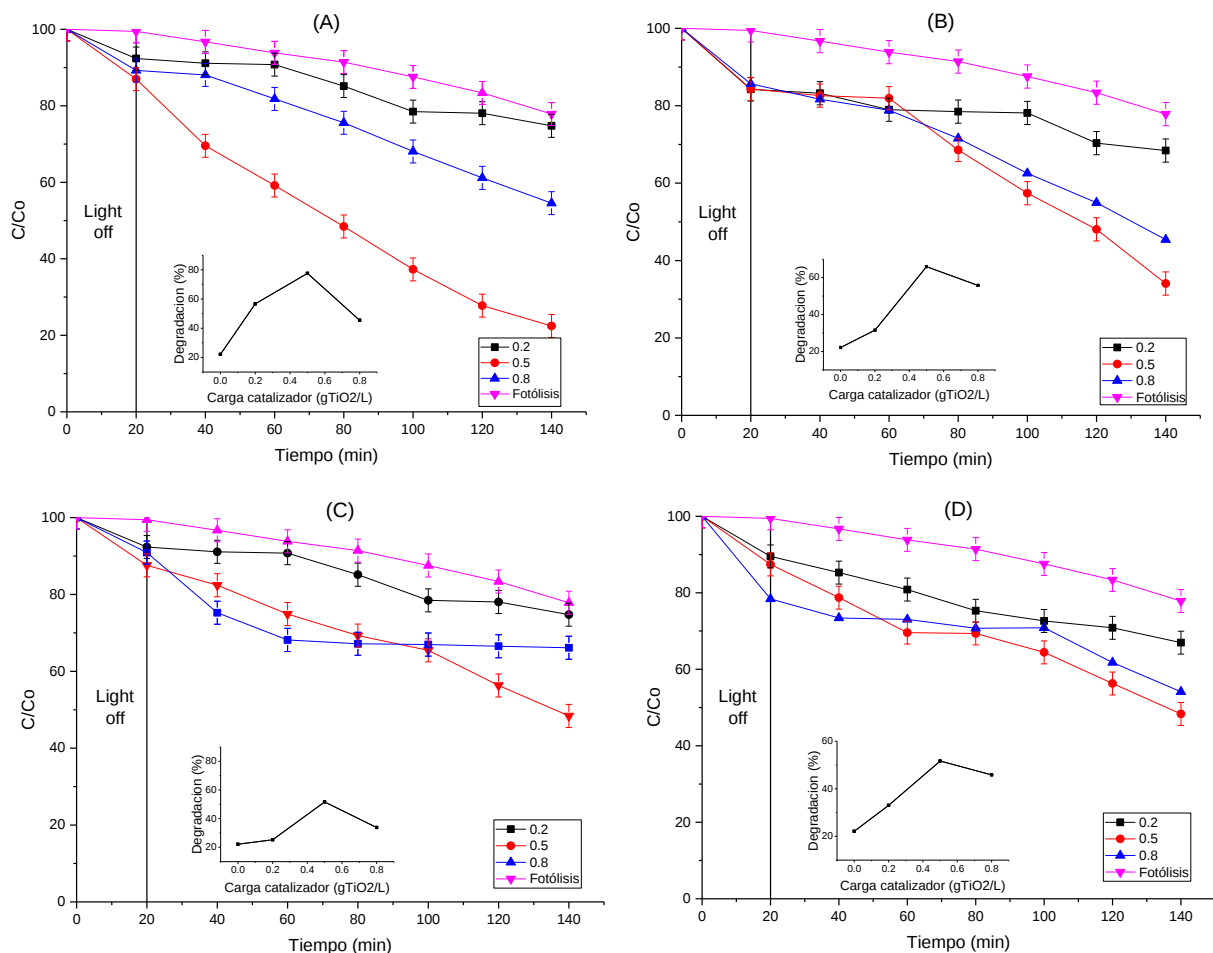


Figura 19. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes cargas de catalizador de Cerio. (A) TiO_2 -Cerium 1%-500°C, (B) TiO_2 -Cerium 5%-500°C, (C) TiO_2 -Cerium 1%-700°C, (D) TiO_2 -Cerium 5%-700°C.

La Figura 19 (A) muestra el comportamiento de la degradación obtenida con el catalizador de cerio al 1% y 500°C, en los ensayos realizados con este catalizador las muestras tratadas tomaron un color amarillo opaco de intensidad leve, no se evidenciaron cambios en temperatura y pH.

Cargas superiores a 0,5 g/L mostraron ser ineficientes para la degradación del contaminante, este comportamiento se explica por la inhibición de la luz en presencia excesiva de catalizador, lo que

aumenta la turbiedad de la matriz a tratar. En general para todos los catalizadores se obtuvieron mejores resultados para cargas de 0,5 g/L ya que 0,2 g/L resultó ser insuficiente.

Se obtuvieron mejores degradaciones con el catalizador de Cerio al 1% y 500°C (Figura 19 A) como respuesta a un mejor aprovechamiento de la luz incidente en la activación del proceso fotocatalítico, esto se evidenció en la menor energía de activación que se obtuvo para este catalizador, resultados similares obtuvieron Contreras y colaboradores [38] usando nanopartículas conjugadas de TiO₂ modificado con Cerio para su uso en luz visible, logrando reducir la banda prohibida de 3,125 a 2,74.

El efecto opuesto se observa en el catalizador de Cerio al 5% y 700°C (Figura 19 D), estas pruebas exhibieron un comportamiento muy plano en donde la matriz a degradar cambió muy poco de color, no hubo cambios apreciables en temperatura o pH. Las bajas degradaciones se explican en el poco aprovechamiento de la luz incidente en la activación del proceso fotocatalítico producto de la poca disminución de la banda prohibida, adicionalmente la temperatura de 700° C pudo favorecer la formación de fase rutilo la cual ha mostrado no ser la mejor para el proceso de fotocátalisis. Cheng y colaboradores [39] lograron la transición total de anatasa a rutilo en polvos de TiO₂ sintetizados por el método sol-gel a temperatura cercana a 750 °C.

Las pruebas con Cerio al 5% y 500 °C (Figura 19 B) muestran la segunda mejor degradación siendo consecuentes con la disminución de la banda prohibida (2.92 ev), sin embargo, como se evidenció en la Figura 13 lo acompaña una longitud de onda de 406 nm que lo sitúa en la frontera de la luz visible con la UV-a. Lo anterior pudo causar un pobre aprovechamiento de la lámpara usada lo que se ve reflejada en la menor degradación hallada en comparación con los catalizadores de la figura 19A.

Las pruebas realizadas con el catalizador de Cerio al 1% y 700 °C (Figura 19 C) muestran una degradación del contaminante máxima del 45%, estas pruebas se caracterizaron por la poca degradación y la poca variabilidad de la misma con la carga. Específicamente la prueba con carga de 0,8 g/L no muestra disminución del contaminante a partir de los 60 min, esto es un indicador de la poca actividad fotocatalítica producto del exceso de catalizador en la matriz. La degradación que

se consiguió en los primeros minutos de este ensayo puede estar relacionada con la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador que con el proceso de fotocátalisis ya que el dopado con Cerio aumenta el área superficial específica, Lutić y colaboradores [40] obtuvieron incrementos en el área superficial específica del TiO_2 al doparlo con este elemento en comparación al TiO_2 puro.

En la Figura 20 se observa la degradación de la matriz acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mediante luz UV-A y el catalizador de TiO_2/La sintetizado a diferentes temperaturas y porcentaje de dopado.

La Figura 20 A muestra el comportamiento obtenido con el catalizador dopado con Lantano al 1% y 500°C , las pruebas realizadas con este catalizador mostraron un cambio leve de color hacia amarillo opaco sin cambios apreciables en temperatura o pH.

La máxima degradación (cercana al 60%) se obtuvo con carga de catalizador de 0,5 g/L, comportamiento similar al obtenido en los catalizadores de Cerio en donde la carga de 0,2 g/L mostró ser insuficiente y la de 0,8 g/L excesiva. Este comportamiento sólo se conserva para el catalizador al 1% y 500°C , en los demás se obtuvieron degradaciones iguales al final para al menos dos cargas distintas.

Este catalizador (Lantano 1% - 500°C) obtuvo los mejores resultados siendo consecuente con lo que se observa en la Figura 14 donde hubo un corrimiento de la brecha de banda hacia la luz visible como efecto del dopaje con lantano, resultados similares obtuvieron Meksi y colaboradores [41] quienes sintetizaron nano tubos de TiO_2 dopados con lantano al 1% a temperaturas entre $400 - 700^\circ\text{C}$, dicho dopaje ralentiza el crecimiento de los dominios cristalinos de la anatasa y, por tanto, retarda la transformación de la anatasa en rutilo lo que favorece la actividad fotocatalítica; adicionalmente el aumento del área superficial producto del dopaje con Lantano incrementa la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador tal como lo obtuvieron Parida y colaboradores [42] quienes doparon TiO_2 a diferentes concentraciones de este elemento alcanzando un área superficial de $124.8 \text{ m}^2/\text{g}$ con un dopaje de 0,4% mol.

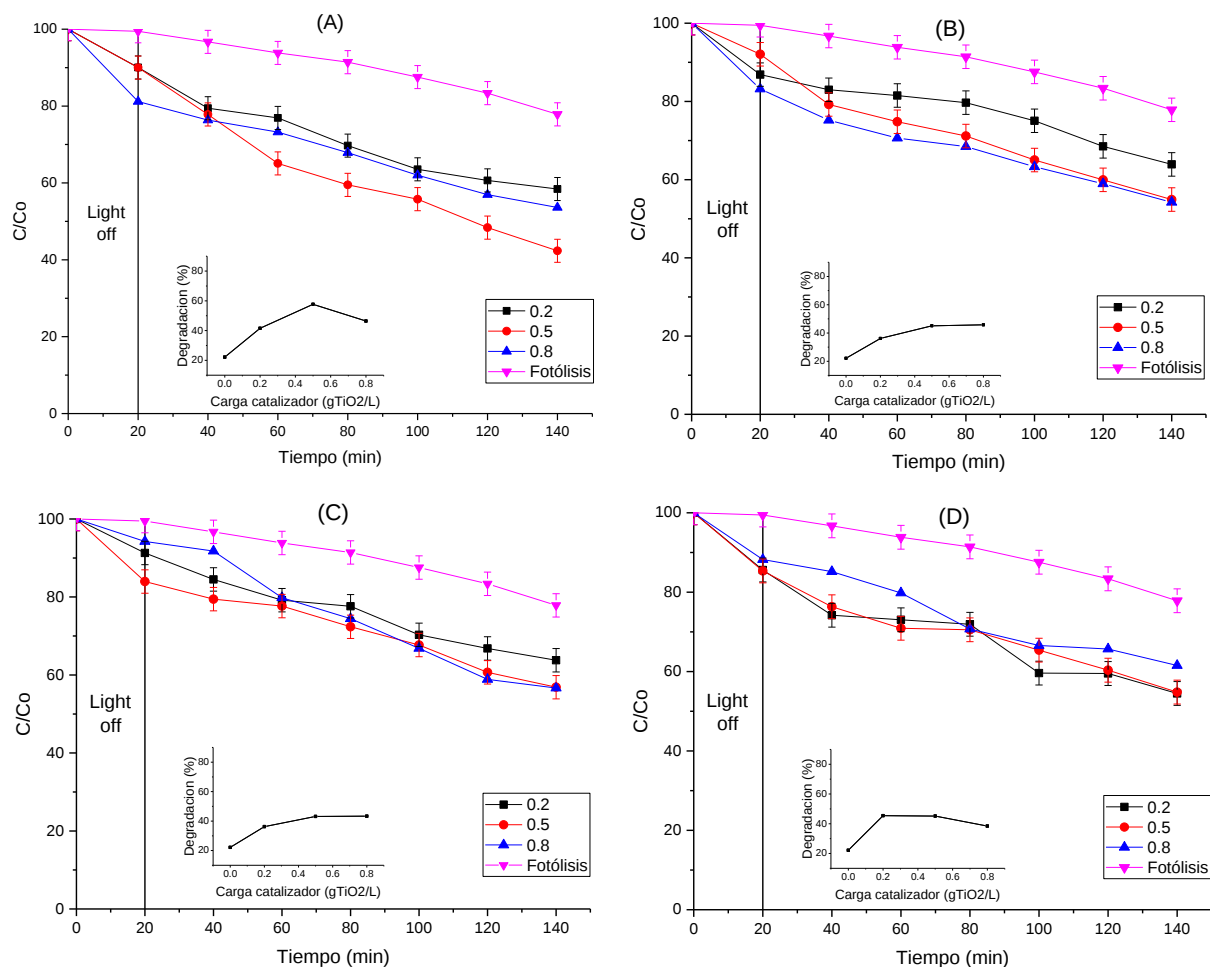


Figura 20. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes cargas de catalizador de Lantano. (A) TiO₂-Lantano 1%-500°C, (B) TiO₂-Lantano 5%-500°C, (C) TiO₂-Lantano 1%-700°C, (D) TiO₂-Lantano 5%-700°C

Las Figuras 20 C y 20 D muestran el comportamiento de los catalizadores dopados con lantano al 1 y 5 % con 700 °C respectivamente. Las mejores degradaciones para estos catalizadores no superan el 45%, la similitud en su comportamiento es consecuente con lo que se observa en las Figuras 12 y 14 en dónde no hubo modificación de la energía de banda prohibida en función del porcentaje de dopado.

Se observa que a menor nivel de dopaje se obtienen mejores resultados tal y como lo encontraron DU Jun y colaboradores [43] al tratar una matriz de azul de metileno logrando degradar un máximo de 92,2 % usando películas de TiO₂ dopadas con lantano al 0,3 % por el método Sol-Gel, lo que resultó ser el dopaje óptimo en sus experimentos.

El comportamiento de los catalizadores dopados con Cerio mostró un mejor desempeño en la degradación del contaminante en comparación con los dopados con Lantano y esto se debe a la reducción en el ancho de banda prohibida del catalizador dopado y al aumento de longitud de onda de corte de absorción, lo anterior coincide con los resultados obtenidos por Cheng y colaboradores [39], en donde el dopaje con cerio pudo reforzar significativamente la absorción de la luz visible al ajustar la longitud de onda de corte de absorción, de 373 nm a 499 nm al igual que reducir las brechas de banda de 3,32 a 2,48 eV para muestras de TiO_2 no dopadas y dopadas respectivamente.

En la Figura 21 se observa la degradación de la matriz acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mediante luz UV-A y luz visible utilizando el mejor catalizador dopado con Cerio (TiO_2/Ce 1% - 500°C) y dopado con Lantano (TiO_2/La 1% - 500°C), ambos catalizadores con una carga de 0.5 g/L.

El catalizador de Cerio logró degradar cerca del 20% del contaminante al utilizar luz visible, por su parte el catalizador de Lantano no superó el 5%, este comportamiento observado en la Figura 20 es consecuente con los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores, en donde el dopaje con Cerio indujo un corrimiento de la brecha de banda mayor a cualquier catalizador dopado con Lantano.

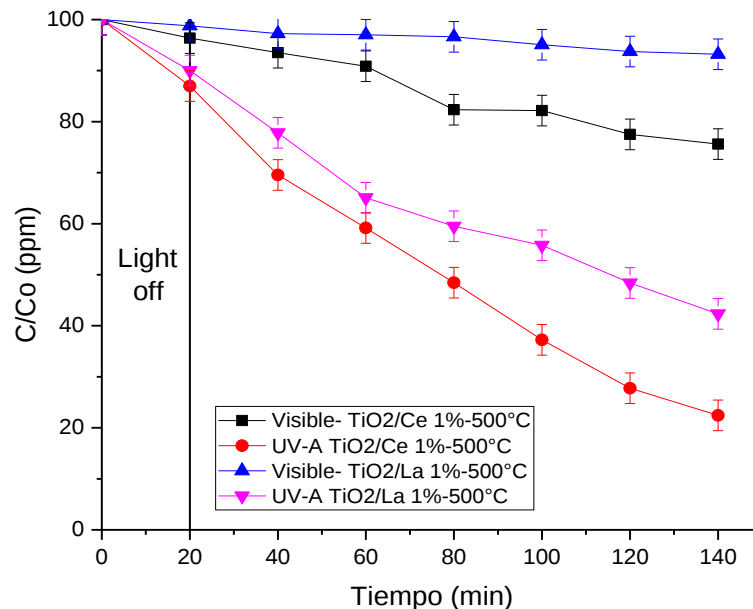


Figura 21. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ mediante luz UV-A y Luz Visible con los catalizadores TiO_2 -Ce 1% - 500°C y TiO_2 -La 1% - 500°C con una carga de 0.5 g/L

En los ensayos realizados para evaluar el efecto de la fotólisis simple no se observaron cambios de color, temperatura y pH en la matriz tratada debido a que no hubo cambios químicos o físicos que llevaran a degradaciones significativas. Por su parte en los ensayos con TiO_2 dopado y sin dopar la matriz tomó un color amarillo opaco lo que indica degradación por la oxidación del hierro presente en la matriz. La fotólisis simple mostró no ser efectiva en la degradación del contaminante mientras que el dopaje con Cerio aumentó el efecto fotocatalítico en 10% comparado con el TiO_2 calcinado a 500°C, logrando degradar 78 y 68% respectivamente; si bien la diferencia es solamente de un 10%, es suficiente para alcanzar un límite de descarga permitido (ver Figura 22).

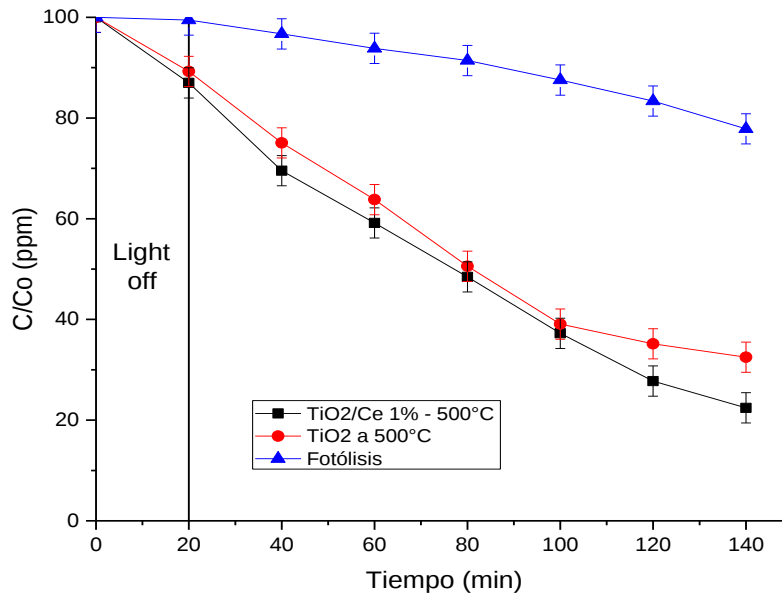


Figura 22. Degradación de $K_3[Fe(CN)_6]$ con TiO_2/Ce 1%-500°C , TiO_2 a 500°C y fotólisis.

5.3. CINÉTICA

A continuación, se presentan algunos resultados cinéticos de los mejores catalizadores de TiO_2 dopado con Cerio y Lantano.

5.3.1. Ajuste de cinéticas aparentes.

El balance de materia del sistema; reactor y tanque de burbujeo se expresa de la siguiente forma:

$$\int_0^{V_R} r dV_R = \frac{d}{dt} \int C_R dV_R + V_T \frac{dC_T}{dt} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Siendo V_R el volumen iluminado (matriz en el reactor) y V_T el volumen total (volumen iluminado + volumen tanque de burbujeo); Asumiendo que el volumen iluminado no tiene una dependencia espacial y que las diferencias en la concentración de entrada y salida es muy pequeña la ley de velocidad se puede representar:

$$r = \frac{dC_T}{dt} * \frac{V_T + V_R}{V_R} = \frac{dC_T}{dt} \frac{1}{\theta} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde θ es el factor de dilución del fotorreactor (proporción de la sección iluminada/ volumen total), se tiene que para las reacciones fotocatalíticas la ley de velocidad sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{\theta k K C}{1 + K C} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde C es la concentración de $K_3[Fe(CN)_6]$, k es la velocidad de reacción específica y K es la constante de adsorción. Integrando la ecuación (6) se obtiene:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\theta k' t \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde k' es la constante de velocidad de pseudo-primer orden aparente y t es el tiempo de reacción. La Tabla 8 muestra la constante cinética aparente para los mejores catalizadores de sintetizados con Cerio y Lantano.

Tabla 8. Constante de velocidad de pseudo-primer orden.

Concentración inicial (ppm)	Tipo Catalizador	Factor de dilución θ	Constante aparente de reacción k' (min^{-1})
100	TiO ₂ /Ce 1% - 500°C	0.40	0,0311324
100	TiO ₂ /La 1% - 500°C	0.40	0,0179058

Se puede observar que la degradación fotocatalítica se ve potenciada por el tipo de dopaje, siendo el catalizador TiO₂/Ce 1% - 500°C 1.8 veces más rápido que el catalizador TiO₂/La 1% - 500°C.

Al igual que otros estudios en la fotoreducción de cianocomplejos se presentó una cinética con una reacción de dos pasos; el primer paso (rápido) que corresponde a la adsorción del $Fe(CN)_6$ en la superficie del catalizador sintetizado degradando un pequeño porcentaje del cianocomplejo de hierro; mientras que el segundo paso (lento) corresponde a la reducción del hierro presente en la matriz acuosa (es decir, eliminación de hierro en solución). [44]

5.3.2. Análisis comparativo de la capacidad de carga (g / g*h)

En la Tabla 9 se puede observar un cuadro comparativo de otros estudios de la degradación de hexacianoferrato a diferentes condiciones, se puede ver que el presente estudio obtuvo resultados óptimos especialmente con el catalizador de TiO₂ dopado con Cerio, ya que logro degradar el 78% de la matriz estudiada con un factor de dilución de $\theta=0,4$, un tiempo de foto-reacción de 2 horas y la potencia más baja 8W. El estudio con un reactor CPR obtuvo la mejor degradación en un tiempo de 24 horas con iluminación solar, lo cual exigía que la degradación se hiciera por intervalos de trabajo por la disposición de este tipo de energía, los otros estudios obtuvieron degradaciones inferiores a 50% a potencias elevadas y geometrías cilíndricas con factores de dilución $\theta=1$.

Tabla 9. Análisis comparativo de capacidad de carga (g/g*h)

Sistema	Catalizador / Fuente de Luz	Degradación/ tiempo	K ₃ Fe(CN) ₆ degradado (gg ⁻¹ h ⁻¹)
Reactor tubo de vidrio parabólico concéntrico [45]	TiO ₂ 0.6[g/L] / Sol	96% / 24 horas	0.058
Reactor batch cilíndrico [18]	TiO ₂ degussa P25 0.5[g/L] / 150W Lámpara presión media Fotolisis	23% / 350 min	0.046
	SBA-15/20%TiO ₂ /150W Lámpara presión media	50% / 350 min 42% / 350 min	
Reactor cilíndrico pyrex	H ₂ O ₂ / 600W/cm ² UVP	2,1% / 3 horas	0.36
	Degussa P25 TiO ₂ 0.2[g/L] 600W/cm ² UVP	24,5% / 3 horas	
Este estudio	TiO ₂ /Ce 1% - 500°C 0.5[g/L]/ 8W	78% / 2 horas	0.054
Este estudio	TiO ₂ /La 1% - 500°C 0.5[g/L]/ 8W	58% / 2 horas	0.040

5.3.3. Estimación de la eficiencia eléctrica de oxidación:

La IUPAC ha propuesto métodos para determinar el consumo eléctrico en los procesos avanzados de oxidación, dependiendo del tipo de reactor y la cantidad de contaminante a tratar. Para concentraciones bajas se propone usar Electric energy per order (EEo) que consiste en la energía eléctrica [kWh] que se requieren para degradar el contaminante en un orden de magnitud (90%) en una unidad de volumen. La EEo puede ser calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$E_{Eo} = \frac{1000 P t}{60 V \log(C_o/C_f)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde P es la potencia [kW] suministrada al sistema, que se define como el producto entre el voltaje y el amperaje; V es el volumen total reactivo [L] y t es el tiempo [h]. De acuerdo a la cinética antes expuesta se reemplaza en la Ecuación 10 por medio de:

$$\log(C_o/C) = \ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k' \theta t \quad (\text{Ecuación 11})$$

Obteniendo la ecuación (12):

$$E_{Eo} = \frac{41,67 P}{V k'} \quad (\text{Ecuación 12})$$

La Tabla 10 muestra la Eficiencia eléctrica de oxidación para los mejores catalizadores de sintetizados con Cerio y Lantano.

Tabla 10. Eficiencia eléctrica de oxidación para los mejores catalizadores de TiO₂ dopados con Cerio y Lantano.

Tipo Catalizador	Voltaje/Amperaje	Concentración inicial (ppm)	EEo (kWh / m ³)
TiO ₂ /Ce 1% - 500°C	110V / 0,08A	100	280,42
TiO ₂ /La 1% - 500°C	110V / 0,08A	100	487,56

De la Tabla 10 se puede apreciar que el consumo de eléctrico de energía es bajo en comparación con el estudio de Ossa y colaboradores para una concentración inicial de hierro de 16, 96 ppm, el consumo eléctrico fue 838 kWh/m³ utilizando una lámpara LED de 12W [46], es decir que la eficiencia eléctrica de oxidación fue 3,4 veces menor al consumo utilizado por este estudio con el

catalizador de TiO_2/Ce 1%-500°C y 2 veces menor al consumo utilizado con el catalizador de TiO_2/La 1% - 500°C. En algunos estudios se adicionan aceptores de huecos para que el consumo eléctrico disminuya. Es importante mencionar que la adición de aceptores reduce aproximadamente en un 50% la electricidad consumida durante un proceso fotoreductor.

En este estudio, la potencia no cambia en el procedimiento experimental, tal como se puede observar en la Ecuación 12, la E_{EO} es inversamente proporcional a la constante de velocidad, por lo tanto disminuye a medida que aumenta la velocidad de reacción, es decir que el parámetro de mayor influencia es la velocidad de reacción, que tal como lo muestra la Figura 10, donde se puede observar que la degradación del $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ es mayor cuando se utiliza el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 1% - 500°C con luz UV-A en comparación con el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-La}$ 1% - 500°C con una carga de 0,5 g/L en el mismo tiempo ($t=2$ horas).

6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron catalizadores de TiO_2/Ce y TiO_2/La demostrando que tienen una actividad fotocatalítica apreciable, siendo la temperatura de calcinación la variable que mayor efecto tuvo en este aspecto.
- Se determinó que el catalizador dopado con Cerio al 1% y calcinado a 500°C fue el mejor catalizador al tener 5 veces más actividad fotocatalítica que la fotólisis natural.
- Se caracterizaron los catalizadores y se evidenció que la morfología dependía en mayor proporción de la temperatura de calcinación, y que el Lantano no logró modificar la banda prohibida para lograr actividad fotocatalítica más allá del espectro UV, haciendo que no aprovechara la luz visible y que su desempeño fuera menor.
- La modificación del TiO_2 con Cerio al 1% de dopado y calcinado a 500°C obtuvo una mejora marginal comparado con el TiO_2 a 500°C , teniendo en cuenta que el precio de los reactivos es costoso para la síntesis de dicho catalizador.

7. RECOMENDACIONES

Dado que el proceso de fotocátalisis heterogénea involucra procesos físicos y químicos se recomienda usar un mejor método de triturado de las partículas sintetizadas, ya que al utilizar un método manual (mortero de cuarzo) no se puede asegurar uniformidad de las mismas, esto pudo afectar el proceso fotocatalítico.

Se recomienda hacer mejoras en la geometría del sistema reactivo a fin de que las pérdidas de catalizador sean menores entre cada ensayo, permitiendo así una fácil recuperación del mismo para hacer pruebas de reutilización.

Evaluar el comportamiento del proceso fotocatalítico con luz de diferente potencia para establecer un punto de mejor operación que permita degradar el contaminante, ya sea más rápido o en mayor proporción.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. J. Logsdon, K. Hagelstein, and T. I. Mudder, *The management of cyanide in gold extraction*. 1999.
- [2] I. Marsden, J., & House, "The chemistry of gold extraction," *The chemistry of gold extraction*. SME, 2006.
- [3] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical processes for water treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993.
- [4] A. Komor and P. Fox, "Weftec 2002 1," pp. 1–19, 2002.
- [5] J. S. Carvajal Muñoz, "Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales," *Prod. más Limpia*, vol. 6, no. 2, pp. 92–107, 2012.
- [6] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, A. I. Cardona, and E. García, "Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives," *Sol. Energy*, vol. 66, no. 2, pp. 169–182, 1999.
- [7] L. T. Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, p. 39, 2015.
- [8] M. Grayson, R. E. Kirk, and D. F. Othmer, "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology," *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. J. Wiley, 1984.
- [9] Y. B. Patil and K. M. Paknikar, "Removal and recovery of metal cyanides using a combination of biosorption and biodegradation processes," *Biotechnol. Lett.*, vol. 21, no. 10, pp. 913–919, 1999.
- [10] Z. Wan *et al.*, "The enhanced photocatalytic activity of Ti³⁺ self-doped TiO₂ by a reduction method," *Mater. Lett.*, vol. 122, pp. 33–36, 2014.
- [11] D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, and G. M. Wong-Chong, *Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management*. Boca Ratón, FL, 2006.
- [12] S. D. Ebbs, R. C. Piccinin, J. Q. D. Goodger, S. D. Kolev, I. E. Woodrow, and A. J. M. Baker, "Transport of ferrocyanide by two eucalypt species and sorghum," *Int. J. Phytoremediation*, vol. 10, no. February 2013, pp. 343–57, 2008.
- [13] J. R. Parga, S. S. Shukla, and F. R. Carrillo-Pedroza, "Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol," *Waste Manag.*, vol. 23, no. 2, pp. 183–191, 2003.
- [14] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. Litter, "Contaminantes," *Procesos Av. oxidación para la Elimin. Contam.*, pp. 7–34, 2001.
- [15] C. Young and T. Jordan, "Cyanide remediation: current and past technologies," *Proc. 10th Annu. Conf. ...*, pp. 104–129, 1995.
- [16] W. S. Rader, L. Soiuji, E. Miosavijevl, J. L. Hendrlx, and J. H. Nelson, "Sunlight-Induced Photochemistry of Aqueous Solutions of I I) Ions Hexacyanoferrate (I I) and - (I," vol. 27, no. 9, pp. 1875–1879, 1993.
- [17] R. van Grieken, J. Aguado, M.-J. López-Muñoz, and J. Marugán, "Photocatalytic degradation of iron–cyanocomplexes by TiO₂ based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 55, no. 3, pp. 201–211, 2005.
- [18] J. Aguado, R. Van Grieken, M. J. L??pez-Mu??oz, and J. Marug??n, "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts," *Catal. Today*, vol. 75, no. 1–4, pp. 95–102, 2002.

- [19] Shimadzu, “Shimadzu Excellence in Science,” 2017. [Online]. Available: http://www.shimadzu.com/an/molecular_spectro/uv/uv2600_2700.html.
- [20] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [21] P. W. Hawkes, *Electron Optics and Electron Microscopy Conference Proceedings and Abstracts: A Supplement*, 1st ed., vol. 190. Elsevier Inc., 2015.
- [22] J. J. Friel and C. E. Lyman, “Tutorial Review: X-ray Mapping in Electron-Beam Instruments,” *Microsc. Microanal.*, vol. 12, no. 1, pp. 2–25, 2006.
- [23] J. Ruvalcaba, “Técnicas analíticas y equipos,” 2017. [Online]. Available: http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas_equipos/ftir.html.
- [24] L. D. Hanke, “Handbook of analytical methods for materials,” *Handbook of analytical methods for materials*. Materials Evaluation and Engineering Inc., Plymouth, pp. 35–38, 2001.
- [25] X. Fu, L. a. Clark, Q. Yang, and M. a. Anderson, “Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 647–653, 1996.
- [26] W. Zhu *et al.*, “Band Gap Narrowing of Titanium Oxide Semiconductors by Noncompensated Anion-Cation Codoping for Enhanced Visible-Light Photoactivity,” vol. 226401, no. November, pp. 1–4, 2009.
- [27] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [28] G. R. Bamwenda and H. Arakawa, “The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 210, no. 1–2, pp. 181–191, 2001.
- [29] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, “Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 217–226, 2009.
- [30] M. S. Hassan, T. Amna, O. B. Yang, H. C. Kim, and M. S. Khil, “TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 7, pp. 5925–5930, 2012.
- [31] L. Téllez, F. Rubio, R. Peña-Alonso, and J. Rubio, “Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio),” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 43, no. 5, pp. 883–890, 2004.
- [32] C. K. Jyothi, K. B. Jaimy, S. Ghosh, S. Sankar, V. S. Smitha, and K. G. K. Warriar, “Titania-lanthanum phosphate photoactive and hydrophobic new generation catalyst,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 7, pp. 1867–1874, 2011.
- [33] Z. Li *et al.*, “Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 5, pp. 1395–1405, 2005.
- [34] Z. C. R. N. J. A. K. Orel and B. Orel, “Ion storage properties of CeO₂ and mixed CeO₂/SnO₂ coatings,” vol. 30, 1995.
- [35] C. P. Sibui, S. R. Kumar, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar, “Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol – Gel Nanosized Titanium Oxide Structural Modifications and Associated Properties of

- Lanthanum Oxide Doped Sol-Gel Nanosized Titanium Oxide,” no. 12, pp. 2876–2881, 2002.
- [36] D. Sheet, “Advanced Materials,” no. August, pp. 1–2, 2012.
- [37] A. Polo Hernández, E. Puello polo, and C. Diaz, “Influencia del Ce en la hidrodesulfuración de tiofeno utilizando precursores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina/Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina,” *Prospectiva*, vol. 15, no. 1, p. 74, 2017.
- [38] M. E. Contreras-García, M. L. García-Benjume, V. I. Macías-Andrés, E. Barajas-Ledesma, A. Medina-Flores, and M. I. Espitia-Cabrera, “Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 183, no. 1, pp. 78–85, 2014.
- [39] Y. Cheng *et al.*, “Band gap manipulation of cerium doping TiO₂ nanopowders by hydrothermal method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 662, pp. 179–184, 2016.
- [40] D. Lutic, D. Petrovski, M. Ignat, I. Creșcu, and G. Bulai, “Mesoporous cerium-doped titania for the photocatalytic removal of persistent dyes,” *Catal. Today*, pp. 1–10, 2016.
- [41] M. Meksi, G. Berhault, C. Guillard, and H. Kochkar, “Design of TiO₂ nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid,” *Catal. Commun.*, vol. 61, pp. 107–111, 2015.
- [42] K. M. Parida and N. Sahu, “Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 287, no. 1–2, pp. 151–158, 2008.
- [43] J. Du, B. Li, J. Huang, W. Zhang, H. Peng, and J. Zou, “Hydrophilic and photocatalytic performances of lanthanum doped titanium dioxide thin films,” *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 10, pp. 992–996, 2013.
- [44] M. I. Litter, “Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 89–114, 1999.
- [45] C. A. P. Arellano and S. S. Martínez, “Effects of pH on the degradation of aqueous ferricyanide by photolysis and photocatalysis under solar radiation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 327–332, 2010.
- [46] J. Rodriguez and O. Ossa, “Evaluación de la fotoreducción de complejos cianometálicos usando fotocatalisis con tio₂ asistida por led’s ultravioleta,” Universidad del Valle, 2017.