



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIRECCIÓN DE POSTGRADO  
MAGÍSTER EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

**EMPLEO DE LUZ VISIBLE PARA LA OXIDACIÓN DE  
ANARANJADO DE METILO Y REDUCCIÓN DE Hg(II) USANDO  
TiO<sub>2</sub> HIDROGENADO**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción  
para optar al grado de Magíster en Ciencias con Mención en Química

Profesor Guía: Héctor Mansilla González

**Marlene Paz Pradenas Fernández**

Abril 2018

Concepción-Chile

## AGRADECIMIENTOS

¡Si estás leyendo esta parte de mi tesis es porque formaste parte de ella! Muchas gracias a todos y cada uno de ustedes por participar de una u otra forma para que este trabajo fuera terminado. Dios más que nadie sabe cuán agradable y complejo a la vez fue finalizar esta etapa, mi máximo de agradecimientos a **Él**.

Agradecer además, a los proyectos FONDECYT N° 1160101 y N° 1151296, al proyecto CONICYT/FONDAP N°15110019 y a la Dirección de Graduados de la Universidad de Concepción por su beca de maestría.



## RESUMEN

Se evaluó la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  hidrogenado con  $\text{NaBH}_4$ , en la oxidación del colorante anaranjado de metilo (MO) y en la reducción de  $\text{Hg(II)}$ . Los resultados fueron comparados con el catalizador de referencia  $\text{TiO}_2$  P-25. Debido a que la cantidad de catalizador y el pH influyen en el proceso de fotocátalisis, estos parámetros fueron optimizados en forma multivariada midiendo la eficiencia global de la reacción. En cuanto a la síntesis de catalizadores hidrogenados, al emplear una proporción de 3:1 de  $\text{TiO}_2$  P-25: $\text{NaBH}_4$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 50 minutos se obtuvo  $\text{TiO}_2$  de color azul. En tanto que, para obtener  $\text{TiO}_2$  de color negro la proporción fue de 3:1, a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. La reacción de fotocátalisis se llevó a cabo utilizando una lámpara de Xenón que simula el espectro de luz solar para la activación del catalizador. Se determinó que a pH 2 y empleando  $0,8 \text{ gL}^{-1}$  de catalizador (tanto para el  $\text{TiO}_2$  P-25 como para los catalizadores hidrogenados Blue y Black) se obtiene la mayor actividad fotocatalítica. Establecidas las condiciones óptimas de reacción, se definió la influencia del peróxido en la actividad fotocatalítica producto de la formación de radicales libres. En paralelo, se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) y el grado de mineralización del compuesto utilizando COT. Para la determinación del  $\text{Hg(II)}$  se utilizó espectroscopía de absorción atómica con llama (EAA). Finalmente, se realizó el balance de masas.

## ABSTRACT

The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hydrogenated by NaBH<sub>4</sub> was evaluated in the oxidation of methyl orange dye (MO). The results were compared with TiO<sub>2</sub> P-25 (white) as reference catalyst. Since the amount of catalyst and pH influence photocatalytic efficiency, these parameters were optimized for each catalyst. The hydrogenation of catalysts was carried out by following a simple method, employing a 3:1 proportion of TiO<sub>2</sub> P-25:NaBH<sub>4</sub>, at 300°C during 50 minutes for obtaining blue TiO<sub>2</sub> and at 350°C during 60 minutes for obtaining black TiO<sub>2</sub>. The photocatalytic reaction was carried out using a Xenon lamp that simulates the solar light spectrum for the activation of the catalyst. It was determined that, for both catalysts, the greatest activity was achieved at pH 2 and employing 0.8 gL<sup>-1</sup> of catalyst. Additionally, the positive influence of peroxide in the photocatalytic activity of both hydrogenated catalysts was determined. In parallel, chemical oxygen demand (COD) and mineralization rate (TOC) were diminished. For the determination of Hg(II), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) was used. Finally, the mass balance was made.

## Tabla de Contenido

RESUMEN .....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL .....	1
1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs) .....	2
1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	3
1.3.1 Fotocatalizadores .....	4
1.3.2 Factores que influyen en el proceso fotocatalítico heterogéneo .....	5
1.4 ANÁLISIS MULTIVARIADO.....	6
1.5 CATALIZADORES HIDROGENADOS.....	7
2. HIPÓTESIS .....	11
3. OBJETIVOS DE TRABAJO .....	11
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	11
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
4. METODOLOGÍA .....	12
4.1 SÍNTESIS CATALIZADORES .....	12
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL TiO <sub>2</sub> HIDROGENADO .....	12
4.3 REACCIÓN FOTOCATALÍTICA.....	13
4.3.1 Oxidación de MO .....	13
4.3.2 Análisis de MO .....	13
4.3.3 Reacción fotocatalítica de MO con adición peróxido de hidrógeno.....	15

4.3.4	Carbono Orgánico Total (COT).....	15
4.3.5	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	16
4.3.6	Reducción de Mercurio.....	17
4.3.7	Análisis de Mercurio.....	17
4.4	OPTIMIZACIÓN MULTIVARIADA PARA LA DEGRADACIÓN DE MO.....	18
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
5.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TiO <sub>2</sub> HIDROGENADO.....	20
5.2	ENSAYOS PRELIMINARES DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE MO.....	24
5.2.1	Fotólisis de MO.....	24
5.2.2	Equilibrio de Adsorción utilizando MO.....	25
5.2.3	Efecto de la radiación en la actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> .....	26
5.3	OPTIMIZACIÓN MULTIVARIADA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN.....	28
5.4	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE MO BAJO CONDICIONES OPTIMIZADAS.....	34
5.5	EFFECTO DEL PERÓXIDO EN LA DECOLORACIÓN DEL MO.....	36
5.6	SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN.....	38
5.6.1	Grado de mineralización y DQO.....	38
5.7	REDUCCIÓN DE Hg(II) BAJO DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	40
5.8	REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE MERCURIO Y BALANCE DE MASAS.....	42
6.	CONCLUSIÓN.....	46
7.	ANEXO.....	48
8.	REFERENCIAS.....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de fotocatalisis heterogénea: reacciones de óxido-reducción en la superficie de las nanopartículas de catalizador $TiO_2$ .....	4
<b>Figura 2.</b> (a) Ilustración de las estructuras electrónicas de $TiO_2$ hidrogenado modificado (Black) y el $TiO_2$ P-25 sin modificar [28] (b) Fotografía de $TiO_2$ P-25 y $TiO_2$ hidrogenado (Black) [29]......	7
<b>Figura 3.</b> Ilustración del cambio estructural de (a) $TiO_2$ (b) H- $TiO_2$ [30]. $V_o$ representa las vacancias que se generan en la estructura reticular. ....	8
<b>Figura 4.</b> (a) Espectros UV-Vis de $TiO_2$ hidrogenados (b) fotografía del catalizador $TiO_2$ P-25 y los $TiO_2$ hidrogenados [29]. ....	9
<b>Figura 5.</b> Reactor fotocatalítico. (a) Lámpara de Xenón (b) Toma de muestra (c) entrada flujo de agua (d) salida flujo de agua (e) agitador magnético (f) sistema de muestreo. ....	14
<b>Figura 6.</b> Diagrama Diseño Experimental Circunscrito Central Compuesto.....	18
<b>Figura 7.</b> Imagen (a) catalizador P-25 comercial (b) catalizadores hidrogenados Black (3:1-350°C-60 min) y Blue (3:1-300°C-40 min).....	20
<b>Figura 8.</b> (a) Imagen HR-TEM partícula de black $TiO_2$ (b) Difracción de rayos X. ....	21
<b>Figura 9.</b> Resonancia paramagnética electrónica de spin de $TiO_2$ . ....	22
<b>Figura 10.</b> (a) Espectro de Reflectancia difusa (b) Función de Kubelka-Munk.....	23
<b>Figura 11.</b> Fotólisis MO ( $15\text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando luz visible y UVA.....	24
<b>Figura 12.</b> Equilibrio de adsorción MO ( $15\text{ mgL}^{-1}$ ) para $TiO_2$ ( $0.5\text{ gL}^{-1}$ ) hidrogenados y sin hidrogenar.....	25
<b>Figura 13.</b> Degradación fotocatalítica de MO ( $15\text{ mL}^{-1}$ ) a pH 5.6 utilizando catalizador P-25 $0.5\text{ mgL}^{-1}$ irradiado con luz UVA y visible. ....	26
<b>Figura 14.</b> Superficie de respuesta que representa tridimensionalmente el efecto del pH y la cantidad de catalizador en la degradación de MO (%) utilizando $TiO_2$ P-25 a los 60 minutos de irradiación con luz visible.....	33
<b>Figura 15.</b> Degradación de anaranjado de metilo ( $15\text{ mgL}^{-1}$ ) bajo condiciones optimizadas de pH 2 y cantidad de catalizador $0,8\text{ gL}^{-1}$ . ....	34

<b>Figura 16.</b> Degradación de anaranjado de metilo ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) bajo condiciones optimizadas (pH 2 y $0.8 \text{ gL}^{-1}$ de catalizador) utilizando $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $6 \text{ mM}$ ).....	37
<b>Figura 17.</b> Degradación de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a los 120 minutos de reacción utilizando TOC. Condiciones optimizadas (pH 2 y cantidad de catalizador $0.8 \text{ gL}^{-1}$ ).....	38
<b>Figura 18.</b> Degradación de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a los 120 minutos de reacción utilizando DQO. Condiciones optimizadas pH 2 y cantidad de catalizador $0.8 \text{ gL}^{-1}$ . ....	39
<b>Figura 19.</b> Reducción fotocatalítica de mercurio(II) bajo diferentes condiciones experimentales utilizando catalizador P-25 (pH 7 y $0.2 \text{ gL}^{-1}$ ) irradiado con luz visible. ....	41
<b>Figura 20.</b> Reducción de Hg(II) utilizando $\text{HgCl}_2$ ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ) medido en un espectrómetro de Absorción Atómica con llama, a pH 7 y cantidad de catalizador $0.2 \text{ gL}^{-1}$ irradiado con luz visible. ....	43
<b>Figura 21.</b> Balance de masas utilizando catalizador $\text{TiO}_2$ P-25 $0.2 \text{ gL}^{-1}$ y Hg(II) $100 \text{ mg L}^{-1}$ a pH 7. ....	44
<b>Figura 22.</b> Balance de masas utilizando Hg(II) $100 \text{ mg L}^{-1}$ a pH 7 y (a) $\text{TiO}_2$ Blue $0.2 \text{ gL}^{-1}$ (b) $\text{TiO}_2$ Black $0.2 \text{ gL}^{-1}$ .....	45



## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Condiciones de síntesis (temperatura y tiempo) para catalizadores hidrogenados con borohidruro de sodio [29].....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 2. Diseño experimental factorial (CCC) para la degradación de MO (15 mgL<sup>-1</sup>) utilizando TiO<sub>2</sub>P-25. El factor de respuesta se definió como porcentaje de degradación de MO después de una irradiación de 60 minutos utilizando luz Visible. ....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 3. Parámetros analizados en la determinación de la validez del modelo. ....</i>	<i>30</i>



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL

El creciente aumento de la población junto al desarrollo industrial y agrícola en los últimos años, ha generado graves problemas medioambientales debido a la eliminación de compuestos tóxicos vertidos en aguas, suelos y aire. Estos productos químicos ya sean orgánicos, inorgánicos, y/o metales pesados son compuestos difíciles de degradar, lo que provoca un efecto negativo sobre el ecosistema [1]. Principalmente son contaminantes que provienen de aguas residuales industriales y domésticas, efluentes de la industria farmacéutica, vertederos, agricultura, ganadería y acuicultura [2]. Por ejemplo, dentro de los contaminantes orgánicos refractarios, podemos encontrar compuestos organometálicos (organoarsenicales, organomercuriales), pesticidas, colorantes, derivados de celulosa, antibióticos, entre otros [3]. Estos al ser liberados sin tratamiento previo pueden generar un gran daño ecológico, contaminación para los ecosistemas marinos, además de un riesgo potencial para la salud humana. Por otra parte, el arsénico, cromo, plomo, antimonio, son algunos ejemplos de metales pesados contaminantes, sin embargo, el mercurio es uno de los que genera mayor controversia por su uso en medicina como material odontológico y preservante de vacunas. Se cree que la utilización prolongada de amalgamas dentales puede generar daños al sistema nervioso central producto de la eliminación de mercurio al torrente sanguíneo, no obstante, aún no existen pruebas suficientes para su prohibición [4]. Del mismo modo, el timerosal (Tiosalicilato de etilmercurio sódico) utilizado para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias en productos farmacológicos y de cuidado personal, podría generar enfermedades neurodegenerativas y trastornos del espectro autista [5]. Además, se ha observado que la actividad industrial también ha generado contaminación por mercurio. En el año 2013, Yáñez y colaboradores, determinaron la existencia de altas concentraciones de mercurio en los sedimentos del estuario Lengua en Chile, con niveles

comparables a los lugares más contaminados del planeta (río Thur en Francia; río Wuli en China; estuario Scheldt en Bélgica, entre otros) [6].

## 1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

Algunas de las técnicas más utilizadas para llevar a cabo la purificación de aguas residuales (reduciendo considerablemente las descargas de contaminantes nocivos) son los tratamientos biológicos, aeróbicos o anaeróbicos, no siempre con resultados adecuados debido a la presencia de compuestos orgánicos refractarios a la oxidación o inhibidores al crecimiento de microorganismos. Por otro lado, para los compuestos inorgánicos pueden ser utilizadas tecnologías como adsorción en carbono activado o filtración, entre otros [7]. Sin embargo, tales técnicas convencionales en general resultan no ser suficientes en la remoción de compuestos refractarios. De igual forma, métodos empleados para el tratamiento de compuestos organometálicos generalmente son de naturaleza no destructiva y consisten principalmente en una separación física o en un cambio de fase, pero no consiguen la completa eliminación de los contaminantes [5].

Para superar estas limitaciones, es necesario utilizar soluciones alternativas que sean capaces de eliminar los contaminantes tóxicos. Hoy en día, ha crecido el interés por el uso de los procesos redox avanzados (PRAs) para la destrucción de especies orgánicas resistentes a los métodos convencionales. Los PRAs son procesos que involucran la generación de especies altamente reactivas tales como el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [8]. Dentro de los más utilizados encontramos los procesos de Fenton, foto-Fenton, ozonólisis, fotólisis, oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, fotocatalisis heterogénea, entre otros [2].

### 1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de los contaminantes de las aguas, esta se basa en la activación de un semiconductor (fotocatalizador) con energía radiante (visible o ultravioleta). En la interfase entre el sólido y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [8-9] Algunas de las ventajas de este proceso es que permite trabajar a temperatura ambiente, presión atmosférica, utilizar radiación solar (limitada) y además, es de bajo costo [10].

Como se ilustra en la Figura 1, la reacción comienza cuando un fotocatalizador como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ , absorbe un fotón que tiene una energía mayor o igual a su banda prohibida o “band gap” ( $h\nu \geq E_g$ ), esto permite la promoción de un electrón desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) promoviendo la formación de un par electrón-hueco ( $e_{CB}^-$ ,  $h_{VB}^+$ ) como lo indica la ecuación 1. Estos portadores de carga son capaces de migrar hacia la superficie del catalizador para producir procesos de óxido-reducción [11]. Los electrones fotogenerados podrían reaccionar con un aceptor de electrones como por ejemplo el  $\text{O}_2$  para formar un anión radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (ecuación 2). Por otra parte, los huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia, pueden oxidar agua creando protones ( $\text{H}^+$ ) y radicales  $\text{OH}^\bullet$  (ecuación 3) [12]. Además, estos huecos pueden oxidar directamente los aniones hidróxidos en solución o la materia orgánica disuelta formando aniones orgánicos (ecuación 4 y 5) gatillando reacciones radicalarias en cadena. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía previamente absorbida se disipa en forma de calor [8].

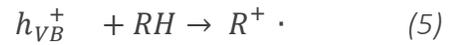
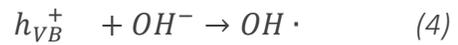
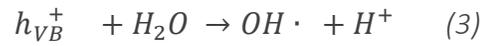
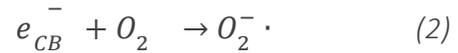
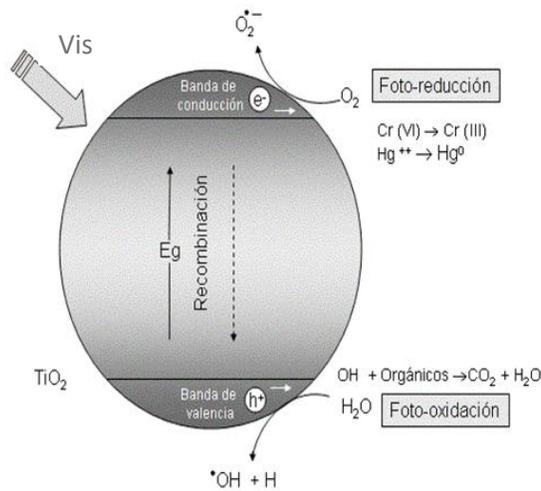


Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogenea: reacciones de óxido-reducción en la superficie de las nanopartículas de catalizador  $TiO_2$  [Fuente: Elaboración propia].

El proceso de recombinación no es favorable para la fotocatalisis, por lo tanto, desde este punto de vista, el desarrollo de nuevos y novedosos enfoques que permitan una alta actividad fotocatalítica de  $TiO_2$  bajo radiación visible y una disminución en las recombinaciones electrón-hueco, son foco de interés.

### 1.3.1 Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores más utilizados para la descomposición de contaminantes orgánicos son el  $TiO_2$ ,  $WO_3$  y  $ZnO$ , como se informa en la literatura [13]. No obstante,  $TiO_2$  es el catalizador más usado en el tratamiento de aguas residuales, debido a que es altamente eficiente producto de su estabilidad química y biológica, resistencia a la fotocorrosión, es económico y uno de los semiconductores más activos [14-16]. El  $TiO_2$  se puede encontrar en tres formas cristalinas; anatasa, rutilo y brookita [17-18]. Dentro de estas tres formas diferentes de  $TiO_2$ , la anatasa es la que tiene mayor actividad fotocatalítica [19]. Pero, se demostró que al mezclar anatasa y rutilo en una proporción estimada 80:20 ( $TiO_2$  P-25) se obtiene mayor actividad fotocatalítica que las formas

cristalinas individuales. Sin embargo, su eficacia se restringe debido al ancho de su banda de energía ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ), que absorbe mayoritariamente en la región UV entre el 3-5% de la luz solar, limitando su aplicación [20] además, de su alta tasa de recombinación [21].

### 1.3.2 Factores que influyen en el proceso fotocatalítico heterogéneo

Existe una serie de parámetros que influyen en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. Del control de estas variables depende la efectiva degradación de la materia orgánica presente. Algunos de los parámetros considerados más importantes son:

- ✓ *Longitud de onda e intensidad de luz:* El  $\text{TiO}_2$  absorbe longitudes de onda inferiores a 390 nm, que corresponden al espectro ultravioleta (UVA). Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro del  $\text{TiO}_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda, debido a que los fotones son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. En conclusión, el aprovechamiento de la energía es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [22].
- ✓ *Carga del catalizador:* La cantidad óptima de catalizador, es aquella en la que todas las partículas de  $\text{TiO}_2$  están iluminadas y no existe un exceso que genere efecto pantalla y bloquee la superficie [22-23].
- ✓ *Efecto del oxígeno:* Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo. Por otra parte, los electrones generados requieren una especie aceptora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generando el radical superóxido, promotor de radicales hidroxilos adicionales. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva [23].

✓ *pH*: El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador, lo que se manifiesta en la velocidad de degradación, y la tendencia a la floculación del catalizador [23].

#### 1.4 ANÁLISIS MULTIVARIADO

La metodología de Superficie de Respuesta (MSR) corresponde a un conjunto de herramientas estadísticas que se utiliza para el análisis de problemas en donde influyen simultáneamente un conjunto de factores o variables. Al utilizar esta metodología es necesario plantear y definir el problema, elegir la función de respuesta, determinar las variables de interés que se desean estudiar y el modelo estadístico que mejor se ajusta a los datos obtenidos.

Con el propósito de optimizar las variables pH y cantidad de catalizador, se utilizó el diseño factorial Circunscrito Central Compuesto con planeamiento estrella. Este tipo de metodología permite obtener un máximo de degradación de MO para las variables elegidas, minimizar reacciones desfavorables que influyan en el proceso, disminuir el número de experimentos y la cantidad de tiempo de reacción, reducir costos, entre otros [24].

## 1.5 CATALIZADORES HIDROGENADOS

Se han realizado distintas modificaciones superficial y estructurales del  $\text{TiO}_2$  para mejorar su actividad fotocatalítica, por ejemplo, modificaciones estructurales (mesoporos, nanoagujas, nanoflores), dopaje con metales, compositos, heterouniones, entre otros [25-27]. En el año 2011 Chen y colaboradores revolucionaron al incorporar defectos superficiales en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (anatasa), por medio de la hidrogenación a 20 bar de presión y  $200^\circ\text{C}$  durante 5 días [28]. Este procedimiento generó una reducción del ancho de banda producto de la formación de estados de energía intermedios (Figura 2a) y como consecuencia se generó un cambio en la coloración del semiconductor de blanco a negro (Figura 2b).

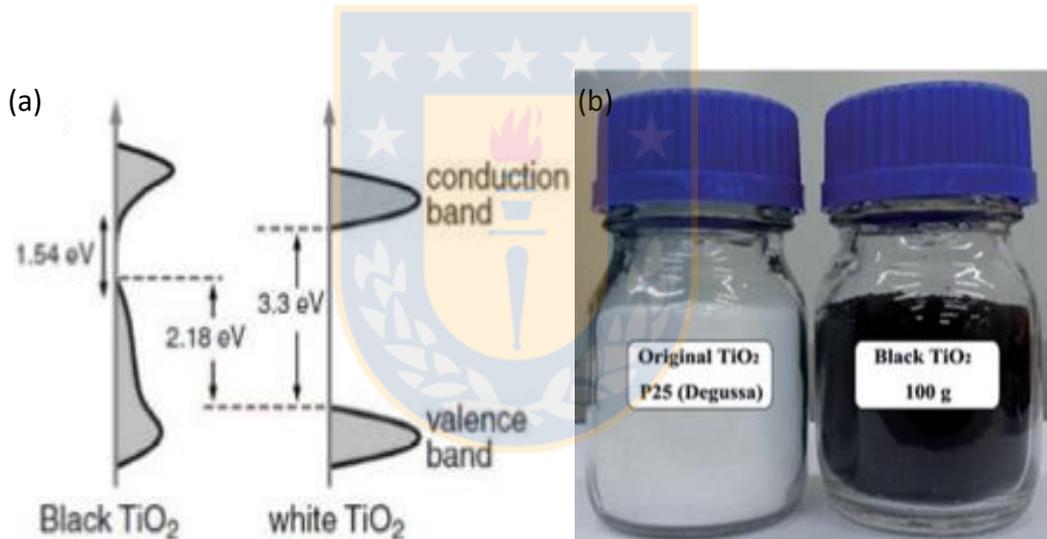


Figura 2. (a) Ilustración de las estructuras electrónicas de  $\text{TiO}_2$  hidrogenado modificado (Black) y el  $\text{TiO}_2$  P-25 sin modificar [28] (b) Fotografía de  $\text{TiO}_2$  P-25 y  $\text{TiO}_2$  hidrogenado (Black) [29].

La hidrogenación provoca la reducción de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$  desplazando los átomos de oxígeno y generando vacancias ( $\text{V}_0$ ) (Figura 3). Adicionalmente, los átomos de hidrógeno se unen al oxígeno y titanio ( $\text{H-TiO}_2$ ) en la superficie del catalizador. Como consecuencia, se originan estados de energía intermedios que provocan una disminución en la tasa de

recombinación y un aumento de la absorción de la radiación en la región visible e infrarroja del espectro [29-30].

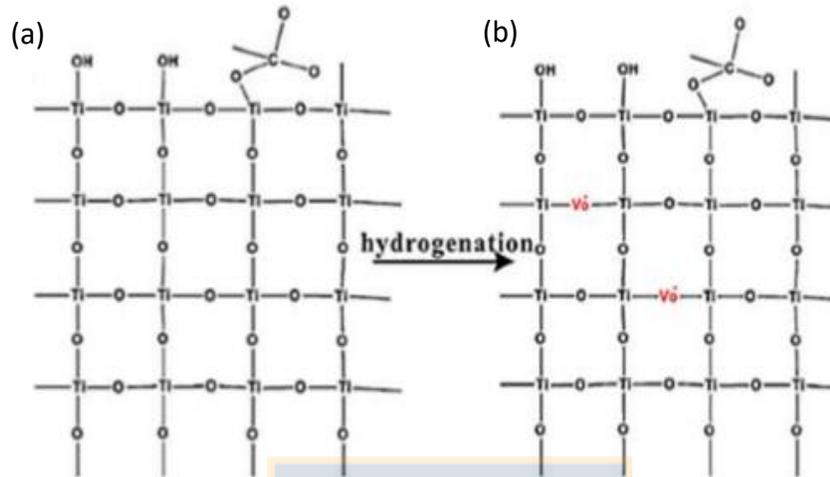


Figura 3. Ilustración del cambio estructural de (a)  $\text{TiO}_2$  (b)  $\text{H-TiO}_2$  [30].  $V_o$  representa las vacancias que se generan en la estructura reticular.

En general, la mayoría de los procesos de hidrogenación encontrados en la literatura para la generación de defectos superficiales requieren de tratamientos drásticos que utilizan alta presión de  $\text{H}_2$  y alta temperatura.

Tan y colaboradores en el año 2014, propusieron un método sencillo y versátil en la preparación de  $\text{TiO}_2$  coloreado mediante la utilización de  $\text{NaBH}_4$  como reductor (reacción que se realiza en estado sólido). Dependiendo de las condiciones de síntesis temperatura y tiempo (Tabla 1), se obtienen cambios en la coloración del semiconductor que van desde el blanco, pasando por el azul, hasta llegar a negro (Figura 4). Como consecuencia de esta modificación se obtiene una mayor actividad fotocatalítica cuando es irradiado con luz solar, destacando por ser un método de fácil manejo, tiempos cortos de reacción, bajas temperaturas y alto porcentaje de rendimiento.

Tabla 1. Condiciones de síntesis (temperatura y tiempo) para catalizadores hidrogenados con borohidruro de sodio [29].

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
CIOMP-1	300	5
CIOMP-2	300	10
CIOMP-3	300	20
CIOMP-4	300	30
CIOMP-5	300	40
CIOMP-6	300	50
CIOMP-7	300	120
CIOMP-8	350	60

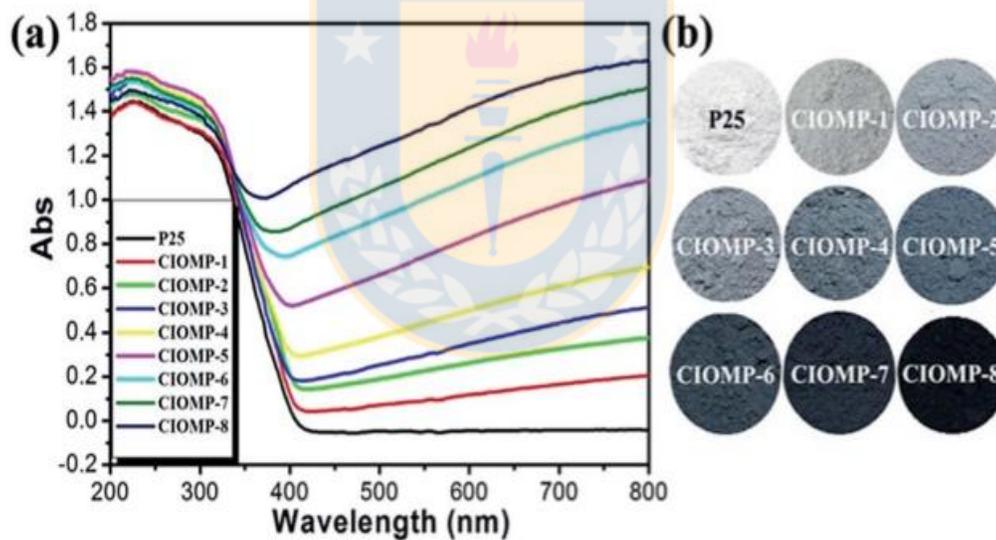


Figura 4. (a) Espectros UV-Vis de  $TiO_2$  hidrogenados (b) fotografía del catalizador  $TiO_2$  P-25 y los  $TiO_2$  hidrogenados [29].

La fotocatalisis heterogénea es utilizada ampliamente para la oxidación de materia orgánica. Sin embargo, la actividad reductora ha sido poco explorada. Existe escasa literatura sobre reducción de metales, principalmente los trabajos se centran en la reducción de Cromo (VI) [31-32]. Miranda y colaboradores consiguieron reducir mercurio usando  $\text{TiO}_2$  P-25 y luz UVA a partir de fenilmercurio [3] y metilmercurio [33] sin la necesidad de un reactivo de sacrificio (reactivo que se utiliza para asegurar el aporte de electrones en la banda de valencia). Además, Yepsen y colaboradores lograron la degradación completa de timerosal (tiosalicilato de etil mercurio) en un corto período de iluminación con luz UVA [5]. No se ha reportado la reducción de mercurio empleando luz visible y  $\text{TiO}_2$  hidrogenado como semiconductor.

En esta tesis, se procederá a evaluar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  hidrogenado tanto en la oxidación de MO (anaranjado de metilo) como compuesto orgánico de referencia (comparable con la literatura disponible), así como también en la reducción de  $\text{Hg(II)}$  utilizando luz visible como fuente de fotones. Los resultados se compararán con el catalizador de referencia  $\text{TiO}_2$  P-25.

## 2. HIPÓTESIS

Debido a las características que se han encontrado en este tipo de catalizadores hidrogenados (mayor absorción en el espectro visible y menor grado de recombinación), estos compuestos tendrán una mejor actividad fotocatalítica tanto para la oxidación de MO como para la reducción de Hg(II) al ser irradiados con luz visible.

## 3. OBJETIVOS DE TRABAJO

### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> hidrogenado tanto en la oxidación de MO como en la reducción de Hg(II) y compararlo con el catalizador TiO<sub>2</sub> P-25.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar TiO<sub>2</sub> hidrogenado empleando NaBH<sub>4</sub> como reductor.
- ✓ Determinar las condiciones óptimas para la oxidación de MO (pH y cantidad de catalizador).
- ✓ Establecer el grado de mineralización de los compuestos.
- ✓ Determinar la influencia del peróxido en la actividad fotocatalítica.
- ✓ Identificar la influencia del ácido fórmico como donador de electrones y nitrógeno en la reducción del Hg(II).

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 SÍNTESIS CATALIZADORES

La síntesis de los catalizadores hidrogenados con borohidruro de sodio está basada en la metodología desarrollada por Tan y colaboradores [29]. Se utilizó una proporción 3:1 de  $\text{TiO}_2$  P-25: $\text{NaBH}_4$ . El catalizador se mezcló con el reductor en un mortero y se transfirió a un horno tubular, donde fue calentado bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Al calentar a  $300^\circ\text{C}$  durante 50 minutos se obtuvo  $\text{TiO}_2$  de color azul. En tanto que, para obtener  $\text{TiO}_2$  de color negro se calentó a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Posteriormente, los materiales sintetizados se lavaron con abundante agua y etanol y fueron secados a  $60^\circ\text{C}$  por 12 horas.

### 4.2 CARACTERIZACIÓN DEL $\text{TiO}_2$ HIDROGENADO

La caracterización de los catalizadores sintetizados se realizó mediante diferentes técnicas. Para determinar la morfología de los materiales se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) registrados en un equipo JSM-6380 LV (JEOL, Alemania) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un equipo JEM-1200EX II (JEOM, Alemania), con una resolución de  $5\text{Å}$ , 120kV y una cámara F82 (Gatan, USA). Para definir la estructura cristalina de la partícula se utilizó difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro de rayos X Bruker D4 (Endeavor, Alemania). Para realizar la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Evolution 260 Bio (Thermo Fisher Scientific, USA) con una esfera de integración (ISA-220), usando como blanco una muestra de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) (Merck, Alemania). Además, se utilizó resonancia paramagnética electrónica (EPR) empleando un equipo EMX micro 6/1 Bruker ESR Spectrometer (Alemania), trabajando a 100K, la presencia de  $\text{Ti}^{+3}$  y confirmar así la incorporación de defectos en la superficie del catalizador.

## 4.3 REACCIÓN FOTOCATALÍTICA

### 4.3.1 *Oxidación de MO*

La degradación fotocatalítica de la disolución de anaranjado de metilo (MO) se llevó a cabo en un reactor cerrado como se muestra en la Figura 5. El reactor de borosilicato de 350 mL contenía una solución de 250 mL de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ), el cual fue utilizado en todos los experimentos de fotocatalisis. El catalizador se usó en suspensión bajo agitación magnética (4000 rpm). Se irradió la solución con luz UVA y Visible hasta degradación del MO. Para ello, se utilizó un Solarium comercial Philip HB311 dispuesto con lámparas de 6 x 20 W ( $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ , con un flujo fotónico de  $540 \text{ Wm}^{-2}$  a 360 nm determinado con un UVP radiómetro, modelo UVX). Para la irradiación con luz visible se utilizó una lámpara de Xenón Philip VIPHID 35 W, 12V ( $\lambda = 340 - 650 \text{ nm}$ ). Mediante recirculación de agua, la temperatura se mantuvo constante a  $20^\circ\text{C}$ . El pH de la solución de MO se ajustó con NaOH o HCl. Las muestras se tomaron cada 10 minutos y se filtraron utilizando una membrana Durapore, ( $0,22 \mu\text{m}$ , 13 mm). Antes de comenzar la reacción, el sistema se mantuvo en oscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción.

### 4.3.2 *Análisis de MO*

Se utilizó un HPLC KNAUER Smartline 5050 (Alemania) con columna Perkin Elmer Brownlee Analytical C-18,  $5 \mu\text{m}$  id x 150 mm 4,6 mm; metanol 66% / agua 33% / ácido ortofosfórico 1%, pH 2,0; tiempo de retención 8 min; flujo fase móvil  $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$  y un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 260 Bio (Thermo Fisher Scientific, USA) a 463 nm.

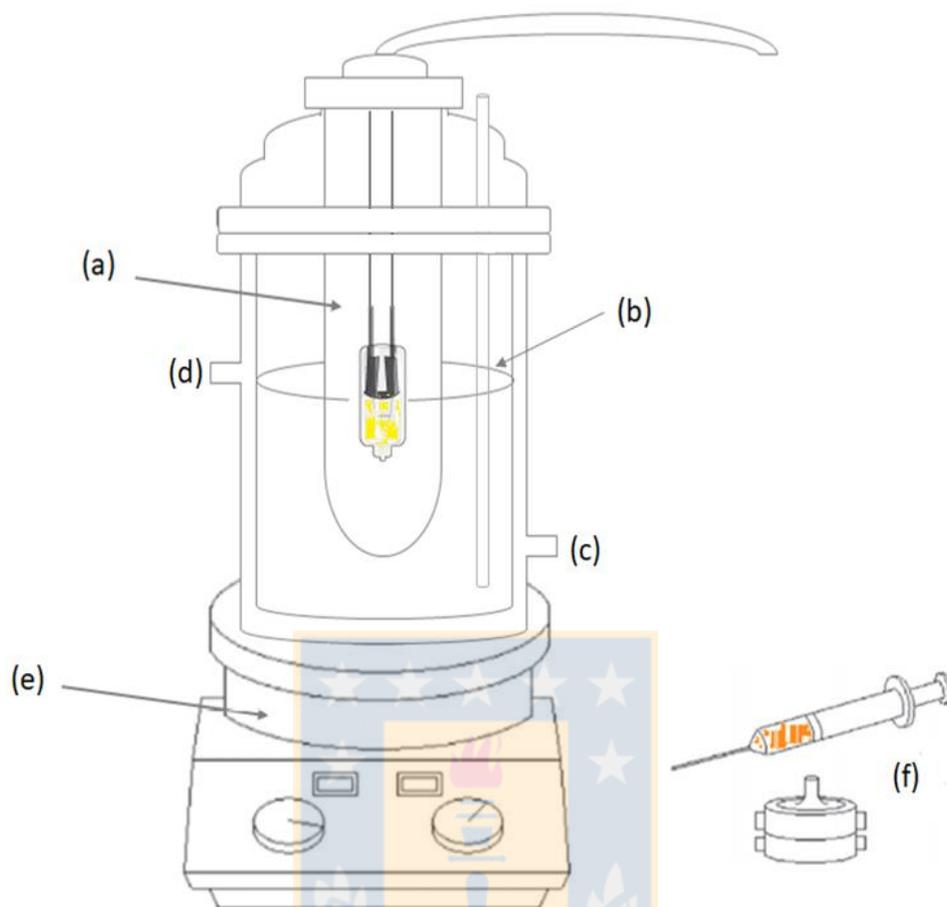


Figura 5. Reactor fotocatalítico. (a) Lámpara de Xenón (b) Toma de muestra (c) entrada flujo de agua (d) salida flujo de agua (e) agitador magnético (f) sistema de muestreo [Fuente: Elaboración Propia].

#### 4.3.3 *Reacción fotocatalítica de MO con adición peróxido de hidrógeno*

Se realizaron ensayos preliminares utilizando el catalizador TiO<sub>2</sub> P-25 en condiciones optimizadas (pH 2, cantidad de catalizador 0,8 gL<sup>-1</sup>) y peróxido de hidrógeno bajo tres concentraciones (2 mM, 4 mM y 6 mM) para determinar la influencia del peróxido en la actividad fotocatalítica. Se suspendió el catalizador en 250 mL de MO 15 mgL<sup>-1</sup> bajo agitación y temperatura constantes (4000 rpm y 20°C, respectivamente). Luego de alcanzado el equilibrio de adsorción (60 minutos), se irradió la disolución de MO con luz visible durante 30 minutos. Se tomaron muestras cada 10 minutos y se filtraron para su medición. Posteriormente, se realizaron los experimentos con los catalizadores hidrogenados Blue y Black (pH 2, carga de catalizador 0,8 gL<sup>-1</sup>), utilizando peróxido 6 mM. El peróxido de hidrógeno fue adicionado a la disolución de MO antes de iniciar el equilibrio de adsorción.

#### 4.3.4 *Carbono Orgánico Total (COT)*

El COT corresponde al carbono orgánico total de una muestra líquida expresada en mgC L<sup>-1</sup>. El análisis mide el carbono orgánico e inorgánico, representado por el CO<sub>2</sub> disuelto y sales de ácido carbónico. Mediante la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico se obtiene el valor del COT.

Se realizó un análisis a las reacciones catalizadas con TiO<sub>2</sub> P-25 y TiO<sub>2</sub> Blue conducidas bajo condiciones optimizadas (pH 2, cantidad de catalizador 0,8 gL<sup>-1</sup>) en presencia de peróxido (6 mM), utilizando un analizador de carbono orgánico Elemental vario TOC cube (Alemania), para obtener el grado de mineralización de las muestras. El análisis comienza con tres ciclos de lavado con agua ultrapura, para remover cualquier remanente de carbono en el sistema. La siguiente inyección de 5 mL corresponde a la determinación de la muestra por triplicado. La cuantificación de COT se realizó por medio

de la interpolación del valor del área obtenido en la curva de calibrado de ftalato ácido de potasio (ver anexo Figura A1).

#### 4.3.5 *Demanda Química de Oxígeno (DQO)*

La DQO es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica por medios químicos en una muestra líquida. El procedimiento utiliza dicromato de potasio como oxidante, ácido sulfúrico para proporcionar el medio ácido, e iones de plata y mercurio. Los compuestos orgánicos oxidables en la muestra reaccionan, reduciendo el ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a un ion crómico verde ( $\text{Cr}^{+3}$ ) [24].

Se realizó un análisis a las reacciones catalizadas con  $\text{TiO}_2$  P-25 y  $\text{TiO}_2$  Blue conducidas bajo condiciones optimizadas (pH 2, cantidad de catalizador  $0,8 \text{ gL}^{-1}$ ) en presencia de peróxido (6 mM). Se tomaron muestras de reacción de 2 mL cada media hora (durante 120 minutos) y fueron adicionadas a tubos DQO HACH Ultra Low (rango de  $0,7$  a  $40 \text{ mgL}^{-1}$ ). Los tubos fueron calentados bajo reflujo durante dos horas a  $150^\circ\text{C}$  en un reactor de digestión HACH DRB 200. Posteriormente, fueron dejados enfriar a temperatura ambiente. Se midió la absorbancia de las muestras en un espectrofotómetro UV-Vis a 348 nm. La demanda química de oxígeno ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) se calcula a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado tras la oxidación. La cuantificación de DQO se realizó por medio de la interpolación del valor de la absorbancia obtenido en la curva de calibrado de ftalato ácido de potasio (anexo Figura A2).

#### 4.3.6 *Reducción de Mercurio*

Se utilizó la metodología desarrollada por López-Muñoz y colaboradores, como procedimiento estándar [34]. El catalizador de titanía ( $2 \text{ gL}^{-1}$ ) se suspendió en una solución de 250 mL de  $\text{HgCl}_2$  ( $100 \text{ mgL}^{-1}$  de Hg) a pH 7 usando 2 mM de ácido fórmico como donador de electrones (reactivo de sacrificio). Una vez que se alcanzó el equilibrio de adsorción (durante 60 minutos), se irradió la solución con una lámpara de xenón (simulando la luz solar). Se tomaron muestras de 3 mL a intervalos de 10 minutos con jeringa, y luego se filtraron para eliminar el catalizador de la solución. El reactor de borosilicato se conectó a una trampa de permanganato de potasio para atrapar el  $\text{Hg}(0)$  generado durante la reacción. Los experimentos se realizaron en presencia y ausencia de  $\text{N}_2$  para determinar la competencia del  $\text{O}_2$  disuelto por los electrones de la banda de conducción (CB). Se realiza la curva de calibración de mercurio a pH 7, a partir de una solución estándar de mercurio  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  obtenido de Merck (Chile).

Para determinar la presencia de mercurio adsorbido en el catalizador, se realizó la digestión de los filtros utilizando 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1. Durante 24 horas se mantuvo el filtro en la disolución. Posteriormente, se llevó a reflujo (20 minutos a  $70^\circ\text{C}$ ) en una placa calefactora y una vez que se enfrió se aforó a 20 mL.

#### 4.3.7 *Análisis de Mercurio*

Las muestras se midieron en un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) NovAA 400P (Alemania) utilizando la técnica de absorción atómica con llama (longitud de onda  $253.7 \text{ nm}$ , flujo de aire  $10 \text{ Lmin}^{-1}$  / acetileno  $2.50 \text{ Lmin}^{-1}$ , utilizando una lámpara de cátodo hueco). Para las muestras de mercurio obtenidas en la digestión se utilizó la misma técnica de análisis.

#### 4.4 OPTIMIZACIÓN MULTIVARIADA PARA LA DEGRADACIÓN DE MO

Se realizó un diseño experimental para la determinación de las mejores condiciones de reacción para la oxidación del MO. Se variaron simultáneamente pH y cantidad de catalizador, usando como factor de respuesta el porcentaje de degradación de MO.

La optimización se realizó usando un diseño experimental Circunscrito Central Compuesto (CCC) con planeamiento estrella (Figura 6) para dos variables ( $n = 2$ ), donde se realizaron 11 experimentos ( $2^n + 2n + 3$ ). El diseño factorial considera que, para dos variables, es necesario definir los niveles superiores e inferiores, asignándole valores de (+1) y (-1) correspondiente a 4 puntos ubicados en los vértices de un cuadrado. Además, se agregan otros cuatro experimentos correspondientes a ensayos fuera del rango de dominio principal, simulando una circunferencia  $+\sqrt{2}$  y  $-\sqrt{2}$ . El resto de los puntos corresponden al punto central (0,0) que se realiza por triplicado para obtener la desviación estándar experimental.

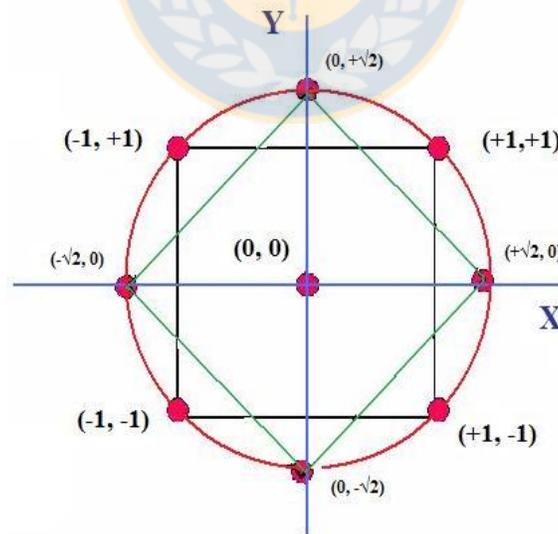


Figura 6. Diagrama Diseño Experimental Circunscrito Central Compuesto [Fuente: Elaboración propia].

Para la modelación del diseño experimental se utilizó el software MODDE 7.0 (UMETRICS Inc. /MKS Instruments, San José, CA, USA). La validación estadística fue determinada por medio del test ANOVA usando el mismo programa. Variables como la velocidad de agitación (4000 rpm), temperatura (20°C), irradiación (0,75 mW/cm<sup>2</sup>) se mantuvieron constantes.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{TiO}_2$ HIDROGENADO

Se desarrolló la metodología de síntesis propuesta por Tan y colaboradores [29]. Se eligieron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P-25 comercial (Figura 7a) y se modificaron utilizando borohidruro de sodio como reductor. El borohidruro de sodio utilizando esta metodología, se descompone a temperatura de reacción suave y produce in situ el hidrógeno activo, que es más reactivo que el  $\text{H}_{2(g)}$  y otros reductores, como se menciona en los informes anteriormente reportados [28, 35-39]. Esto resulta beneficioso para llevar a cabo las reacciones a cortos tiempos de reacciones y bajas temperaturas, lo que es útil para mantener la morfología intacta del material (manteniendo su estructura cristalina). Además, presenta un alto porcentaje de rendimiento (90-95%). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7b. En la imagen se observa los catalizadores hidrogenados Black y Blue sintetizados a distintas condiciones de tiempo y temperatura.

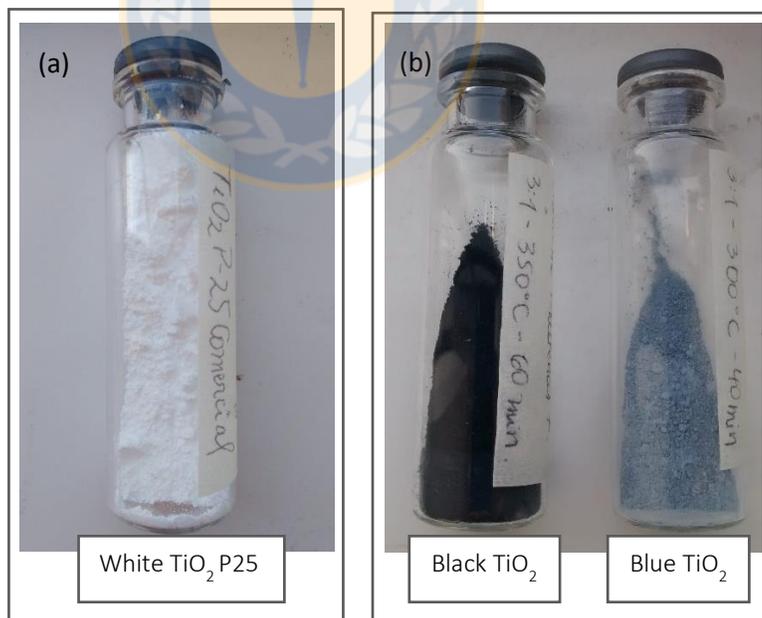


Figura 7. Imagen (a) catalizador P-25 comercial (b) catalizadores hidrogenados Black (3:1-350°C-60 min) y Blue (3:1-300°C-40 min) [Fuente: Elaboración propia].

La imagen TEM de alta resolución (HR-TEM) proporciona información sobre la estructura detallada de los nanocristales hidrogenados de  $\text{TiO}_2$  Black (Figura 8a) que confirma la formación de una superficie amorfa producto de los defectos superficiales generados por la hidrogenación [28].

Por otra parte, el difractograma de rayos X (Figura 8b) confirma que la estructura cristalina original no cambia (correspondiente a las fases de anatasa (A) y rutilo (R)), es decir, el centro de la partícula permanece intacto luego de la hidrogenación. Sin embargo, el catalizador  $\text{TiO}_2$  Black presenta nuevos peaks, indicados con un asterisco en la Figura. Estos dan cuenta de una nueva estructura cristalina, que podría atribuirse a una mezcla de varios óxidos de titanio reducidos tales como  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . La literatura señala que estas estructuras podrían actuar como puntos de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica [29]. La información relativa al catalizador azul se encuentra disponible en el material anexo (Ver Figura A3 y A4).

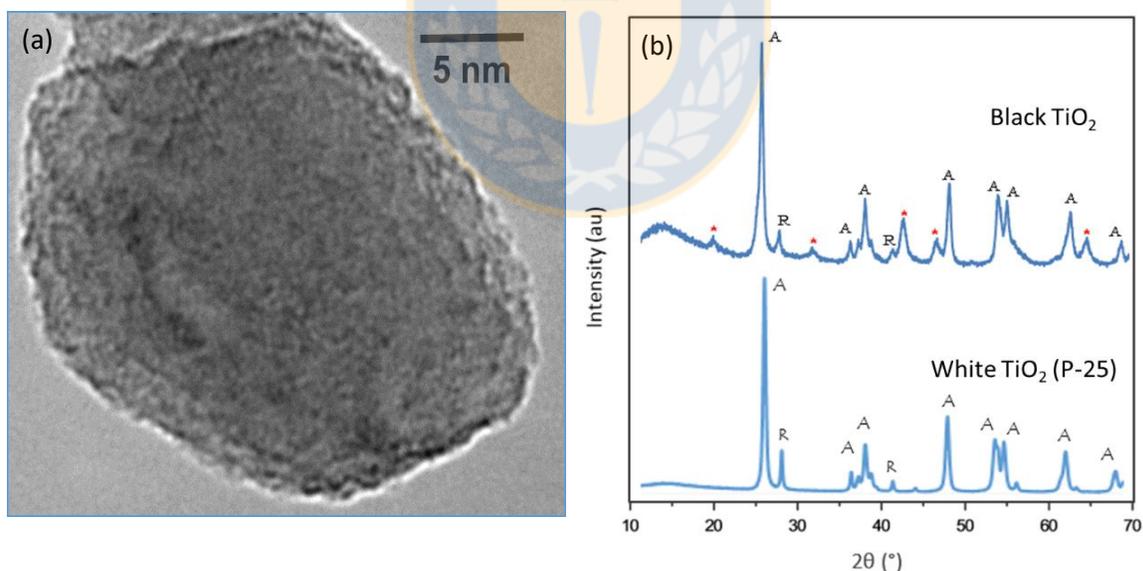


Figura 8. (a) Imagen HR-TEM partícula de black  $\text{TiO}_2$  (b) Difracción de rayos X [Fuente: Elaboración propia].

El espectrograma de resonancia paramagnética de spin permite determinar la presencia de especies paramagnéticas en un sólido, debido a su sensibilidad por los electrones desapareados. La Figura 9 presenta los espectros de EPR de los catalizadores hidrogenados (Black y Blue) comparados con el sin hidrogenar. En el espectrograma EPR se observa que el catalizador sin hidrogenar ( $\text{TiO}_2$  P-25) no presenta ninguna señal en el espectro, lo que indica la ausencia de centros paramagnéticos, lo cual es esperado para titanía [40]. Sin embargo, cuando el catalizador es hidrogenado, parte del  $\text{Ti}^{+4}$  se reduce dando una señal proporcional a la cantidad de  $\text{Ti}^{+3}$  presente. El catalizador hidrogenado en condiciones suaves ( $\text{TiO}_2$  Blue) presenta una señal menor que aquel hidrogenado en condiciones más drásticas ( $\text{TiO}_2$  Black). La formación de vacancias de oxígeno y la presencia de  $\text{Ti}^{+3}$  confirman la generación de defectos superficiales sobre el catalizador [29].

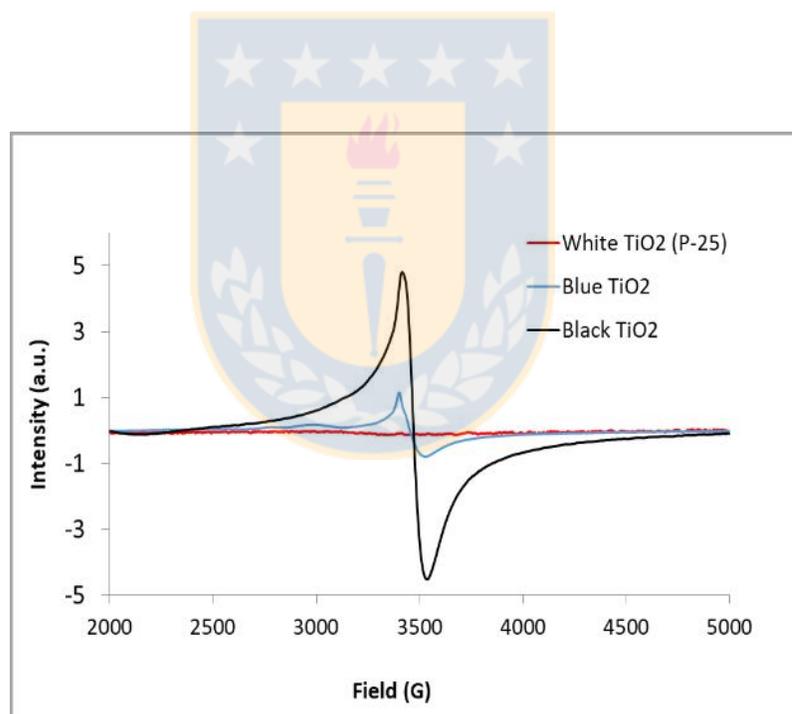


Figura 9. Resonancia paramagnética electrónica de spin de  $\text{TiO}_2$  [Fuente: Elaboración propia].

Por otra parte, el espectro de reflectancia difusa (DRS) permite determinar el comportamiento de los materiales sólidos en el rango de UV-Vis e infrarrojo cercano. La Figura 10a presenta la DRS, de los catalizadores hidrogenados (Black y Blue) comparados

con la titania P-25. Se confirma que el catalizador sin hidrogenar no presenta absorción en el rango visible. Sin embargo, luego del proceso de hidrogenación, la absorción aumenta considerablemente en el visible e infrarrojo cercano (<700 nm). El análisis de la función de Kubelka-Munk (Figura 10b) para la determinación del band gap indica que la hidrogenación moderada de la titania (catalizador TiO<sub>2</sub> Blue) aumenta la absorción en el rango visible y disminuye el band gap de 3.2 eV a 2.8 eV. La disminución en el band gap se puede atribuir a la formación de estados de energía intermedios que se generan en el catalizador producto de los defectos superficiales ocasionados por la hidrogenación, haciendo que la energía necesaria para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción sea menor [29]. Sin embargo, una hidrogenación más exhaustiva (catalizador TiO<sub>2</sub> Black) genera un aumento del band gap de 3.2 eV a 3.5 eV. Esto podría corresponder a que un exceso en la hidrogenación genera nuevas formas de óxido de titanio que podrían actuar como puntos de recombinación haciendo que la actividad fotocatalítica disminuya (ver Figura 8b).

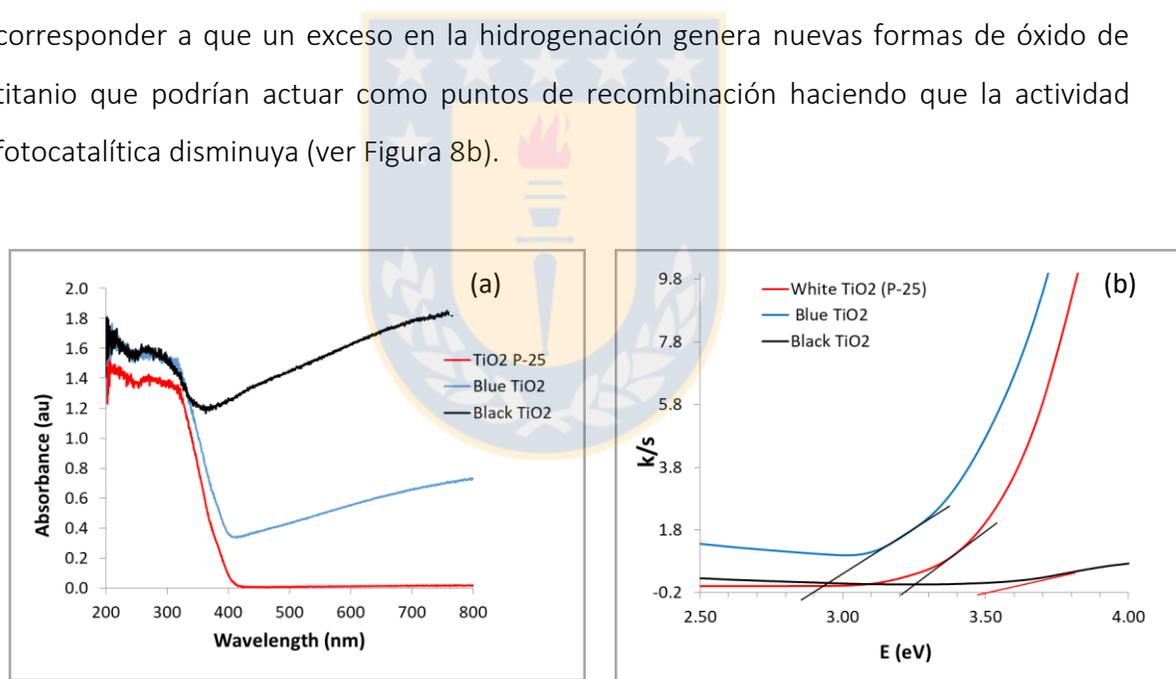


Figura 10. (a) Espectro de Reflectancia difusa (b) Función de Kubelka-Munk [Fuente: Elaboración propia].

En consecuencia, para obtener una mejora en la actividad fotocatalítica es necesario optimizar las condiciones de hidrogenación para lograr una proporción óptima de defectos superficiales en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que permitan aumentar la absorbancia en el espectro visible y disminuir los puntos de recombinación.

## 5.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE MO

### 5.2.1 Fotólisis de MO

Se dispuso el reactor con 250 mL de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) en ausencia de catalizador. La disolución a pH 5.6 (correspondiente al pH sin modificar) fue irradiada con luz UVA y luz visible durante 60 minutos para conocer la influencia de los fotones en la degradación del colorante. La Figura 11 permite observar que la concentración normalizada de MO cuando es irradiada con luz UVA va disminuyendo paulatinamente, llegando a un 14% de degradación a los 60 minutos de reacción. Por otra parte, al utilizar luz visible el porcentaje de degradación es menor y no supera el 10%, en donde en una primera instancia disminuye hasta un 7% para luego, mantenerse constante a los 20 minutos de reacción.

En conclusión los valores obtenidos por la fotólisis realizada con ambas fuentes de irradiación son despreciables, y se descarta una influencia significativa en la degradación fotocatalítica.

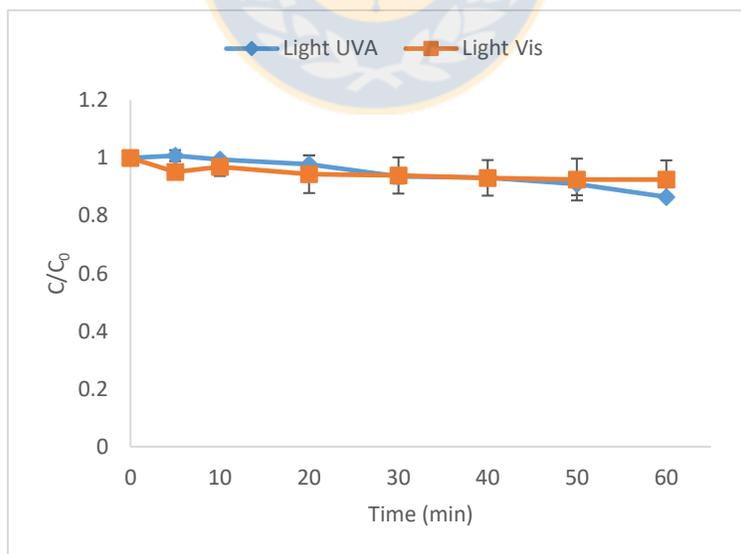


Figura 11. Fotólisis MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando luz visible y UVA [Fuente: Elaboración propia].

### 5.2.2 Equilibrio de Adsorción utilizando MO

Antes de irradiar la disolución de MO con luz visible, es necesario determinar el tiempo mínimo que requiere para alcanzar el equilibrio de adsorción. Para ello, se suspendió el catalizador de titania  $0.5 \text{ gL}^{-1}$  en una disolución de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a pH 5.6 (pH natural sin modificar). Cabe destacar, que la cantidad de catalizador utilizada corresponde a un valor promedio obtenido de la literatura [3, 5, 33-34].

Durante 60 minutos la disolución se mantuvo en oscuridad y agitación constante. Se observa en la Figura 12 que tanto los catalizadores hidrogenados como el catalizador sin hidrogenar, alcanzan el equilibrio a los 20 minutos de reacción. Por lo tanto, todos los experimentos fotocatalíticos realizados posteriormente, se mantienen durante una hora para alcanzar el completo equilibrio de adsorción y asegurar que no se produzcan desorciones entre las partículas de catalizador-colorante que perjudiquen la degradación.

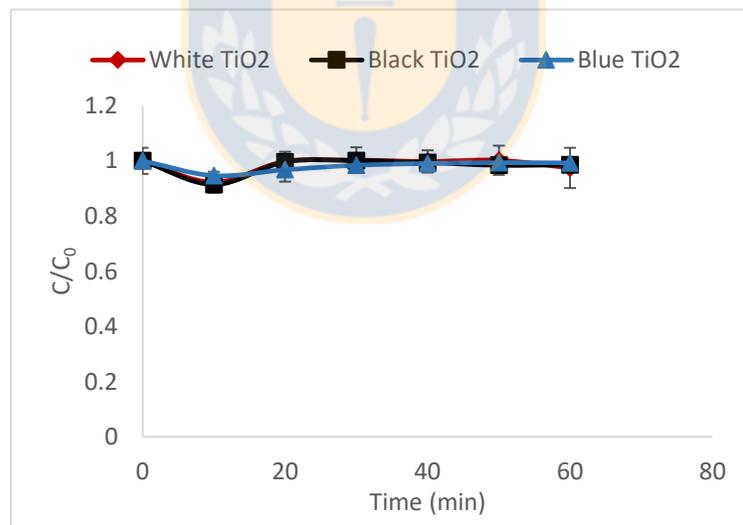


Figura 12. Equilibrio de adsorción MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) para  $\text{TiO}_2$  ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) hidrogenados y sin hidrogenar [Fuente: Elaboración propia].

### 5.2.3 Efecto de la radiación en la actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$

Se realizó el estudio comparativo del efecto que genera la radiación en la oxidación del anaranjado de metilo ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando luz visible y luz UVA. La cantidad de catalizador  $\text{TiO}_2$  correspondiente a  $0.5 \text{ mgL}^{-1}$  se calculó en base a un valor promedio obtenido de la literatura [3, 5, 33-34]. El pH 5.6 utilizado para la disolución de MO corresponde al pH natural sin modificar a  $25^\circ\text{C}$ . Las reacciones se realizaron por triplicado y se midieron por espectroscopía UV-Vis.

Como se observa en la Figura 13 al utilizar irradiación UVA se obtiene una completa degradación del colorante a los 50 minutos de reacción. Por el contrario, al utilizar luz visible a los 50 minutos sólo se ha alcanzado un 31% de degradación. Esto se puede explicar, debido a que el catalizador  $\text{TiO}_2$  absorbe longitud de ondas inferiores a los 390 nm y que corresponden al espectro de luz UVA. Cualquier irradiación con estas características es capaz de generar pares electrón-hueco que contribuyen en la formación de nuevos radicales [22]. Por lo tanto, es importante considerar que la longitud de onda e intensidad de la luz es un parámetro fundamental en el proceso fotocatalítico.

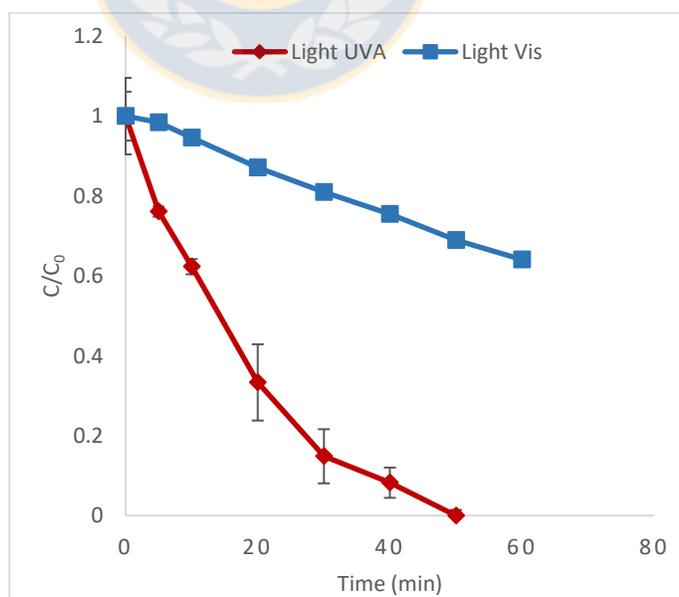


Figura 13. Degradación fotocatalítica de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a pH 5.6 utilizando catalizador P-25  $0.5 \text{ mgL}^{-1}$  irradiado con luz UVA y visible [Fuente: Elaboración propia].

En conclusión, si bien es cierto que el catalizador P-25 es mayormente activo en el espectro UVA, el desarrollo de nuevas investigaciones que permitan mejorar la actividad del  $\text{TiO}_2$  en el espectro visible, son foco de interés. La optimización de las variables pH y cantidad de catalizador resultan determinantes a la hora de favorecer el proceso fotocatalítico.



### 5.3 OPTIMIZACIÓN MULTIVARIADA PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN

El diseño experimental considerando las variables pH y cantidad de catalizador, permitió obtener las condiciones óptimas de degradación del MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) con cada uno de los catalizadores. El factor de respuesta se definió como el porcentaje de degradación de MO a los 60 minutos de irradiación. La Tabla 2 resume el conjunto de experimentos realizados para el  $\text{TiO}_2$  P-25, definidos por el modelo CCC. Las columnas dos y tres representan los valores iniciales de las variables (pH 2 y cantidad de catalizador  $0,8 \text{ gL}^{-1}$ ). Entre paréntesis se indican los valores codificados para cada variable. Los valores experimentales y calculados se observan en las últimas dos columnas. Se obtuvo concordancia entre los valores de respuesta esperados y experimentales.

Por otra parte, el intervalo de pH para cada catalizador se definió de acuerdo con estudios preliminares en los que se evaluó la estabilidad del MO y la cantidad de catalizador se definió considerando la literatura relacionada [3, 5, 33-34]. Para el catalizador  $\text{TiO}_2$  Blue se utilizó un rango de pH que varió de 0,5 a 4 y cantidad de catalizador de  $0,4 \text{ gL}^{-1}$  a  $0,8 \text{ gL}^{-1}$  (ver anexo Tabla A1). En tanto que, para el catalizador  $\text{TiO}_2$  Black (ver anexo Tabla A2) el rango de pH establecido varió de 2 a 8 y la cantidad de catalizador de  $0,2 \text{ gL}^{-1}$  a  $0,8 \text{ gL}^{-1}$ .

Tabla 2. Diseño experimental factorial (CCC) para la degradación de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando  $\text{TiO}_2$  P-25. El factor de respuesta se definió como porcentaje de degradación de MO después de una irradiación de 60 minutos utilizando luz Visible [Fuente: Elaboración propia].

Experimento	Variables		Respuesta	
	$\text{TiO}_2$ P-25 ( $\text{mgL}^{-1}$ )	pH	$Y_{\text{exp}}$ (%)	$Y_{\text{calc}}$ (%)
1	0,2 (-1)	2 (-1)	67,19	67,29
2	0,8 (+1)	2 (-1)	85,87	85,14
3	0,2 (-1)	8 (+1)	23,69	22,27
4	0,8 (+1)	8 (+1)	41,52	39,27
5	0,0758 (-1.4)	5 (0)	21,68	22,17
6	0,9242 (+1.4)	5 (0)	45,15	46,81
7	0,5 (0)	0,758 (-1.4)	57,5	75,18
8	0,5 (0)	9,242 (+1.4)	38,22	40,37
9	0,5 (0)	5 (0)	55,66	54,92
10	0,5 (0)	5 (0)	53,57	54,92
11	0,5 (0)	5 (0)	55,52	54,92

Para determinar si el modelo aplicado a los datos en estudio es adecuado, se corroboró la validez estadística mediante un análisis de varianza (test ANOVA) que considera 4 parámetros importantes a analizar (Tabla 3). El primer parámetro correspondiente a  $R^2$ , es una medida del grado de ajuste del modelo, que para este caso con un valor obtenido de 0,986, da cuenta de lo bien que se ajusta el modelo a los datos propuestos. El segundo parámetro denominado  $Q^2$  corresponde a la capacidad que tiene

el modelo de predecir nuevos datos con un bajo porcentaje de error asociado ( $Q^2 > 0.7$ ). Para este caso, el valor obtenido (0,901) se ajusta al parámetro  $Q^2$  ideal.

La reproducibilidad es otro parámetro a considerar en la validación de un modelo y corresponde a la variación de una respuesta que ha sido evaluada bajo las mismas condiciones. Cuando el valor de reproducibilidad es 1 el error puro es cero. Para este caso, el valor de reproducibilidad es 0,979 lo que indica un bajo error puro y un adecuado manejo de las condiciones experimentales por parte del operador. Por otra parte, cuando la validez del modelo supera los 0,25 significa que el error del modelo está dentro del rango permitido. En este caso, el valor obtenido está sobre el valor de aprobación (0,796) [41].

Tabla 3. Parámetros analizados en la determinación de la validez del modelo [Fuente: Elaboración propia].

Parámetro	Valor
$R^2$	0,986
$Q^2$	0,901
Reproducibilidad	0,979
Validez del modelo	0,796

Con los resultados obtenidos se construyen los polinomios de cada sistema. Las ecuaciones 6-8 representan los polinomios para los catalizadores sin hidrogenar ( $Y_{white}$ ), y los hidrogenados ( $Y_{blue}$   $Y_{black}$ ), donde Y se define como el porcentaje de degradación de MO y describe la interacción de las variables y su influencia en todo el proceso. Los valores entre paréntesis en el polinomio representan la desviación estándar de cada coeficiente codificado. Al observar el polinomio, el coeficiente de la reacción disminuye al utilizar el

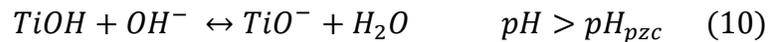
catalizador Black, esto podría corresponder a las nuevas mezclas de titanio generadas en la hidrogenación, que favorecen la recombinación e influyen en la degradación de MO [29]. Por otra parte, la interacción entre ambas variables se ve reflejada en el último término del polinomio. La relación se ve favorecida a pH bajos y alta cantidad de catalizador.

$$Y_{\text{White}} = 54.9 (\pm 1.2) + 8.7 (\pm 0.7) \cdot \text{Cat} - 22.7 (\pm 0.9) \cdot \text{pH} - 10.2 (\pm 0.9) \cdot \text{Cat}^2 + 8.7 (\pm 1.1) \cdot \text{pH}^2 - 0.2 (\pm 1.0) \cdot \text{Cat} \cdot \text{pH} \quad (6)$$

$$Y_{\text{Blue}} = 46.3 (\pm 1.2) + 6.3 (\pm 0.9) \cdot \text{Cat} - 14.5 (\pm 0.9) \cdot \text{pH} - 1.6 (\pm 1.5) \cdot \text{Cat}^2 - 12.9 (\pm 1.5) \cdot \text{pH}^2 - 3.9 (\pm 1.2) \cdot \text{Cat} \cdot \text{pH} \quad (7)$$

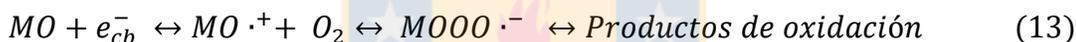
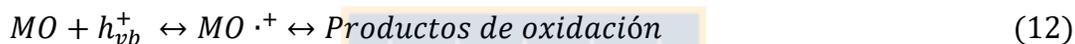
$$Y_{\text{Black}} = 5.5 (\pm 0.7) + 1.6 (\pm 0.4) \cdot \text{Cat} - 3.6 (\pm 0.4) \cdot \text{pH} + 0.1 (\pm 0.5) \cdot \text{Cat}^2 + 2.5 (\pm 0.5) \cdot \text{pH}^2 + 0.3 (\pm 0.6) \cdot \text{Cat} \cdot \text{pH} \quad (8)$$

Los resultados confirman que la variable más importante y de mayor influencia es el pH que se adiciona al sistema. La oxidación se ve favorecida considerablemente a pH bajo, alcanzando su valor máximo a pH 2 (dentro del rango estudiado). Esto se puede explicar debido al comportamiento anfótero del  $\text{TiO}_2$  alrededor de su punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) (ecuaciones 9-10) [42].



El punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) para el  $\text{TiO}_2$  P-25 está entre 5.8-6.8 [43]. Entonces, cuando el  $\text{pH} < 6$  se observa una fuerte adsorción de MO sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  (cargado positivamente) como resultado de la atracción electrostática puesto que el grupo sulfónico del MO siempre tiene carga negativa. En solución alcalina, las moléculas de MO tienen carga negativa y también se espera que su adsorción se vea afectada por

un aumento en la densidad de grupos  $\text{TiO}^-$  en la superficie del semiconductor. Por lo tanto, debido a la repulsión electrostática, el sustrato se adsorbe débilmente [44-45]. Existen tres posibles mecanismos de reacción los cuales pueden contribuir a la degradación del colorante; ataque de radicales hidroxilos (ecuación 11), oxidación directa por  $h_{vb}^+$  (ecuación 12) y reducción directa por  $e_{cb}^-$  (ecuación 13). Se ha determinado que los  $h_{vb}^+$  se consideran como principales especies de oxidación a pH bajo, mientras que los radicales hidroxilos se consideran como la especie predominante a niveles de pH neutros o altos [12,43, 46-47].



La Figura 14 representa tridimensionalmente el efecto del pH y cantidad de catalizador en la degradación de MO a los 60 minutos de reacción con el catalizador  $\text{TiO}_2$  P-25. Utilizando la regresión cuadrática mínima, en este caso, los valores óptimos para pH y carga de catalizador se encuentran alrededor de 2 y  $0,8 \text{ gL}^{-1}$  respectivamente.

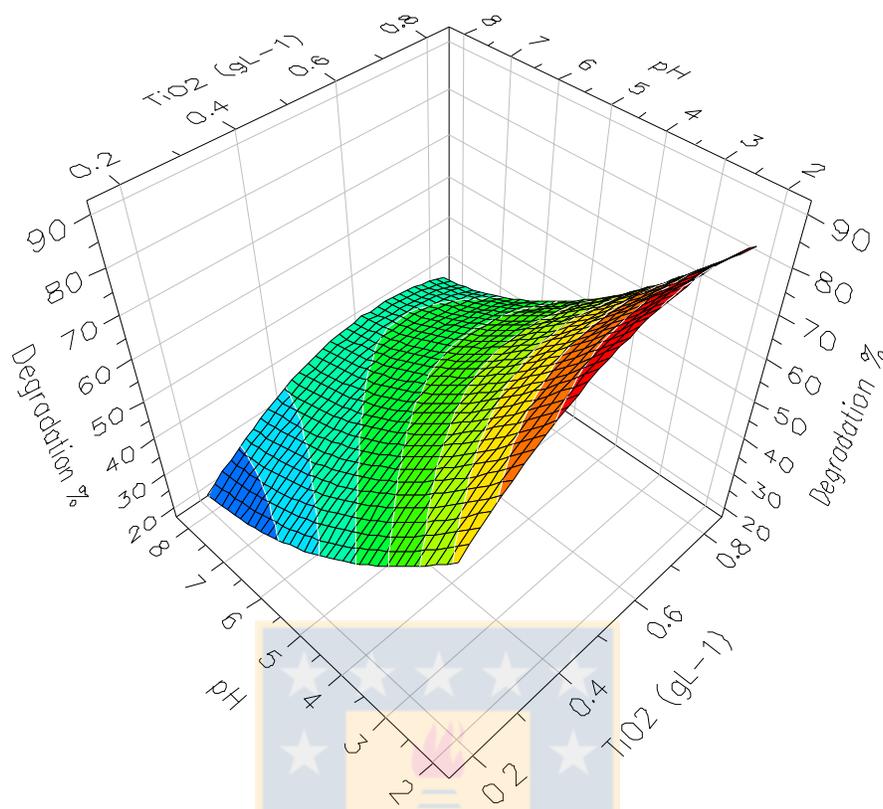


Figura 14. Superficie de respuesta que representa tridimensionalmente el efecto del pH y la cantidad de catalizador en la degradación de MO (%) utilizando  $\text{TiO}_2$  P-25 a los 60 minutos de irradiación con luz visible [Fuente: Elaboración propia].

En conclusión, el modelo aplicado se ajusta a los datos experimentales propuestos y permite obtener un diseño experimental que optimiza las condiciones de reacción utilizando luz visible y mejora la actividad fotocatalítica. Los valores óptimos para los tres catalizadores son pH 2 y cantidad de catalizador  $0,8 \text{ gL}^{-1}$ .

#### 5.4 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE MO BAJO CONDICIONES OPTIMIZADAS

La Figura 15 muestra el perfil de degradación fotocatalítico del MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) bajo condiciones optimizadas ( $\text{pH } 2$  y  $0,8 \text{ gL}^{-1}$ ). La completa degradación de anaranjado de metilo utilizando el catalizador  $\text{TiO}_2$  P-25 se alcanzó a los 75 minutos de irradiación con luz visible, similar a lo obtenido para el catalizador  $\text{TiO}_2$  Blue (90 minutos de irradiación). Por el contrario, al observar el perfil de degradación utilizando  $\text{TiO}_2$  Black, es posible determinar que existe una directa relación entre el aumento del band gap y una disminución en la actividad fotocatalítica producto de la formación de nuevas estructuras cristalinas que podrían atribuirse a distintos estados de oxidación del titanio. Estas nuevas mezclas de óxidos de titanio reducidos podrían actuar como puntos de recombinación [29]. Por lo tanto, este resultado hace suponer que la hidrogenación intensiva de  $\text{TiO}_2$  es contraproducente para la actividad fotocatalítica en el rango solar.

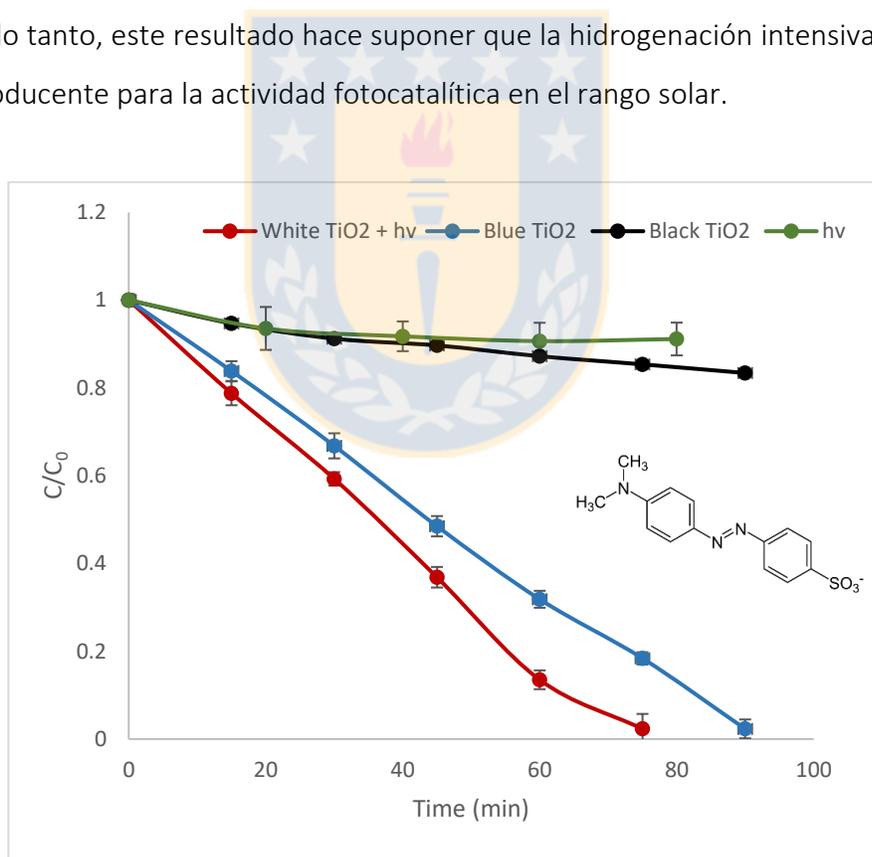


Figura 15. Degradación de anaranjado de metilo ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) bajo condiciones optimizadas de  $\text{pH } 2$  y cantidad de catalizador  $0,8 \text{ gL}^{-1}$  [Fuente: Elaboración propia].

Cabe destacar, que en los ensayos preliminares realizado con luz visible en condiciones no optimizadas (ver Figura 13) se obtiene un 36% de degradación a los 60 minutos de irradiación. Por otra parte, cuando las condiciones de pH y cantidad de catalizador son óptimas, el porcentaje de degradación a los 60 minutos aumenta hasta un 87%. Por lo tanto, la optimización simultánea de las variables en estudio resulta determinante en los resultados obtenidos, mejorando las condiciones de reacción y permitiendo que bajo luz visible se genere una degradación completa en menor tiempo (75 minutos) .

Finalmente, destacar que las muestras de MO bajo condiciones optimizadas, fueron analizadas por HPLC, sin observar diferencias significativas. Esto indica que los compuestos intermediarios formados no interfieren en las mediciones en el rango estudiado, por lo tanto, se continuó trabajando sólo con espectrofotometría UV-Vis (ver anexo Figura A7).



## 5.5 EFECTO DEL PERÓXIDO EN LA DECOLORACIÓN DEL MO

En consideración a la moderada actividad fotocatalítica presentada por los catalizadores de titania, se adicionó peróxido de hidrógeno (6 mM) como agente aceptor de electrones. En ensayos preliminares se utilizaron 3 concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mM, 4 mM y 6 mM) y se determinó que al adicionar una concentración de 6 mM a la disolución se obtenía un menor tiempo de degradación de MO (15 mgL<sup>-1</sup>) bajo radiación visible. La Figura 16 muestra que al adicionar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6 mM) se alcanza la degradación del colorante a tiempos más cortos de reacción. En el caso de TiO<sub>2</sub> P-25, se logró eliminar completamente el MO a los 5 minutos de irradiación, disminuyendo los tiempos de oxidación en forma significativa. Con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se observa una mayor actividad fotocatalítica debido a que al actuar como aceptor de electrones en la banda de conducción, disminuye el fenómeno de recombinación, y contribuye a la producción de radicales *OH*<sup>•</sup> adicionales que favorece la oxidación de los productos (ecuación 14) [48]. Un efecto similar del peróxido de hidrógeno se observa en el caso de titania Blue disminuyendo el tiempo de oxidación total hasta en 6 veces. Con respecto al TiO<sub>2</sub> Black, el efecto es moderado.



Cabe destacar, que los fotones son los encargados de promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, permitiendo que se generen las reacciones de óxido-reducción en el catalizador, debido a esto, se explica que las reacciones que fueron realizadas en ausencia de luz visible y catalizador no presentan actividad fotocatalítica.

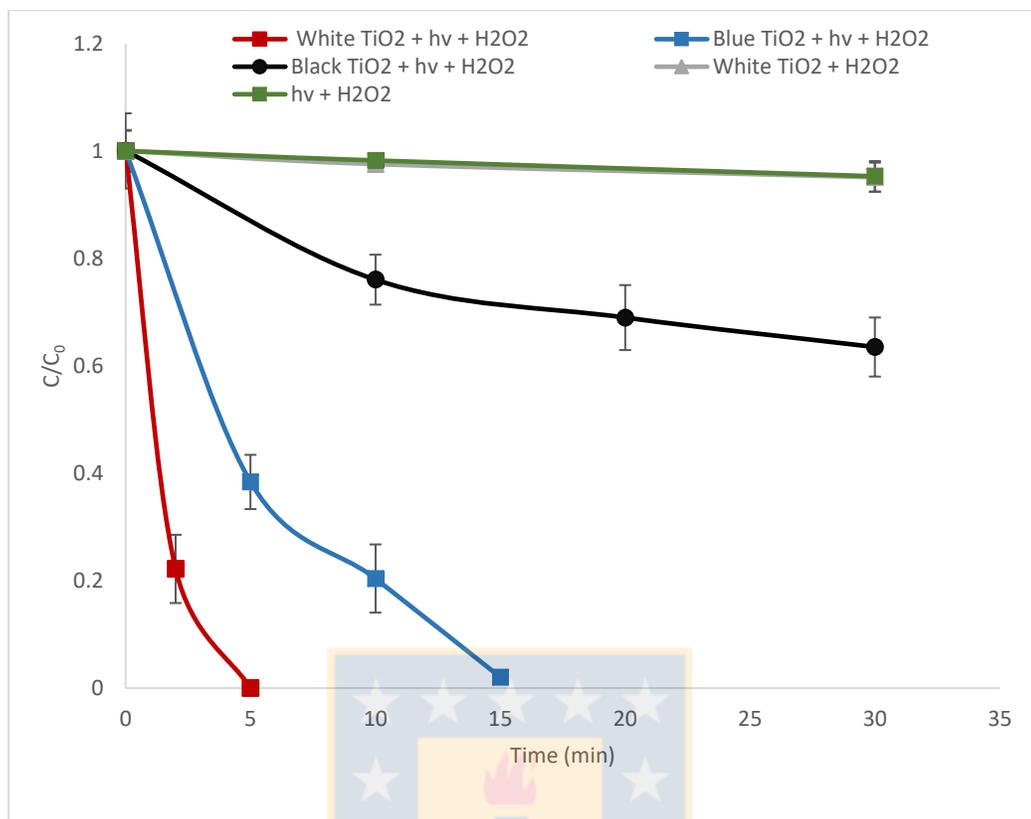


Figura 16. Degradación de anaranjado de metilo ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) bajo condiciones optimizadas ( $\text{pH} 2$  y  $0.8 \text{ gL}^{-1}$  de catalizador) utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6 \text{ mM}$ ) [Fuente: Elaboración propia].

En consecuencia, el efecto generado por la adición de peróxido a la disolución de MO contribuye considerablemente disminuyendo los tiempos de reacción, permitiendo mejorar la actividad fotocatalítica.

## 5.6 SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN

### 5.6.1 Grado de mineralización y DQO

El análisis del COT indica que el porcentaje de carbono total presente en la muestra corresponde a carbono de tipo orgánico. La disolución de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a tiempo cero cuenta con un 100% de carbono orgánico. La evolución del carbono orgánico total bajo condiciones optimizadas ( $\text{pH } 2$  y  $0.8 \text{ gL}^{-1}$ ) utilizando luz visible, se observa en la Figura 17. A medida que transcurre la reacción ocurre la degradación del MO a especies más oxidadas, generando  $\text{CO}_2$  como producto final. La mineralización de MO aumenta con el transcurso del tiempo. A los 90 minutos se tiene un 54 % de mineralización para el catalizador P-25 y un 47% para el catalizador Blue. Luego de eso, la oxidación se hace más lenta, manteniéndose constante sin lograr la mineralización total.

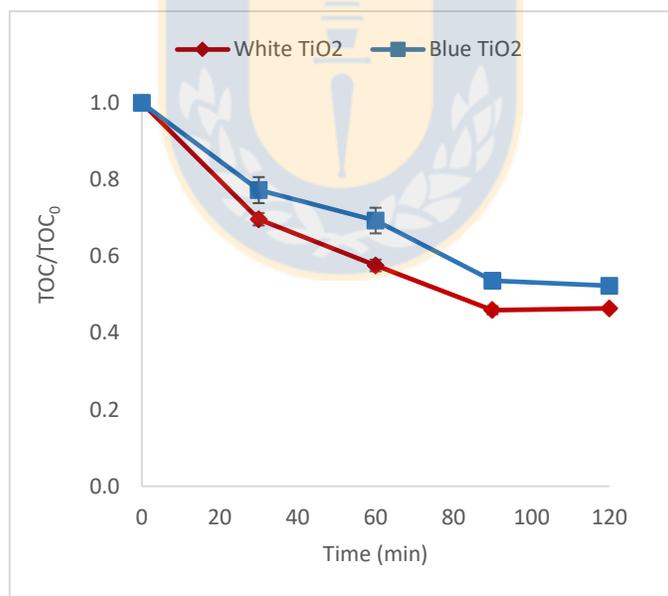


Figura 17. Degradación de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a los 120 minutos de reacción utilizando TOC. Condiciones optimizadas ( $\text{pH } 2$  y cantidad de catalizador  $0.8 \text{ gL}^{-1}$ ) [Fuente: Elaboración propia].

Se determinó, además, la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada mediante análisis de la demanda química de oxígeno, DQO (chemical oxygen demand, COD). En la figura 18 se observa que la disminución de la DQO llega a un 90% a los 120 minutos de reacción, utilizando ambos catalizadores. Esto significa que, a pesar de no alcanzar la mineralización total, la materia orgánica formada como intermediarios oxidados es perfectamente oxidable. Por lo tanto, el tratamiento es altamente efectivo en la reducción de DQO llegando a menos de un 50% a los 90 minutos de reacción. Si bien es cierto, existen diferencias en el compuesto original de MO (en cuanto a los tiempos de decoloración al utilizar el catalizador P-25 y Blue), en el análisis del COT y DQO no existen diferencias significativas y tanto la mineralización como la oxidabilidad de la materia orgánica presente, proceden similar. En conclusión, el tratamiento es efectivo tanto en la reducción de la DQO como en la mineralización de la materia orgánica a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

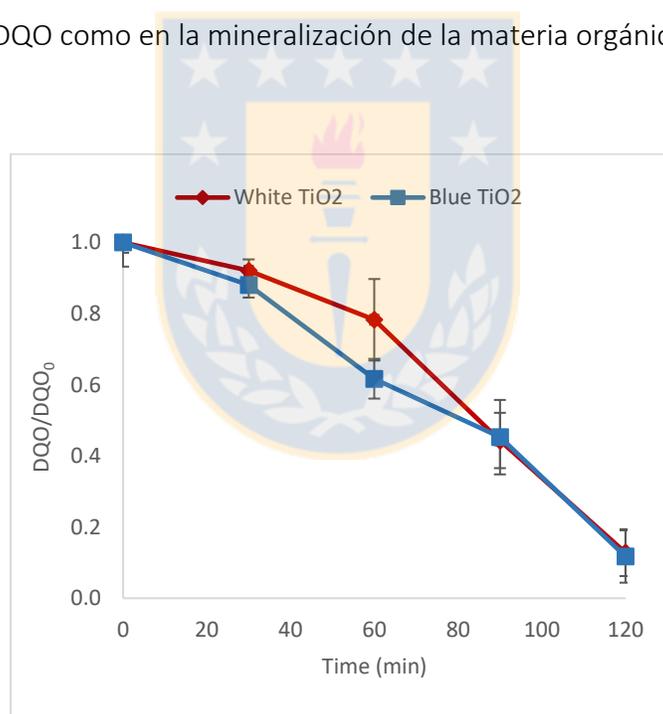


Figura 18. Degradación de MO ( $15 \text{ mgL}^{-1}$ ) a los 120 minutos de reacción utilizando DQO. Condiciones optimizadas pH 2 y cantidad de catalizador  $0.8 \text{ gL}^{-1}$  [Fuente: Elaboración propia].

## 5.7 REDUCCIÓN DE Hg(II) BAJO DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES

A modo de ensayo, se realizaron diferentes reacciones utilizando el catalizador P-25 para conocer la influencia que tienen la adición de materia orgánica a la disolución, y la presencia o ausencia de  $N_2$  en la reducción fotocatalítica. Se utilizó la metodología desarrollada por López-Muñoz y colaboradores, como procedimiento estándar [34]. El catalizador de titania P-25 ( $2 \text{ gL}^{-1}$ ) se suspendió en una disolución de 250 mL de  $HgCl_2$  ( $100 \text{ mgL}^{-1}$  de Hg) a pH 7. Se utilizó 2 mM de ácido fórmico como donador de electrones (reactivo de sacrificio).

Cuando la reacción fotocatalítica comienza, los electrones que se encuentran en la banda de conducción, se transfieren a los aceptores de electrones como por ejemplo, el oxígeno disuelto en solución. Es por esto que al adicionar mercurio (susceptible de ser reducido) éste competirá por los electrones junto con el oxígeno [5]. Cuando la reacción fotocatalítica se realiza en ausencia de oxígeno (mediante burbujeo de  $N_2$  a la disolución) se obtiene un menor tiempo de reducción, mejorando así la actividad fotocatalítica (Figura 19). Esto se puede explicar debido a que la presencia de  $N_2$  desplaza las moléculas de  $O_2$  que se encuentran en el medio acuoso, reduciendo el Hg(II) en menor tiempo [33]. Cabe destacar, que la completa reducción de Hg(II) con burbujeo de  $N_2$  se obtiene a los 5 minutos de reacción, a diferencia de cuando se trabaja sin  $N_2$  (la reacción se completa en 30 minutos). Por otra parte, cuando los electrones son promovidos a la banda de conducción, generan huecos que promueven reacciones de oxidación, por ejemplo, de materia orgánica. En los experimentos realizados con mercurio, se adicionó ácido fórmico (2 mM) como reactivo de sacrificio. En ausencia de materia orgánica la reacción se torna más lenta y se genera la oxidación electroquímica del agua (ecuación 15) [32]. Este es un proceso lento que se inhibe por la recombinación de huecos y electrones fotogenerados [49-50]. Los huecos al oxidar materia orgánica generan radicales orgánicos que contribuyen en una serie de reacciones radicalarias en cadena, mejorando el proceso. El ácido fórmico reacciona con los huecos para producir una especie radical catiónica que en presencia de oxígeno produce  $CO_2$  y  $H_2O$  (ecuación 16). Se observa en la gráfica que la

reacción sin ácido fórmico aumenta de 5 minutos a más de media hora. Además, se realizaron experimentos sin catalizador y sin luz, sin obtener como resultado actividad fotocatalítica. Estos ensayos se realizan tanto con el catalizador sin hidrogenar, como con los catalizadores hidrogenados, obteniéndose resultados similares.

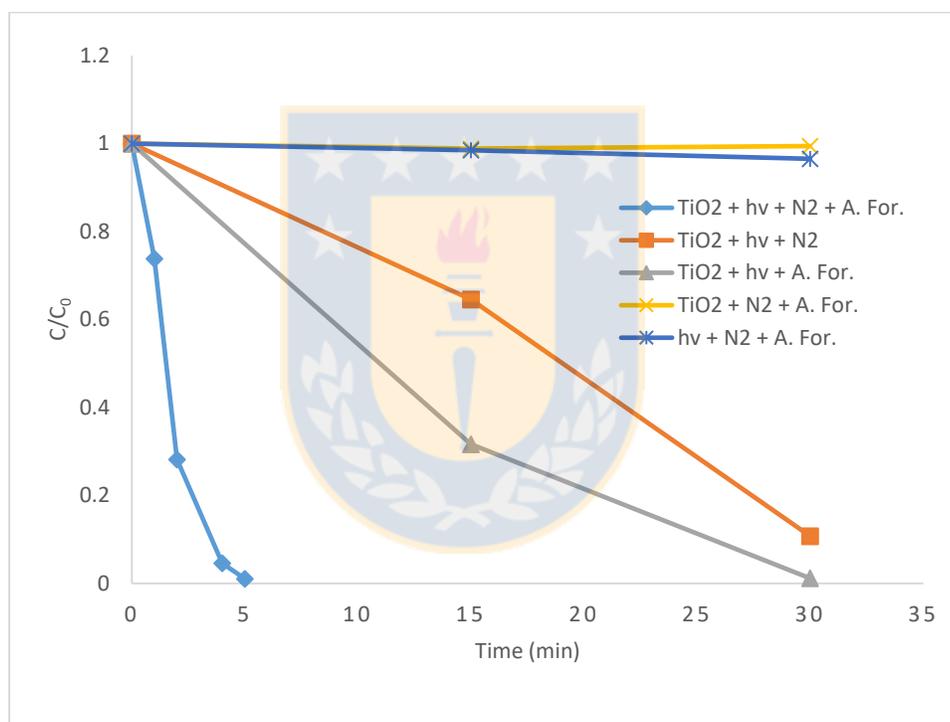
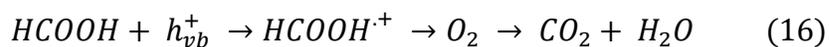
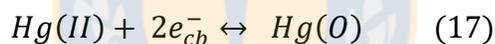


Figura 19. Reducción fotocatalítica de mercurio(II) bajo diferentes condiciones experimentales utilizando catalizador P-25 (pH 7 y 0.2 gL<sup>-1</sup>) irradiado con luz visible [Fuente: Elaboración propia].

## 5.8 REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE MERCURIO Y BALANCE DE MASAS

Lopez-Muñoz y colaboradores [34] estudiaron la eliminación fotocatalítica de Hg(II) a partir de una disolución acuosa de HgCl<sub>2</sub> (100 mgL<sup>-1</sup> de Hg) utilizando el catalizador comercial TiO<sub>2</sub> P-25 (0.2 gL<sup>-1</sup>) y adicionando ácido fórmico 2 mM como donador de electrones. Lo que se realiza en este trabajo, es verificar si esas condiciones fotocatalíticas se cumplen al utilizar los catalizadores hidrogenados Blue y Black.

Se redujo una disolución estándar de HgCl<sub>2</sub> a pH 7 y en presencia de ácido fórmico (2 mM) utilizando los catalizadores hidrogenados y el catalizador sin hidrogenar como método de comparación. Dado que la reducción de Hg(II) debe ocurrir en la banda de conducción con los electrones fotogenerados (ecuación 17), los experimentos se realizaron en presencia y ausencia de nitrógeno para determinar la competencia del O<sub>2</sub> disuelto por los electrones disponibles. Se realizó una curva de calibración a pH 7, a partir de una disolución estándar de mercurio 1000 mgL<sup>-1</sup> (ver anexo Figura A8).



Las muestras obtenidas de mercurio se midieron en un espectrofotómetro de absorción atómica. La Figura 20 da a conocer que con el catalizador sin hidrogenar el Hg(II) se reduce por completo a los 5 minutos y el TiO<sub>2</sub> Blue lo hace a los 10 minutos de reacción. Por el contrario, al observar el perfil de reducción de mercurio utilizando el catalizador TiO<sub>2</sub> Black, se confirma la relación existente entre el aumento del band gap y la disminución de la actividad fotocatalítica producto de la formación de nuevas estructuras cristalinas que podrían atribuirse a distintos estados de oxidación del titanio [29]. Se confirma, que el catalizador comercial P-25 es efectivo en la reducción de Hg(II) según el trabajo realizado por Lopez-Muñoz. Sin embargo, si bien el catalizador P-25 sigue siendo mejor reductor de Hg(II), se determinó la efectividad del catalizador moderadamente hidrogenado para reducir mercurio en solución acuosa bajo radiación visible.

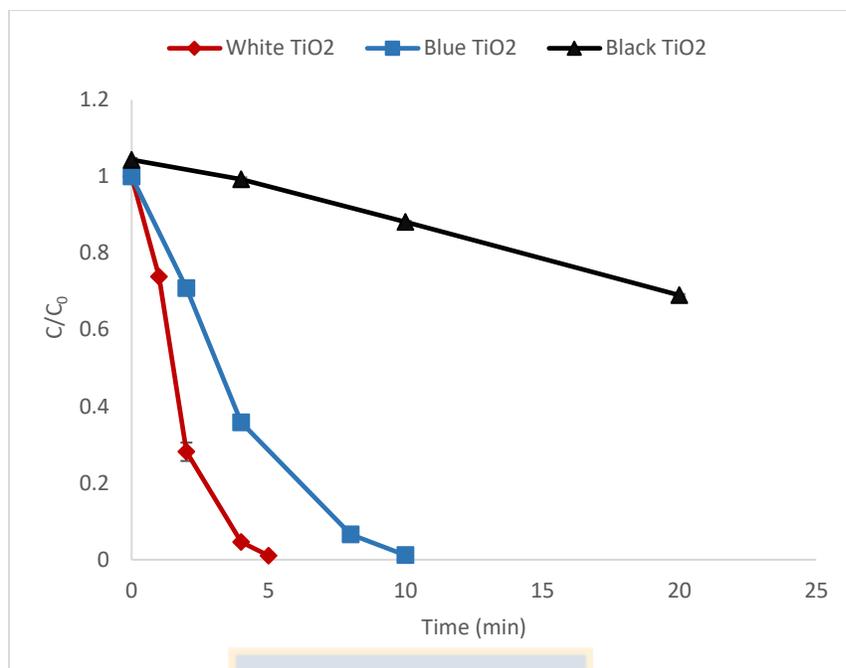


Figura 20. Reducción de Hg(II) utilizando HgCl<sub>2</sub> (100 mgL<sup>-1</sup>) medido en un espectrómetro de Absorción Atómica con llama, a pH 7 y cantidad de catalizador 0.2 gL<sup>-1</sup> irradiado con luz visible [Fuente: Elaboración propia].

Para determinar la capacidad de adsorción del catalizador por el Hg(II) se utilizó una solución de 100 mg L<sup>-1</sup> de HgCl<sub>2</sub> a pH 7. Para ello, se tomaron muestras de 50 mL y se filtraron para su posterior digestión y medición por AAS. En base a los resultados obtenidos, se determinó la cantidad total de Hg(0) formado durante el transcurso de la reacción, a partir de la diferencia entre la concentración de Hg(II) remanente en solución, y la cantidad de Hg(II) adsorbido en el catalizador [Hg(II)/TiO<sub>2</sub>] a un tiempo determinado. La Figura 21 muestra la variación de la concentración de mercurio utilizando titania P-25 al transcurrir 10 minutos de reacción. Se observa que antes de la irradiación con luz visible (tiempo 0) la disolución contiene un 100% de Hg(II) en solución. Iniciada la reacción fotocatalítica (primer minuto) se observa que un 28% del Hg(II) en solución es adsorbido en la superficie del catalizador. Sin embargo, después de 10 minutos de reacción se observa una desorción entre las moléculas Hg(II)/TiO<sub>2</sub> P-25 y por consiguiente, el 96% de mercurio restante ha sido reducido a mercurio(0).

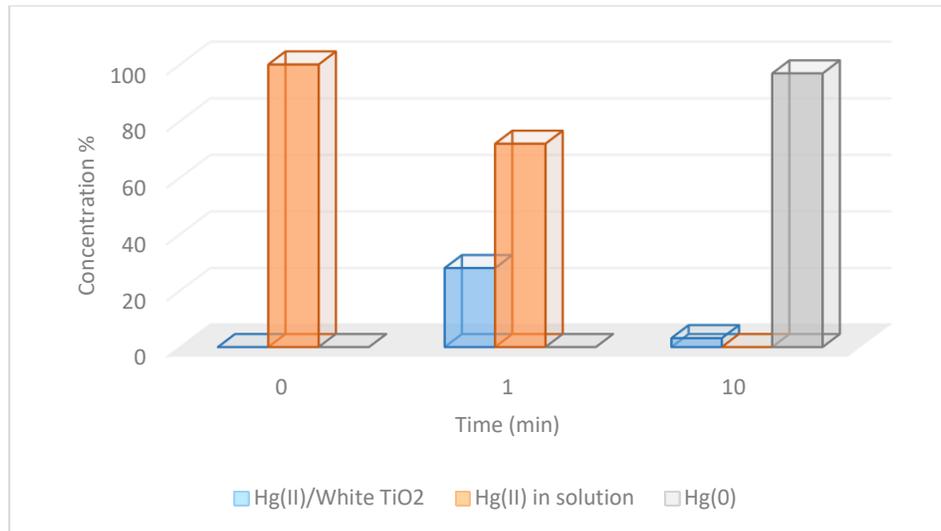


Figura 21. Balance de masas utilizando catalizador  $\text{TiO}_2$  P-25  $0.2 \text{ gL}^{-1}$  y  $\text{Hg(II)}$   $100 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 7 [Fuente: Elaboración propia].

Se realizó el balance de masas para los catalizadores hidrogenados. La Figura 22a muestra que después de 4 minutos de reacción existe aproximadamente un 30% de mercurio remanente en solución, un 4% de mercurio adsorbido en el catalizador [Hg(II)/ $\text{TiO}_2$  Blue] y un 66% de mercurio gaseoso formado. Por otra parte, se observa en la Figura 22b que después de 10 minutos de reacción, el catalizador  $\text{TiO}_2$  Black solo alcanza un 8.3% de mercurio reducido, existiendo un alto porcentaje de mercurio adsorbido en el catalizador (16%). De acuerdo a los resultados obtenidos por Lopez-Muñoz, el pH juega un rol fundamental en la reducción de mercurio, debido a que a pH ácido existe poca afinidad entre el Hg(II) y el catalizador. Se ha determinado que la naturaleza de las especies de Hg(II) presentes en la disolución varía drásticamente con el pH [34]. Serpone y colaboradores, informaron un porcentaje de adsorción de Hg(II) en el catalizador de un 30% a un pH inicial de 4.65 y un 85 a 90% a pH 7,0 para una concentración de  $\text{HgCl}_2$  de 0,5 mM en presencia de  $2 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  P-25 [51]. En solución alcalina, existe un aumento en la densidad de grupos  $\text{TiO}^-$  en la superficie del semiconductor (ecuación 10). Por lo tanto, debido a la

atracción electrostática el sustrato se adsorbe con más fuerza. Por esta razón, resulta favorable la optimización de condiciones de reacción como pH y cantidad de catalizador, para mejorar la reducción fotocatalítica.

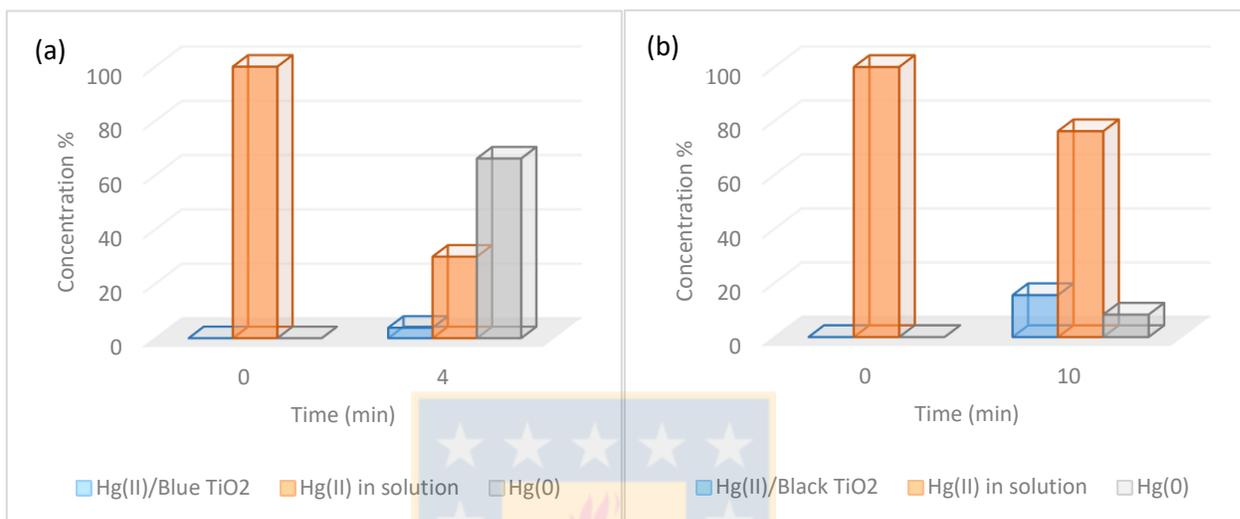


Figura 22. Balance de masas utilizando Hg(II)  $100 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 7 y (a)  $\text{TiO}_2$  Blue  $0.2 \text{ gL}^{-1}$  (b)  $\text{TiO}_2$  Black  $0.2 \text{ gL}^{-1}$  [Fuente: Elaboración propia].

Si bien el catalizador hidrogenado no mejora la actividad fotocatalítica en comparación con el catalizador comercial P-25, demuestra ser eficaz en la oxidación de MO y reducción de Hg(II) ( $\text{TiO}_2$  Blue). En cuando al catalizador de titania hidrogenado bajo condiciones más intensivas, se demuestra que un exceso de hidrogenación genera estados de oxidación desfavorables, perjudicando la actividad fotocatalítica. La eficacia del catalizador comercial, es atribuible a su forma original anatasa y rutilo que en una proporción 80:20 presenta mejor actividad fotocatalítica que sus formas cristalinas individuales [20].

## 6. CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos demuestran que la hidrogenación genera defectos en la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , manteniendo la estructura cristalina intacta. Como consecuencia, se obtiene un aumento en la absorbancia en el espectro visible e infrarrojo cercano, producto de la formación de estados de energía intermedios. Sin embargo, es necesario optimizar las condiciones de hidrogenación para aumentar la actividad fotocatalítica y disminuir los puntos de recombinación, debido a que un exceso en la hidrogenación provoca un aumento en el band gap, perjudicando la actividad fotocatalítica. En cuanto a la degradación de MO queda demostrado que el  $\text{TiO}_2$  P-25 sigue siendo mejor catalizador, a pesar de que el  $\text{TiO}_2$  Blue tiene menor band gap (2.8 eV), lo que da cuenta de la influencia de otros factores en la actividad fotocatalítica. Cabe destacar que, al adicionar peróxido de hidrógeno a la solución aumenta la eficiencia fotocatalítica, debido a su mayor afinidad que el  $\text{O}_2$  por los electrones de la banda de conducción. Además, es posible obtener una disminución en los parámetros COT y la DQO para el proceso optimizado, siendo un tratamiento efectivo en la disminución de la carga orgánica del MO utilizando el catalizador hidrogenado Blue.

Por otra parte, si bien el catalizador comercial de titania P-25 demostró ser mejor reductor de mercurio que los catalizadores hidrogenados, tanto el  $\text{TiO}_2$  Black como el  $\text{TiO}_2$  Blue, demostraron ser efectivos en reducir  $\text{Hg(II)}$  en solución. Además, cabe destacar que tanto el  $\text{N}_2$  encargado de desplazar el oxígeno, como el reactivo de sacrificio utilizado para contribuir a la formación radicalaria, son preponderantes en mejorar la actividad fotocatalítica en la reducción de  $\text{Hg(II)}$ . Es necesario optimizar las condiciones de pH y carga de catalizador en la reducción de  $\text{HgCl}_2$  utilizando los catalizadores hidrogenados, debido a que podría ser un factor determinante a la hora de mejorar la actividad fotocatalítica.

En conclusión, el  $\text{TiO}_2$  P-25 sigue siendo mejor catalizador que las formas hidrogenadas, tanto en la oxidación de MO como en la reducción de  $\text{Hg(II)}$ , sin embargo, se ha demostrado que el catalizador Blue resulta ser eficiente en la oxidación y reducción

fotocatalítica utilizando irradiación visible. Se atribuye al catalizador P-25 una mayor eficacia, debido a la mezcla anatasa y rutilo (sin hidrogenar), que en una proporción estimada 80:20 se obtiene mayor actividad fotocatalítica que sus formas cristalinas individuales [20].



## 7. ANEXO

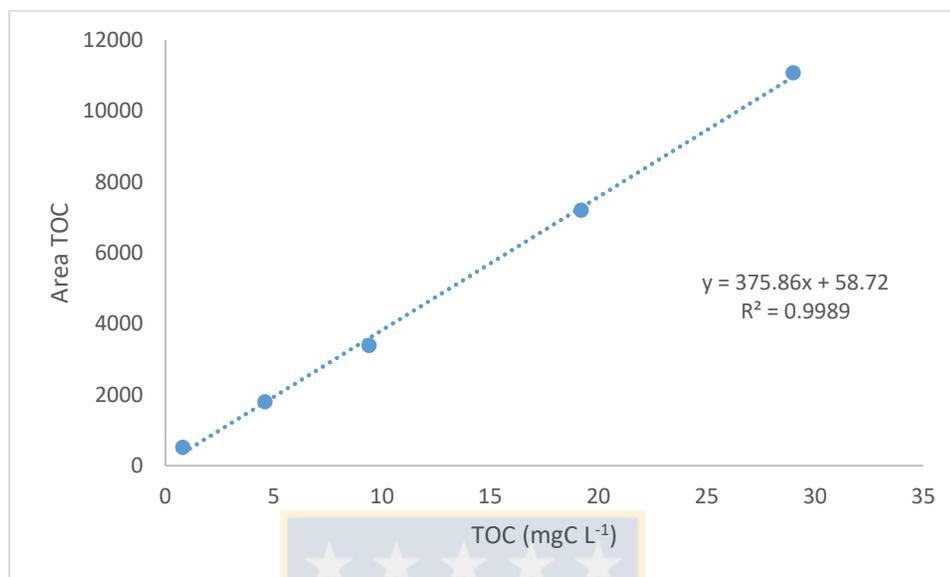


Figura A1. Curva de calibración de ftalato ácido de potasio para la determinación de COT [Fuente: Elaboración propia].

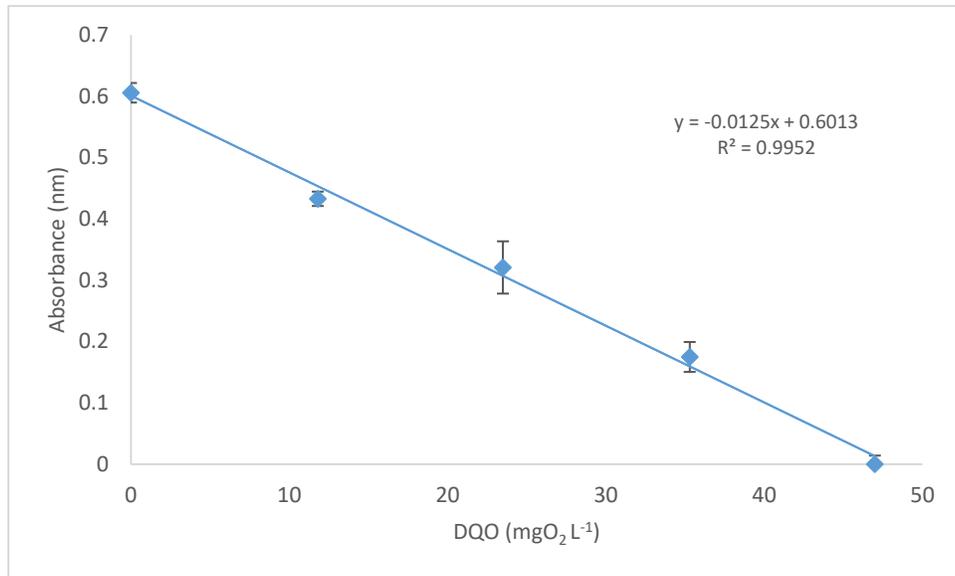
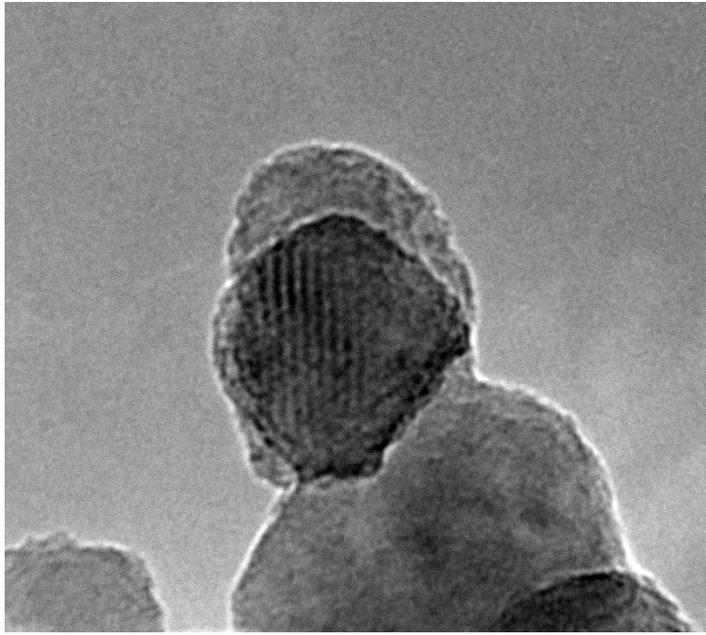


Figura A2. Curva de calibración de *ftalato ácido de potasio* para la determinación de DQO

[Fuente: Elaboración propia].





*Figura A3. Imagen HR-TEM partícula de blue TiO<sub>2</sub> [Fuente: Elaboración propia].*



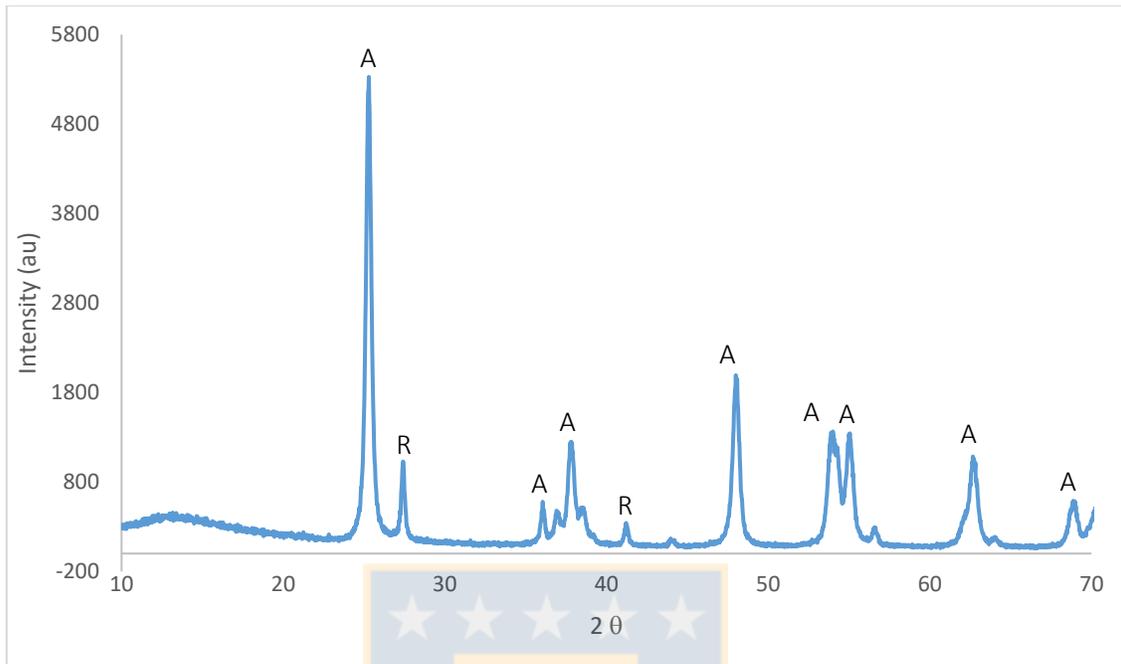


Figura A4. Difracción de rayos X catalizador blue  $\text{TiO}_2$  [Fuente: Elaboración propia].

Tabla A1. Diseño experimental factorial (CCC) para la degradación de MO utilizando **TiO<sub>2</sub> Azul (3:1-300-050)**. El factor de respuesta se definió como porcentaje de degradación de MO después de una irradiación de 60 min utilizando luz Vis [Fuente: Elaboración propia].

Experimento	Variables		Respuesta	
	TiO <sub>2</sub> Azul (mgL <sup>-1</sup> )	pH	Y <sub>exp</sub> (%)	Y <sub>calc</sub> (%)
1	0.4 (-1)	0.5 (-1)	37.89	36.00
2	0.8 (+1)	0.5 (-1)	57.03	56.54
3	0.4 (-1)	4 (+1)	14.83	14.89
4	0.8 (+1)	4 (+1)	18.08	19.54
5	0.4 (-1)	2.25 (0)	36.52	38.35
6	0.8 (+1)	2.25 (0)	51.91	50.94
7	0.6 (0)	0.5 (-1)	45.53	47.91
8	0.6 (0)	4 (+1)	20.38	18.86
9	0.6 (0)	2.25 (0)	44.23	46.28
10	0.6 (0)	2.25 (0)	47.19	46.28
11	0.6 (0)	2.25 (0)	48.29	46.28

Tabla A2. Diseño experimental factorial (CCC) para la degradación de MO utilizando **TiO<sub>2</sub> Negro (3:1-350-060)**. El factor de respuesta se definió como porcentaje de degradación de MO después de una irradiación de 60 min utilizando luz Vis [Fuente: Elaboración propia].

Experimento	Variables		Respuesta	
	TiO <sub>2</sub> Negro (mgL <sup>-1</sup> )	pH	Y <sub>exp</sub> (%)	Y <sub>calc</sub> (%)
1	0.2 (-1)	2 (-1)	11.69	10.46
2	0.8 (+1)	2 (-1)	14.33	13.01
3	0.2 (-1)	8 (+1)	2.327	2.484
4	0.8 (+1)	8 (+1)	6.373	6.465
5	0.0758 (-1.4)	5 (0)	3.046	3.441
6	0.9242 (+1.4)	5 (0)	7.412	8.061
7	0.5 (0)	0.758 (-1.4)	14.07	15.59
8	0.5 (0)	9.242 (+1.4)	6.112	5.322
9	0.5 (0)	5 (0)	5.547	5.714
10	0.5 (0)	5 (0)	6.347	5.714
11	0.5 (0)	5 (0)	4.715	5.714

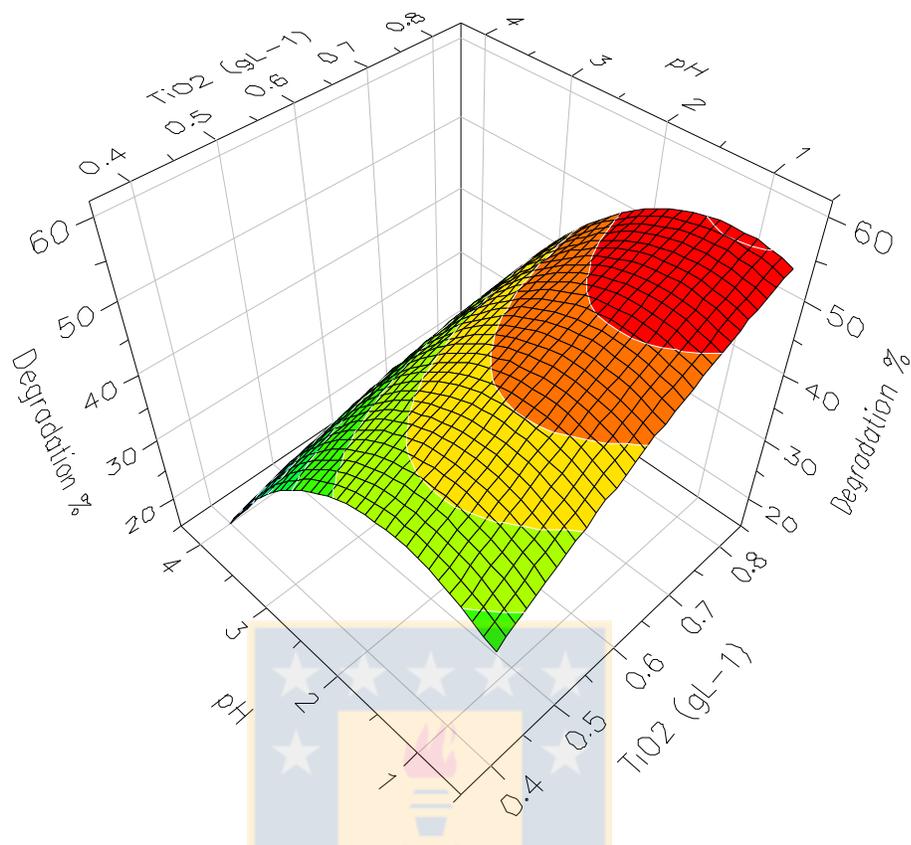


Figura A5. Gráfica de superficie de respuesta que representa tridimensionalmente el efecto de pH y la cantidad de catalizador en la degradación de MO utilizando  $\text{TiO}_2$  Azul a los 60 minutos de irradiación con luz visible [Fuente: Elaboración propia].

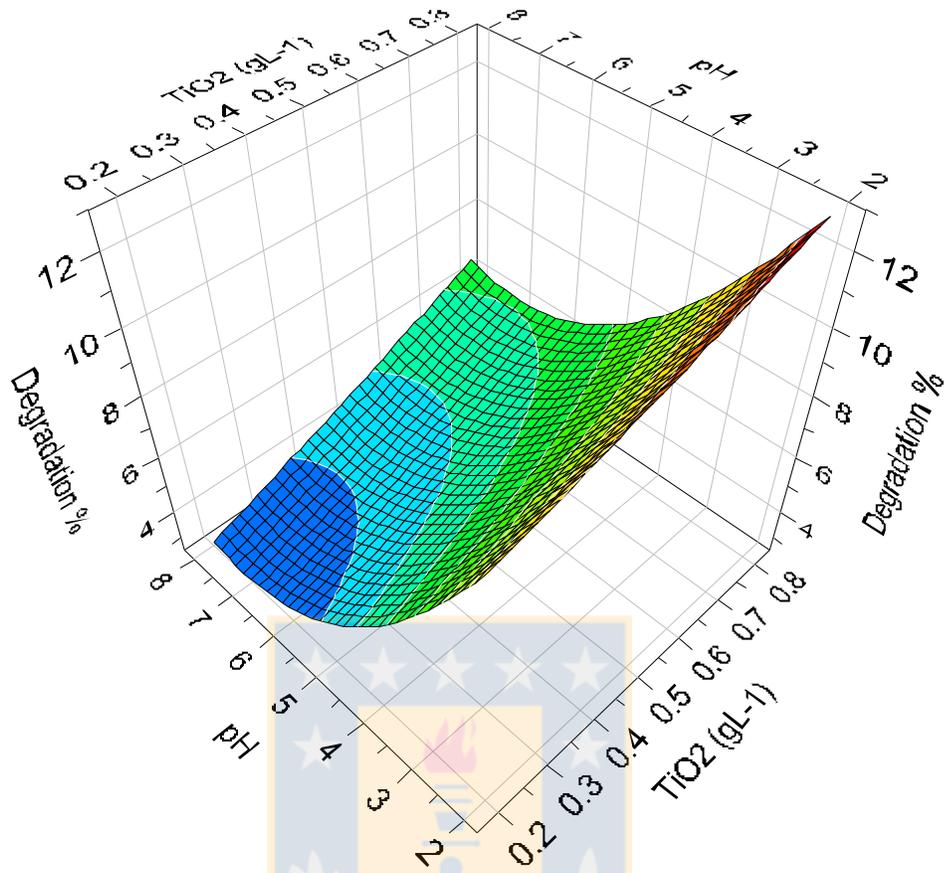


Figura A6. Gráfica de superficie de respuesta que representa tridimensionalmente el efecto de pH y la cantidad de catalizador en la degradación de MO utilizando **TiO<sub>2</sub> Negro** a los 60 minutos de irradiación con luz visible [Fuente: Elaboración propia].

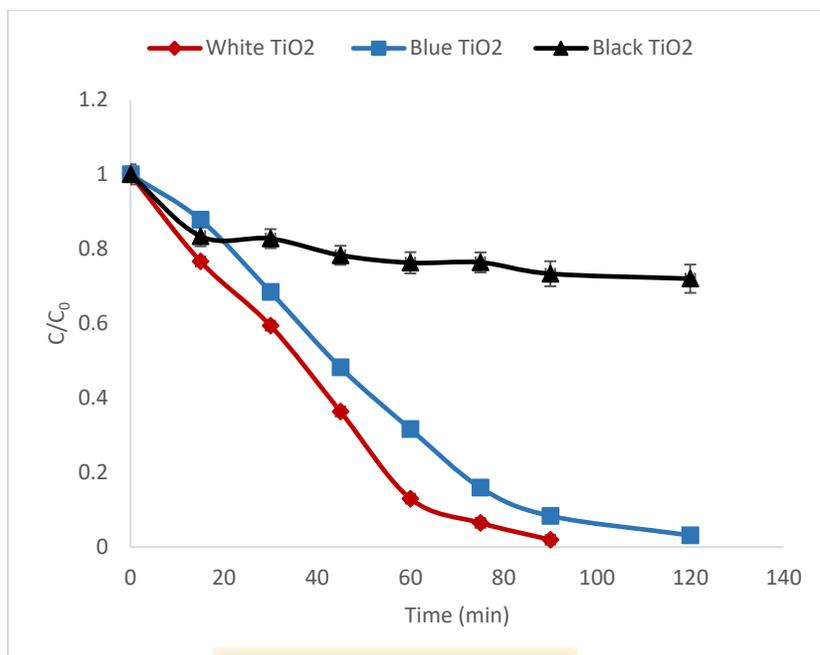
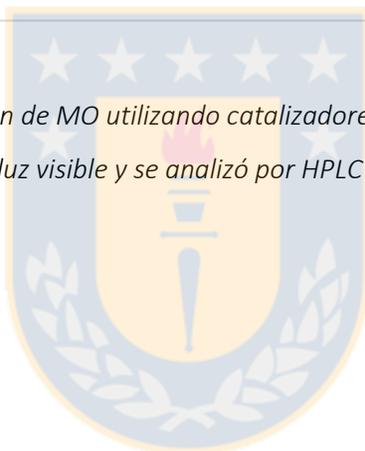


Figura A7. Perfil de degradación de MO utilizando catalizadores hidrogenados y sin hidrogenar. Se irradió la disolución con luz visible y se analizó por HPLC [Fuente: Elaboración propia].



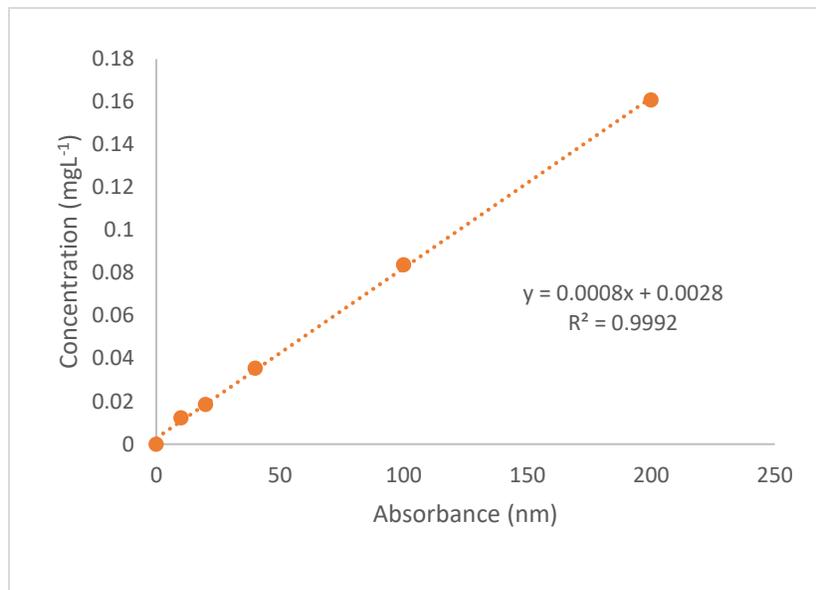


Figura A8. Curva de calibración de solución estándar de mercurio 1000 mgL<sup>-1</sup> a pH 7 [Fuente: Elaboración propia].



## 8. REFERENCIAS

- [1] Wild, S., Rudd, T., Neller, A. (1994). Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 156(2), 93-107.
- [2] Ribeiro, A., Nunes, O., Pereira, M., Silva, A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- [3] Miranda, C., Yáñez, J., Contreras, D., Zaror, C., Mansilla, H. D. (2013). Phenylmercury degradation by heterogeneous photocatalysis assisted by UV-A light. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(13), 1642-1648.
- [4] Mutter, J., Naumann, J., Sadaghiani, C., Walach, H., Drasch, G. (2004). Amalgam studies: Disregarding basic principles of mercury toxicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207(4), 391-397.
- [5] Yepsen, O., Contreras, D., Santander, P., Yáñez, J., Mansilla, H. D., Amarasiriwardena, D. (2015). Photocatalytic degradation of thimerosal in human vaccine's residues and mercury speciation of degradation by-products. *Microchemical Journal*, 121, 41-47.
- [6] Yáñez, J., Guajardo, M., Miranda, C., Soto, C., Mansilla, H. D., Flegal, A. (2013). New assessment of organic mercury formation in highly polluted sediments in the Lenga estuary, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), 16-23.
- [7] Romão, J., Mul, G. (2016). Substrate Specificity in Photocatalytic Degradation of Mixtures of Organic Contaminants in Water. *ACS Catalysis*, 6(2), 1254-1262.
- [8] Domenech, X., Jardim, W., Litte, M. (2004). Advanced Oxidation processes for pollutant removal. In: M.A. Blesa, Sánchez (Eds.) Pollutant removal by heterogeneous photocatalysis. Madrid, Spain: Editorial CIEMAT.

- [9] Singh, T., Srivastava, N., Mishra, P., Bhatiya, A., Singh, N. (2016). Application of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Materials Science Forum*, 855, 20-32.
- [10] Mills, A., Davies, R., Worsley, D. (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6), 417-425.
- [11] Samsudin, E., Sze, N., Ta, Y., Tan, T., Abd. Hamid, S., Joon, C. (2015). Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO<sub>2</sub>. *Journal Sains Malaysiana*, 44(7), 1011-1019.
- [12] Konstantinou, I., Albanis, T. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- [13] Chan, S., Yeong Wu, T., Juan, J., Teh, C. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(9), 1130-1158.
- [14] Chong, M., Jin, B., Chow, C., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027.
- [15] Dalrymple, O., Yeh, D., Trotz, M. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(2), 121-134.
- [16] Nieto J., Mansilla H. D. (2007). Aplicación de la fotocatalisis solar en la degradación de antibióticos. *Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.*
- [17] Tayade, R., Surolia, P., Lazar, M., Jasra, R. (2008). Enhanced Photocatalytic Activity by Silver Metal Ion Exchanged NaY Zeolite Photocatalysts for the Degradation of Organic Contaminants and Dyes in Aqueous Medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(20), 7545-7551.

- [18] Periyat, P. M. (2009). One-Pot Synthesis of Anionic (Nitrogen) and Cationic (Sulfur) Codoped High-Temperature Stable, Visible Light Active, Anatase Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(8), 3246-3253.
- [19] Periyat, P., Baiju, K., Mukundan, P., Pillai, P., Warriar, K. (2008). High temperature stable mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst achieved by silica addition. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), 13-19.
- [20] Periyat, P., Saeed, P., Ullattil, S. (2015). Anatase titania nanorods by pseudo-inorganic templating. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 658-665.
- [21] Kaur, N., Shahi, S., Singh, V. (2016). Choline Chloride Assisted Synthesis of N and Metal Codoped TiO<sub>2</sub> and their Photocatalytic Activity under Visible Light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 92(1), 69-75.
- [22] Garces, L., Mejía, E., Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
- [23] Pey, J., Amat, A. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. *Tesis para optar al grado de doctor. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de Valencia, España.*
- [24] Yañez, E. (2014). Oxidación de ácido cafeico mediante procesos de oxidación heterogéneos y homogéneos. *Tesis para optar al grado académico de Licenciado en Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción, Concepción.*
- [25] Zhou, W., Li, W., Wang, J., Qu, Y., Yang, Y., Xie, Y., Zhang, K., Wang, L., Fu, H., Zhao, D. (2014). Ordered Mesoporous Black TiO<sub>2</sub> as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136(26), 9280-9283.
- [26] Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimney, E., Stach, E., Piner, R., Nguyen, S., Ruoff, R. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282-286.

- [27] Lū, X., Liu, J., Zhu, J., Jiang, D., Xie, J. (2010). Preparation and characterization of heterojunction semiconductor  $\text{YFeO}_3/\text{TiO}_2$  with an enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Research*, 25(01), 104-109.
- [28] Chen, X., Liu, L., Yu, P., Mao, S. (2011). Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, 331(6018), 746-750.
- [29] Tan, H., Zhao, Z., Niu, M., Mao, C., Cao, D., Cheng, D., Feng, P., Sun, Z. (2014). A facile and versatile method for method of colored  $\text{TiO}_2$  with enhanced solar-driven photocatalytic. *Nanoscale*, 6(17), 10216-10223.
- [30] Zeng, L., Song, W., Li, M., Zeng, D., Xie, C. (2014). Catalytic oxidation of formaldehyde on surface of  $\text{HTiO}_2/\text{HCTiO}_2$  without light illumination at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 490-498.
- [31] Zheng, h., Jiang, W., Rashid, M., Cai, Y., Dionysiou, D., O'Shea, K. (2015). Selective Reduction of Cr(VI) in Chromium, Copper and Arsenic (CCA) Mixed Waste Streams Using UV/ $\text{TiO}_2$  Photocatalysis. *Molecules*, 20(2), 2622-2635.
- [32] Valari, M., Antoniadis, A., Mantzavinos D., Poullos, I. (2015). Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. *Catalysis Today*, 252, 190-194.
- [33] Miranda, C. Y. (2009). Photocatalytic removal of methylmercury assisted by UV-A irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90((1-2)), 115-119.
- [34] López-Muñoz, M., Aguado, J., Arancibia, A., Pascual, R. (2011). Mercury removal from aqueous solutions of  $\text{HgCl}_2$  by heterogeneous photocatalysis with  $\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3-4), 220-228.
- [35] Zuo, F., Wang, L., Wu, T., Zhang, Z., Borchardt, D., Feng, P. (2010). Self-doped  $\text{Ti}^{3+}$  enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34), 11856–11857.

- [36] Wang, G., Wang, H., Ling, Y., Tang, Y., Yang, X., Fitzmorris, RC., Wang, C., Zhang, JZ., Li, Y. (2011). Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*, 11, 3026-3033.
- [37] Naldoni, A., Allieta, M., Santangelo, S., Marelli, M., Fabbri, F., Cappelli, S., Bianchi, CL., Psaro, R., Dal Santo, V. (2012). Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 7600-7603.
- [38] Wang, Z., Yang, C., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., Jiang, M. (2013). H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Functional Materials*, 23, 5444-5450.
- [39] Wang, Z., Yang, ., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., Jiang, M. (2013). Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania. *Energy Environmental Science*, 6, 3007-3014.
- [40] Hoang, S., Berglund, S., Hahn, N., Bard, A., Mullins, C. (2012). Enhancing Visible Light Photo-oxidation of Water with TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays via Cotreatment with H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>: Synergistic Effects between Ti<sup>3+</sup> and N. *Journal of the American Chemical Society*, 134(8), 3659-3662.
- [41] Antil., K. (2015). Oxidación de ácido 2,5-dihidroxibenzoico mediante fotocatalisis heterogénea con ZnO. *Tesis para optar al grado de licenciado en Química y al título profesional de Químico. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción. Concepción.*
- [42] Madhu, G. R. (2009). Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) assisted photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Biology*, 30(2), 259-264.

- [43] Poullos, I., Tsachpinis, I. (1999). Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 349.
- [44] Antil-Martini, K., Contreras, D., Yáñez, J., Cornejo, L., Santander, P., Mansilla, H. D. (2017). Solar light driven oxidation of gentisic acid on ZnO. *Solar Energy*, 142, 26-32.
- [44] Tang, W., Zhang, Z., An, H., Quintana, M., Torres, D. (1997). TiO<sub>2</sub>/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 18, 1-12.
- [45] Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann J. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.
- [46] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrmann, J. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, 27-36.
- [47] Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A., García-López, E., Loddo, V., Malato, S., Marcí, G., Palmisano, L., Pazzi, M., Pramauro, E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. *Chemosphere*, 49(10), 1223-1230.
- [48] Wang, Y., Hong, C. (1999). Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Water Research*, 33, 2031-2036.
- [49] Navio, J., Colon, G., Trillas, M., Peral, J., Domenech, X., Testa, J. J., Padron, J., Rodriguez, D., Litter, M. (1998). Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187-196.
- [50] Chen, D., Ray, A. K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56, 1561–1570.

- [51] Serpone, N., You, Y.K.A., Tran, T.P., Harris, R., Pelizzetti, E., Hidaka, H. (1987). AM1 simulated sunlight photoreduction and elimination of Hg(II) and CH<sub>3</sub>Hg(II) chloride salts from aqueous suspensions of titanium dioxide. *Solar Energy*, 39, 491-498.

