

# REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EMPLEANDO CATALIZADORES $\text{TiO}_2$ , $\text{FeMoO}_4/\text{TiO}_2$ , $\text{HPMoCu}/\text{TiO}_2$ CON RADIACIÓN SOLAR SIMULADA Y REACTOR COLECTOR CILÍNDRICO PARABÓLICO

## PHOTOCATALYTIC CYANIDE REMOVAL USING $\text{TiO}_2$ , $\text{FeMoO}_4/\text{TiO}_2$ , AND $\text{HPMoCu}/\text{TiO}_2$ CATALYSTS UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT AND PARABOLIC CYLINDRICAL COLLECTOR REACTOR

Aida L. Barbosa<sup>1\*</sup>, Isel Castro<sup>1</sup>

(1) Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales-LICATUC, Programa de Química, Campus de Zaragocilla, Cartagena - Colombia

\*autor de contacto (e-mail: abarbosal@unicartagena.edu.co)

Recibido: 06/04/2011 - Evaluado: 08/06/2011 - Aceptado: 13/04/2012

### RESUMEN

El propósito de la investigación fue sintetizar catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeMoO}_4$  para mejorar la respuesta del  $\text{TiO}_2$  frente a la luz visible y analizar la influencia de la configuración del sistema de degradación, cámara Suntest system CPS+ y RCCP en los parámetros cinéticos de remoción de cianuro; se concluye que la adición de Fe y Cu aumentó la proporción de fase anatasa en el  $\text{TiO}_2$ , mejoró su absorción en el visible, y disminuyó la energía de banda prohibida. Cuando se usó el  $\text{FeMoO}_4$ , éste eliminó el 87% de cianuro en 120 minutos usando el reactor RCCP, a diferencia del  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cuya degradación fue menor, debido a su facilidad de lixivarse. La cinética de degradación fue mayor con radiación solar directa en el RCCP. Esto mostró que la actividad del  $\text{TiO}_2$  con Fe y Cu, depende de la absorción de la radiación visible y no del cianuro adsorbido.

### ABSTRACT

The purpose of this work, was to synthesis  $\text{TiO}_2$ -doped  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeMoO}_4$  catalysts, to improve  $\text{TiO}_2$  response against visible light, analyzing the influence of system degradation configuration, camera Suntest system CPS+ and PCCR reactor in kinetic parameters of cyanide removal. We conclude that Fe and Cu addition increased anatase phase percentage in  $\text{TiO}_2$ , improved its visible absorption, and its energy band gap decreased. When  $\text{FeMoO}_4$  was used, this eliminated 87% of cyanide in 120 minutes by using PCCR, unlike the  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , whose degradation was less, due to leaching. The degradation kinetics was greater with direct sunlight use in PCCR. It showed that the activity of  $\text{TiO}_2$  with Fe and Cu, depends on visible radiation absorption and not on adsorbed cyanide.

Palabras clave: remoción de cianuro; fotodegradación; heteropolicompuestos; energía de banda prohibida  
Keywords: removal of cyanide; photocatalysts; heteropolycompounds; band-gap energy

## INTRODUCCIÓN

El cianuro atrae al oro para disolverlo y debido a la estabilidad de los complejos formados, es ampliamente usado en la extracción aurífera (Bahnmann, 2004; Mudder & Botz, 2004; Zagury *et al.*, 2004), generando un residuo medioambiental agresivo y fácilmente absorbido por los seres vivos. En la degradación de cianuro se usan métodos de adsorción física, químicos y biológicos (Dash *et al.*, 2009; Reda *et al.*, 2011). Sin embargo, los tratamientos físicos sólo logran separar el cianuro en otra fase, lejos de degradarlo totalmente y forman un sólido residual más complejo de tratar, en concentraciones tóxicas altas (Dash *et al.*, 2009; Yazici *et al.*, 2009; Young, 2001). A gran escala la oxidación química genera especies intermediarias peligrosas, cuyos tratamientos biológicos son limitados, debido a que solo son efectivos a bajas concentraciones de cianuro.

El método tradicional para tratar el cianuro es la clorinación alcalina (Moussavi & Khosravi, 2010) que al usarse de forma inadecuada genera cloruro de cianógeno, extremadamente venenoso. Los procesos de tecnología de oxidación avanzada (POAs), son una opción para degradación de aguas residuales complejas de minería (Bahnmann, 2004), teniendo una limitante en la selección de un óxido semiconductor, que se busca trabaje de forma estable y continua, aprovechando la radiación en la región visible del espectro solar. Es por ello en los últimos años, las investigaciones se han centrado, en el desarrollo de modificaciones en la red del TiO<sub>2</sub> o dopamientos del TiO<sub>2</sub> que alteren el band-gap, mejorando su comportamiento en el rango del visible (Domenech & Jardim, 1998; Peral & Domenech, 1992; Xim *et al.*, 2007). Otros óxidos semiconductores como el óxido de cinc, óxidos de wolframio y sulfuros de metales han sido ensayados, con el fin de que sean activos en la degradación de contaminantes en periodos prolongados de uso, sin que se pierdan sus propiedades morfológicas, texturales y, además, que se adquieran a un bajo costo (Davydov *et al.*, 2001; Ettireddy *et al.*, 2002; Kustov *et al.*, 2007; Chippindale & Hibble, 2009). Por otro lado, el interés científico se ha focalizado en las reacciones redox, poco desarrolladas en las últimas décadas, mejoramiento de la dispersión de semiconductores fotoexcitados para la protección del medio ambiente y en la caracterización interfacial en la transferencia de electrones (Domenech & Jardim, 1998).

La identificación y cuantificación de los estados de oxidación y formas de coordinación de iones de metales de transición en catalizadores de óxidos de metales soportados con el anión cianuro, es crucial para comprender su acción química y catalítica (Buddee *et al.*, 2011; Si-Hyun *et al.*, 2012). En el presente trabajo se sintetizaron nuevos sistemas catalíticos a base de titanio y como agentes de dopamiento óxidos metálicos tipo molibdato de hierro y heteropolimolibdato de cobre, para estudiar su efecto en luz visible en la degradación de cianuro, mediante ensayos en cámara de simulación con parámetros controlados y un ensayo experimental de campo en un colector cilíndrico parabólico (RCCP) de capacidad de 4L.

## METODOLOGIA

### Síntesis del Molibdato de hierro FeMoO<sub>4</sub>

El método de síntesis del FeMoO<sub>4</sub>, fue descrito en la literatura (Barbosa & Brito, 1997; Cano & Barbosa, 2008; Barbosa & Durán, 2008). Para la obtención se usó el siguiente procedimiento: Se preparó 100 mL de solución de sulfato ferroso amónico, 0,5M a un pH=4,0 a 80°C, mezclándose con 100 mL de solución de heptamolibdato de amonio, 0,25 M a un pH=5,0 a 80°C, obteniéndose un precipitado café-verdoso a un pH final de 7, que envejeció por 2h, se filtró a 80°C lavándolo con agua caliente hasta total neutralidad. El precipitado se secó a 110°C por 4 horas. Durante toda la operación, el sistema se mantuvo bajo atmósfera inerte N<sub>2</sub>, con el fin de evitar la oxidación del ion ferroso a férrico. El sólido seco obtenido fue la base para preparar el catalizador dopado, tomando las cantidades necesarias para impregnar el TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25).

### Preparación de TiO<sub>2</sub> dopado con FeMoO<sub>4</sub>

El dopaje se efectuó en una relación de 100:1 en TiO<sub>2</sub> y FeMoO<sub>4</sub> respectivamente, usando el método de impregnación incipiente vía húmeda descrito por (Barbosa & Durán, 2008), una vez obtenido el sólido café claro, se secó al vacío a 120°C.

### Síntesis del (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[CuH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].5H<sub>2</sub>O (HPMoCu)

Se realizó por coprecipitación en vía húmeda utilizando el método reportado por Cano y Barbosa (2008). Se pesaron 2.25 g de Sulfato de cobre y 8.8 g de Heptamolibdato de amonio y se disolvieron en 20 mL y 80 mL de agua desionizada. Estas soluciones se calentaron a 80°C y posteriormente se mezclaron en un reactor de vidrio Borosilicato a una temperatura de ebullición, formándose un precipitado color verde que se filtró. Se recogieron las aguas madres de la filtración en un erlenmeyer cubierto con hielo seco y se agregaron 80 mL de solvente orgánico, precipitando un compuesto azul claro, el cual filtró con lana de vidrio; se repitió la operación recogiendo el precipitado de cada filtración, finalmente se lavó con solvente orgánico polar y se secó a 120° C. Obteniéndose el heteropolimolibdato de cobre, que correspondió a la fórmula (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[CuH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].5H<sub>2</sub>O y abreviaremos como (HPMoCu). La preparación del TiO<sub>2</sub> dopado con HPMoCu se realizó bajo las mismas condiciones usadas para la preparación del TiO<sub>2</sub> dopado con FeMoO<sub>4</sub> (Barbosa & Durán, 2008).

### Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, en un equipo Rigaku miniflex usando radiación Cu K (α) (λ=1.5418 Å) operado a 40 Kv y 30 mA. El área superficial de los catalizadores se determinó por el método B.E.T. en un equipo ASAP Micromeritics 2010. Los espectros de reflectancia difusa (DRS), fueron tomados en un Perkin-Elmer Lambda 4B, λ= 175nm – 900nm con lámpara de halógeno doble haz, usando BaSO<sub>4</sub> como muestra de referencia. El espectro fue realizado en un rango de 200-800nm. Los datos de reflectancia fueron obtenidos por la aplicación de la función de Kubelka-Munk (F(R)) como se muestra en la ecuación 1 (Christi & Kvalheim, 1995).

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

Siendo F(R) la función de reflectancia difusa, teniendo en cuenta que cuando la profundidad de la muestra es infinita  $x \rightarrow \infty$  y se define  $R_{\infty}$  como reflectancia infinita con valores entre 0 y 1. Con fines comparativos todos los espectros fueron normalizados en intensidad a 1,0 y valores del band-gap fueron obtenidos de graficar la función modificada de Kubelka-Munk  $(F(R) \cdot E)^{1/2}$  en función de la energía de la luz absorbida, E (ev).

### Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para los ensayos de degradación de cianuro se realizaron empleando dos sistemas de reacción:

- i) Ensayos utilizando una cámara de simulación Suntest CPS+
- ii) Ensayos luz visible empleando un reactor colector cilíndrico parabólico (RCCP)

Para los experimentos de simulación en la cámara Suntest system CPS+ se usaron frascos fotocatalíticos de vidrio Pyrex de 50 mL (3 cm de diámetro y 5 cm de altura) cerrado con tabiques. Se ilumina con una lámpara de xenón empleando un sistema de Suntest CPS+ (Atlas GmbH) a 400 W/m<sup>2</sup> intensidad de la luz (AM1). El flujo radiante total se midió con un medidor de potencia Kipp & Zonen (cm<sup>3</sup>), tomando muestras cada 30min durante 2 horas. Los análisis de cuantificación de CN<sup>-</sup> libre se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el Standard Methods (4500-CN F) y utilizando un titulador automático Metrohm 751 GPD Titrimo acoplado con un electrodo de Ag 728.

Un segundo procedimiento para realizar los ensayos de degradación fotocatalítica de cianuro, fue empleando un reactor de borosilicato tipo (RCCP) de 4000 cm<sup>3</sup>, con cinco tubos colectores cilíndricos de vidrio conectado en serie, soportados en una plataforma de madera, que tenía una inclinación igual a la latitud de Cartagena 10°.45. La solución contaminante se impulsó desde el recipiente de almacenamiento (4L) con una bomba tipo sumergible (tensión de 110V/60Hz-230V/50Hz, potencia de 35 Watt, proporción de flujo constante de 200 a 1250 L/h) y se expuso a la luz solar (Figura 1). A esta solución se le suministro aire por medio de un micro compresor. Se tomaron muestras de 3mL cada 20 minutos del sistema de reacción durante 2 horas y se centrifugaron durante 10 minutos a 4200 rpm, luego por el método potenciométrico de ion selectivo de cianuro se determinó su concentración (véase la Figura 1).



Fig. 1: Reactor tipo colector cilíndrico parabólico empleado en la degradación fotocatalítica de cianuro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores HPMoCu (1%)/ TiO<sub>2</sub> y FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub>

Las medidas volumen de poro y tamaño del poro y área superficial BET, son mostradas en la Tabla 1. Considerando que la superficie especifica interna BET del TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25) fue 51 m<sup>2</sup>/g, la presencia de HPMoCu 1% incrementó el área de superficie interna en 7 m<sup>2</sup>/g, en tanto que la adición del molibdato ferroso condujo a un catalizador con mayor área con un aumento del 11 m<sup>2</sup>/g, esto podría indicar que hubo una mayor inserción de las especies de hierro en el soporte de la titania (Shani *et al.*, 2007; Carneiro *et al.*, 2007).

Tabla 1: Resultados del área BET, volumen y tamaño del poro para los catalizadores dopados.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño Poro (nm)
HPMoCu(1%)/TiO <sub>2</sub>	57.99	0.19	13.2
FeMoO <sub>4</sub> (1%)/TiO <sub>2</sub>	61.41	0.42	27.5
TiO <sub>2</sub> degussa P-25	51.01	0.68	8.8

El análisis del tamaño y volumen de los poros para el TiO<sub>2</sub>, reveló grandes diferencias con el dopaje, la adición de 1% de FeMoO<sub>4</sub> al TiO<sub>2</sub> generó un aumento en el tamaño de los mesoporos con relación al HPMoCu, mostrando que la estructura y tamaño del mesoporo obtenidos, dependen del tipo de compuesto y de la geometría de empaquetamiento de las partículas, que en el caso del molibdato de hierro al ser menos voluminoso, interacciona con la red del TiO<sub>2</sub> y favorece un aumento del poro. El volumen de poro medio que caracteriza al TiO<sub>2</sub> degussa P-25 fue 0,68 cm<sup>3</sup>/g disminuyó, como era de esperarse, con la adición de los

agentes dopantes, para el HPMoCu (1%) /TiO<sub>2</sub> el volumen de microporo fue más pequeño 0.19 cm<sup>3</sup>/g. Para el TiO<sub>2</sub> con molibdato de hierro se favoreció una la formación de una estructura tipo mesoporosa, según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (I.U.P.A.C).

En la Figura 2, los difractogramas de los catalizadores dopados, revelan una alta cristalinidad con predominio de la fase anatasa, con picos característicos en ángulos 2θ iguales a: 24.88°, 37.43°, 47.68° (Mills & Le Hunte., 1997) y la forma de rutilo con ángulos 2θ iguales a 26.98°, 35.76°, 53.77°, cuando el dopaje se hizo con HPMoCu se registraron señales muy débiles, características de este compuesto en 2θ 17.56°, 15.46°, y 29.38°, (Vásquez *et al.*, 1999), los cálculos de la relación de anatasa rutilo fueron de 0.76 mayor que la titania pura que resulto ser 0.58, denotando que si hubo interacción del cobre con la red del TiO<sub>2</sub>, que podría estabilizar la fase anatasa.

Cuando la superficie del TiO<sub>2</sub> fue dopada con el molibdato ferroso (espectro c), las señales correspondientes al hierro en 2θ 33,4° y 56,5° no se aprecian fácilmente, debido a que queda finamente disperso sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, se pudo notar un incremento de la cristalinidad con relación al FeMoO<sub>4</sub> másico, espectro d, que resulto ser más amorfo. La relación anatasa rutilo para el FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub>, obtenida por el tratamiento de los datos del difractograma según lo reportado (Spurr & Myers, 1957) fue de 0.78, mayor que en el TiO<sub>2</sub> puro y el HPMoCu (1%) /TiO<sub>2</sub>, lo que indicaría una mayor interacción con la red del TiO<sub>2</sub>.

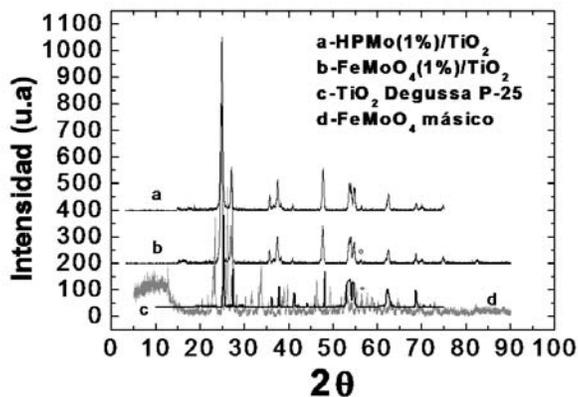


Fig. 2: Difractograma de HPMoCu (1%)/TiO<sub>2</sub>, FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y FeMoO<sub>4</sub> másico

A partir del espectro de absorción UV-visible DRS (Figura 3), aplicando la función de Kubelka-Munk, se examinó el ancho de la banda de energía prohibida estimada (o gap de energía, E<sub>g</sub>), mediante la grafica de [F(R)\*E]<sup>1/2</sup> vs. E (eV) (Figura 4). La longitud de onda de absorción se calculo mediante la ecuación, λ<sub>0</sub>=1240/E<sub>B</sub>, donde E<sub>B</sub> es la energía (Liu *et al.*, 2008). De acuerdo con las bandas de absorción (Figura 3), para el HPMoCu (1%)/TiO<sub>2</sub> y FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub> en la región espectral entre 409nm a 416nm, se apreciaron interacciones de electrones n y π al estado excitado π\*. El dopaje del TiO<sub>2</sub> con los compuestos de Fe y Cu originaron transiciones de tipo n→π\* con desplazamiento hacia una longitudes de onda más cortas, tipo hipsocrómico hacia el azul. Para el catalizador HPMoCu (1%) /TiO<sub>2</sub> el desplazamiento fue 7nm más hacia el azul que para el FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub>, lo que pudo deberse a la presencia de hidrógenos enlazados y una menor cristalinidad con respecto al FeMoO<sub>4</sub> (1%)/TiO<sub>2</sub>. El FeMoO<sub>4</sub> másico registró el mayor corrimiento de la absorción en el visible a λ<487nm debido a su naturaleza amorfa, estos resultados demuestran que la interacción del metal de transición con el TiO<sub>2</sub> mejoro su absorción con luz visible.

Los valores del ancho de banda de energía prohibida estimada, extraídos de la Figura 4 se muestran en la Tabla 2. Los resultados indican que las energías de banda prohibida para el HPMoCu (1%)/TiO<sub>2</sub> y FeMoO<sub>4</sub> (1%) /TiO<sub>2</sub>

estuvieron en el rango 2.9 eV y 2.6 eV considerablemente menor que el  $\text{TiO}_2$  puro (3.1eV), el descenso en el valor de  $E_g$  puede deberse al efecto de los iones de los metales de transición, usados en el dopaje que dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ , podrían reducir el ancho de banda prohibida e inducir la absorción de la luz visible en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo que está acorde con (Guo *et al.* 2007; Carneiro *et al.*, 2007; Anpo *et al.*, 2002).

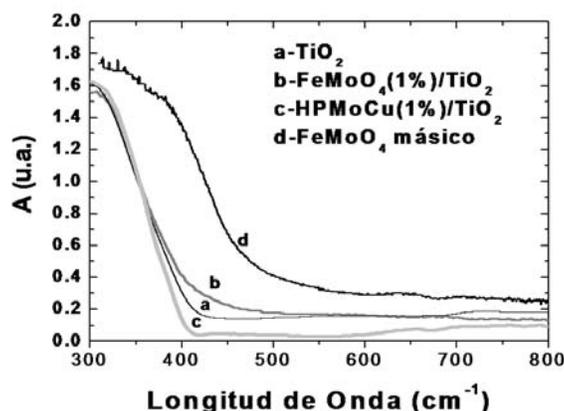


Fig. 3: Espectros de reflectancia difusa UV- Vis de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HPMoCu (1\%)/TiO}_2$ ,  $\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$  y  $\text{FeMoO}_4$

Tabla 2: Resultados del área BET, relación anatasa rutilo, valores de energía de banda prohibida y longitud de onda de la absorción, para los catalizadores sintetizados.

Muestra	relación anatasa/rutilo	Band-gap (eV)	Absorción $\lambda$ (nm)
HPMoCu (1%)/ $\text{TiO}_2$	0.76	2.6	<416
$\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$	0.78	2.9	<409
$\text{TiO}_2$ P-25 -Degussa	0.58	3.1	<387
$\text{FeMoO}_4$	-	2.6	<487

#### Evaluación de la degradación fotocatalítica de cianuro

Antes realizar el estudio cinético de degradación del cianuro a diferentes condiciones experimentales, se realizaron los blancos de reacción, para determinar la contribución de la adsorción del catalizador  $\text{TiO}_2$  y/o  $\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$  y  $\text{HPMoCu (1\%)/TiO}_2$ , el efecto de la aireación y la fotólisis. Se observó que la presencia de aire y la adsorción no contribuyen de manera significativa en la remoción del cianuro, tampoco la fotólisis supero el 10%, ratificando que el proceso de degradación ocurre por catálisis heterogénea.

Los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  impregnados fueron utilizados para la degradación de ion cianuro, bajo radiación solar simulada y directa, con la finalidad de averiguar cómo influye la absorción de la radiación visible en desempeño del  $\text{TiO}_2$ , usando 0.05g/L de catalizador un pH=9.5 y 2h de reacción, analizando muestras cada 20 minutos, los resultados se presentan en las Figura 5 y en la Tabla 3. La inserción de los metales de transición en la red del  $\text{TiO}_2$  favoreció eficientemente la separación de las cargas, prolongando el tiempo de vida e inhibiendo la recombinación del electrón-hueco, causando un mejoramiento en la reactividad del  $\text{TiO}_2$  puro, acorde con (Anpo *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2008) en la conversión del cianuro a cianato y iones amonio. Los datos de la actividad catalítica efectuados en la cámara de simulación suntest mostraron un comportamiento cinético más lento, con porcentajes de remoción ligeramente menores que RCCP, donde la radiación fue directa y más intensa, esto nos indica que un mejor desempeño catalítico del  $\text{TiO}_2$ , fue debido a la absorción en el espectro visible que experimento con la presencia de

los metales de transición y no es debida a la adsorción de cianuro sobre los catalizadores que resulto ser baja. El mejor rendimiento en la degradación fue obtenido con el catalizador impregnado con el  $\text{FeMoO}_4$ , con un 80% en 2h de irradiación con luz visible, mientras que  $\text{TiO}_2$  puro presentó un 75.9%, este aumento se podría explicar por varios hechos: el primero, la existencia de una mayor porosidad con predominancia de mesoporos respecto al dopado con el  $\text{HPMoCu}(1\%)/\text{TiO}_2$ , como se apreció por DRX, el hierro permanece finamente disperso en la superficie del  $\text{TiO}_2$  con una interacción fuerte, lo que origina que la absorción de fotones sea desde 409nm, dotándolo de un mayor número de fotones en la región visible, mejorando su fotoactividad como lo reporta (Deganello *et al.*, 2000; Litter, 1999; Mansilla *et al.*, 2010) además, esta longitud de onda más corta favorece la generación de radicales hidroxilo directamente, lo que potencializaría su acción fotocatalítica (Liu *et al.*, 2008).

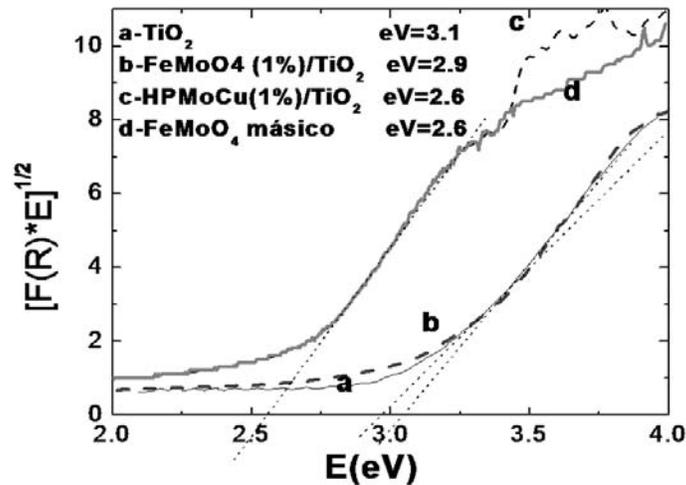


Fig. 4: Gráfica de la función de Kubelka-Munk  $[F(R)*E]^{1/2}$  vs. E (eV) de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HPMoCu}(1\%)/\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$  y  $\text{FeMoO}_4$

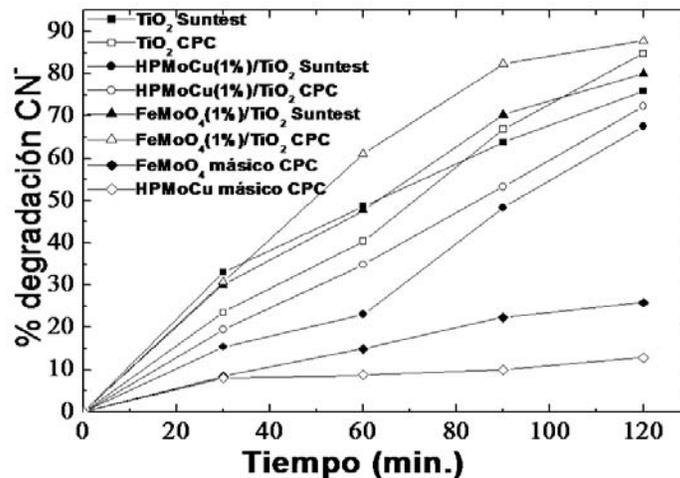


Fig. 5: Gráfica de las curvas de degradación de  $\text{CN}^-$ , para: (□)  $\text{TiO}_2$  suntest, (■)  $\text{TiO}_2$  (RCCP), (□)  $\text{HPMoCu}(1\%)/\text{TiO}_2$  Sunttest, (▲)  $\text{HPMoCu}(1\%)/\text{TiO}_2$  (RCCP), (○)  $\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$  Sunttest, (●)  $\text{FeMoO}_4(1\%)/\text{TiO}_2$

(RCCP), ( $\diamond$ ) HPMoCu (RCCP) y ( $\blacklozenge$ ) FeMoO<sub>4</sub> (RCCP)

Tabla 3: Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en el sistema de reacción usando Suntest system CPS+ y el reactor colector cilíndrico parabólico (RCCP) y energía de band-gap

Catalizador	E <sub>g</sub> (eV)	%remoción de CN <sup>-</sup> ( RCCP )	%remoción de CN <sup>-</sup> (Suntests)
FeMoO <sub>4</sub> (1%) /TiO <sub>2</sub>	2.9	87.8	80.0
TiO <sub>2</sub> P-25	3.1	84.7	75.9
HPMoCu (1%) /TiO <sub>2</sub>	2.6	72.3	67.5
FeMoO <sub>4</sub>	2.6	22.3	20.1
HPMoCu	-	17.2	15.2

Otro factor es la superficie específica interna que cuando se añade el compuesto de hierro al TiO<sub>2</sub> se incrementa en 11m<sup>2</sup>/g, reduciendo los efectos difusionales y la resistencia para lograr la degradación del cianuro. Un tercer aspecto se debe a efectos superficiales, como fue su alta cristalinidad y una razón anatasa-rutilo de 0.78 mayor que para el TiO<sub>2</sub> puro que fue 0,58, esto evita la recombinación de electrones fotoexcitados y huecos en defectos localizados sobre la superficie y dentro del bulk de las partículas mejorando las propiedades fotocatalíticas (Kominami *et al.*, 2001; Ohtani *et al.*, 1997; Serpone *et al.*, 1994). Para el FeMoO<sub>4</sub> másico pese a que absorbe en la luz visible 487nm, posee una superficie específica baja y debido a su amorficidad, se facilita la recombinación del par electrón y la vacancia catiónica registrando resultados en la degradación de cianuro muy bajos.

Con los ensayos en la cámara de simulación Suntest system CPS+ se controlaron mayormente los parámetros lográndose que la intensidad de la radiación fuera constante por dos horas, para inferir sobre la estabilidad de los catalizadores, los resultados mostrados en la tabla 3 reflejan que a los 30 min de reacción el TiO<sub>2</sub> puro y el impregnado con FeMoO<sub>4</sub> degradan de igual forma el contaminante, a 90 minutos y 120 minutos de irradiación, un desempeño mejor lo mostró el catalizador dopado con hierro, como se esperaba por su relación mayor de anatasa/rutilo, siendo la fase anatasa activa porque posee una mayor densidad de grupos OH<sup>-</sup> en relación a la fase rutilo y menor velocidad de recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, implicando una mayor concentración de radicales HO• (Sakthivel *et al.*, 2006), la estabilización de la fase activa, hizo que el catalizador fuera más resistente a mayor tiempo de uso en luz visible, llama la atención el bajo desempeño del catalizador HPMoCu (1%)/TiO<sub>2</sub>, que alcanzó solo un 67.5% en 120 min, pese a que absorbe en el visible desde 416nm y posee un energía de banda prohibida de 2.6ev y que algunas especies de cobre han mostrado efectividad en la remoción de cianuros (Yazici *et al.*, 2009; Yeddou *et al.*, 2011), sin embargo fue menos estable en fase acuosa, favoreciéndose la lixiviación del cobre como lo muestra la tabla 4, este bajo rendimiento pudo deberse además, de los factores texturales descritos anteriormente y la reducción del CuO a Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup>, que probablemente toma lugar cuando el TiO<sub>2</sub> es fotoexcitado, considerando que el Cu<sup>+</sup> es inestable y es fácilmente reoxidado, si queda atrapado en el hueco formando el Cu<sup>2+</sup>, este puede ser un centro de recombinación disminuyendo la fotoactividad (Song *et al.*, 1999; Dai *et al.*, 2010).

Tabla 4: Resultados del cobre lixiviado del catalizador HPMoCu (1%)/TiO<sub>2</sub> en la reacción de remoción de cianuro.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)
0	0.93
30	1.06
60	1.64
90	1.55
120	1.75

Los resultados de la degradación con el ensayo de campo efectuado en un reactor colector cilíndrico parabólico (RCCP), fueron mayores para los tres catalizadores estudiados, con un 7% de incremento en la conversión con respecto a los resultados obtenidos con la cámara suntest, debido a los factores antes expuestos y al tipo de geometría diferente que se tiene en el reactor tipo RCCP, que fue muy eficiente para concentrar la luz, que la cámara de simulación Suntest system CPS+.

## CONCLUSIONES

Los resultados indican la presencia de Cu y Fe en el  $\text{TiO}_2$  fue efectiva en mejorar su respuesta en la región del espectro visible, debido a que causaron una disminución en la energía de banda prohibida  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  puro. El dopaje con el  $\text{FeMoO}_4$  originó un catalizador más estable y activo con una absorción a longitudes de onda en el visible cerca de 409 nm. Pese a que el dopaje con el compuesto de cobre, produjo energías de banda prohibida menores y una longitud de onda de absorción mayor que el  $\text{TiO}_2$  puro, no presentó buen rendimiento en la remoción de cianuro con luz visible, esto se asoció con características superficiales y morfológicas e inestabilidad del cobre sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  que facilitó su lixiviación.

## AGRADECIMIENTOS

Al CICAT-UIS Dr. Aristobulo Centeno. Isel Castro agradece beca Joven Investigador Colciencias 2009. A la Vicerrectoría de Investigaciones Unicartagena por financiamiento proyecto 1673-2008 y 2009 de sostenibilidad de grupos.

## REFERENCIAS

1. Anpo, M., Takeuchi, M., Ikeue, K. & Dohshi, S. (2002). Design and development of titanium oxide photocatalysts operating under visible and UV light irradiation. The applications of metal ion-implantation techniques to semiconducting TiO and Ti/ zeolite catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6, 381-388.
2. Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77, 445-459.
3. Barbosa, A.L. & Brito, J.L. (1997). Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfided molybdates of Fe(II), Co (II) and Ni (II). *Journal of Catalysis*, 171(2), 467-475.
4. Barbosa, A.L. & Duran, K. (2008). Uso de la fotocatalisis heterogénea en la descontaminación de aguas por remoción de plomo usando como catalizador  $\text{TiO}_2$  P-25 y  $\text{TiO}_2$  P-25 dopado con compuestos a base de hierro y molibdeno. Actas XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (LT6-P125-J, p.287), Benalmádena (Málaga), España.
5. Buddee, S., Wongnawa, S., Sirimahachai, U. & Puetpaibool, W. (2011). Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous  $\text{TiO}_2$  doped with M (III) ions (M= Cr and Fe). *Materials Chemistry and Physics*, 126, 167-177.
6. Cano, H. & Barbosa, A.L. (2008). Oxidación fotocatalítica de los cianuros utilizando dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con Heteropolimolibdato de de cobre (II) y molibdato de Hierro (II) en colector CPC. Actas XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (LT6-O28-S22, p 183), Benalmádena (Málaga), España.
7. Carneiro, J.O., Teixeira, V., Portinha, A., Magalhaes, A., Coutinho, P., Tavares, C.J. *et al.* (2007); Iron-doped photocatalytic  $\text{TiO}_2$  sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Materials Science and Engineering B*, 138, 144-150.

8. Chippindale, A.M. & Hibble, S.J. (2009). Helices, Chirality and Interpenetration: the Versatility and Remarkable Interconversion of Silver–Copper Cyanide Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*(35), 12736-12744.
9. Christy, A. & Kvalheim, O. (1995); Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, *9*, 19-27A.
10. Dai, X., Jeffrey, M.I. & Breuer, P.L. (2010). A mechanistic model of the equilibrium adsorption of copper cyanide species onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, *101*(3–4), 99–107.
11. Dash, R.R., Balomajumder, C. & Kumar, A. (2009). Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, *146*(3), 408-413.
12. Davydov, L., Reddy, E.P., France, P. & Smirniotis, P.G. (2001). Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light. *Journal of Catalysis*, *203*, 157-167.
13. Deganello, F., Liotta, L., Macaluso, A., Venezia, A. & Deganello, G. (2000). Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *24*, 265-273.
14. Domenech, W. & Jardim, M. (1998). Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CNEA, Buenos Aires.
15. Ettireddy, P., Reddy, E.P., Davydov, L., Panagiotis, G. & Smirniotis, J. (2002). Characterization of Titania Loaded V-, Fe- and Cr-Incorporated MCM-41 by XRD, TPR, UV-vis, Raman, and XPS Techniques. *J. Phys. Chem. B*, *106*(13), 3394-3401.
16. Guo, J., She, C. & Lian, T. (2007). Effect of Insulating Oxide Overlayers on Electron Injection Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, *111*, 8979-8987.
17. Kominami, H., Kumamoto, H., Kera, Y. & Ohtani, (2001). Immobilization of highly active titanium(IV) oxide particles A novel strategy of preparation of transparent photocatalytic coatings. *Appl. Catal. B. Environ.*, *30*, 329-335
18. Kustov, A., Rasmussen, L., Fehrmann, S.B. & Simonsen, R. (2007). Activity and deactivation of sulphated TiO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-based V, Cu, and Fe oxide catalysts for NO abatement in alkali containing flue gases. *Appl. Catal. B*, *76*(1-2), 9-14.
19. Liu, C., Tang, X. & Mo, C. (2008). Characterization and activity of visible-light-driven TiO<sub>2</sub> photocatalyst codoped with nitrogen and cerium. *Journal of solid state chemistry*, *181*, 913-919.
20. Litter, M.I. (1999). Heterogeneous Photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, *23*, 89-114.
21. Mansilla, D.S., Torvisob, M.R., Alessob, E.N., Vazquez, P.G. & Caceres, C.V. (2010). Synthesis and characterization of copper and aluminum salts of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for their use as catalysts in the eco-friendly synthesis of chromanes. *Applied Catalysis A: General*, *375*, 196–204.
22. Mills, A. & Le Hunte, S. (1997). An Overview os semiconductor photocatalysis. *J. Photocem Photobiol. A. Chemistry*, *108*, 1-35.
23. Moussavi, G. & Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J. Hazard. Mater.*: *183*, 724-730.

24. Mudder, T. & Botz, M.M. (2004). Cyanide and society: a critical review. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4(1), 62-67.
25. Ohtani, B., Ogawa, Y. & Nishimoto, S. (1997). Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 101, 3746 -3752.
26. Peral, J. & Doménech, X.J. (1992). Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper-cyanide solutions over TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 53(1), 93-96.
27. Reda, A., Chergui, S., Chergui, A., Halet, F., Hamza, A., Nadjmi, B., *et al.* (2011). Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. *Minerals Engineering*, 24, 788-793.
28. Sakthivel, S., Hidalgo, M.C., Bahnemann, D.W., Geissen, S.U., Murugesan, V. & Vogelpohl, A. (2006). A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 31-40
29. Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J. & Herrmann, J.M. (1994). Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO<sub>2</sub> Colloids: Naked and with the Lattice Doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> Cations. *Langmuir*, 10(3), 643-652.
30. Shani, S., Reddy, B.S. & Murty, B.S. (2007). Influence of process parameters on the synthesis of nanotitania prepared by sol-gel route. *Materials Science and Engineering A*, 452, 758-762.
31. Si-Hyun, D., Young-Hoon, J., Ho-Dong, P. & Sung-Ho, K. (2012). Synthesis of iron composites on nano-pore substrates: Identification and its application to removal of cyanide. *Chemosphere*: 89, 1450-1456.
32. Song, K.Y., Kwon, Y.T., Choi, G.J. & Lee, W.I. (1999). Photocatalytic activity of Cu/TiO<sub>2</sub> with oxidation state of surface- loaded copper. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20, 957-960.
33. Spurr, R.A. & Myers, H. (1957). Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Anal. Chim.*, 29, 760-762
34. Vazquez, P., Blanco, M. & Cáceres, C. (1999). Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid. *Catal. Lett*: 60, 205-215.
35. Xim, B., Ren, Z., Wang, P., Liu, J., Jing, L. & Fu, H. (2007). Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, 253, 4390-4395.
36. Yazici, E.Y., Deveci, H. & Alp, I. (2009). Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1362-1366.
37. Yeddou, A.R., Chergui, S., Chergui, A., Halet, F., Hamza, A., Nadjemi, B., *et al.* (2011). Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. *Minerals Engineering*, 24(8), 788-793.
38. Young, C.A. (2001). Remediation of technologies for the management of aqueous cyanide species, In Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. TMS (Young, C., ed.), pp. 175–194. The Minerals, Metals, and Materials Society Press, Warrendale, Pennsylvania.
39. Zagury, G.J., Oudjehani, K. & Deschenes, L. (2004). Characterization and availability of cyanide in solid mine tailings from gold extraction plants. *Sci. Total Environ.*, 320, 211-224.

