

**SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NITRÓGENO CON ACTIVIDAD  
FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE**

**LUZ ÁNGELA TÉLLEZ COBOS  
FABIÁN ANDRÉS DÍAZ MARTÍN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NITRÓGENO CON ACTIVIDAD  
FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE**

**LUZ ÁNGELA TÉLLEZ COBOS  
FABIÁN ANDRÉS DÍAZ MARTÍN**

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico.**

**DIRECTOR:  
ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA, Dra.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

## DEDICATORIA

*Dedicamos este trabajo a DIOS por permitirnos alcanzar este logro tan importante en nuestras vidas y por la posibilidad de compartirlo con las personas que más queremos. Yo Luz Ángela Téllez le dedico a mis padres y a mis hermanos, por la admiración que me inspiran, por su infinito amor, comprensión y confianza. Y yo Fabián Andrés Díaz a mi madre y a mi hermana que son pilares de mi vida y principal motivo en mis proyectos.*

*A nuestras familias y amigos, por el apoyo que siempre hemos recibido.*

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Su directora la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su permanente acompañamiento y apropiadas indicaciones.

El químico Adolfo, por su colaboración en suministrarnos el reactivo Trietilamina para los avances de este proyecto.

Al químico José por su asesoría brindada en los análisis de las caracterizaciones elaborados en los catalizadores.

El técnico Ambrosio Carrillo por la colaboración brindada en los avances de este proyecto.

A la escuela Ingeniería Química laboratorio de Ingeniería química, por su colaboración en el préstamo del equipo autoclave para el proceso hidrotermal en la preparación del sol.

A la escuela Química laboratorio de química, por su colaboración en los análisis de UV-vis y FTIR adaptada con celda foto-acústica.

A los grupos de investigación: GIMBA y GIMAT, por su colaboración financiero durante el desarrollo de este proyecto.

A la universidad Industrial de Santander por permitirnos su formación como profesionales con calidad académica y humana.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	19
2. CONCEPTOS TEÓRICOS	20
2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO <sub>2</sub>	20
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES	21
2.2.1 Proceso sol-gel	21
2.2.2 Proceso hidrotermal	21
2.3 DOPAJE DE TiO <sub>2</sub> CON NITRÓGENO	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	23
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESARROLLADOS	25
3.3 DETERMINACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	25
4. RESULTADOS	27
4.1 EFECTO DE LA ADICIÓN Y CONCENTRACIÓN DE TRJETILAMINA EN EL SOL	27
4.2 EFECTO DE CONCENTRACIÓN DEL ACETILACETONA (AcAc) EN EL SOL	31
4.3 EFECTO DEL pH DEL SOL DURANTE EL TRATAMIENTO HIDROTERMAL	35
4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DEL N-TiO <sub>2</sub>	37
4.5 EFECTO DEL TIPO DE RADIACIÓN APLICADO SOBRE LA	

FOTOACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	40
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	52

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Relación de variable y niveles de estudio	25
<b>Tabla 2.</b> Efecto del tipo de radiación sobre la fotoactividad de los catalizadores	42

## LISTAS DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Representación del procesos fotocatalítico heterogéneo en una partícula de $\text{TiO}_2$ formando el par electrón / hueco	20
<b>Figura 2.</b> Dopaje de $\text{TiO}_2$ con nitrógeno. A) Estructura del nitrógeno sustitucional e intersticial y B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida.	22
<b>Figura 3.</b> Síntesis $\text{TiO}_2$ dopado con nitrógeno.	24
<b>Figura 4.</b> Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el $\text{TiO}_2$ dopado con nitrógeno a diferentes relaciones molares de Ti:N, $\text{TiO}_2$ puro y Degussa P25	28
<b>Figura 5.</b> Efecto del dopaje del $\text{TiO}_2$ con nitrógeno sobre la degradación de naranja de metilo bajo luz visible. A) Foto-oxidación de MN. B) Constante cinética.	29
<b>Figura 6.</b> Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes concentraciones de nitrógeno, $\text{TiO}_2$ puro y $\text{TiO}_2$ comercial (Degussa). A) Reflectancia difusa UV-vis. B) Energía de Banda prohibida	30
<b>Figura 7.</b> Espectros FTIR-PAS de polvos de N- $\text{TiO}_2$ obtenidos con diferentes relaciones molares de Ti: AcAc en el sol.	32
<b>Figura 8.</b> Efecto de la concentración de AcAc en N- $\text{TiO}_2$ sobre la degradación del naranja metilo bajo luz visible. A) Foto-oxidación de MN. B) Constante cinética	33
<b>Figura 9.</b> Caracterización óptica de los polvos N- $\text{TiO}_2$ obtenidos a diferentes concentraciones de AcAc. A) Reflectancia difusa UV-vis. B) Energía de Banda prohibida	34
<b>Figura 10.</b> Espectros de FTIR-PAS de $\text{TiO}_2$ dopado con nitrógeno obtenidos a diferentes valores de pH.	36

<b>Figura 11.</b> Efecto del pH del sol de N-TiO <sub>2</sub> sobre la degradación del naranja de metilo. A) Foto-oxidación de MN. B) Constante cinética.	36
<b>Figura 12.</b> Caracterización óptica de los polvos de N-TiO <sub>2</sub> obtenidos a diferentes valores de pH del sol. A) Reflectancia difusa UV-vis. B) Energía de Banda prohibida	37
<b>Figura 13.</b> Difracción de rayos X del N-TiO <sub>2</sub> sin calcinar y calcinado a 400°C.	38
<b>Figura 14.</b> Espectro FTIR-PAS de los polvos de N-TiO <sub>2</sub> calcinados a diferentes.	38
<b>Figura 15.</b> Efecto de la temperatura de calcinación del N-TiO <sub>2</sub> sobre la degradación del naranja de metilo. A) Foto-oxidación de MN. B) Constante cinética	39
<b>Figura 16.</b> Caracterización óptica de los polvos de N-TiO <sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas. A) Reflectancia difusa UV-vis. B) Energía de Banda prohibida	40
<b>Figura 17.</b> Fotoactividad de los catalizadores bajo diferentes tipos de radiación (Degradación de naranja de metilo).	41
<b>Figura 18.</b> Esquema de la metodología de síntesis más adecuada para la obtención de N-TiO <sub>2</sub>	43

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo 1.</b> Reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización.	53
<b>Anexo 2.</b> Sólido obtenido después del tratamiento hidrotermal.	54
<b>Anexo 3.</b> Fotorreactor.	55
<b>Anexo 4.</b> Polvos de N-TiO <sub>2</sub> obtenidos a diferentes relaciones molares de Ti:N.	56
<b>Anexo 5.</b> Función modificada de Kubelka-Munk para obtener las curvas F(R) vs Energía.	57

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NITRÓGENO CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE\*

### AUTORES

Luz Ángela Téllez Cobos, Fabián Andrés Díaz Martín\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Sol-gel, TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno, proceso hidrotermal, fotocatalisis, luz visible, oxidación de naranja de metilo, trietilamina (TEA).

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un eficiente fotocatalizador bajo UV, pero no así bajo luz visible. Por tanto, para aprovechar eficientemente la luz solar en los procesos fotocatalíticos, se debe modificar la estructura electrónica del TiO<sub>2</sub>, lo cual puede lograrse mediante dopado, con elementos metálicos o no metálicos, como el nitrógeno.

Por tanto, el objetivo principal de este trabajo fue de desarrollar un método de síntesis de polvos de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>), utilizando para la preparación Isopropóxido de titanio IV (TTIP) como precursor de titanio, 2-propanol como solvente, acetilacetona como controlador del proceso de hidrólisis, y Trietilamina (TEA) como agente dopante; por medio de una combinación de los procesos sol-gel e hidrotermal.

Se estudió el efecto de variables tales como proporciones de los reactivos (Ti: N, Ti:AcAc), pH y temperatura de sinterización. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas composicionalmente (FTIR-PAS), cristalográficamente (DRX) y foto-físicamente (UV-vis).

Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de los semiconductores de N-TiO<sub>2</sub> por medio de la foto-oxidación del colorante naranja de metilo (MN), bajo radiaciones de luz visible y UV. De esta forma se seleccionó el catalizador más fotoactivo bajo los dos tipos de radiación, el cual fue preparado con relaciones molares de Ti:N = 1:2.2 y de Ti:AcAc = 1:0.59, pH básico y sin calcinar.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ing. físico-químicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Dra. Elcy María Córdoba Tuta

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS OF NITROGEN-DOPED TiO<sub>2</sub> WITH PHOTOCATALYST ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT\*

### AUTORS

Luz Ángela Téllez Cobos, Fabián Andrés Díaz Martín\*\*

**KEYWORDS:** Sol-gel, nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>, hydrothermal treatment, photocatalysis, visible light, oxidation of methyl orange, triethylamine (TEA).

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is an efficient photocatalyst under UV light, but not under visible light. Therefore, in order to effectively utilize sunlight in the photocatalytic processes, it is necessary to modify the electronic structure of TiO<sub>2</sub>, which can be achieved by its doping with metal or non-metal elements, such as nitrogen.

Therefore, the main objective of this study was to develop a synthesis method of TiO<sub>2</sub> powder doped with nitrogen (N-TiO<sub>2</sub>) by a combination of sol-gel and hydrothermal processes, for which titanium IV isopropoxide (TTIP) was used as precursor of titanium, 2-propanol was the solvent, acetylacetone was the controller of the hydrolysis process, and triethylamine (TEA) was used as doping agent.

The effects of variables such as proportions of the reactants (Ti: N, Ti: AcAc), pH and sintering temperature were studied. The synthesized samples were compositionally (FTIR-PAS), crystallographically (XRD) and photo-physically (UV-vis) characterized.

Finally, the photocatalytic activity of N-TiO<sub>2</sub> semiconductors was evaluated through the photo-oxidation of methyl orange dye (MN) under visible and UV light radiations. Thus it was possible to select the most photoactive catalyst under both types of radiation, which was prepared with molar ratios of Ti:N = 1:2.2 and Ti:AcAc = 1:0.59 in the sol, at basic pH and without calcination of the powders.

---

\* Project of degree.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Dra. Elcy María Córdoba Tuta.

## INTRODUCCIÓN

Las actividades agrícola e industrial generan un significativo número de contaminantes tóxicos (orgánicos e inorgánicos) difíciles de degradar, los cuales son liberados al ambiente como vertidos líquidos que finalmente contaminan aguas superficiales y subterráneas, que son destinadas para el consumo humano <sup>[1]</sup>. En este sentido, uno de los problemas ambientales más difíciles de controlar es la contaminación causada por la presencia de metales en aguas residuales de procesos. Estudios estadísticos <sup>[2]</sup> muestran que la toxicidad anual de los metales movilizados por los fluidos excede la toxicidad total de residuos radioactivos y orgánicos. En este sentido especies metálicas como el cromo, mercurio, cobre y cadmio forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (US EPA) <sup>[3]</sup>.

Por su parte, las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de sustancias contaminantes orgánicas, están basadas en procesos de precipitación química, adsorción con carbón activado, desorción con aire, intercambio iónico y biodegradación. Sin embargo, dichos procesos sólo transfieren los contaminantes de su fase acuosa, a otra que resulta también contaminada, provocando la persistencia del problema.

Actualmente existen una serie de alternativas tecnológicas para eliminar compuestos orgánicos peligrosos, entre estas tecnologías se encuentran, los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs). Tales procesos tienen el potencial de producir radicales hidroxilo, que son especies altamente oxidantes que mineralizan la materia orgánica a dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua, generalmente con ayuda de radiación ultravioleta. La ventaja de estos procesos sobre otras tecnologías es que pueden degradar compuestos orgánicos incluso a bajas concentraciones <sup>[4-6]</sup>. Indudablemente la ruta química más viable como tecnología limpia dentro de los PAOs para la degradación de sustancias orgánicas es la fotocátalisis heterogénea, en la cual, un semiconductor (foto-catalizador) utiliza la energía solar (visible y/o ultravioleta) para generar suficientes radicales hidroxilo para degradar la materia orgánica hasta la mineralización.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el fotocatalizador más prometedor y actualmente empleado en el saneamiento del Medio Ambiente para la purificación del agua y del aire, así como en otras aplicaciones prácticas, debido a su alta fotosensibilidad y fotoestabilidad, así como su bajo costo y no toxicidad. Sin embargo, no debe olvidarse que la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  depende fuertemente de sus propiedades físicas, tales como: estructura cristalina, área superficial, tamaño de partícula, forma de partícula, etc.<sup>[7]</sup>.

La principal desventaja del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador es que su activación solo se alcanza en el intervalo de la luz ultravioleta ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ). Por tal motivo, con  $\text{TiO}_2$  puro, menos del 5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre se puede utilizar en los procesos fotocatalíticos. Teniendo en cuenta lo anterior, en esta investigación se pretende mejorar la eficiencia del uso del  $\text{TiO}_2$ , logrando su activación con luz visible, la cual constituye cerca del 45-50% de la energía solar<sup>[8]</sup>. El camino elegido para lograr esto es la síntesis de dióxido de titanio dopado con nitrógeno ( $\text{N-TiO}_2$ ), el cual modifica la energía de banda prohibida del catalizador, permitiendo la excitación de las partículas bajo luz visible<sup>[8,9]</sup>.

Por lo tanto, el alcance del presente proyecto fue el de sintetizar un material particulado de  $\text{N-TiO}_2$  fotoactivo bajo luz visible, utilizando como agente dopante Trietilamina (TEA). La evaluación de la capacidad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sintetizado, se llevó a cabo mediante la foto-oxidación de un colorante orgánico (Naranja de metilo), método comúnmente utilizado para este fin, gracias a la diversa información disponible en la literatura,<sup>[10]</sup> así como las facilidades técnicas involucradas en la preparación y seguimiento de la concentración del reactivo (por colorimetría) con el avance de la reacción.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar una metodología que permita obtener dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) con actividad fotocatalítica bajo luz visible.

### **1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS**

- 1.2.1** Sintetizar TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno mediante la combinación de los procesos sol-gel e hidrotermal bajo diferentes condiciones de síntesis.
- 1.2.2** Caracterizar foto-física y composicionalmente los catalizadores obtenidos.
- 1.2.3** Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores bajo luz visible, mediante la foto-oxidación de naranja de metilo.

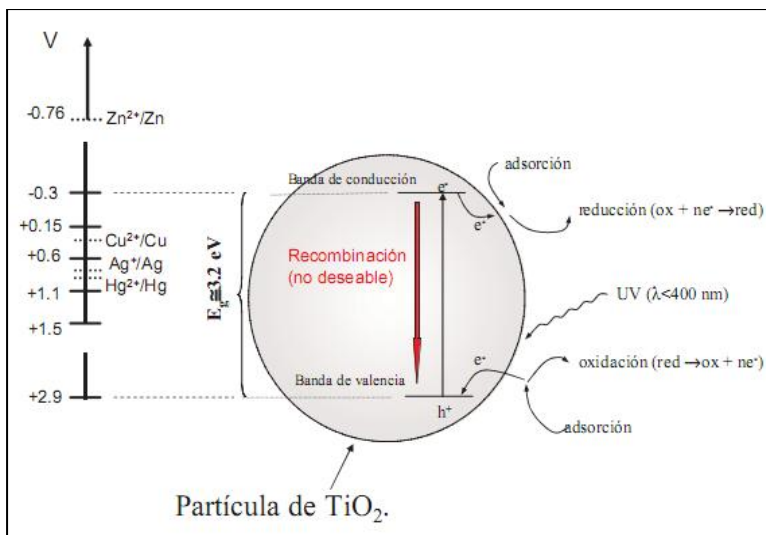
## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

### 2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON $\text{TiO}_2$

El proceso comienza cuando un semiconductor calcogénico, en este caso  $\text{TiO}_2$ , es iluminado por fotones con energía igual o mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción (Energía de banda prohibida). En este momento se produce una absorción de los fotones. Como consecuencia, tiene lugar un desplazamiento de electrones de la banda de valencia hasta la banda de conducción (creación de pares electrón – hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ) en el catalizador). La carga positiva generada en la banda de valencia podrá intervenir en procesos de oxidación, mientras que la carga negativa resultante en la banda de conducción participa en procesos de reducción <sup>[18]</sup>(Figura 1).

La principal aplicación de la fotocatalisis heterogénea es la destrucción de contaminantes presentes en aguas.

**Figura 1.** Representación del procesos fotocatalítico heterogéneo en una partícula de  $\text{TiO}_2$  formando el par electrón / hueco <sup>[18]</sup>



## 2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES

A continuación se describen brevemente los dos métodos de síntesis utilizados para la obtención del N-TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico, que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida denominada “gel” <sup>[11]</sup> (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos), los cuales tienen la siguiente fórmula general:



Donde *M* es el metal, *R* es el grupo alquil, y *x* es el estado de valencia del metal. Durante el proceso sol-gel se dan varias reacciones, las cuales ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel (ver anexo 1).

### 2.2.2 Proceso hidrotermal

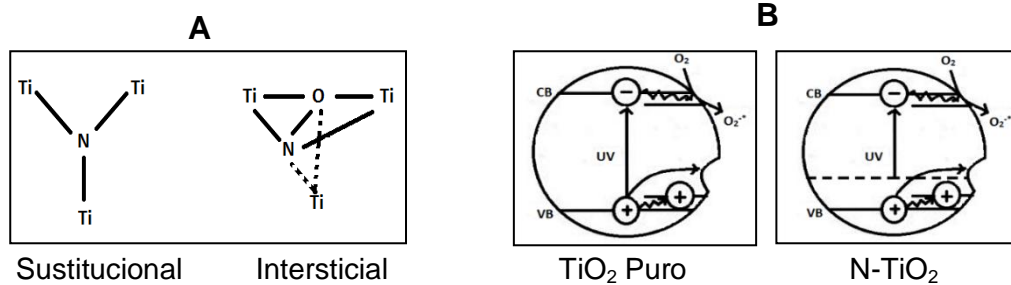
El proceso hidrotermal se define como reacciones homogéneas y heterogéneas en presencia de solventes acuosos o mineralizadores, en altas temperaturas o presiones, para disolver o recristalizar materiales que son relativamente insolubles a condiciones normales <sup>[12]</sup>. Byrappa<sup>[13]</sup> y Yoshimura<sup>[14]</sup> definieron “hidrotermal” como reacciones químicas homogéneas y heterogéneas en presencia de un solvente (ya sea acuoso o no acuoso) por arriba de la temperatura y presión mayor a la que soporta un átomo en un sistema cerrado. Las ventajas del proceso hidrotermal sobre los métodos convencionales, son tales como: ahorro de energía, mejor control en la nucleación, no contamina (la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado), alta velocidad de reacción, etc. <sup>[12]</sup>.

### 2.3 DOPAJE DE TiO<sub>2</sub> CON NITROGENO

Sato <sup>[15]</sup> reportó por primera vez la síntesis del N-TiO<sub>2</sub> con mayor actividad fotocatalítica en la región visible, el cual fue obtenido a partir de mezclas de hidróxido de titanio y amonio, calcinadas a 400°C.

La inserción de los átomos de N en TiO<sub>2</sub> produce estados localizados en el espacio de la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando TiO<sub>2</sub> dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción <sup>[16]</sup>. Diversas investigaciones han demostrado que el dopaje sustitucional del TiO<sub>2</sub> con nitrógeno es más eficaz que el dopaje intersticial (Ver figura 2A).

**Figura 2.** Dopaje de TiO<sub>2</sub> con nitrógeno. A) Estructura del nitrógeno sustitucional e intersticial y B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida <sup>[16]</sup>.



Asahi y col. <sup>[17]</sup> calcularon teóricamente la estructura de bandas del N-TiO<sub>2</sub> y concluyeron que la sensibilidad de este material a la luz visible es debida a que el nitrógeno sustituye parcialmente al oxígeno (ver figura 2A) y, debido al solapamiento de los niveles N<sub>2p</sub> y O<sub>2p</sub>, se incrementa la anchura de la banda de valencia, lo que resulta en una reducción de la banda prohibida (ver Figura 2B).

Este importante trabajo se convirtió en el punto de partida de una nueva área de investigación, que busca ampliar la foto-absorbancia del TiO<sub>2</sub> a la región de luz visible, mediante su dopaje con nitrógeno.

### 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del proyecto se dividió en tres etapas, las cuales se describen a continuación:

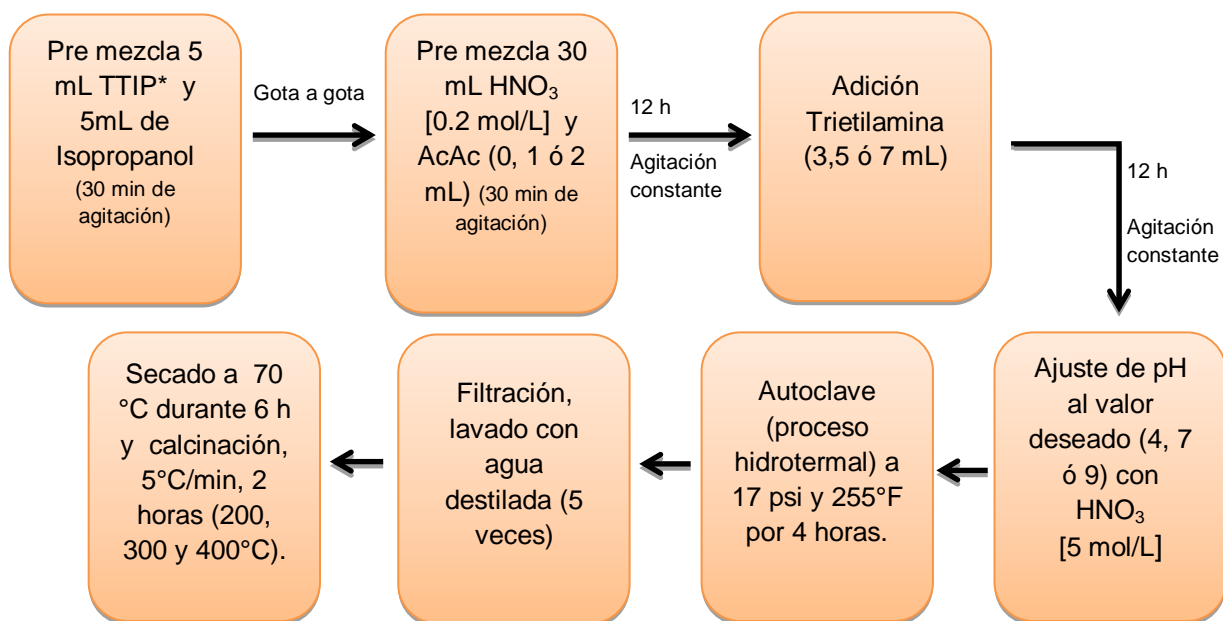
#### 3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Tomando como base lo consultado en la literatura <sup>[19]</sup> y principalmente los resultados de pruebas preliminares, se determinó que el método más adecuado para llevar a cabo la síntesis del N-TiO<sub>2</sub> era uno que combinara los procesos sol-gel e hidrotérmal (alta presión), usando como agente dopante Trietilamina. A continuación se describen las dos fases de la síntesis: Preparación del sol de N-TiO<sub>2</sub> y tratamiento hidrotérmal.

Los soles de N-TiO<sub>2</sub> fueron preparados a temperatura ambiente, usando tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97%, Aldrich) como precursor de titanio, Isopropanol (99,8 %, Merck) como solvente, acetilacetona (AcAc, 99%, Aldrich) como estabilizador del sol, ácido nítrico (65%, Carlo Erba) para ajustar el pH y Trietilamina (TEA, 99%, Merck) como agente dopante. Tal como lo indica la figura 3, se inició con la preparación de la solución de TTIP en Isopropanol, la cual se adicionó gota a gota a una solución acuosa de AcAc y HNO<sub>3</sub>, el sol obtenido se mantuvo en agitación durante 12 horas, al cabo de las cuales se adicionó el agente dopante (TEA) y se mantuvo bajo agitación durante 12 horas más para continuar la hidrólisis del TTIP, así como permitir la sustitución del oxígeno por el nitrógeno. El pH del sol fue de aproximadamente 9, el cual fue ajustado al valor deseado (4 ó 7) con HNO<sub>3</sub>.

Después, se procedió con el tratamiento hidrotérmal, el cual se llevó a cabo en un autoclave (All-American ® steam pressure Sterilizer, 25X-120V), donde el sol fue expuesto, durante 4 horas a una presión de 17 psi y temperatura de 255 °F (124°C). El sólido obtenido (ver anexo 2) se lavó y se filtró con agua destilada y, finalmente se secó a 70°C durante 6 horas.

**Figura 3.** Síntesis del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno.



Las variables de síntesis evaluadas fueron: concentración de TEA y de AcAc en el sol, pH del sol durante el tratamiento hidrotermal y temperatura de calcinación del catalizador. Como se observa en la tabla 1, cada variable se estudió en etapas y en serie, fijando los valores de las otras variables de acuerdo a los mejores resultados de cada etapa de estudio.

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

Etapas de estudio	Número de Ensayo	Ti:N (molar)	Ti:AcAc (molar)	pH	Temperatura de Calcinación (°C)	Variable Respuesta
(I) TEA	1	1:0.	1:0.59	Básico (9)	Sin Calcinación	Actividad Fotocatalítica (Foto-oxidación de naranja de metilo)
	2	1:1.3	1:0.59	Básico (9)		
	3	1:2.2	1:0.59	Básico (9)		
	4	1:3.1	1:0.59	Básico (9)		
(II) AcAc	5	<b>Mejor estudio (I)</b>	1:0.	Básico (9)	Sin Calcinación	
	6		1:0.59	Básico (9)		
	7		1:1.18	Básico (9)		
(III) pH	8	<b>Mejor estudio (I)</b>	<b>Mejor estudio (II)</b>	Ácido (4)	Sin Calcinación	
	9			Neutro (7)		
	10			Básico (9)		
(IV) Temperatura de Calcinación	11	<b>Mejor estudio (I)</b>	<b>Mejor estudio (II)</b>	<b>Mejor estudio (III)</b>	Sin Calcinación	
	12				200	
	13				300	
	14				400	

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESARROLLADOS

Los polvos de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> fueron caracterizados composicionalmente, mediante la técnica de espectroscopia Infrarroja adaptada con una celda foto-acústica (Espectrómetro IR marca Bruker, modelo 200), mineralógicamente por difracción de rayos X (Difractómetro Phillips X Pert-pro, operado a 40 kV) y foto-físicamente mediante espectroscopia de reflectancia difusa (Espectrofotómetro UV-vis, Hewlett Packard 8453).

### 3.3 DETERMINACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

La fotoactividad bajo luz UV y visible de los catalizadores sintetizados, se evaluó mediante ensayos de foto-oxidación de naranja de metilo en solución acuosa con una concentración de 5 ppm. El fotorreactor (ver anexo 3) consistió de un sistema de

enchaquetado (refrigeración de agua), con capacidad de 40 mL. Las fuentes de luz visible y UV fueron, respectivamente, una lámpara de halogenuro metálico de 230 W (Phillips) y una de mercurio de 125 W (General Electric).

Se empleó un filtro químico de Dicromato de potasio [0.011 M] junto con la lámpara de halogenuro metálico, con el propósito de eliminar la radiación UV. Todos los ensayos de foto-oxidación se llevaron a cabo con 1 g catalizador / L de solución, es decir 0.04 g de catalizador en 40 mL de solución de naranja de metilo. Antes de iniciar la radiación, la suspensión se mantuvo en la oscuridad bajo agitación y burbujeo de aire, durante 30 minutos, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción / desorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$  <sup>[20]</sup>. Durante todo el tiempo de reacción fotocatalítica, se burbujeó aire con el objetivo de que el oxígeno disuelto reaccionara con los electrones libres en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , producto de la oxidación del naranja de metilo, y minimizar así la recombinación entre pares electrón - hueco <sup>[21]</sup>.

La concentración de naranja de metilo fue monitoreada a lo largo de tiempo de reacción (4 horas) con ayuda de un colorímetro SMART Lamotte, a longitud de onda de 460 nm.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

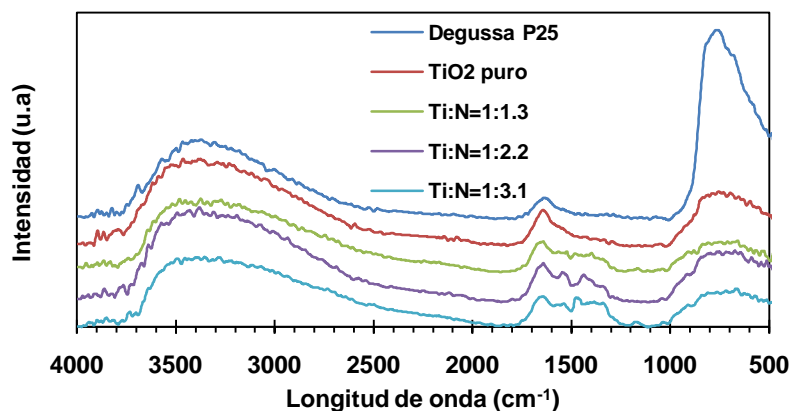
A continuación se presentan y discuten los resultados del efecto de las variables evaluadas: concentración de TEA, concentración de AcAc, pH y temperatura de calcinación, sobre la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados. Como punto de referencia también se presentan los resultados del comportamiento fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25). Finalmente, se analiza el efecto del tipo de radiación (UV y visible) sobre la fotoactividad.

### 4.1 EFECTO DE LA ADICIÓN Y CONCENTRACIÓN DE TRIETILAMINA EN EL SOL

Tal como se explicó en el apartado metodológico, para este primer estudio se sintetizaron polvos de TiO<sub>2</sub> dopados con diferentes concentraciones de TEA. Macroscópicamente, se observa un cambio en la coloración de los polvos al aumentar la concentración del agente dopante (ver anexo 4), pasándose de un color blanco (sin adición de TEA) a un color amarillo pálido (Ti: N=1:1.3), hasta una tonalidad de amarillo oscuro (Ti: N=3.1). Aunque este cambio de color ha sido reportado por otros autores [22] como característico del N-TiO<sub>2</sub>, estudios previos (no mostrados aquí) de dopaje con urea, permiten afirmar que la coloración amarilla del TiO<sub>2</sub> no es garantía de haberse logrado un efectivo dopaje del catalizador. La coloración es debida a la adsorción de especies nitrogenadas en la superficie del catalizador y no al dopaje propiamente dicho.

En la figura 4 se comparan los espectros de infrarrojo para los polvos de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno. En los espectros de infrarrojo del TiO<sub>2</sub> puro sintetizado y comercial se aprecian las bandas de absorción características de este catalizador: una muy ancha entre 3750 y 2600 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los estiramientos de grupos -OH [23,24], una segunda banda entre 1800 y 1500 cm<sup>-1</sup> asignada a vibraciones de deformación de tipo tijeras de los protones del agua adsorbida [25,24], y la tercera entre 871- 470 cm<sup>-1</sup> es características de la tensión del enlace Ti-O-Ti [25,26].

**Figura 4.** Espectros de FTIR-PAS obtenidos con el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno a diferentes relaciones molares de Ti: N, TiO<sub>2</sub> puro y Degussa P25



Los espectros de las muestras de N-TiO<sub>2</sub> presentan además de las bandas antes mencionadas, otras que están relacionadas con los agentes quelantes (AcAc) y dopante (TEA). La banda ubicada entre 1580 y 1500 cm<sup>-1</sup> es asignada a vibraciones de los grupos C-O y C-C del enlace AcAc-TiO<sub>2</sub> [26]. Entre 1500 y 1250 cm<sup>-1</sup> se ubican otras dos, la primera entre 1500 y 1406 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace del grupo -NO<sub>x</sub> al TiO<sub>2</sub> (-Ti-O-N-Ti) [27], mientras que la banda entre 1406 y 1250 cm<sup>-1</sup> son atribuida al ion nitrato (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> [24,27].

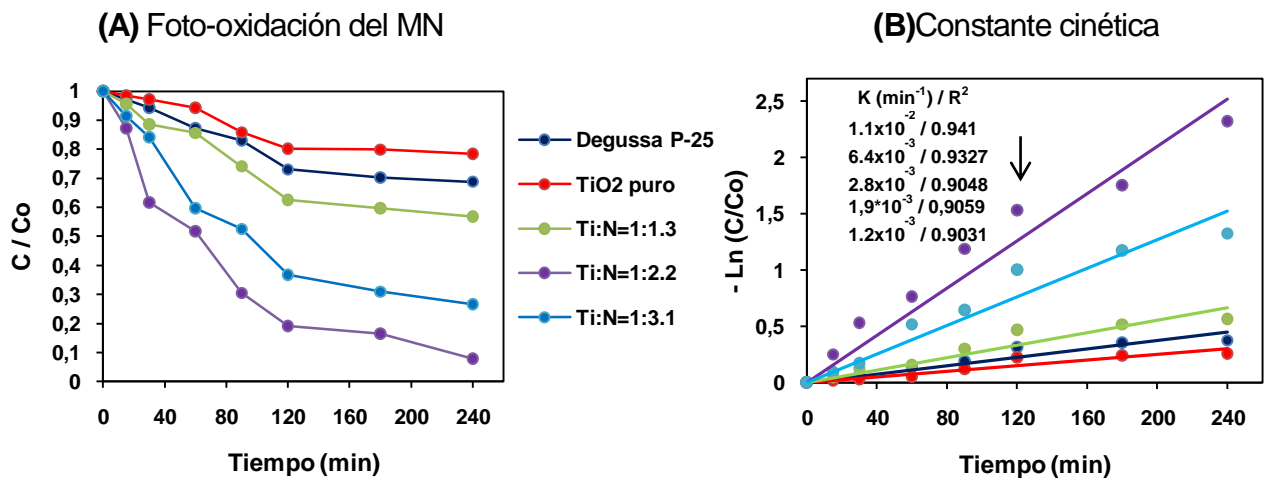
De los espectros, también se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de TEA aumenta la intensidad relativa de la banda correspondiente a los enlaces -Ti-O-N-Ti (1500 y 1406 cm<sup>-1</sup>) que son los implicados en el dopaje con N-TiO<sub>2</sub>.

Estos resultados demuestran que la metodología desarrollada para la preparación de los soles, usando Trietilamina, conlleva no solo a la quimisorción del ion nitrato en la superficie del dióxido de titanio, sino también a la nitración del material.

Las curvas cinéticas de foto-oxidación de naranja de metilo (figura 5A) muestran claramente el efecto del nitrógeno sobre la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> bajo luz visible. Al cabo de 4 horas, la degradación del colorante con el TiO<sub>2</sub> puro y el Degussa P25 es tan sólo de 22.7% y 31.2%, respectivamente. Al adicionar TEA con relación molar Ti: N de 1:1.3, la degradación aumenta a 43.2%. Al seguir aumentando la concentración de nitrógeno

hasta una relación Ti: N de 1:2.2, se alcanza la máxima degradación del colorante, 92.2%. Adiciones mayores de TEA (Ti: N de 1:3.1) generan un efecto contrario, es decir, una disminución del porcentaje del colorante foto-oxidado. Este comportamiento ha sido observado por otros autores [28,29]. El nitrógeno en exceso, que no es capaz de sustituir más átomos de oxígeno en la estructura del TiO<sub>2</sub>, es químicamente adsorbido en la superficie del catalizador, por lo tanto, produce una disminución en la respuesta fotocatalítica [30].

**Figura 5.** Efecto del dopaje del TiO<sub>2</sub> con nitrógeno sobre la degradación de naranja de metilo bajo luz visible.

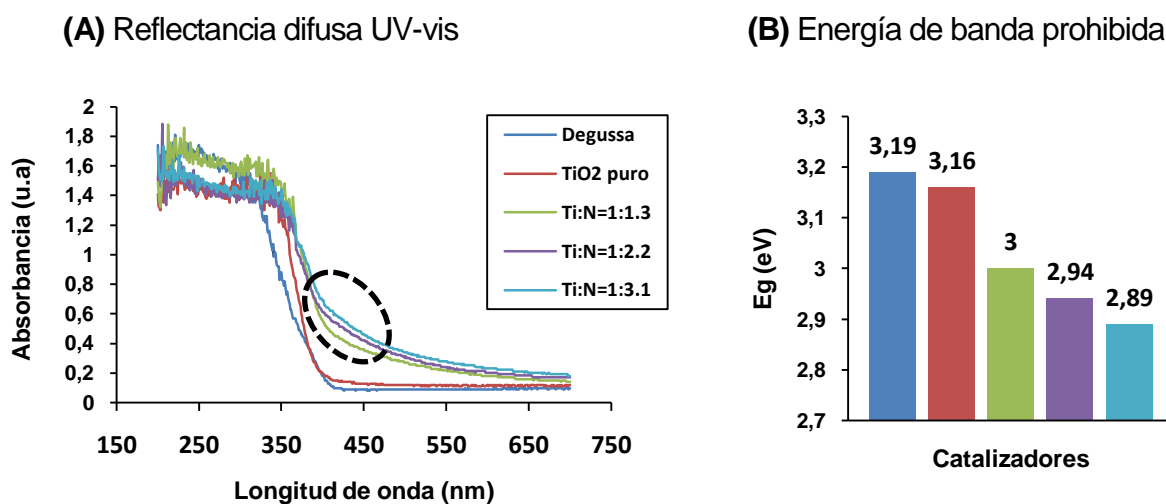


De acuerdo con las curvas de la figura 5B, la velocidad de reacción disminuye con la concentración del colorante, por lo tanto, el perfil de concentración durante el proceso fotocatalítico puede ser representado como una función exponencial [31]:  $C = C_o e^{-kt}$ . Las constantes cinéticas (k) fueron obtenidas mediante regresión lineal, desde las curvas  $-\ln(C/Co)$  vs tiempo (ver figura 5B). Los valores de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) se encuentran junto con los valores de las k. Se observa que el dopaje del TiO<sub>2</sub>, con relación molar Ti: N=1:2.2, se traduce en un aumento de la constante cinética en un orden de magnitud ( $1.2 \times 10^{-3}$  a  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ).

La caracterización óptica de los catalizadores es mostrada en la figura 6. Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los tres catalizadores, con diferentes relaciones

molares de Ti: N, y la referencia  $\text{TiO}_2$  puro y Degussa son mostrados en la figura 6A. Se observa que los polvos dopados con nitrógeno absorben en la región luz visible (400 – 700 nm). El  $\text{TiO}_2$  puro presenta alta absorción en la región UV (300 - 400 nm) comparada con las otras muestras, pero no tiene una absorción significativa en la región de luz visible.

**Figura 6.** Caracterización óptica de los polvos obtenidos a diferentes concentraciones de nitrógeno,  $\text{TiO}_2$  puro y  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa).



Comparando los espectros de  $\text{N-TiO}_2$ , se podría decir que al aumentar la concentración de Trietilamina se aumenta la absorción de luz visible. Este comportamiento es evidente para el aumento de la relación molar Ti: N de 1:1.3 a 1:2.2, más no así para el aumento de dicha relación desde 1:2.2 a 1:3.1. Estos resultados están en concordancia con la actividad fotocatalítica encontrada para las diferentes muestras de  $\text{N-TiO}_2$ , es decir con la relación Ti: N de 1:2.2 se alcanzan las mejores condiciones de dopaje del catalizador.

En la figura 6B se presenta el efecto del dopaje con N sobre la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del  $\text{TiO}_2$ . Tales valores fueron obtenidos por medio de la función modificada de Kubelka-Munk<sup>[32-39]</sup> (ver anexo 5), en dicho anexo también se presentan las gráficas  $F(R)$  vs energía ( $h\nu$ ) para los catalizadores. Es evidente que el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno produjo una disminución del  $E_g$ , tal como se esperaba, pues se pasó de valores de 3.19 y 3.16 eV para el  $\text{TiO}_2$  puro (Degussa y sintetizado, respectivamente) a valores de 3.0, 2.94 y 2.89 eV para los polvos de  $\text{N-TiO}_2$ .

De acuerdo con Asahi y col<sup>[40]</sup>, esta reducción de la energía de banda prohibida se debe a la sustitución parcial del oxígeno por el nitrógeno en el  $\text{TiO}_2$ , lo cual genera el solapamiento de los niveles  $\text{N}_{2p}$  y  $\text{O}_{2p}$ , con lo que se incrementa la anchura de la banda de valencia, lo que resulta en la reducción de la banda prohibida.

## 4.2 EFECTO DE CONCENTRACIÓN DEL ACETILACETONA (AcAc) EN EL SOL

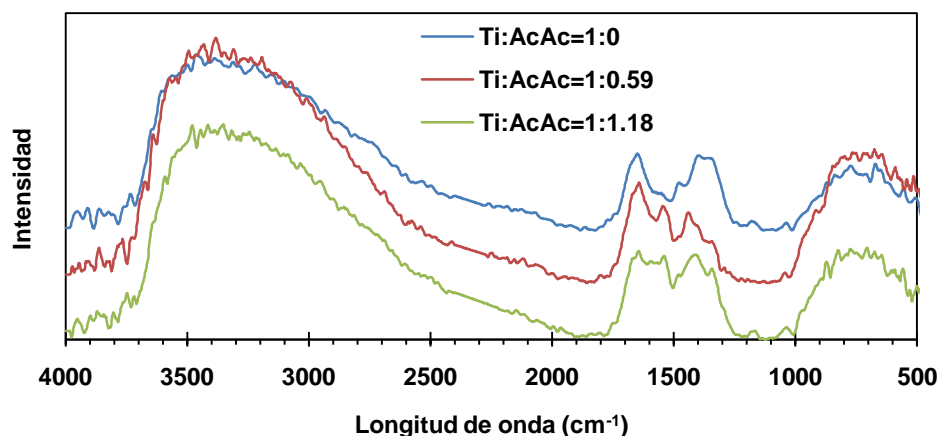
Teniendo en cuenta que en el apartado anterior se determinó que la relación  $\text{Ti}:\text{N}=1:2.2$  era más adecuada para el dopaje del catalizador, este segundo estudio, y los siguientes, se llevaron a cabo utilizando dicha relación molar durante la preparación de los soles de  $\text{N-TiO}_2$ . A continuación se presentan los resultados del efecto de la concentración de AcAc al sol de  $\text{N-TiO}_2$ .

En la figura 7 se comparan los espectros de infrarrojo de los polvos de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno, obtenidos a diferentes relaciones molares  $\text{Ti}:\text{AcAc}$ . Se observa que en ausencia de AcAc, las bandas de absorción más importante son: la de estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$  (entre  $3750$  y  $2600\text{ cm}^{-1}$ ), la de vibraciones de los protones del agua adsorbida ( $1800$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), la del enlace del grupo  $-\text{NO}_x$  (entre  $1550$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ ), la de ion nitrato ( $1420$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda ancha entre  $1000$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  característica del enlace  $\text{Ti-O-Ti}$ .

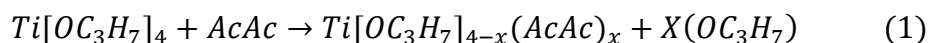
La principal variación en el espectro, al adicionar AcAc en concentración de  $\text{Ti}:\text{AcAc}=1:0.59$ , es la aparición de una nueva banda, entre  $1580$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $\text{AcAc-TiO}_2$ .

El aumento de la concentración de AcAc también se refleja, como es lógico, en un aumento de la intensidad de dicha banda, relacionada (como se ha mencionado anteriormente) a las vibraciones de los grupos  $\text{C-O}$  y  $\text{C-C}$  del enlace  $\text{AcAc-TiO}_2$ .

**Figura 7.** Espectros FTIR-PAS de polvos de N-TiO<sub>2</sub> obtenidos con diferentes relaciones molares de Ti: AcAc en el sol



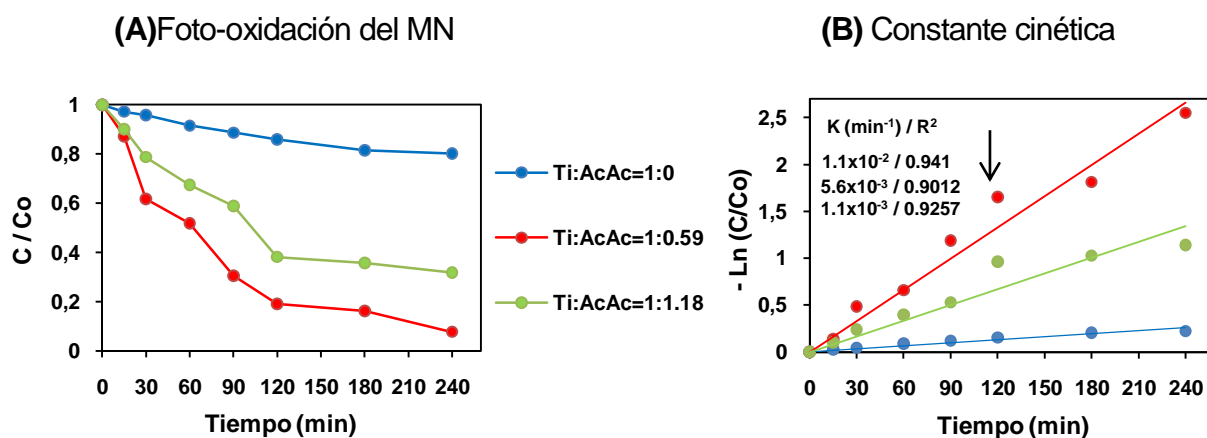
Las curvas cinéticas de foto-oxidación de naranja de metilo con los catalizadores N-TiO<sub>2</sub> sintetizados a diferentes concentraciones de AcAc, se muestran en la figura 8A. El comportamiento fotocatalítico del N-TiO<sub>2</sub> obtenido sin adición del agente quelante, es similar al del TiO<sub>2</sub> puro (ver figura 5A). Tal comportamiento puede explicarse analizando el papel que cumple el AcAc durante la síntesis del catalizador. Durante la preparación del sol de TiO<sub>2</sub> con tetraisopropóxido de titanio (TTIP), la adición de AcAc favorece la formación de un complejo de titanio más estable que el formado en su ausencia, de acuerdo con la reacción (ecuación 1) <sup>[26]</sup>.



La formación de este nuevo complejo ( $Ti[OC_3H_7]_{4-x}(AcAc)_x$ ) se traduce en la disminución de la velocidad de hidrólisis del alcóxido, con lo cual se facilita el dopaje, es decir que el N reemplaza al O durante la cristalización del TiO<sub>2</sub>.

La adición de AcAc con una relación molar Ti: AcAc de 1:0.59 produce el N-TiO<sub>2</sub> con la mayor actividad fotocatalítica (92.2 % degradación de MN). Mientras que la adición en exceso de AcAc (relación Ti: AcAc de 1:1.18), es desfavorable para el dopaje del catalizador, pues la degradación del colorante sólo llega al 68.1%. Este comportamiento se explica con lo observado en los espectros FTIR (figura 7).

**Figura 8.** Efecto de la concentración de AcAc en sol de N-TiO<sub>2</sub> sobre la foto-degradación de naranja de metilo bajo luz visible.

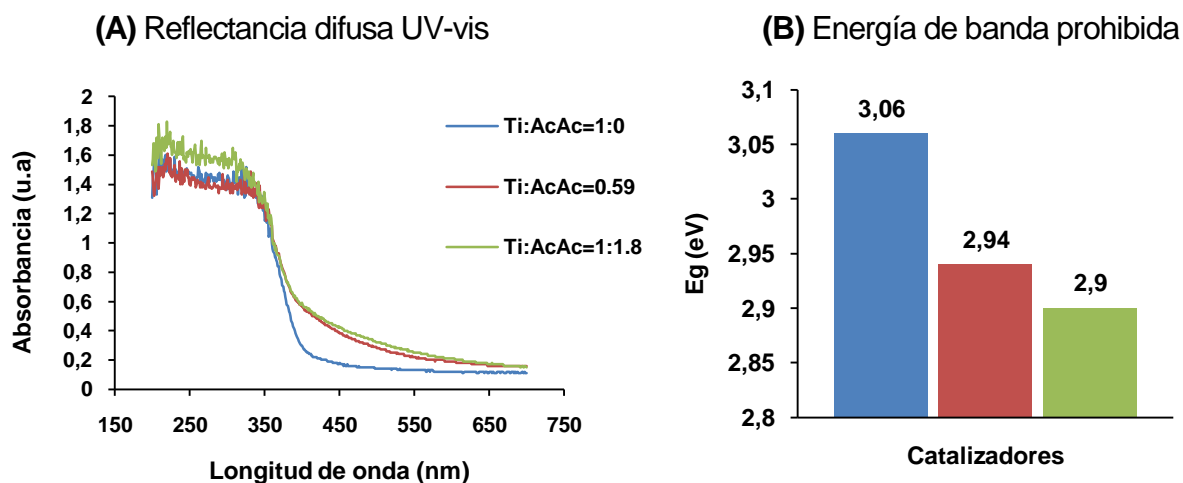


En el espectro correspondiente al N-TiO<sub>2</sub> obtenido con relación Ti: AcAc de 1:1.18 se evidenció la banda correspondiente al enlace C=N (1626 cm<sup>-1</sup>), la cual no estaba presente en los otros espectros. Como se mencionó antes, la presencia de dicha banda permite plantear la hipótesis de que el exceso de AcAc favorece su reacción con la Trietilamina, capturando, de esta forma átomos de nitrógeno de la TEA que deberían actuar como dopante del TiO<sub>2</sub>, lo cual se traduce en una menor eficiencia del dopaje y menor actividad fotocatalítica del catalizador.

En la figura 8B se comparan las constantes cinéticas, de estos ensayos de foto-oxidación. De acuerdo con tales resultados, se concluye que la adición de acetil-acetona durante el proceso de síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno conlleva a un aumento de un orden de magnitud en la cinética de la reacción fotocatalítica.

La caracterización óptica por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores sintetizados en esta parte del estudio, se presenta en la figura 9. Se observa que los polvos que contienen AcAc, presentan una fuerte absorción de luz visible comparada con el polvo sin AcAc (Figura 9A).

**Figura 9.** Caracterización óptica de los polvos N-TiO<sub>2</sub> obtenido a diferentes concentraciones de AcAc.



Estos resultados concuerdan con los de foto-oxidación de naranja de metilo (figura 8A). El catalizador sintetizado en ausencia de agente quelante (AcAc) presenta mínima absorción de la luz visible y por tanto su baja cinética de foto-oxidación del colorante.

En la figura 9B se comparan los valores de la energía de banda prohibida (Eg) para los tres catalizadores. La adición de AcAc genera una disminución de la Eg de 3.06 (sin AcAc) a 2.94 y 2.90 con relaciones Ti: AcAc de 1:0.59 y 1:1.18, respectivamente. De acuerdo con los espectros UV-vis y las Eg calculadas, el aumento de la relación Ti: AcAc de 1:0.59 a 1:1.18 favorece la absorción de luz visible de N-TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, estos resultados contradicen los de fotoactividad de los catalizadores (figura 8A), según los cuales el exceso de AcAc disminuye la cinética de foto-oxidación de naranja de metilo. Tales resultados indicarían que la cantidad de luz visible absorbida por N-TiO<sub>2</sub> no es el único factor que determina su actividad fotocatalítica.

En una investigación reciente, Lee y col. <sup>[41]</sup> encontraron este mismo tipo de contradicción entre los resultados de fotoactividad y las características ópticas de polvos N-TiO<sub>2</sub> sintetizados por varios métodos. A partir del uso de técnicas avanzadas como XPS, los autores demostraron que el dopaje del TiO<sub>2</sub> con nitrógeno se da por combinación de los tipos sustitucional e intersticial, de los cuales el primero es el que mejora la actividad fotocatalítica del catalizador por la disminución de la banda prohibida, debido al acoplamiento de los orbitales O<sub>2p</sub> y N<sub>2p</sub>. Mientras el dopaje intersticial crea estados de

defectos adicionales entre la banda de valencia y la de conducción, lo cual se traduce en que el nitrógeno intersticial actué como trampa para huecos, reduciendo de esta forma el poder de oxidación del N-TiO<sub>2</sub> en los procesos fotocatalíticos, por la disminución de la concentración de los iones radicales. Teniendo en cuenta la semejanza de dicha investigación con el presente proyecto, se podría pensar que el AcAc favorece el dopaje intersticial, con el cual, aunque se aumenta la absorción de luz visible, se disminuye la actividad foto-oxidante del N-TiO<sub>2</sub>. De cualquier forma, esta hipótesis amerita de un estudio completo de caracterización de los catalizadores, lo cual está fuera del alcance de este trabajo de grado.

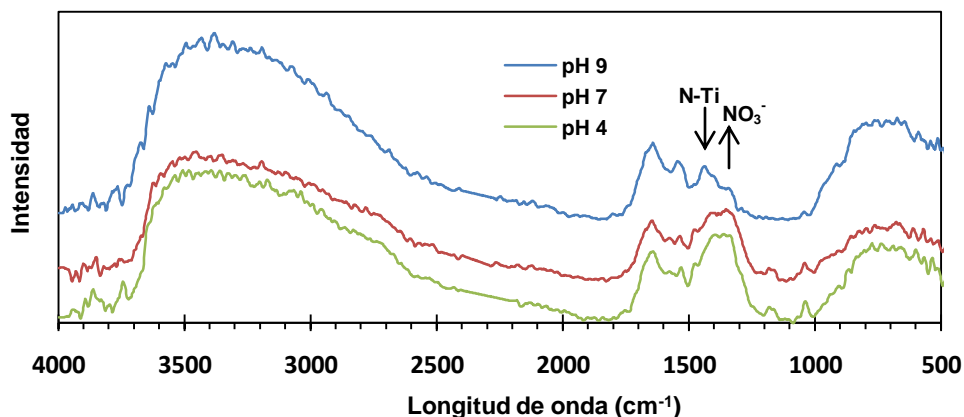
#### **4.3 EFECTO DEL pH DEL SOL DURANTE EL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL**

Para el estudio de esta tercera variable, pH del sol antes del tratamiento hidrotermal, se sintetizaron catalizadores N-TiO<sub>2</sub> bajo las relaciones de concentraciones de reactivos encontradas como más adecuadas en los estudios anteriores, es decir: relación Ti:N=1:2.2 y Ti: AcAc=1:0.59. Dado que el pH del sol era básico (9), el ajuste de pH a 7 y 4 se hizo con solución 5 M de ácido nítrico.

Los espectros FTIR de los catalizadores (Figura 10) evidencian cambios importantes en las bandas de absorción N(amino)-Ti (aprox. 1600 cm<sup>-1</sup>) y la de los grupos nitrato (1500 y 1200 cm<sup>-1</sup>). Al disminuir el pH, la primera banda pierde intensidad, mientras que la segunda se hace más pronunciada. Este cambio en las bandas relacionadas con los enlaces de los grupos nitrogenados, indica que las altas concentraciones de ácido generan el reemplazo de los grupos aminos, coordinados sobre el complejo de Ti, por los grupos nitrato. Algo parecido fue observado por Qiu y col<sup>[42]</sup> durante el dopaje de TiO<sub>2</sub> con etilendiamina, utilizando ácido acético para el ajuste de pH.

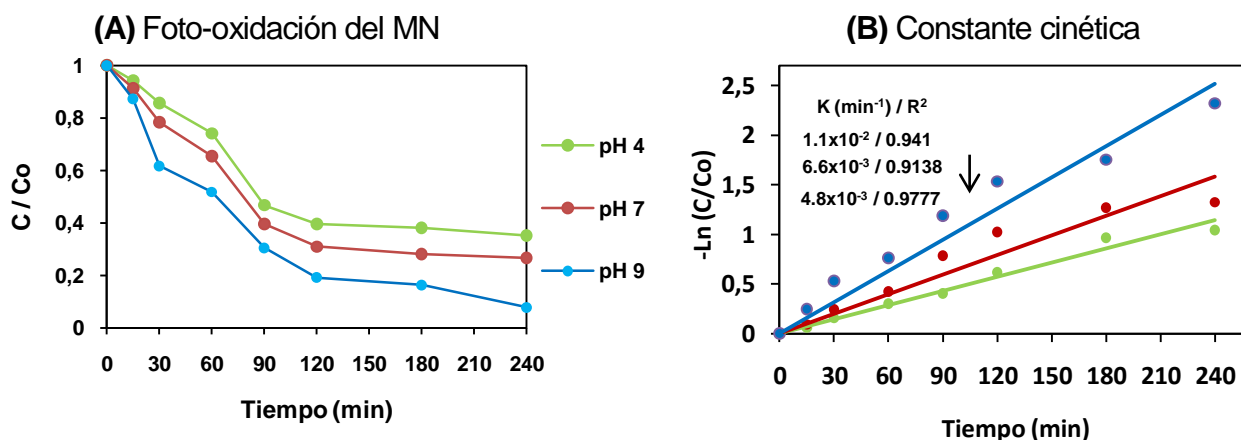
Teniendo en cuenta que los grupos nitrato sólo están quimiadsorbidos en la superficie del TiO<sub>2</sub>, se puede concluir que la disminución de pH del sol durante el tratamiento hidrotermal conlleva a un menor grado de dopaje del catalizador.

**Figura 10.** Espectros de FTIR-PAS de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno obtenidos a diferentes valores de pH.



En la figura 11A se presentan los resultados de fotodegradación del colorante con los diferentes catalizadores. Se observa que la cinética aumenta con el pH, lo cual está en concordancia con lo expuesto anteriormente, es decir que los valores ácidos favorecen la quimiabsorción de grupos de nitrógeno oxidados, los cuales cubren la superficie del catalizador <sup>[28]</sup>, lo que se traduce en una menor actividad fotocatalítica. Para este caso la disminución del pH de 9 a 4 lleva a un grado de disminución de la cinética de la reacción del 54% aproximadamente (ver figura 11B).

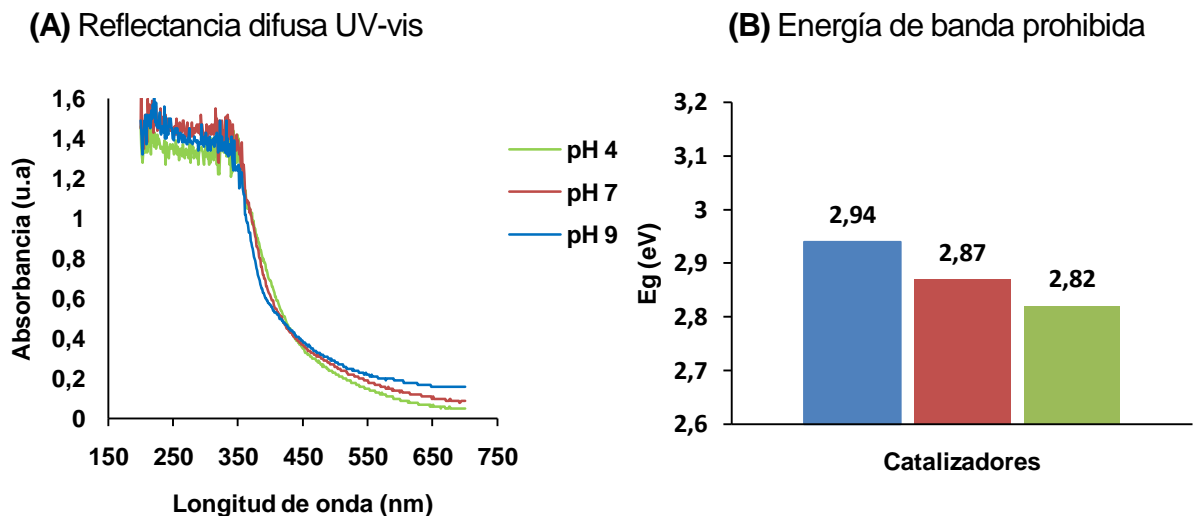
**Figura 11.** Efecto del pH del sol de N-TiO<sub>2</sub> sobre la degradación de naranja de metilo.



Los espectros de reflectancia difusa UV-vis y los valores de energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) calculados a partir de éstos, son presentados en la figura 12. Los tres catalizadores muestran un alto grado de absorbancia en el rango de luz visible (400 a más de 600 nm),

no obstante no hay diferencia clara entre los tres espectros (figura 12A). Sin embargo, según la figura 12B, los valores de  $E_g$  tienden a disminuir con el decrecimiento del pH, lo cual en principio se contradice con los resultados de fotoactividad (figura 11A), con lo cual se ratifica lo concluido en el apartado anterior, en el sentido de que la disminución de la  $E_g$  no es el único factor que determina la fotoactividad bajo luz visible del N-TiO<sub>2</sub>, tal como lo han afirmado también otros autores <sup>[41]</sup>. En este estudio en particular, tales resultados se explican por el hecho de que el exceso de grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> quimiabsorbidos en la superficie del catalizador disminuye su fotoactividad.

**Figura 12.** Caracterización óptica de los polvos de N-TiO<sub>2</sub> obtenidos a diferentes valores de pH del sol.



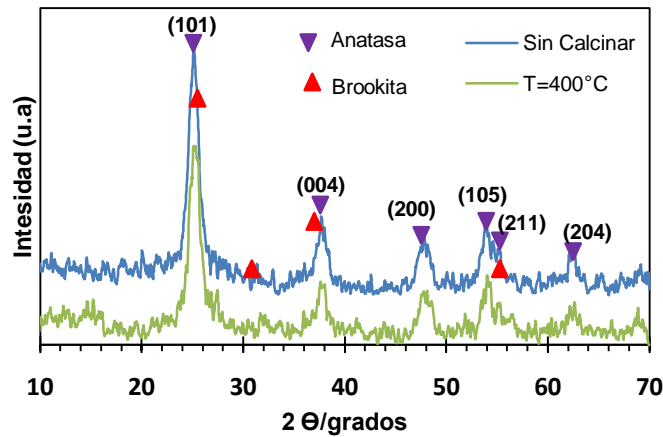
#### 4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DEL N-TiO<sub>2</sub>

Para este cuarto estudio se prepararon polvos de N-TiO<sub>2</sub>, bajo las condiciones de síntesis encontradas como más adecuadas en los estudios anteriores, es decir: relaciones molares Ti: N=1:2.2, Ti: AcAc=1:0.59 y sin ajuste del pH del sol (pH=9).

Los materiales sintetizados por el proceso sol-gel normalmente son amorfos; de ahí surge la necesidad de la etapa de calcinación posterior. Sin embargo, el proceso propuesto en este proyecto para la síntesis de N-TiO<sub>2</sub>, el cual combina la obtención del sol N-TiO<sub>2</sub> con los precursores adecuados y un tratamiento hidrotermal posterior, presenta una ventaja adicional a la promoción del dopaje del catalizador, y es que

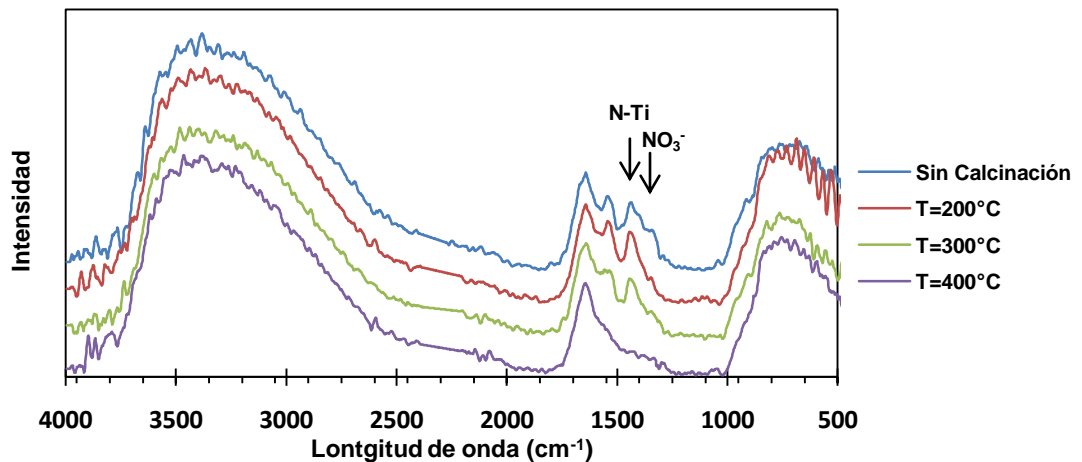
también promueve la cristalización de fases anatasa y brookita bajas temperaturas (< 200°C). Tal como lo demuestran los difractogramas en la figura 13. Para el caso específico de este proyecto, la temperatura hidrotérmal fue de 124°C.

**Figura 13.** Difracción de rayos X del N-TiO<sub>2</sub> sin calcinar y calcinado a 400°C.



Los espectros FTIR de los polvos N-TiO<sub>2</sub> calcinado a diferentes temperaturas se presentan en la figura 14.

**Figura 14.** Espectro FTIR-PAS de los polvos de N-TiO<sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas

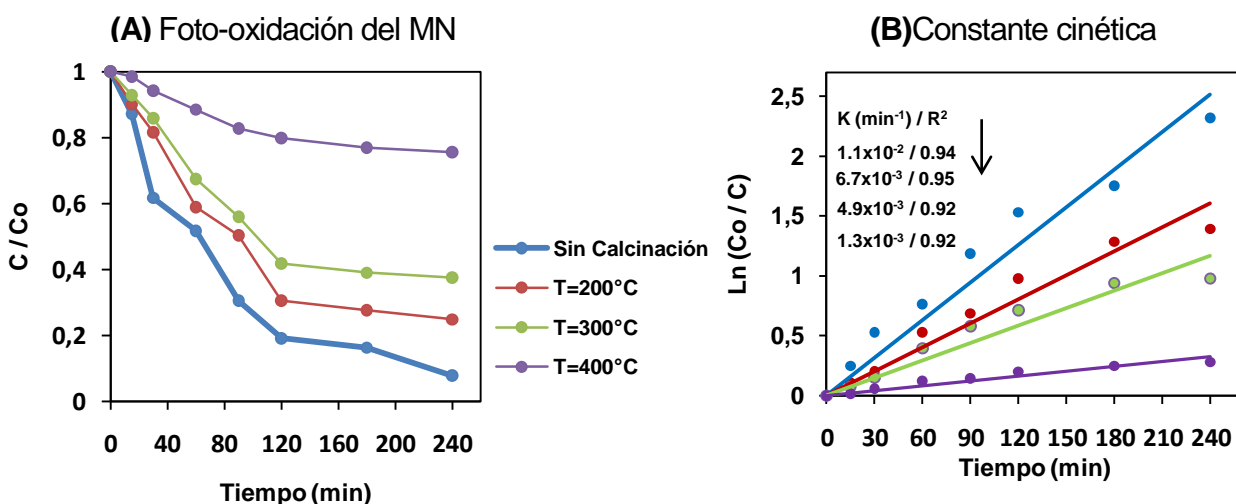


En la figura 14, se observa claramente que el aumento de la temperatura de calcinación del catalizador disminuye el nivel de dopaje con nitrógeno. A 400°C se elimina

prácticamente todo el nitrógeno, incluyendo tanto los grupos  $\text{NO}_3^-$  quimiabsorbidos ( $1500$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ ), como el nitrógeno sustitucional N-Ti ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Este fenómeno de eliminación del nitrógeno durante la calcinación del catalizador ha sido reportado por otros autores <sup>[42,43]</sup>. Lamentablemente, este problema tiene difícil solución, dado que al calcinar en atmosfera de nitrógeno se obtiene una superficie menos reactiva, es decir con menor actividad fotocatalítica, a pesar de que el catalizador tenga mayor nivel de dopaje que la del catalizador calcinado en atmosfera oxidante <sup>[43]</sup>.

Los resultados cinéticos de la foto-oxidación de naranja de metilo (figura 15), están en total concordancia con los espectros FTIR (figura 14). Se observan grandes diferencias en las curvas (figura 15A) y constantes cinéticas (figura 15B) obtenidas con los diferentes catalizadores, disminuyéndose notablemente el grado de degradación del colorante con el aumento de la temperatura de calcinación, en este sentido la constante cinética baja de  $1.1 \times 10^{-2}$  a  $1.3 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  por la calcinación del catalizador a  $400^\circ\text{C}$ , es decir que la cinética de reacción disminuye un 88% aproximadamente.

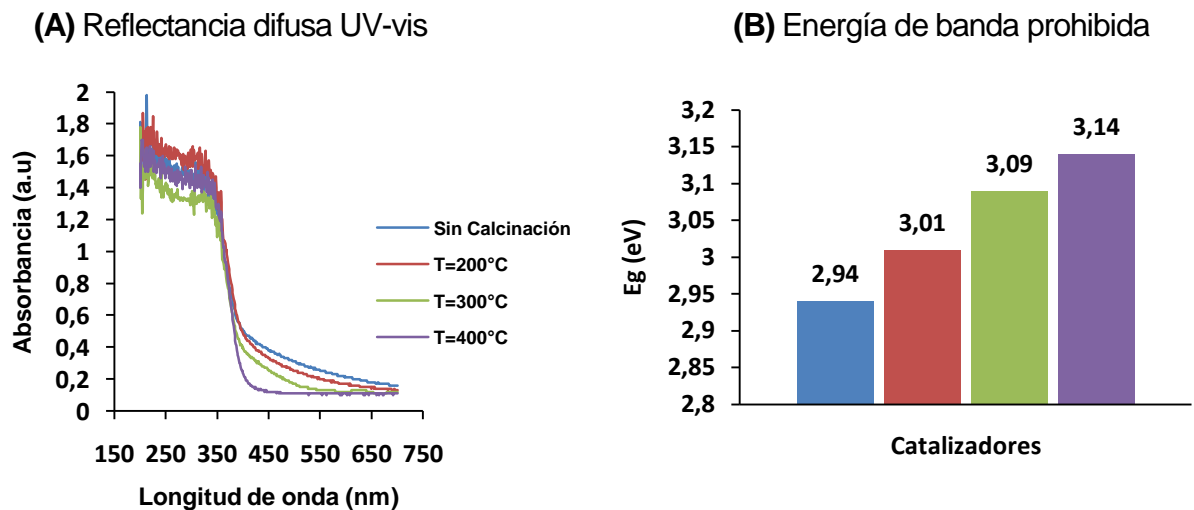
**Figura 15.** Efecto de la temperatura de calcinación del N-TiO<sub>2</sub> sobre la degradación de naranja de metilo.



Los espectros de reflectancia difusa y los valores de  $E_g$  de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas son presentados en la figura 16. Tal como se esperaba, la absorción en el rango de luz visible disminuye a medida que se aumenta la temperatura

de calcinación (figura 16A). De la misma forma, se observa que los valores de la energía de banda prohibida aumentan de 2.94 a 3.14 eV al aumentar la temperatura de calcinación hasta 400°C. Comportamiento relacionado con el reemplazo del nitrógeno por el oxígeno durante la calcinación a las diferentes temperaturas, disminuyendo así el nivel de dopaje del catalizador.

**Figura 16.** Caracterización óptica de los polvos de N-TiO<sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.



Estos resultados ponen de manifiesto la ventaja que ofrece el tratamiento hidrotérmal del sol, que genera un catalizador con suficiente cristalinidad y con una superficie fotocatalíticamente activa, por lo que no se hace necesaria la calcinación.

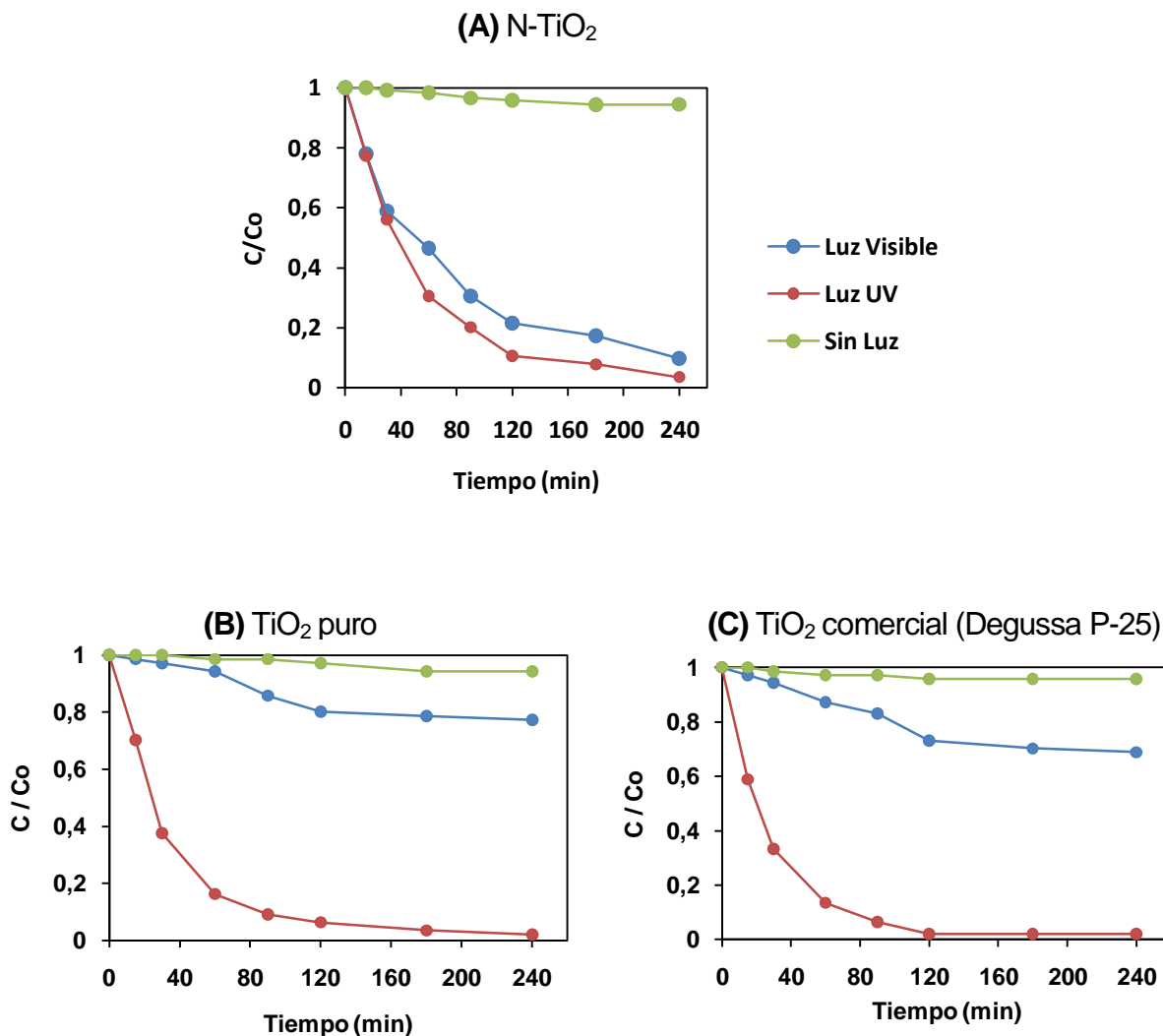
#### 4.5 EFECTO DEL TIPO DE RADIACIÓN APLICADO SOBRE LA FOTOACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Con este último apartado se pretende comparar las características de la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados: N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> puro con las del comercial Degussa P-25. Por tal motivo se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación de naranja de metilo bajo diferentes tipos de radiación: visible, UV y sin luz. En la figura 17 se comparan las curvas cinéticas de foto-oxidación del colorante.

En primer lugar, se observa que la oxidación puramente química del colorante (sin luz), en presencia de cualquiera de los tres catalizadores, es mínima (<10%); es decir, se

necesita de la activación fotocatalítica del catalizador para que la reacción proceda a una cinética razonable.

**Figura 17.** Fotoactividad de los catalizadores bajo diferentes tipos de radiación (foto-degradación de naranja de metilo).



En cuanto a su comportamiento bajo luz UV o visible, hay apreciables diferencias entre los tres catalizadores: El TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno (figura 17A) presenta alta actividad fotocatalítica tanto bajo luz UV como visible, alcanzándose porcentajes de degradación de 92.2% y 96.4% para luz visible y UV respectivamente. Por su parte, los polvos de TiO<sub>2</sub> puro (sintetizado y comercial) presentan baja fotoactividad bajo luz visible, pero alta bajo luz UV, como era de esperarse (figuras 17B y 17C). No obstante, es claro que el TiO<sub>2</sub>

Degussa P-25 es más fotoactivo en todo el rango de luz UV-visible que el sintetizado. Para estos catalizadores se llegó a degradaciones de naranja de metilo de 97.86% (luz UV) y 22.7% (luz visible) para el TiO<sub>2</sub> puro sintetizado, y de 100% (luz UV) y 31.2% (luz visible) para el Degussa P-25 (ver tabla 2).

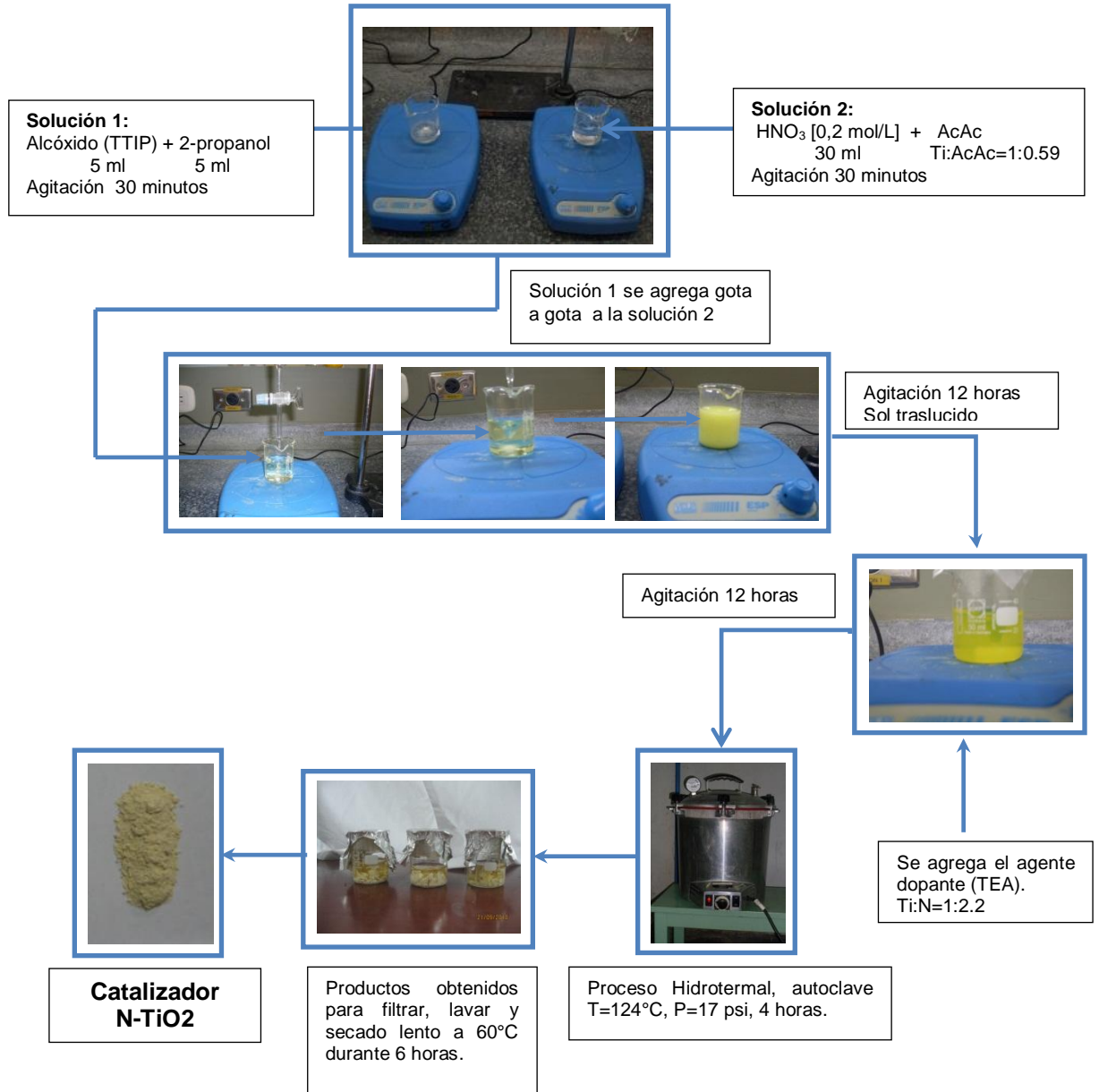
**Tabla 2.** Efecto del tipo de radiación sobre la fotoactividad de los catalizadores

Catalizadores	% Degradación (4 horas)			K (min <sup>-1</sup> ) / coeficiente correlación (R <sup>2</sup> )		
	Luz visible	Luz UV	Sin luz	Luz visible	Luz UV	Sin luz
N-TiO <sub>2</sub>	92,2	96,4	9,9	1.1x10 <sup>-2</sup> / 0,94	1.5x10 <sup>-2</sup> / 0,95	3x10 <sup>-4</sup> / 0,92
TiO <sub>2</sub> puro	22,7	97,86	5,67	1.2x10 <sup>-3</sup> / 0,90	1.9x10 <sup>-2</sup> / 0,90	2x10 <sup>-4</sup> / 0,96
TiO <sub>2</sub> Degussa	31,2	100%	4,25	1.9x10 <sup>-3</sup> / 0,90	3x10 <sup>-2</sup> / 0,979	2x10 <sup>-4</sup> / 0,96

Las constantes cinéticas para estos ensayos también son presentadas en la tabla 2. La mayor cinética se alcanza para el TiO<sub>2</sub> comercial iluminado bajo luz UV ( $k=3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Mientras que cuando la radiación es de luz visible, la cinética con el N-TiO<sub>2</sub> ( $k=1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) es 5.5 veces mayor a la del Degussa P25 ( $k=1.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) y 8.8 veces mayor a la de TiO<sub>2</sub> puro ( $k=1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Estos resultados permiten concluir que las propiedades fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno, sintetizados en el presente proyecto, son bastantes buenas, dado que es fotoactivo tanto bajo luz UV como luz visible. Lo cual permitiría hacer un mejor aprovechamiento de la luz solar en las reacciones fotocatalíticas, teniendo en cuenta que está constituida por menos de 5% de luz UV y entre 45 y 50% de luz visible<sup>[8]</sup>. Superando de esta forma la gran limitación que posee el TiO<sub>2</sub> puro (su baja fotoactividad bajo luz visible).

De acuerdo con los resultados obtenidos, la metodología más adecuada para la preparación del fotocatalizador N-TiO<sub>2</sub>, con alta actividad fotocatalítica bajo radiación visible y UV, es la siguiente:

**Figura 18.** Esquema de la metodología de síntesis más adecuada para la obtención de N-TiO<sub>2</sub>



## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- El método de síntesis propuesto en el presente trabajo de grado, combinación de los procesos sol-gel e hidrotermal, permite obtener  $\text{TiO}_2$  verdaderamente dopado con nitrógeno, es decir favorece la formación de enlaces Ti-N, o sustitución de átomos de oxígeno por los átomos de nitrógeno. Por lo cual se disminuye la  $E_g$  del catalizador y se aumenta notablemente su actividad fotocatalítica bajo luz visible.
- El valor más adecuado para la relación molar Ti: N en el sol es de 1:2.2, con menores concentraciones baja el nivel de dopaje del  $\text{TiO}_2$  y, por tanto, se disminuye también su actividad fotocatalítica. Por su parte, el exceso de TEA favorece la quimiabsorción de grupos  $\text{NO}_3^-$  en la superficie del catalizador, disminuyéndose también la fotoactividad.
- Para un efectivo dopaje del  $\text{TiO}_2$  por el método propuesto, es imprescindible la adición de un agente quelante (AcAc), el cual disminuye la velocidad de hidrólisis del alcóxido de Ti, permitiendo que el nitrógeno se coordine con los átomos de Ti, lo cual se traduce a una disminución de la  $E_g$  y un aumento de la actividad fotocatalítica bajo luz visible del catalizador.
- La relación molar Ti: AcAc más adecuada es de 1:0.59, a mayores concentraciones de AcAc favorecen su reacción con la Trietilamina, disminuyendo así el nivel de dopaje del catalizador.
- Un valor de pH alto (~9) en el sol, antes del tratamiento hidrotermal, es conveniente para el dopaje del catalizador. Al aumentar la acidez del sol se favorece el reemplazo de los grupos aminos, coordinados sobre el complejo de Ti, por los grupos nitratos, lo que genera la disminución de la fotoactividad del N- $\text{TiO}_2$ .

- La calcinación del catalizador N-TiO<sub>2</sub>, obtenido luego del tratamiento hidrotermal, disminuye su nivel de dopaje, dado que fácilmente el oxígeno reemplaza a los átomos dopantes de nitrógeno. Este fenómeno se acredita con el aumento de la temperatura de calcinación.
- El método de síntesis propuesto no requiere de la etapa de calcinación del catalizador, dado que del tratamiento hidrotermal a baja temperatura (124°C) se obtiene un material con suficiente cristalinidad y propiedades fotoactivas. Lo cual es una gran ventaja con respecto al método sol-gel tradicional que generan materiales amorfos.
- Finalmente, se puede concluir que las propiedades fotocatalíticas del catalizador N-TiO<sub>2</sub> sintetizado en esta investigación son bastantes buenas, dado que se demostró que este material es fotoactivo tanto luz UV como visible.

## 6. RECOMENDACIONES

- Profundizar el estudio de la estructura atómica del N-TiO<sub>2</sub> con técnicas más avanzadas como: XPS, espectroscopia RAMAN, TEM, etc., con el fin de identificar los mecanismos involucrados en el dopaje del catalizador y del aumento de su actividad fotocatalítica bajo luz visible.
- Para aumentar la eficiencia de la actividad fotocatalítica para posibles aplicaciones, se recomienda llevar a cabo un estudio completo de diseño de la celda, dado que son muchas las variables que influyen en el sistema: la distancia entre la fuente y filtro, la distancia entre el filtro y la celda, tipo de radiación, etc.
- Se recomienda extender el estudio fotocatalítico a foto-electroquímico para la remoción de algunos contaminantes especialmente iones metálicos, favoreciendo la parte ambiental de nuestro entorno.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. HERRMANN, J.M; GUILLARD, C., PICHAT, P. *Catalysis Today*. pp 7-10 (1993).
- [2]. DOMENECH, LITTER, MANSILLA. Remoción de contaminantes metálicos. Capítulo 6 (2000)
- [3]. NRIAGU, J.O; PACYNA J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. Vol. 333. pp 134 – 139 (1988).
- [4]. J. E. FORERO, O. P. ORTIZ, F. RIOS. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de Fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* 3 (2005).
- [5]. J. CACERES VÁZQUEZ. Evaluación Analítica y Optimización de Procesos de Oxidación Avanzada en Planta Piloto Solar. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Almería (2002).
- [6]. M. EL MADANI, C. GUILLARD, N. PEROL, J.M. CHOVELON, M. EL AZZOUZI, A. ZRINEH, J.M HERRMANN. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006). pp 70-76.
- [7]. S. SAKTHIVEL, M.C. HIDALGO, D.W. BAHNEMANN, S.U. GEISSEN, V. MURUGESAN, A. VOGELPOHL. A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 63. pp 31-40 (2006).
- [8]. X. CHEN, S.S. MAO. *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. American Chemical Society (2007).

- [9]. G. COLO'N, M.C. HIDALGO, G. MUNUERA, I. FERINO, M.G. CUTRUFELLO, J.A NAVI'O. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental 63.pp. 45-59 (2006).
- [10]. AL-QARADAWI, S; SALMAN, S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 148.pp. 161-168 (2002).
- [11] A. Fernández, A. Guzmán. Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel. Trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca (Colombia). pp. 19 (2007).
- [12]. MARGARITA G. HERNANDEZ. Sistemas luminiscentes de polvos y películas nanoestructurados de BaTiO<sub>3</sub>:Ln (Ln=Eu<sup>+3</sup>, Er<sup>+3</sup>, Yb<sup>+3</sup>) preparados por métodos de química suave. Tesis doctoral en tecnología avanzada. Instituto politécnico nacional (2009).
- [13]. BYRAPPA K. Hydrothermal growth of crystals. Prog Cryst Grow Charact. (1999)
- [14]. BYRAOOA K, YOSHIMURA M. Handbook of hydrothermal technology (2001).
- [15] S. Sato, Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 126.
- [16] C.D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO<sub>2</sub>: theory and experiment, Chem. Phys. 339 (2007) 44–56.
- [17]. ASahi, TAGA, MANNSTADT. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> (2000)
- [18]. ARAMENDÍA ALBERTO. Catálisis heterogénea y química verde. Investigación química (2007).

- [19]. DEYONG WU, MINGCE LONG, WEIMIN CAI, CHAO CHEN, YAHUI. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible – light activity (2010).
- [20] CHENG, DENG, GU, XIAMING DAI. Effect of urea on the photoactivity of titanium powder prepared by sol-gel method (2007).
- [21] CHEN, L-C, CHOU, T-C. Photobleaching of methyl – orange in titanium dioxide suspended in aqueous solution. Journal of Molecular Catalysis. Vol. 85. pp. 201 – 214 (1993).
- [22] KOBAYAKAWA, MURAKAMI, SATO. Visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by heating of titanium hydroxide and urea (2004).
- [23] SENTHILNATHAN, PHILIP. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO<sub>2</sub> (2010).
- [24]. SKOOG, HOLLER, NIEMAN. Principio de análisis instrumental. Quinta edición. Capítulo 17 p.p 442-443
- [25]. HERNÁNDEZ, SERRANO, ZEIFERT. Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – anatasa (2008).
- [26]. GUZMAN, FERNÁNDEZ, FRANCO, BAUTISTA, PÁEZ. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetil-acetona (2007).
- [27]. DONGGEN, LIAO, QUAN, LIU, ZONGJIAN, JINBAO, WENBIN. Synthesis and characterization of visible light responsive N-TiO<sub>2</sub> mixed crystal by a modified hydrothermal process (2007)
- [28]. XING, ZHANG, CHEN. New approaches to prepare nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light (2008).

- [29]. YE CONG, ZHANG, CHEN, ANPO. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>nanophotocatalyst with high visible activity (2007).
- [30]. SENTHILNATHAN, LIGY PHILIP. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO<sub>2</sub> (2010).
- [31]. ANANPATTARACHAI, PUANGRAT, SERAPHIN. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. (2009).
- [32] S.P. Tandon and J.P. Gupta, Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique, Phys. Status Solidi B 38 p.p 363-367 (1970).
- [33] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello and J.A. Navío, Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO<sub>2</sub>photocatalyst, Appl. Catal. B: Environ. 63 p.p45-59(2006).
- [34] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo and J.A. Navío, Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity, Appl. Catal. B: Environ. 67 p.p41-51(2006).
- [35]Committee on Data for Science and Technology (CODATA) of the International Council for Science (ICSU), CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants (2006).
- [36]P. Kubelka and F. Munk, EinBeitragzurOptik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys. (Leipzig). p.p 593-601 (1999).
- [37] P. Kubelka, New contribution to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, J. Opt. Soc. Am. 38 p.p448-457 (1998).

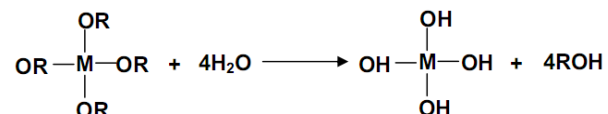
- [38] P. Kubelka, New contribution to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: Nonhomogeneous Layers, J. Opt. Soc. Am. 44 p.p330-335(1994).
- [39] W.E. Vargas and G. A. Niklasson, Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory, Appl. Opt. 36 p.p5580-5586(1997).
- [40]. ASAH, MORIKAWA, OHWAKI, AOKI, TAGA. Visible- light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides. Science 293p.p 269 – 271 (2001).
- [41]. HO, W.; YU, J.C.; LEE, S. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activity. Chem. Commun. p.p 1115-1117 (2006).
- [42]. XIAFENG QIU, YIXIN ZHAO, CLEMENS BURDA. Synthesis and characterization of nitrogen – doped group IVB visible – light – photoactive metal oxide nanoparticles. (2007).
- [43]. YIXIN ZHAO, XIAFENG QUIU, CLEMENS BURDA. The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles.(2008).

## **ANEXOS**

## Anexo 1. Reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización.

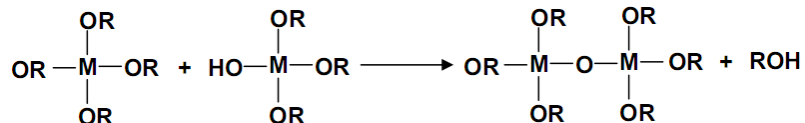
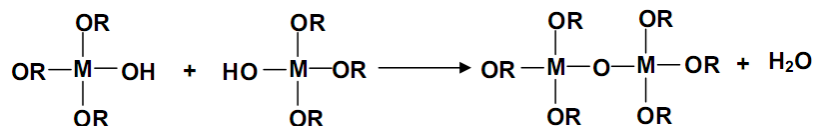
Dependiendo de la cantidad de agua la hidrólisis puede ser completa, cuando los grupos OR son reemplazados por grupos OH.

### 1. HIDRÓLISIS



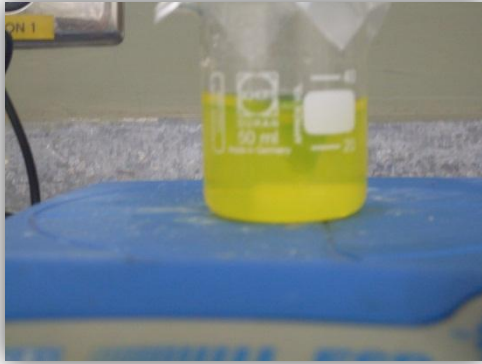
A la vez, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse entre sí en una reacción de condensación, tal como sigue

### 2. CONDENSACIÓN



En la reacción de condensación se libera una molécula que puede ser de agua o de alcohol. Este tipo de reacciones pueden continuar hasta formar grandes cadenas de moléculas por el proceso de polimerización y dar lugar a partículas con formas específicas de acuerdo a la velocidad de hidrólisis y/o condensación que se lleve a cabo.

**Anexo 2. Sólido obtenido después del tratamiento hidrotérmal.**



**SOL ANTES  
DEL PROCESO  
HIDROTÉRMAL**

**PROCESO  
HIDROTÉRMAL**

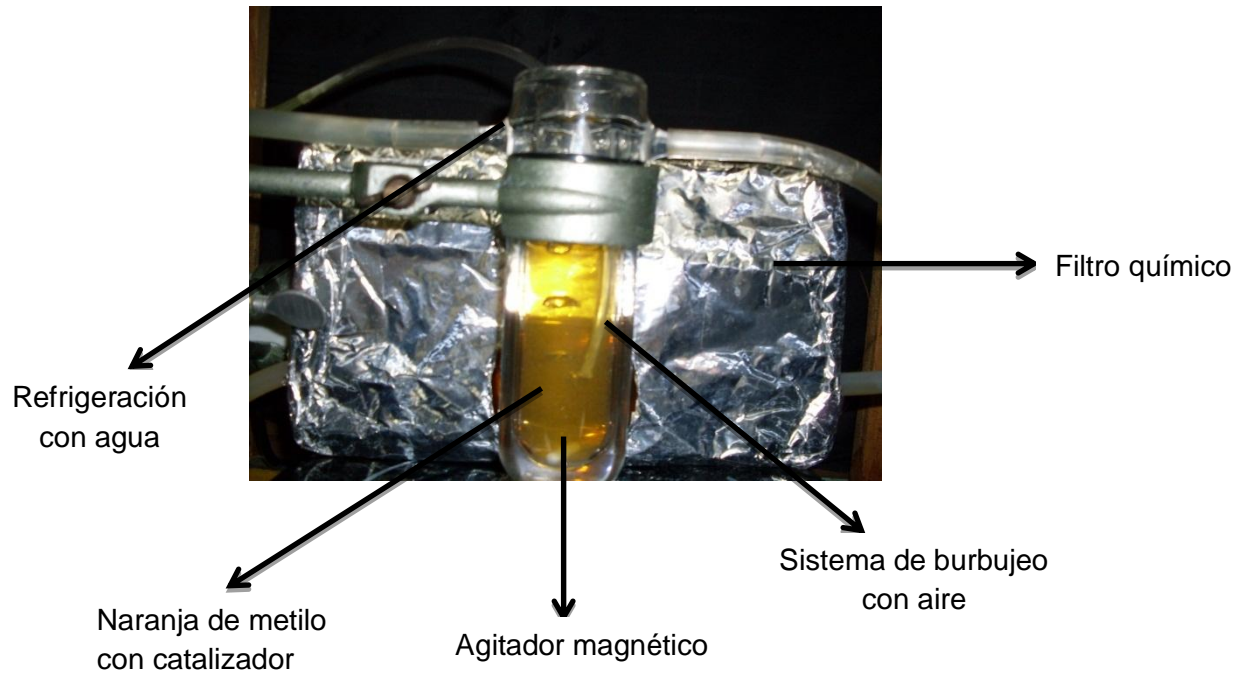


**SÓLIDO  
OBTENIDO**

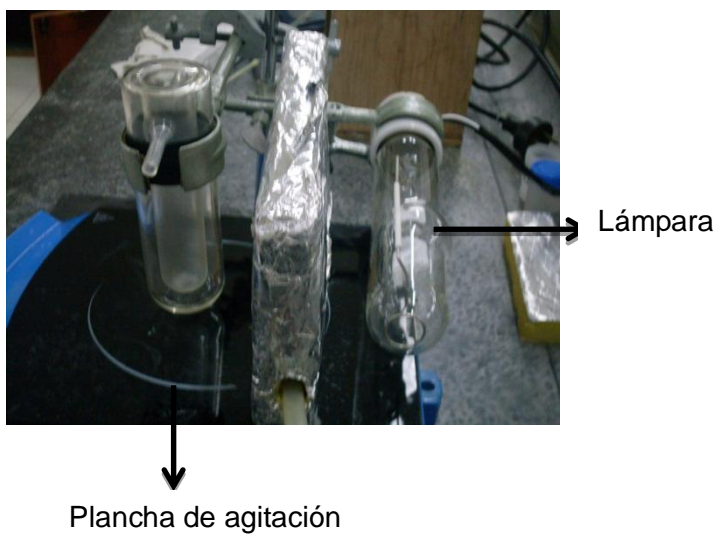


### Anexo 3. Fotorreactor.

#### Vista frontal



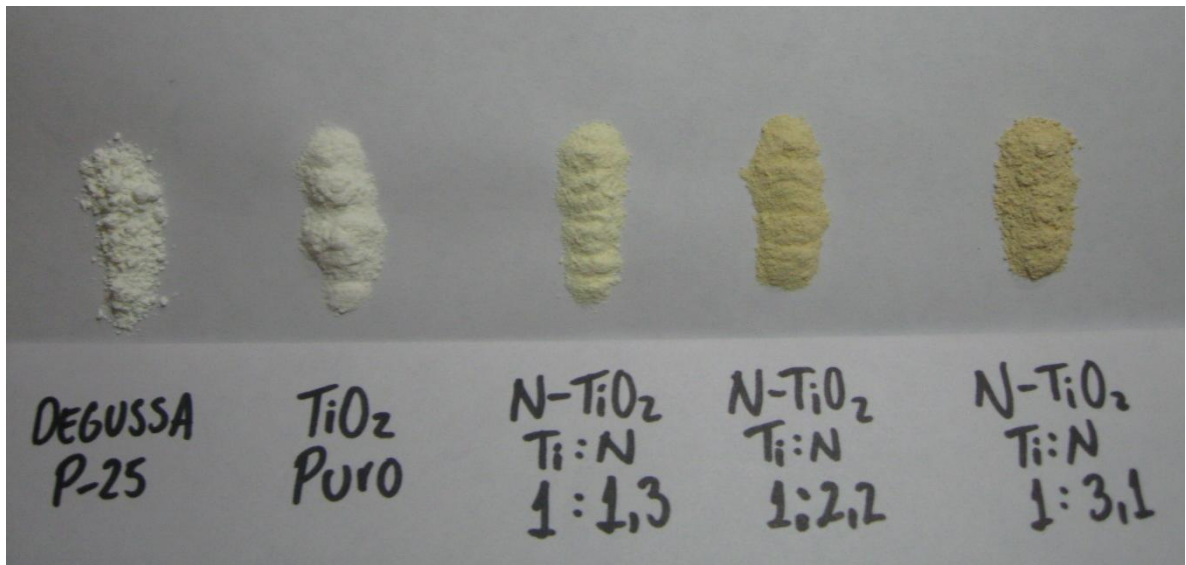
#### Vista lateral



#### Filtro químico



Anexo 4. Polvos de N-TiO<sub>2</sub> obtenidos a diferentes relaciones molares de Ti:N.



## Anexo 5. Función modificada de Kubelka-Munk para obtener las curvas F(R) vs Energía.

### Fórmulas para calcular la energía Band – Gap

1. Convertir la longitud de onda en nm ( $\lambda_{nm}$ ) a m ( $\lambda_m$ )

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

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

$$E_{ev} = h\nu = h \frac{c}{\lambda_m}$$

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

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

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

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

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

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

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

4. Corregir el porcentaje de reflectancia:  
SRS-99-010=99% Reflectancia

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

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

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

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

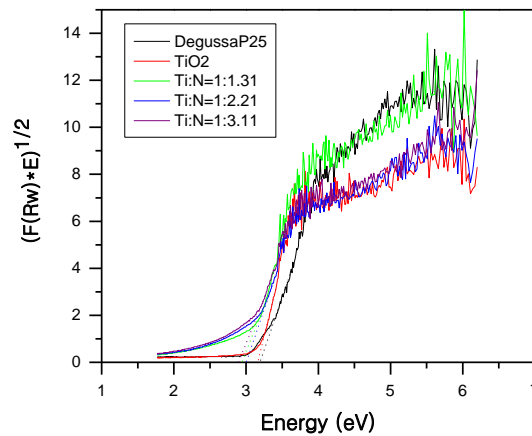
$(F(R_{\infty}) \times E)^n$  vs. E

Donde:

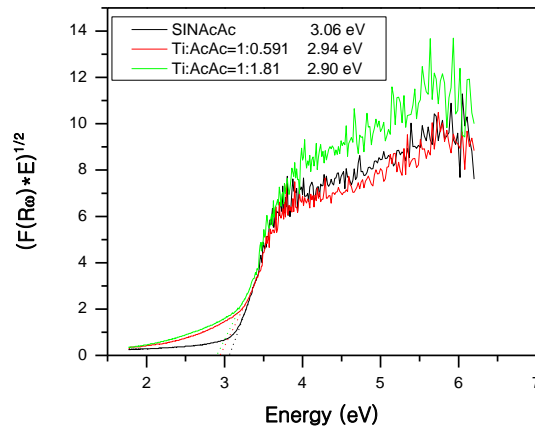
$n = \frac{1}{2}$       transmisión directa

### CURVAS F(R) Vs ENERGÍA

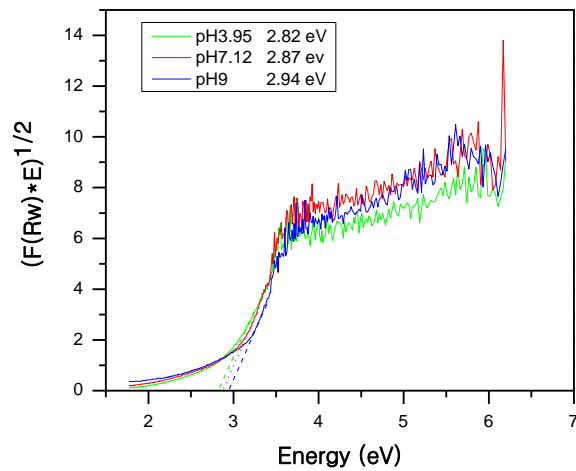
### EFFECTO DE LA ADICIÓN Y CONCENTRACIÓN DE TRIETILAMINA EN EL SOL



## EFFECTO DEL ACETIL ACETONA (AcAc) EN EL SOL



## EFFECTO DEL pH DURANTE EL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL



## EFFECTO DE TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DEL N-TiO<sub>2</sub>

