

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS PROPIEDADES  
FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO LUZ VISIBLE DE PELÍCULAS DE ÓXIDO  
DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO Y FLÚOR EN LA OXIDACIÓN DE  
CIANURO**

**Ing. EDGAR LEONARDO CASTELLANOS LEAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS PROPIEDADES  
FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO LUZ VISIBLE DE PELÍCULAS DE ÓXIDO  
DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO Y FLÚOR EN LA OXIDACIÓN DE  
CIANURO**

**Ing. EDGAR LEONARDO CASTELLANOS LEAL**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de  
Magíster en Ingeniería de Materiales**

**Directora:**

**Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**Codirector:**

**Dr. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA**

**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES IER-UNAM**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2015**

*Gracias Dios padre celestial por permitir hacer realidad este sueño, por estar siempre conmigo en cada paso de mi vida; por iluminar mis pensamientos, por fortalecer mi espíritu y por haber puesto en mi camino personas que me han brindado su apoyo y amistad durante esta investigación.*

*Quiero dedicar este trabajo a estas personas maravillosas que hacen parte de mí y que llevo en mi corazón:*

*A mi mamá Martha, por su gran amor, apoyo y comprensión. Por ser el motor y fuente de inspiración en cada proyecto que emprendo.*

*A mi papá Pablo, Porque ha sido un hombre ejemplar a quien siempre he admirado.*

*A mis hermanos Alejandro y Nathalia, que me han dado su cariño y respeto en todo momento.*

*A mis asesores Elcy y Próspero, por su excelencia, constante acompañamiento y calidad humana que motivaron la realización de este gran trabajo.*

## AGRADECIMIENTOS

A mi directora, la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por sus acertadas indicaciones a lo largo de todo el trabajo de investigación. Profesora Elcy, muchas gracias por depositar siempre su confianza en mí, por apoyarme en cada una de las decisiones tomadas en el transcurso de la maestría y desde antes como profesional al servicio del grupo GIMBA e incluso durante mis estudios de pregrado como ingeniero metalúrgico. Estoy muy contento de haber estado bajo su dirección, gracias por realizar todo lo que estaba a su alcance para hacer realidad mi participación en dos congresos internacionales y una pasantía en la UNAM, estas experiencias me fortalecieron como investigador y como persona, quedo inmensamente agradecido.

A mi codirector, el Dr. Próspero Acevedo Peña, por su gran colaboración y disponibilidad total en los avances del trabajo de investigación, aportando su amplio conocimiento en el área de fotoelectroquímica. Agradezco enormemente la oportunidad que me brindó al recibirme en su laboratorio de óxidos metálicos y nanocarbón del Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM, México. Y por enseñarme a caracterizar nuevos materiales semiconductores y a escribir en forma coherente los resultados obtenidos a lo largo de la investigación.

Al Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes, por sus consejos, disponibilidad y acertada ayuda en la interpretación de fenómenos experimentales presentados durante el proyecto, los cuales pudieron explicarse y abordarse satisfactoriamente.

A la ing. Claudia Nieves Barrera del grupo GIMAT, por su apoyo, compañía y gran amistad, sobre todo en los momentos más difíciles de la experimentación. Gracias por escucharme y aconsejarme en todo momento.

Al laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM), especialmente al profesor Rafael Cabanzo Hernández y a la M. Lesly Viviana Meléndez Correa por

su valiosa colaboración en los análisis Raman y FTIR de los polvos y películas sintetizadas.

Al laboratorio de difracción de rayos X de la UIS, de manera especial al Quim. John Deiver Bonilla Jaimes por su ayuda acertada en la caracterización de polvos y películas por Difracción de rayos X.

Al laboratorio de microscopia de la UIS, especialmente a la M. Carolina Mendoza Luna por la colaboración prestada en la caracterización de los recubrimientos.

Al laboratorio de química instrumental, por su colaboración en los análisis de UV-vis y FTIR adaptada con celda fotoacústica.

A la Universidad Industrial de Santander por formar profesionales con alta calidad humana y académica e impulsar el crecimiento investigativo mediante apoyos económicos para la movilidad a congresos y estancias fuera del país, permitiendo obtener experiencias valiosas que contribuyen a la formación de investigadores competentes. Quiero agradecer especialmente a los siguientes departamentos:

La Vicerrectoría de investigación y extensión (VIE) por su apoyo económico en el 226<sup>th</sup> congreso de electroquímica realizado en Cancún, organizado por la sociedad electroquímica y sociedad mexicana de electroquímica.

El decanato de la facultad de ingenierías fisicoquímicas por la colaboración prestada en el 3<sup>rd</sup> congreso latinoamericano de fotocatalisis y fotobiología organizado por el Instituto Potosino de la Investigación científica y tecnológica (IPICYT), en San Luis Potosí, México.

Finalmente, a rectoría por su apoyo económico en la pasantía de investigación realizada en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Autónoma de México (UNAM) entre los meses de octubre y diciembre del 2014.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	17
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ANTECEDENTES</b>	21
<b>1.1 FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROQUÍMICA</b>	21
1.1.1 Fotocatálisis y sus perspectivas	23
<b>1.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL TiO<sub>2</sub></b>	24
<b>1.3 AVANCES DEL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR</b>	28
1.3.1 Preparación de fotocatalizadores de TiO <sub>2</sub> con respuesta a la luz visible por dopaje químico	29
1.3.2 Codopaje del TiO <sub>2</sub>	35
<b>1.4 INMOVILIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub></b>	41
1.4.1 Foelectrocatalisis	42
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LOS POLVOS Y PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS</b>	46
<b>2.1 INTRODUCCIÓN</b>	46
<b>2.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS Y LAS PELÍCULAS</b>	47
2.2.1 Obtención de los soles de TiO <sub>2</sub> puro y modificado con T y/o NF	47
2.2.2 Preparación de los fotocatalizadores en polvo	48
2.2.3 Elaboración de las películas sobre láminas de acero inoxidable AISI 304	49
<b>2.3 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA, COMPOSICIÓN, PROPIEDADES ÓPTICAS Y CARGA SUPERFICIAL</b>	50
<b>2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA</b>	52
2.4.1 Voltamperometría cíclica (VC)	52
2.4.2 Potencial a circuito abierto (OCP)	53
<b>2.5 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA Y FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO</b>	55
<b>2.6 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN</b>	56

## **FOTOELECTROCATALÍTICA DE SOLUCIONES CIANURADAS**

<b>3.</b>	<b>REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA Y FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO EMPLEANDO <math>\text{TiO}_2</math> DOPADO CON N Y F: EFECTO DE LA TEA Y <math>\text{NH}_4\text{F}</math> COMO AGENTES DOPANTES</b>	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>59</b>
<b>3.2</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>61</b>
<b>3.2.1</b>	Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los polvos	61
<b>3.2.2</b>	Caracterización de los fotocatalizadores soportados	68
<b>3.2.3</b>	Degradación fotocatalítica de NM	74
<b>3.2.4</b>	Degradación fotoelectrocatalítica de NM	76
<b>3.3</b>	<b>OBSERVACIONES IMPORTANTES</b>	<b>80</b>
<b>4.</b>	<b>OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE <math>\text{CN}^-</math> BAJO LUZ VISIBLE USANDO PELÍCULAS DE <math>\text{TiO}_2</math> CODOPADO CON NITRÓGENO Y FLÚOR SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304</b>	<b>82</b>
<b>4.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>82</b>
<b>4.2</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>85</b>
<b>4.2.1</b>	Caracterización de las películas sintetizadas	85
<b>4.2.2</b>	Oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro	91
<b>4.3</b>	<b>OBSERVACIONES IMPORTANTES</b>	<b>96</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>98</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>99</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>108</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>109</b>

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
<b>Figura 1.</b>	Estructura de enlace del orbital molecular para la anatasa: (a) niveles atómicos, (b) niveles divididos campo-cristal y (c) estados de interacción final. Las líneas sólidas delgadas y las punteadas representan grandes y pequeñas contribuciones respectivamente.	26
<b>Figura 2.</b>	Posiciones de los bordes de banda para algunos semiconductores a pH 14, junto con algunos potenciales redox importantes.	27
<b>Figura 3.</b>	Formación de nuevas bandas de energía en fotocatalizadores C-N-TiO <sub>2</sub> .	37
<b>Figura 4.</b>	Excitación con luz visible de TiO <sub>2</sub> dopado con N-F, y llenado de los estados de N vacíos por electrones transferidos desde los sitios Ti <sup>3+</sup> o O <sub>vac</sub> .	39
<b>Figura 5.</b>	Producción de diferentes ROS durante el proceso fotocatalítico bajo luz visible de destrucción de 6-HOMU.	39
<b>Figura 6.</b>	Esquema del proceso fotocatalítico sobre un semiconductor.	40
<b>Figura 7.</b>	Esquemas de las modificaciones del band gap para la sensibilización de luz visible con (a) un desplazamiento hacia abajo del CBM, (b) desplazamiento hacia arriba del VBM y (c) estados de impurezas.	41
<b>Figura 8.</b>	Celda de tres electrodos. Se mantiene fijo el potencial del electrodo de trabajo (ET) con respecto a un electrodo de referencia (ER) y circula corriente entre ET y el contraelectrodo (CE).	44
<b>Figura 9.</b>	Procedimiento para la obtención del sol de TiO <sub>2</sub> -TNF.	48
<b>Figura 10.</b>	Polvos fotocatalizadores obtenidos.	49
<b>Figura 11.</b>	Equipo inmersor (dip-coater).	49
<b>Figura 12.</b>	a) Esquema de la variación temporal de potencial del electrodo de trabajo en voltamperometría cíclica, b) Voltamperograma cíclico obtenido para un proceso redox reversible.	53
<b>Figura 13.</b>	Esquema de las diferentes regiones de un transitorio de fotopotencial para un fotoánodo	55

<b>Figura 14.</b>	Representación esquemática de a) montaje fotocatalítico y b) fotoelectrocatalítico en la oxidación de naranja de metilo.	56
<b>Figura 15.</b>	Montaje de la celda fotoelectrocatalítica.	57
<b>Figura 16.</b>	Patrones de difracción de rayos X para el TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -T, TiO <sub>2</sub> -NF and TiO <sub>2</sub> -TNF.	62
<b>Figura 17.</b>	Espectro Raman de los polvos de TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -T, TiO <sub>2</sub> -NF y TiO <sub>2</sub> -TNF.	63
<b>Figura 18.</b>	Espectro FTIR-PAS para los polvos de TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -T, TiO <sub>2</sub> -NF y TiO <sub>2</sub> -TNF.	65
<b>Figura 19.</b>	Espectro UV-Vis para los polvos de TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -T, TiO <sub>2</sub> -NF y TiO <sub>2</sub> -TNF. En el inserto de la Figura se presenta la estimación del band-gap de los fotocatalizadores mediante la función Kubelka-Munk, asumiendo transiciones indirectas permitidas.	66
<b>Figura 20.</b>	Espectro XPS para (a) Ti2p, (b) N1s, (c) F1s y (d) Posición de la banda de Valencia del TiO <sub>2</sub> con respecto al nivel de Fermi en el vacío.	68
<b>Figura 21.</b>	Mediciones de ángulo de contacto sobre (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -T, (c) TiO <sub>2</sub> -NF y (d) TiO <sub>2</sub> -TNF.	70
<b>Figura 22.</b>	Mediciones de potencial a circuito abierto realizadas en un electrolito de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M, pH=7, luego de burbujear con N <sub>2</sub> .	72
<b>Figura 23.</b>	Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) medidos en la oscuridad, en un electrolito 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH =7 previamente burbujeadado con N <sub>2</sub> . La flecha presenta la dirección del barrido de potencial.	73
<b>Figura 24.</b>	Degradación de la solución de NM en función del tiempo, en presencia of TiO <sub>2</sub> -T ( $k = 4.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), TiO <sub>2</sub> ( $k = 1.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), TiO <sub>2</sub> -TNF ( $k = 1.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) y TiO <sub>2</sub> -NF ( $k = 9.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).	74
<b>Figura 25.</b>	Efecto de los “scavengers” en la degradación PC de la solución de MO utilizando diferentes polvos fotocatalizadores.	76
<b>Figura 26.</b>	(a) Transitorios de corriente, aplicando 2.0 V y (b) Degradación FEC de MO sobre películas delgadas semiconductoras soportadas sobre sustratos de acero inoxidable.	78
<b>Figura 27.</b>	(a) Transitorios de corriente, aplicando 2 V y (b) Efecto del tertbutanol en la velocidad de degradación FEC de MO.	78
<b>Figura 28.</b>	Esquema del mecanismo propuesto en cada material sintetizado.	80

<b>Figura 29.</b>	Imágenes SEM de las películas de (a) $\text{TiO}_2$ , (b) $\text{TiO}_2\text{-T}$ , (c) $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y (d) $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ .	86
<b>Figura 30.</b>	Patrones de difracción de rayos-X de las películas de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-T}$ , $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ sometidas a tratamiento hidrotérmico y calcinación posterior a $400^\circ\text{C}$ .	87
<b>Figura 31.</b>	Espectros UV-Vis de las películas de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-T}$ , $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ con tratamiento hidrotérmico y calcinación a $400^\circ\text{C}$ .	88
<b>Figura 32.</b>	Espectros FTIR-ATR de las películas de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-T}$ , $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ con tratamiento hidrotérmico y calcinación a $400^\circ\text{C}$ .	89
<b>Figura 33.</b>	Espectros Raman de las películas de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-T}$ , $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ con tratamiento hidrotérmico y calcinación a $400^\circ\text{C}$ .	90
<b>Figura 34.</b>	Oxidación fotoelectrocatalítica de $\text{CN}^-$ (100 ppm, $\text{pH}=11$ ) sobre la película de $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ durante 120 minutos.	92
<b>Figura 35.</b>	Oxidación fotoelectrocatalítica de $\text{CN}^-$ (100 ppm, $\text{pH}=11$ ) sobre películas de $\text{TiO}_2$ pristine, $\text{TiO}_2\text{-T}$ , $\text{TiO}_2\text{-NF}$ y $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ durante 150 minutos. a) curvas cinéticas y b) transitorios de corriente.	92
<b>Figura 36.</b>	a) Curvas cinéticas de oxidación fotoelectrocatalítica de $\text{CN}^-$ a diferentes concentraciones, b) transitorios de corriente generada.	94
<b>Figura 37.</b>	Efecto del tertbutanol (t-BOH) en la velocidad de degradación de $\text{CN}^-$ sobre $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ y $\text{TiO}_2\text{-T}$ .	95

## LISTA DE TABLAS

		pág.
<b>Tabla 1.</b>	Procesos fotocatalíticos sobre TiO <sub>2</sub> soportado.	43
<b>Tabla 2.</b>	Propiedades superficiales de los polvos fotocatalizadores obtenidas del análisis BET.	62

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>ANEXO A</b> Análisis BET de los fotocatalizadores.	109
<b>ANEXO B</b> Función modificada de Kubelka-Munk para obtener las curvas f(r) vs energía.	111
<b>ANEXO C</b> Espectros XPS	113
<b>ANEXO D</b> Curvas de potencial zeta vs pH.	115
<b>ANEXO E</b> Espectroscopia de impedancia electroquímica: Diagramas de Nyquist.	116
<b>ANEXO F</b> Espectros UV-vis y FTIR de TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno a diferentes temperaturas de calcinación.	117
<b>ANEXO G</b> Imágenes SEM del corte transversal de las películas de TiO <sub>2</sub> -T, TiO <sub>2</sub> -NF y TiO <sub>2</sub> -TNF.	118

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO LUZ VISIBLE DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO Y FLÚOR EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO.\*

**AUTOR:** CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo.

**DIRECTORA:** CÓRDOBA TUTA, Elcy María\*\*, **CODIRECTOR:** ACEVEDO PEÑA, Próspero.<sup>†</sup>

**PALABRAS CLAVES:** fotocatalisis, fotoelectrocatalisis, sol-gel, tratamiento hidrotérmico, TiO<sub>2</sub>-NF, caracterización electroquímica, degradación de naranja de metilo, oxidación de cianuro.

**DESCRIPCIÓN:** En el presente trabajo de investigación se estudiaron las propiedades fotoelectrocatalíticas de películas de TiO<sub>2</sub>-NF soportadas sobre láminas de acero inoxidable AISI 304. Para ello se emplearon soles de TiO<sub>2</sub> modificados con trietilamina (TEA) y NH<sub>4</sub>F, que posteriormente, fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico y una calcinación a 400°C. Inicialmente, se prepararon fotocatalizadores en polvo y soportados, con el objetivo de evaluar el proceso fotocatalítico y el fotoelectrocatalítico sobre el colorante naranja de metilo bajo luz visible. Los resultados mostraron que la eliminación del colorante se debe a la acción de los radicales, superóxido e hidroxilo, generados de manera indirecta en la superficie del material. Sin embargo, los polvos modificados únicamente con TEA exhibieron la mejor actividad fotocatalítica, debido a que este agente dopante genera propiedades superficiales superiores, lo que fue evidente en los análisis BET y de potencial Zeta. Por otra parte, en el proceso fotoelectrocatalítico, las películas tratadas con TEA y NH<sub>4</sub>F presentaron la mayor eficiencia, debido a que, el codopaje del TiO<sub>2</sub>, además de aumentar la fotoactividad bajo luz visible, por la generación de estados localizados dentro del band gap, favorece el incremento de la hidrofiliidad y la formación de radicales hidroxilo, relacionados con las especies de flúor. Finalmente, se evaluó la actividad fotoelectrocatalítica en soluciones sintéticas de cianuro. Los experimentos se llevaron a cabo imponiendo un potencial de 0.97 V vs SCE en presencia de luz visible. Las películas codopadas presentaron los porcentajes de degradación más elevados durante 150 minutos. En este sistema, el mecanismo de oxidación involucra el proceso de transferencia de carga directa de los portadores de carga fotogenerados, lo que fue observado en el aumento de registros de corriente. Contrario a lo que ocurre en el colorante, donde la generación indirecta de radicales es responsable del proceso de oxidación.

---

\* Trabajo de investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

† Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM.

## ABSTRACT

**TITLE:** ELECTROCHEMICAL STUDY OF PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF N-F CODOPED TiO<sub>2</sub> IN THE CYANIDE OXIDATION UNDER VISIBLE LIGHT. \*

**AUTHOR:** CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo

**DIRECTOR:** CÓRDOBA TUTA, Elcy María \*\*, **CODIRECTOR:** ACEVEDO PEÑA, Próspero. †

**KEY WORDS:** photocatalysis, photoelectrocatalysis, sol-gel, hydrothermal treatment, NF-TiO<sub>2</sub>, electrochemical characterization, methyl orange discoloration, cyanide oxidation.

## DESCRIPTION:

In the present research, photoelectrocatalytic properties of nitrogen and fluorine codoped titanium dioxide films supported on sheets of stainless steel AISI 304 were studied. For this purpose, TiO<sub>2</sub> sols were modified with triethylamine (TEA) and NH<sub>4</sub>F, then, a hydrothermal treatment and a subsequent annealing at 400°C were carried.

Initially, powders and supported photocatalysts were prepared, in order to evaluate the photocatalytic and photoelectrocatalytic taking place during methyl orange dye discoloration under visible light. The results showed that dye removal take place in homogeneous phase, by the action of superoxide radicals well as hydroxyl radicals, they are generated in the semiconductors surface. However, powders modified only with TEA exhibited the best photocatalytic activity, due to the improved superficial properties such specific surface area as well as higher surface excess charge. Nonetheless, during the photoelectrocatalytic process, the area exposed to the solution is delimited, and in this case, films modified with TEA and NH<sub>4</sub>F showed the highest color removal efficiency. This change in the tendency was related to the increase of the photoactivity under visible light by localized states generated into the band gap associated to the presence of nitrogen species, and to the increase of the surface hydrophilicity and hydroxyl radical generation related to the presence of fluoride ions in the material.

Finally, the photoelectrocatalytic performance was tested in synthetic cyanide aqueous solutions. Experiments were carried out imposing a potential of 0.97 V vs. SCE under visible light irradiation. Codoped films (TiO<sub>2</sub>-TNF) had the highest degradation rates in 150 minutes. In this system, oxidation mechanism involves the direct charge transfer process of photogenerated charge carriers, which was observed in the increase of current recorded. Contrary to what happens in the dye, where indirect generation of radicals is responsible for the oxidation process.

---

\* Master thesis.

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering and Materials Science School.

† Renewable Energies Institute, IER-UNAM

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, una de las mayores preocupaciones de la humanidad es la escasez de agua y la contaminación de los recursos hídricos naturales, por el vertido de desechos tóxicos a éstos [1]. En este sentido, la minería aurífera constituye uno de los sectores industriales que generan mayor contaminación de las fuentes hídricas, dado que en sus procesos se involucra el uso de sustancias de alta toxicidad tales como el cianuro y el mercurio. Además los efluentes líquidos de cianuración presentan altas cargas de metales pesados disueltos, provenientes de los minerales [2].

Un ejemplo de la problemática antes mencionada se tiene en el distrito minero de California y Vetas en Santander, donde la recuperación de oro se lleva a cabo a través de operaciones de beneficio que involucran principalmente molienda, concentración gravimétrica, amalgamación en barriles y cianuración por percolación o agitación. En esta zona, operan diferentes plantas que procesan miles de toneladas de mineral al año, las cuales, junto con cientos de mineros informales, generan efluentes contaminados principalmente con  $CN^-$ , que son vertidos al río Suratá, el cual abastece a la planta de Bosconia de la compañía del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga [3] desde donde se suministra agua potable a la ciudad de Bucaramanga.

De acuerdo a registros de la Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) [3], entre los años 2007 y 2008, la concentración promedio de  $CN^-$  en la quebrada La Baja del municipio de California fue de 4.13 ppm. No obstante, tales concentraciones han llegado a valores tan altos como los 2000 ppm, lo cual resulta alarmante si se tiene en cuenta que dicha quebrada se conecta con el río Suratá. Estas elevadas concentraciones han obligado a que en ocasiones el acueducto de Bucaramanga suspenda el servicio

de agua potable, por la limitación de su planta de tratar las elevadas concentraciones de cianuro.

Dentro de las tecnologías tradicionales empleadas en tratamientos de aguas contaminadas con sustancias orgánicas e inorgánicas, principalmente se utilizan la precipitación química, la adsorción con carbón activado, el intercambio iónico y la biodegradación [4, 5, 6], siendo éstas opciones de purificación económicas; sin embargo no ofrecen una remediación completa de los agentes tóxicos, ya que no producen su degradación total, generando especies con cierto grado de contaminación y con concentraciones aún elevadas, no aptas para el consumo.

Uno de los procesos más avanzados en la remediación de la contaminación ambiental generada en las fuentes hídricas consiste en la oxidación fotocatalítica de contaminantes con el uso de materiales semiconductores como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [7]. Dentro de las principales características de estos semiconductores fotocatalizadores está la facilidad que tienen para generar pares electrón-hueco cuando son iluminados con luz de energía igual o superior a la de su band-gap. Estos portadores de carga generados junto con especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ), son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [8].

De todos los óxidos semiconductores, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los fotocatalizadores más comúnmente empleados, debido a su bajo costo, estabilidad química y gran eficiencia cuántica, especialmente de la fase anatasa que presenta la fotoactividad más elevada [9]. Para promover la generación de pares electrón-hueco en el  $\text{TiO}_2$  es necesaria la iluminación con fotones con una longitud de onda menor a los 388 nm que corresponde a la región ultravioleta [10]; sin embargo, el espectro de la luz solar tiene su radiación máxima entre 400 y 700 nm, y sólo una pequeña fracción corresponde a la luz ultravioleta. Lo anterior reduce la posibilidad del uso de luz visible en los procesos fotocatalíticos. Para incrementar la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  y aprovechar la luz solar en lugar de lámparas UV artificiales, es necesario aplicar

estrategias para reducir el band-gap del semiconductor, dentro de las que sobresale el dopaje con elementos metálicos y no metálicos [11].

No obstante, el uso del catalizador en forma particulada presenta importantes limitaciones, tales como la necesidad de implementar operaciones de separación y recuperación de los polvos [12, 13]. Además al ocurrir las reacciones de reducción y oxidación sobre la superficie del catalizador, los metales se depositan sobre las partículas disminuyendo así la eficiencia del proceso [8]. Por lo anterior, para la limpieza de efluentes de minería es más conveniente la aplicación de la fotoelectrocatalisis (FEC), en la cual se combinan la fotocatalisis y la electrólisis [14]. Los procesos fotoelectrocatalíticos se llevan a cabo en una celda electroquímica, modificando el ánodo por un fotoánodo, es decir recubriéndolo con una capa delgada del semiconductor, sobre el cual se irradia la luz UV-visible para generar así una fotocorriente que disminuye el consumo energético desde la fuente de poder externa, al mismo tiempo que especies oxidantes que aceleren el proceso de degradación del contaminante [15].

En los últimos cinco años, el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) ha desarrollado diversas investigaciones encaminadas a la limpieza fotoelectrocatalítica de aguas cianuradas en presencia de metales disueltos, tales como cobre y mercurio [16, 59, 61], demostrándose que en un mismo proceso ocurren las dos semirreacciones esperadas, es decir la oxidación de cianuro y la reducción de los metales, en los compartimientos anódico y catódico respectivamente. Sin embargo, los tiempos necesarios para la degradación completa de los contaminantes son muy prolongados (mayor a 4 horas), lo que pone en manifiesto la necesidad de desarrollar investigaciones encaminadas a dilucidar los fenómenos que limitan el proceso, y a partir de ello proponer alternativas de solución.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente Trabajo de Investigación se enfocó, principalmente, en la evaluación de las características fotoelectroquímicas de

fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno y flúor, dado que en un estudio previo [16] se demostró que tal codopaje aumenta de forma notable la actividad fotoelectrocatalítica en soluciones cianuradas. En el presente estudio se buscó encontrar las condiciones de trabajo que favorezcan la oxidación del cianuro, así como alcanzar mayor entendimiento de los procesos involucrados en el codopaje del catalizador, y el efecto de éste en la respuesta fotocatalítica y fotoelectrocatalítica bajo luz visible.

En el capítulo 1, se abordarán conceptos teóricos fundamentales para el entendimiento de los procesos fotoelectroquímicos basados en óxidos semiconductores, adicionalmente se presentan diversas investigaciones que han sido orientadas a la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  a la luz visible, y, las aplicaciones industriales destinadas actualmente a este tipo de materiales.

El capítulo 2, explica detalladamente la metodología empleada en la preparación, caracterización y evaluación de los polvos y películas fotocatalizadoras sintetizadas.

En el capítulo 3, se hace un estudio del proceso de degradación del colorante naranja de metilo, utilizando polvos (fotocatálisis) y películas (fotoelectrocatalisis), con el objetivo de dilucidar el mecanismo de acción del material nanoestructurado, involucrando agentes secuestradores de los radicales oxidantes que se generan en este tipo de reacciones, y basándose en las caracterizaciones espectroscópicas y electroquímicas que fortalecen los resultados de degradación, permitiendo la formulación de diferentes hipótesis que explican acertadamente el efecto de los elementos dopantes sobre el proceso de degradación fotocatalítica de un colorante modelo.

Finalmente, en el capítulo 4 se hace una evaluación de la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro, empleando las películas con mejor rendimiento en este tipo de contaminante, bajo ciertas condiciones de potencial, volumen y pH definido.

# 1 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ANTECEDENTES

## **Resumen**

*En este capítulo se introducirá al lector en los conceptos básicos y fundamentos teóricos que permiten comprender los procesos fotocatalíticos empleando óxidos semiconductores. La información presentada a continuación se basa en una serie de trabajos sobresalientes, encontrados en publicaciones de revistas internacionales disponibles en la red, enfocados en la eliminación de contaminantes presentes en el aire y agua.*

## **1.1 FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROQUÍMICA**

Se han realizado alrededor del mundo numerosas investigaciones y extensivos desarrollos de métodos bioquímicos y fisicoquímicos, para la remoción de contaminantes químicos peligrosos en el aire, suelo y agua. Los procesos fisicoquímicos de catálisis fotoquímica empleando materiales semiconductores de óxidos de metales de transición (fotocatálisis), puede asegurar la completa descomposición de los residuos químicos [17].

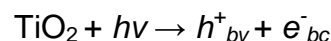
En el transcurso de los últimos 25 años, el interés científico y técnico en la fotocatalisis se ha incrementado drásticamente. Dentro de la literatura más relevante en este tema [17-22], se ha establecido que el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el material fotocatalítico más efectivo y rentable económicamente. Polvos nanoparticulados a base de  $\text{TiO}_2$  se producen en escala industrial, y un gran

número de compañías fabrican equipos especializados en la purificación de agua y aire haciendo uso de esta tecnología [23].

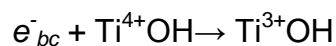
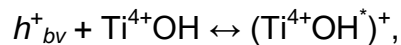
La fotocatalisis basada en el  $\text{TiO}_2$  ha sido utilizada para resolver un gran número de problemas ecológicos. Este método ha logrado ser muy eficiente para la destrucción de bacterias y virus, la inactivación de tumores [18, 19], la fotólisis de agua para la producción de hidrógeno y oxígeno [19, 21], la mineralización de un gran número de compuestos orgánicos [17, 20] (como alcanos, alcoholes, ácidos alifáticos y aromáticos, fenoles, surfactantes y pesticidas), y la precipitación reductiva de metales pesados (por ejemplo,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ) de soluciones acuosas [22, 23]. Aunque, el mecanismo de la fotocatalisis puede variar con el tipo de contaminante, comúnmente, las reacciones primarias responsables del efecto fotocatalítico son las reacciones redox interfaciales de los electrones y huecos que son generados cuando el semiconductor se expone a luz de energía suficientemente grande, igual o superior al band gap del semiconductor (barrera energética entre la banda de valencia y la banda de conducción) [22].

El mecanismo general de la fotocatalisis con el uso de dióxido de titanio involucra varias etapas:

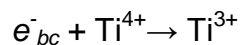
- Procesos elementales de la generación de los portadores de carga,



- Captura de los portadores de carga,

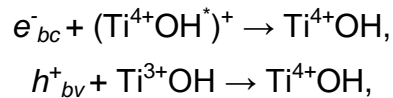


(Captura en trampas poco profundas)

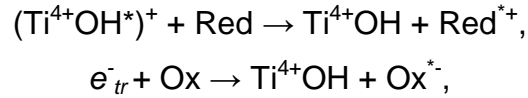


(Captura en trampas profundas),

- Recombinación de los portadores de carga



- Transferencia de carga a la superficie



Donde  $e^-_{bc}$  son los electrones de la banda de conducción,  $e^-_{tr}$  son los electrones atrapados de la banda de conducción,  $h^+_{bv}$  son los huecos de la banda de valencia, Red se refiere al dador de electrones (reductor), Ox es el aceptor de electrones (oxidante),  $(\text{Ti}^{4+}\text{OH}^*)^+$  son los huecos de la banda de valencia atrapados por la superficie (radicales hidroxilo en la superficie), y  $\text{Ti}^{3+}\text{OH}$  son los electrones de la banda de conducción atrapados en la superficie [24].

### **1.1.1 Fotocatálisis y sus perspectivas**

Las reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas que tienen lugar sobre las superficies de los semiconductores irradiados, ha despertado gran interés en los últimos años debido a las aplicaciones importantes en la purificación del agua y del aire [25, 26], desarrollo de superficies autolimpiables y autoesterilizables, como también la conversión y almacenamiento de la energía solar [27]. Los parámetros claves que determinan la habilidad de un material semiconductor para promover tales reacciones son su energía del band-gap ( $E_{bg}$ ) y las posiciones relativas del borde superior de la banda de valencia ( $E_{BV}$ ) y el borde inferior de la banda de conducción ( $E_{BC}$ ).

Los métodos químicos tradicionales de conversión de energía solar, incluyen la fotoquímica, fotoelectroquímica (fotoelectrolisis del agua a hidrógeno y oxígeno) y la fotocatalisis [28]. La producción, almacenamiento, y consumo de hidrógeno molecular se ha desarrollado rápidamente con grandes proyecciones en la industria. Es importante notar que el interés que se había puesto sobre la fotocatalisis en años anteriores tenía un enfoque más ecológico que “energético”,

debido a que este proceso es la base para las tecnologías de purificación del agua y del aire desde trazas de componentes tóxicos, los sistemas de desinfección de varios microorganismos en edificaciones y el agua, esterilización de materiales para cirugía e incluso la fotosíntesis artificial, en donde se busca reducir el  $\text{CO}_2$  para generar compuestos orgánicos [29].

El  $\text{TiO}_2$  es un material único en la naturaleza, debido a que se presenta en diversas formas cristalinas, principalmente anatasa, rutilo y brookita. Los polvos Degussa P25 (70% anatasa y 30% rutilo) y Hombicat UV-100 (100% anatasa) presentan las mejores propiedades fotocatalíticas [30]. El dióxido de titanio es un semiconductor de banda ancha que presenta ciertas ventajas debido a que es barato, no tóxico para los humanos y práctico. Sin embargo, la desventaja más notable del  $\text{TiO}_2$  es su amplio bandgap (3.1-3.2 eV), porque sólo puede absorber luz con longitudes de onda por debajo de los 400 nm, lo que corresponde al espectro de luz UV; lo que representa menos del 4% de la energía proveniente de la luz solar incidente en la superficie de la Tierra. Por tal razón, muchas investigaciones actuales centran su atención en la generación de fotocatalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  con buena respuesta a la luz visible, que representa una gran parte del espectro solar; mediante estrategias como el dopaje químico que ha mostrado ser una buena opción en la modificación de la estructura de bandas del  $\text{TiO}_2$  [31,32].

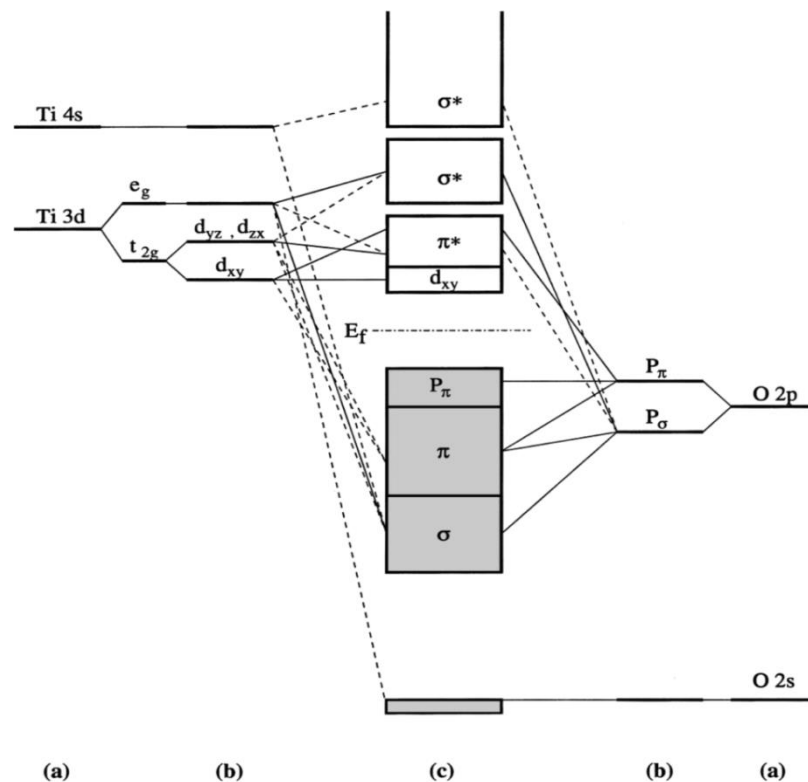
## **1.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL $\text{TiO}_2$**

La mayor parte de investigaciones relacionadas con la fotocatalisis basada en semiconductores se han centrado en la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , la cual presenta una alta reactividad y estabilidad química [32]. La actividad fotocatalítica en la superficie del  $\text{TiO}_2$  es debida a los huecos y electrones fotogenerados bajo luz UV (longitud de onda < 387 nm), energía que excede el band gap de 3.2 eV de la fase anatasa. La estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiada mediante muchos

cálculos teóricos [34-35]. Una característica fundamental de la estructura electrónica de la anatasa se presenta en un diagrama de enlace de orbitales moleculares (Figura 1). Existe el orbital  $O_{p\pi}$  no enlazado (fuera del plano  $Ti_3O$ ) por encima de la banda de valencia (VBM) y los estados  $d_{xy}$  no enlazados por debajo de la banda de conducción (CBM). Una característica similar se presenta en el rutilo, sin embargo, es menos notable que en la anatasa. En el rutilo, cada octaedro comparte esquinas con ocho vecinos, y bordes con otros dos vecinos, formándose una cadena lineal. Por el contrario, en la anatasa, cada octaedro comparte esquinas con cuatro vecinos y bordes con otros cuatro vecinos, formando una cadena en zigzag con un eje en forma de tornillo. Por tal razón la anatasa es menos densa que el rutilo. Además, la anatasa tiene una distancia metal-metal más grande de 5.35 Å. Como consecuencia de ello, los orbitales  $Ti d_{xy}$  en CBM son relativamente aislados, mientras que los orbitales  $t_{2g}$  en el CBM del rutilo promueven la interacción metal-metal con una distancia más pequeña de 2.96 Å. Lo que genera un band gap ligeramente más amplio en la anatasa de 3.2 eV comparado con los 3.0 eV del rutilo [33].

Desde el punto de vista de la fotoelectroquímica, la actividad fotocatalítica del  $TiO_2$  es entendida en términos de los potenciales redox para las reacciones químicas correspondientes, con respecto a las energías de los electrones fotogenerados en CBM y los huecos en VBM. En el caso de la disociación del agua, los electrones fotogenerados pueden fluir para reducir protones ( $H_3O^+$ ), provocando la evolución de  $H_2$ , si la energía de la banda de conducción (CB) es más alta (o más negativa en la escala electroquímica) que el potencial de evolución del  $H_2$  ( $H_2/H_2O$ ), más el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la transferencia de carga; mientras que los huecos fotogenerados pueden ser utilizados para la evolución de  $O_2$ , si la energía de la banda de valencia (VB) es más baja que el potencial de evolución del  $O_2$  ( $O_2/H_2O$ ), más el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la transferencia de carga.

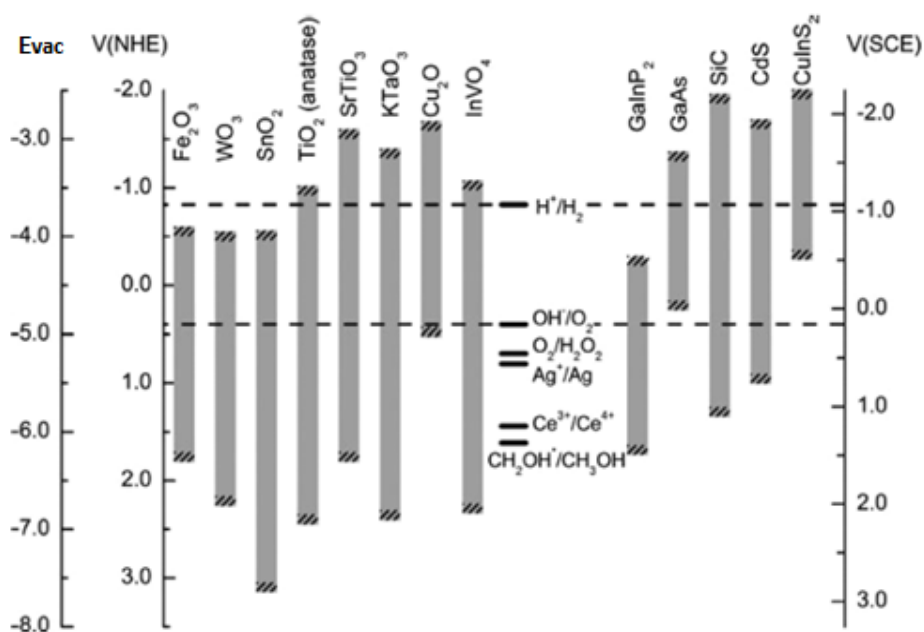
**Figura 1.** Estructura de enlace del orbital molecular para la anatasa: (a) niveles atómicos, (b) niveles divididos campo-cristal y (c) estados de interacción final. Las líneas sólidas delgadas y las punteadas representan grandes y pequeñas contribuciones respectivamente.



*Fuente:* R. Asahi y col. *Chem. Rev.* (2014), 114, 9824–9852. [33].

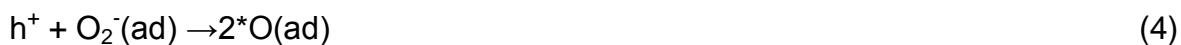
La Figura 2 muestra el diagrama de bandas para diferentes semiconductores. Se puede deducir que el  $\text{TiO}_2$  tiene un fuerte poder oxidante pero un poder de reducción relativamente bajo para el  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{CdS}$  y  $\text{SrTiO}_3$  también tienen una alineación de bandas adecuada para la disociación del agua; sin embargo, el primero tiene menor estabilidad química, y el segundo es mucho más costoso que el  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 2.** Posiciones de los bordes de banda para algunos semiconductores a pH 14, junto con algunos potenciales redox importantes [33].



Fuente: R. Asahi y col. *Chem. Rev.* (2014), 114, 9824–9852.

En una reacción química más general, por ejemplo, la descomposición de compuestos orgánicos, la existencia de agua adsorbida en la superficie del TiO<sub>2</sub> se considera que juega un papel importante; varios tipos de especies activas, como O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>\*</sup>, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> y O<sup>\*</sup>, producidos por los siguientes procesos, pueden ser responsables de las reacciones de descomposición:



Las reacciones (1) y (2) ocurren en el CBM, la (3) y (4) en el VBM. Por lo tanto, las alineaciones de las bandas del CBM y VBM con respecto a los potenciales redox para el agua son directrices importantes para tener una alta actividad fotocatalítica.

### 1.3 AVANCES DEL ÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

A comienzos de los 60s, muchos grupos de investigación estudiaron los fenómenos fotoinducidos que se producían en sólidos semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  bajo luz UV. Se encontró que algunas moléculas como  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  eran adsorbidas o desorbidas de la superficie del sólido semiconductor dependiendo de las condiciones superficiales. Estos fenómenos, ahora han sido bien estudiados por la teoría de bandas de los semiconductores. Kato y Masuo reportaron en 1964 (en la revista *Kogyo Kagaku Zasshi*) la reacción de oxidación de tetralin en fase líquida usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador bajo luz UV. Este trabajo puede ser considerado como uno de los primeros artículos en reportar una reacción fotocatalítica sobre  $\text{TiO}_2$  bajo radiación UV [36].

En 1972, Honda y Fujishima descubrieron el efecto de fotosensibilización de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  para la electrolisis del agua usando un electrodo de platino como cátodo y un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$ . Ellos encontraron que, bajo la iluminación con luz UV del electrodo de  $\text{TiO}_2$ , la electrolisis del agua ocurría a un voltaje aplicado más bajo en comparación con la electrolisis pura. En 1977, Schrauzer y Guth reportaron la descomposición fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre fotocatalizadores de óxido de titanio que contenía pequeñas cantidades de partículas metálicas de Pt y Rh. Esto permitió el desarrollo de la Figura mecanística en la cual, sobre el catalizador Pt/ $\text{TiO}_2$ , los electrones fotogenerados se mueven hacia los sitios metálicos de Pt (que tienen una menor función de trabajo, o nivel de fermi), donde inducen las reacciones de reducción, mientras que los huecos fotogenerados permanecen en el  $\text{TiO}_2$  y migran hasta la superficie donde favorecen las reacciones de oxidación [37]. Por lo tanto, la separación de carga de electrones y

huecos es sin duda el proceso más importante en la fotocatalisis empleando materiales semiconductores, que es lo que se conoce como mecanismo fotoelectroquímico.

Un gran número de investigaciones han sido orientadas al desarrollo de óxido de titanio con adición de pequeñas cantidades de componentes como cationes y óxidos metálicos por métodos de implantación iónica y dopaje químico, lo que hace posible la obtención de fotocatalizadores capaces de absorber luz no sólo en el ultravioleta, sino también en la región de longitud de onda de luz visible, para de este modo aprovechar efectivamente la radiación solar natural [38].

### ***1.3.1 Preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> con respuesta a la luz visible por dopaje químico***

Diversos métodos de síntesis se han utilizado para obtener óxido de titanio con actividad fotocatalítica mejorada para la degradación de contaminantes orgánicos y disociación del agua bajo iluminación con radiación visible. Además de la existencia de diferentes métodos de síntesis, el TiO<sub>2</sub> modificado por dopaje químico, puede dividirse en dopaje metálico y no metálico. En el dopaje metálico, una cierta cantidad de iones como Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup> y V<sup>5+</sup> se han incorporado dentro de la matriz del TiO<sub>2</sub>, formando “pequeñas islas” que incrementan el tiempo de vida de los pares electrón/hueco fotoformados, al igual que su velocidad de transferencia, provocando un incremento en la actividad fotocatalítica del óxido modificado. Por otra parte, las impurezas inducidas por el dopaje metálico dentro del TiO<sub>2</sub> podrían disminuir eficientemente su band gap y extender el borde de absorción al rango de luz visible. Muchos estudios han demostrado que el dopaje metálico puede hacer que el TiO<sub>2</sub> tenga una buena respuesta bajo radiación visible [39]. Sin embargo, el dopaje con elementos o iones metálicos también presenta varios inconvenientes: inestabilidad térmica del TiO<sub>2</sub> dopado, entrampamiento electrónico por los centros metálicos, e inclusión de centros de recombinación de los pares electrón/hueco. Vale la pena mencionar

que, además del dopaje con impurezas “tradicionales” de iones metálicos, muchas investigaciones actualmente han sido centradas en el estudio del  $\text{TiO}_2$  autodopado con especies  $\text{Ti}^{3+}$  generadas durante la reducción parcial del óxido. Por ejemplo, se ha observado que el autodopaje  $\text{Ti}^{3+}$  no genera centros de recombinación electrón/hueco [40].

A pesar de que el dopaje con elementos metálicos ha presentado varios inconvenientes en la estabilidad química y recombinación de portadores de carga fotogenerados, se ha reconocido como un método de modificación efectivo para mejorar la reactividad del  $\text{TiO}_2$  con respuesta a la luz visible. Los métodos para un apropiado dopaje de iones metálicos dentro de la matriz del  $\text{TiO}_2$  pueden dividirse en dos tipos. El primer tipo involucra el dopaje con iones metálicos de transición. Choi y col. [52] estudiaron la fotoactividad del óxido de titanio dopado con 21 iones metálicos de transición para usarlo en reacciones modelo como la oxidación fotocatalítica de cloroformo y la reducción fotocatalítica del tetracloruro de carbono. Los investigadores descubrieron que el dopaje con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{Rn}^{3+}$  es benéfico en el mejoramiento de la fotodegradación de cloroformo. Recientemente, Yang y col. [62] sintetizaron por el método sol-gel nanopartículas dopadas con diferentes contenidos de iones de cerio. Los autores argumentaron que los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  generaban estados electrónicos adicionales en el band gap del  $\text{TiO}_2$  por encima de la banda de valencia, actuando como trampas de los huecos fotogenerados, además disminuían la velocidad de recombinación de los electrones y huecos. Adicionalmente, los electrones desde estos estados electrónicos pueden ser fotoexcitados directamente hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , permitiendo la absorción de luz visible y aumentando la degradación fotocatalítica de azul de metileno en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro. Zhang y col [53], han trabajado también extensivamente el dopaje con iones metálicos y su aplicación para varias reacciones fotocatalíticas. La fase anatasa dopada con iones de  $\text{Fe}^{3+}$  se sintetizó por hidrólisis hidrotérmica y cristalizada en una solución de agua-octanol. Los

resultados de la degradación del colorante XRG amarillo activo indicaron que la cantidad de los iones de hierro juega un papel importante en la actividad y que un contenido óptimo de hierro aumenta la actividad fotocatalítica de manera considerable, especialmente bajo luz visible.

Además de hierro, el cromo y el vanadio son ampliamente usados como elementos dopantes dentro del  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{Cr-TiO}_2$  siempre ha exhibido una buena absorción de luz visible, debido a la excitación de electrones 3d del  $\text{Cr}^{3+}$  a la banda de conducción (CB) del  $\text{TiO}_2$  que promueve la fotodegradación del colorante amarillo XRG. Los iones  $\text{V}^{4+}$  se han incorporado al óxido por diferentes técnicas como el proceso sol-gel y otros métodos químicos, estos iones generan cambios en el bandgap del  $\text{TiO}_2$ , extendiendo el borde de absorción a la región de luz visible e igualmente mejorando la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  bajo radiación visible [41].

El segundo tipo de dopaje consiste en la utilización de metales de tierras raras, la mayor parte de reportes se tienen con el lantánido. Sun y col. investigaron el efecto del dopaje sustitucional sobre la estructura electrónica y la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , mediante la teoría de funcionales de densidad (DFT). Sus cálculos indicaron que la absorción mejorada del  $\text{La-TiO}_2$  en la región de luz visible puede ser atribuida a la adsorción de La, en lugar del dopaje sustitucional. Por el contrario, Anandan y col. argumentaron que la rápida mineralización del plaguicida “monocrotofós” sobre  $\text{TiO}_2$  dopado con La bajo luz visible podría ser asociada con la disminución de la recombinación electrón/hueco ocasionada por los cationes  $\text{La}^{3+}$  presentes en la matriz del óxido de titanio, que permiten la generación de un mayor número de radicales hidroxilo debido al exceso de huecos atrapados en la superficie.

Por otra parte, otros metales de tierras raras como el iterbio (Yb) han sido benéficos en la estabilización de la estructura mesoporosa y en la reducción de la velocidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados. El  $\text{TiO}_2$

dopado con europio fue sintetizado por un método de precipitación-peptización y usado como fotocatalizador para degradar ácido salicílico. Los resultados mostraron que el dopaje con Eu ayudó a la adsorción del ácido salicílico y a la separación de los electrones y huecos fotoformados [42]. A pesar de que el dopaje con iones metálicos induce corrimientos espectrales a la región de luz visible, se ha encontrado que la presencia de estos iones genera inestabilidad térmica en el  $\text{TiO}_2$  e introduce centros de recombinación adicionales, principalmente cuando hay altos niveles de dopaje.

Teniendo en cuenta la pobre termoestabilidad causada por los iones metálicos y los altos costos asociados a la preparación, recientemente, ha surgido un incremento en el número de elementos no metálicos utilizados como dopantes que pueden lograr la modificación del  $\text{TiO}_2$ . El dopaje no metálico permite la sustitución del oxígeno de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , por elementos no metálicos. Uno de los primeros trabajos fue realizado por Asahi y col. en 2001 [34], donde reportaron que el dopaje con nitrógeno puede mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  para la fotodegradación del azul de metileno y el acetaldehído gaseoso bajo iluminación con luz visible, mientras que en la región de luz UV, la actividad fotocatalítica disminuía. Desde entonces, un buen número de investigaciones se han enfocado en la obtención de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con diferentes elementos no metálicos, como N, B, C, F, S y P. Aunque la modificación con el dopaje no metálico puede cambiar la estructura de bandas y también afectar la transferencia de electrones y huecos, el origen de su fotoactividad bajo luz visible se encuentra aún en discusión, especialmente lo concerniente al mecanismo fotocatalítico. Estudios teóricos y experimentales recientes indican que el dopaje con nitrógeno no causa una disminución del band gap del  $\text{TiO}_2$ , sino que, promueve la formación de estados localizados dentro del band gap por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , por tal razón, se produce un mejoramiento de su respuesta a la luz visible y fotoactividad [43].

El N, C, F, B y algunos elementos con radio atómico similar al átomo de oxígeno se han empleado como principales agentes dopantes. De todos los anteriores, el nitrógeno es el más ampliamente estudiado. En algunos trabajos recientes, se han realizado nuevos enfoques en la síntesis de nanocristales de N-TiO<sub>2</sub>, y se ha conseguido relacionar a las especies dopantes de nitrógeno con la respectiva fotoactividad bajo luz visible. El nitrógeno presente dentro de la estructura del TiO<sub>2</sub> propicia la fotodegradación bajo luz visible del 2,4-diclorofenol, mientras que las especies de nitrógeno adsorbidas químicamente en la superficie del catalizador afectan negativamente la fotoactividad [44]. Sin embargo, la fuente de nitrógeno también juega un papel importante. La urea, trietilamina, tioúrea e hidrato de hidracina se usaron como fuente de nitrógeno para preparar N-TiO<sub>2</sub> por un método microemulsión-hidrotérmico [45]. De todas las fuentes de nitrógeno, la trietilamina resultó ser la más efectiva, la cual generó N-TiO<sub>2</sub> con la mayor degradación fotocatalítica sobre Rodamina B. Yates y col. [44] mostraron que el gas NH<sub>3</sub> puede emplearse como precursor de nitrógeno para preparar N-TiO<sub>2</sub> con fotoactividad bajo luz visible por un método de calcinación, mientras que el TiO<sub>2</sub> tratado con N<sub>2</sub> presentó una disminución de la fotoactividad, que fue explicada por un ensanchamiento del bandgap del TiO<sub>2</sub>.

Además del nitrógeno, el carbono ha mostrado ser otro elemento efectivo para la modificación de la absorción de luz visible y la fotoactividad del TiO<sub>2</sub>. Nagaveni y col. [55] emplearon el método sol-gel para preparar C-TiO<sub>2</sub> con alta actividad en la fotodegradación de azul de metileno bajo luz visible. Kamisaka y col. [56] investigaron el efecto del dopaje con carbono sobre la estructura y sobre las propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub> por métodos matemáticos realizados con la Teoría de funcionales de densidad (DFT). Ellos asumieron que los átomos de carbono pueden sustituir cuatro sitios diferentes de titanio y oxígeno para obtener cuatro estructuras de carbono dopado. Los resultados de estos cálculos DFT indicaron que la sustitución de carbono por titanio no genera alguna respuesta a la luz visible por la formación de aniones de titanio. Por el contrario, la sustitución del

carbono por oxígeno favorece la absorción de luz visible sin cambiar la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Además de polvos de  $\text{TiO}_2$  dopados con carbono, también se han elaborado películas de C- $\text{TiO}_2$ . Dentro de estas investigaciones se destaca la de Lin y col. [41] quienes prepararon películas mesoporosas de C- $\text{TiO}_2$  combinando el método sol gel con un tratamiento hidrotérmico. Estas películas presentaron una gran área superficial y excelentes actividades bajo luz UV y visible en la fotodegradación del colorante rojo X-3B.

El dopaje del óxido de titanio con flúor ha generado mucha atención en los últimos años; sin embargo, emplear el convencional F- $\text{TiO}_2$  no siempre mejora la fotoactividad bajo luz UV y visible, y el mecanismo aún es controversial [46]. Originalmente, el  $\text{NH}_4\text{F}$  fue usado como un modificador hidrofóbico e isopropanol como el solvente para preparar fibras superhidrofóbicas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fluoradas, a través de un método solvotérmico sencillo. Los catalizadores preparados exhibieron excelentes y permanentes propiedades superhidrofóbicas, alta capacidad de adsorción, y una actividad fotocatalítica considerable en la degradación de Rodamina B. Sin embargo, a través del método solvotérmico, los aniones  $\text{F}^-$  pueden ser adsorbidos en la superficie del catalizador pero no pueden introducirse dentro de la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Varios grupos de investigación también han reportado la preparación de F- $\text{TiO}_2$  con alta actividad fotocatalítica. Se ha propuesto que el dopaje sustitucional de  $\text{TiO}_2$  con iones fluoruro puede ser comparado al producido en el F- $\text{TiO}_2$ , donde se generan niveles de impureza cerca de la banda de conducción [47]. Sin embargo, la estructura electrónica exacta y el mecanismo fotocatalítico del F- $\text{TiO}_2$  no están totalmente claros. Se ha demostrado por cálculos de primeros principios que la sustitución del  $\text{F}^-$  por los  $\text{O}^{2-}$  de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  no puede introducir niveles de impureza dentro del  $\text{TiO}_2$ , ni puede desplazar su borde de absorción a la región visible. Otros estudios han reportado que el flúor sustitucional podría introducir niveles profundos de impurezas aceptoras dentro del bandgap del ZnO o del  $\text{TiO}_2$ . Se ha podido concluir que lograr una sustitución abundante de flúor por vacancias de oxígeno es

muy importante para la disminución de los sitios de recombinación inducidos por vacancias y también para el aumento de estados localizados dentro del band-gap del  $\text{TiO}_2$ .

### ***1.3.2 Codopaje del $\text{TiO}_2$***

El  $\text{TiO}_2$  codopado con diferentes elementos ha resultado ser una estrategia adecuada para incrementar la actividad de éste, aprovechando las ventajas que ofrecen los diferentes iones dopantes. Debido a que se podría mejorar aún más la actividad fotocatalítica del óxido de titanio y hacer más eficiente el uso de la luz solar en la región de luz visible. Algunos estudios han reportado que el  $\text{TiO}_2$  codopado con apropiados elementos puede exhibir mejor respuesta y fotoactividad que otros fotocatalizadores con un solo elemento dopante [48-51], por la existencia de un efecto sinérgico entre los elementos dopantes que promueve la absorción de luz visible y que facilita la eficiencia de separación de los pares electrón-hueco fotogenerados [49, 50, 51].

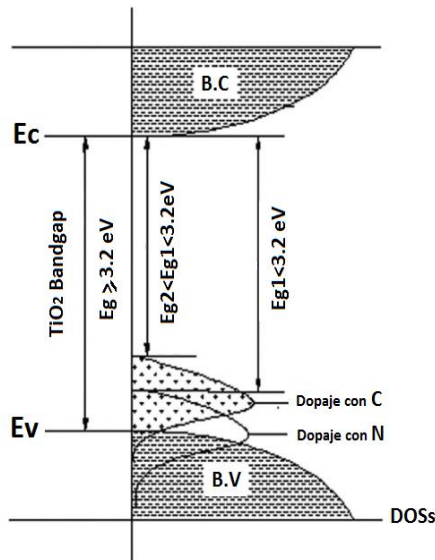
De acuerdo con la teoría de bandas de los semiconductores, la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  es principalmente determinada por los niveles de energía de los orbitales Ti 3d, mientras que la banda de valencia es formada de los orbitales O 2p. Algunos elementos no metálicos como N, C, S, P tienen orbitales 2p que exhiben niveles de energía más negativos en comparación a los orbitales O 2p; por lo tanto, la sustitución parcial de las impurezas dopantes de N, C, S, P y otros elementos no metálicos por oxígeno de la red producirá nuevas bandas de energía por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , lo que mejoraría la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Así que si dos elementos dopantes diferentes estuviesen presentes en la matriz del  $\text{TiO}_2$ , sus respectivos niveles de energía del orbital 2p contribuirán a la creación de nuevos estados de energía de manera sinérgica dentro del bandgap. El codopaje del óxido de titanio con carbono y nitrógeno ha presentado este efecto sinérgico en la mayoría de los trabajos, encontrándose una mejor respuesta a la luz visible. Cong y col. [58] propusieron

que el nivel de energía del dopaje con N se conecta con los estados de dopaje con C, facilitando la superposición del C 1s y N 1s con los estados de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 3. El codopaje con N y C disminuye el bandgap del TiO<sub>2</sub> y mejora su actividad fotocatalítica bajo luz visible.

El Boro es otro elemento muy importante que se ha empleado en el codopaje junto al nitrógeno, Xing y col. [43] y Liu y col. [60] propusieron que la razón por la cual el B-N-TiO<sub>2</sub> presentaba alta actividad bajo luz UV y visible puede ser explicada por la existencia de un efecto sinérgico de los dos elementos al formarse estructuras Ti-B-N en la superficie del catalizador. Sin embargo, aún no está claro el mecanismo detallado del efecto B-N sobre la actividad del TiO<sub>2</sub>. Xing y col. [59] han tratado de analizar la importancia exacta de este efecto sinérgico para las propiedades ópticas y la actividad fotocatalítica del B-N-TiO<sub>2</sub>. Varios materiales de TiO<sub>2</sub> codopado en diferentes proporciones fueron preparados sistemáticamente usando un doble método hidrotérmico. Diferentes bandas (Ti-B-N-Ti y Ti-N-B-O) fueron formadas en la superficie del TiO<sub>2</sub> cuando se cambió el orden de la adición del boro y nitrógeno, lo que afectó notablemente la actividad fotocatalítica de los materiales. Los resultados experimentales fueron soportados por lo observado en cálculos DFT. Gombac y col. [61] encontraron que el dopaje superficial con nitrógeno no modifica apreciablemente la estructura o textura del TiO<sub>2</sub>, mientras que la incorporación de boro inhibe el crecimiento de los cristalitas de TiO<sub>2</sub>, aumentando así su área superficial.

Sólo cuando hay boro en exceso con respecto al nitrógeno se puede obtener una fotoactividad mejorada. Los cálculos DFT fueron usados para interpretar el comportamiento observado, indicando que cuando el B está presente en exceso molar con respecto al N, se crean especies Ti<sup>3+</sup>, que pueden ayudar en la generación de especies superóxido reactivas.

**Figura 3.** Formación de nuevas bandas de energía en fotocatalizadores C-N-TiO<sub>2</sub>.



*Fuente:* R. Asahi y col. *Chem. Rev.* (2014), 114, 9824–9852.

Recientemente [64], el TiO<sub>2</sub> dopado con azufre y nitrógeno ha sido inmovilizado satisfactoriamente sobre la superficie de sustratos de titanio nitrificados, obteniéndose una elevada actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno. Yang y col. [63] sintetizaron TiO<sub>2</sub> mesoporoso codopado con flúor y azufre para eliminar los centros de recombinación inducidos en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por su dopaje no metálico. La habilidad para controlar la morfología y la composición química del TiO<sub>2</sub> mesoporoso es clave para mejorar la capacidad de absorción de luz y para disminuir el número de centros de recombinación. El F y S en el TiO<sub>2</sub> puede desplazar hacia el rojo el umbral de absorción a la región de luz visible y aumentar la actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos.

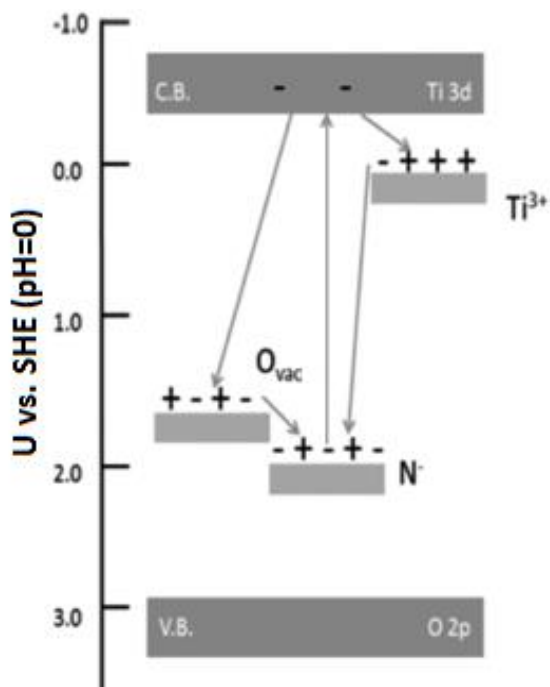
Hamilton y col. [63] reportaron recientemente, en un sistema fotoelectroquímico empleando TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno y flúor, que los electrones eran promovidos desde centros de nitrógeno (que se ubican justo por encima de la banda de valencia) hacia la banda de conducción usando luz visible. También se demostró

que las vacancias producidas por el nitrógeno, podían ser llenadas por electrones transferidos desde estados  $Ti^{3+}$ , lo que podría conducir a un mayor número de electrones aceptados en la banda de conducción. Las vacancias de oxígeno ( $O_{vac}$ ) situadas por encima de los estados de nitrógeno también pueden transferir electrones para llenar estos estados vacíos generados por el nitrógeno. Los electrones de la banda de conducción pueden luego donar electrones a las vacancias de oxígeno. Por lo tanto, un ciclo de eventos de los electrones excitados ocurre desde estados de nitrógeno, hacia la banda de conducción, y luego al  $Ti^{3+}$  o  $O_{vac}$  con una eventual repoblación de los estados de nitrógeno vacíos excitados como se muestra en la Figura 4.

En estudios recientes, Zhao y col. [64] mostraron que el  $TiO_2$ -N-F degradó con los mejores rendimientos el uracilo 6-hidroximetilo (6-HOMU). Investigaciones mecanísticas llevadas a cabo en la presencia de recolectores de  $O_2^{-*}$ ,  $O_2$ ,  $^{*}OH$ , y  $h^+_{vb}$ , revelaron que el  $O_2^{-*}$  es la primer especie de oxígeno reactiva (ROS) responsable de la degradación fotoasistida del 6-HOMU (Figura 5). Este estudio ha contribuido a un mejor entendimiento de los diferentes roles ejercidos por las ROS en fotocatalizadores de  $TiO_2$  dopado o codopado activos bajo luz visible [62].

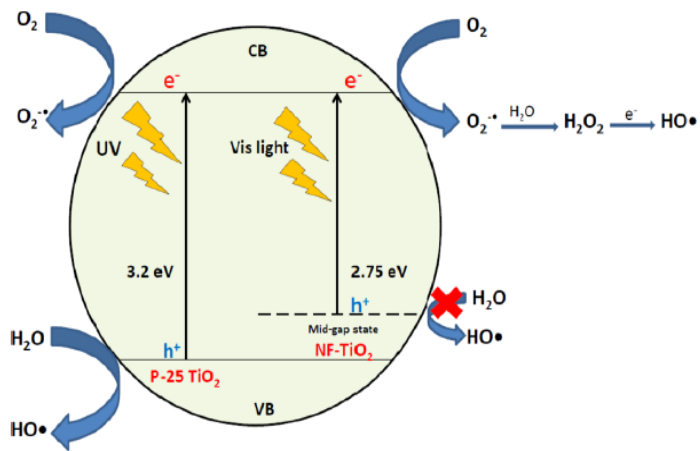
Pulgarin y col. [66], encontraron que para el sistema  $TiO_2$ -N-S, los huecos fotogenerados bajo luz visible no poseían el potencial suficiente para generar radicales  $^{*}OH$  por la oxidación del agua [65, 66]. También se ha observado que bajo luz visible el anión radical superóxido ( $O_2^{-*}$ ) (Figura 6) y especies  $O_2^-$  son los responsables de la inactivación fotocatalítica bacteriana. Sin embargo, bajo luz UV se producen radicales  $^{*}OH$  altamente oxidantes que desempeñan un papel importante en la actividad fotocatalítica.

**Figura 4.** Excitación con luz visible de TiO<sub>2</sub> dopado con N-F, y llenado de los estados de N vacíos por electrones transferidos desde los sitios Ti<sup>3+</sup> o O<sub>vac</sub>.



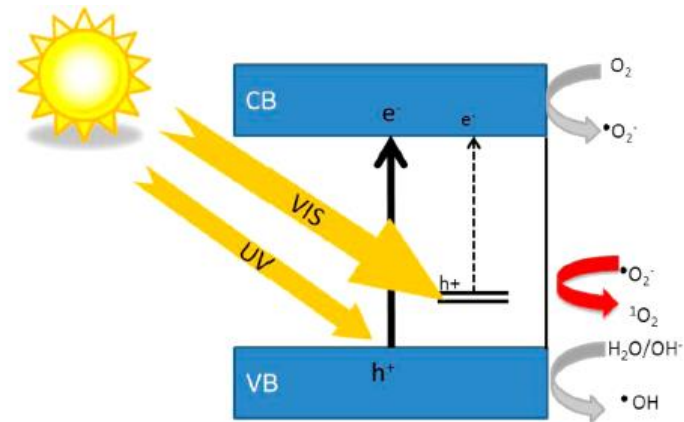
Fuente: S. Banerjee y col. *J. Phys. Chem. Lett.* (2014), 5, 2543–2554.

**Figura 5.** Producción de diferentes ROS durante el proceso fotocatalítico bajo luz visible de destrucción de 6-HOMU [65].



Fuente: S. Banerjee y col. *J. Phys. Chem. Lett.* (2014), 5, 2543–2554.

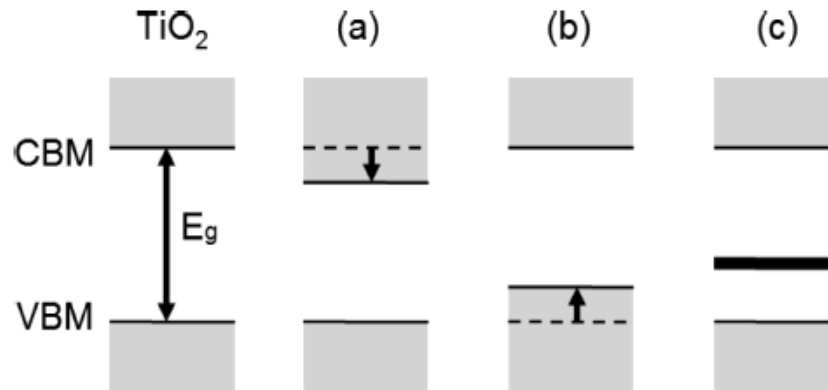
**Figura 6.** Esquema del proceso fotocatalítico sobre un semiconductor.



*Fuente:* Rengifo-Herrera y col. *C. Sol. Energy* (2010), 84, 37–43.

Partiendo del hecho de que el  $\text{TiO}_2$  tiene excelentes propiedades como fotocatalizador, por ejemplo, actividad y estabilidad, se pueden considerar tres esquemas de las modificaciones del band gap para la sensibilización de luz visible por dopaje del  $\text{TiO}_2$ , (a) desplazamiento hacia abajo del CBM (borde inferior de la banda de conducción), (b) un desplazamiento más hacia arriba del VBM (borde superior de la banda de valencia), y (c) estados de impurezas en el band gap, como se muestra en la Figura 7. Adicionalmente, para obtener una actividad fotocatalítica mejorada en un semiconductor, es deseable que los estados en el band gap sean poco profundos o combinados con los estados de banda del  $\text{TiO}_2$ , suficientes para transferir los portadores de carga foto o térmicamente excitados, a los sitios activos en la superficie del catalizador dentro de su tiempo de vida. La probabilidad de la recombinación incrementa con la concentración de sitios trampa que capturan un electrón en la CB o un hueco en la VB, como lo describe el modelo de Shockley-Read-Hall [67].

**Figura 7.** Esquemas de las modificaciones del band gap para la sensibilización de luz visible con (a) un desplazamiento hacia abajo del CBM, (b) desplazamiento hacia arriba del VBM y (c) estados de impurezas.



*Fuente:* R. Asahi y col. *Chem. Rev.* (2014), 114, 9824–9852.

Por otra parte, sí el dopaje produce un nivel localizado apartado del borde de la banda, ya sea de conducción o de valencia, con una energía más grande que la energía de excitación térmica  $K_B T$ , conocidos como estados profundos, el tiempo de vida de los portadores puede llegar a ser más corto, provocando una baja actividad fotocatalítica [68].

#### 1.4 INMOVILIZACIÓN DEL $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio es el semiconductor más empleado en aplicaciones ambientales debido a su elevada actividad. Con el objetivo de mejorar su fotoactividad, las partículas de  $\text{TiO}_2$  deben ser lo suficientemente pequeñas como para ofrecer un gran número de centros activos por unidad de masa [69]. Estudios fotocatalíticos convencionales se han llevado a cabo con dispersiones del óxido en soluciones acuosas. Desafortunadamente, las suspensiones acuosas de polvos de  $\text{TiO}_2$  no son favorables para aplicaciones industriales debido al costo elevado de los procesos de filtración para la remoción de las partículas catalizadoras [70, 71,

72]. Este problema puede ser superado, inmovilizando el catalizador sobre soportes adecuados.

Existen una gran diversidad de técnicas que han sido propuestas para la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  sobre soportes sólidos como vidrio, cuarzo, sílice, carbón activado, fibra de vidrio, zeolitas, acero inoxidable, cerámicos, membranas poliméricas [73, 74, 75]. Sin embargo, el principal inconveniente de la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  es la disminución de su área superficial específica.

El  $\text{TiO}_2$  puede inmovilizarse por diferentes técnicas de deposición como sol-gel, deposición química de vapor, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica reactiva, rocío pirolítico, electroforesis, hidrólisis oxidativa de  $\text{Ti}^{3+}$  y deposición térmica reactiva [76,79,78], en la Tabla 1 se resumen algunos procesos fotocatalíticos realizados con  $\text{TiO}_2$  inmovilizado.

#### **1.4.1 Foelectrocatalisis**

Además del proceso fotocatalítico sobre  $\text{TiO}_2$  soportado, existe una tecnología que combina la fotocatalisis y la electrólisis (foelectrocatalisis), empleando un semiconductor inmovilizado sobre un substrato conductor como fotoánodo en una celda electrolítica. En ésta, es posible disminuir la recombinación del par electrón-hueco con ayuda de un potencial externo aplicado [79, 81].

La aplicación de un campo eléctrico es una manera de aumentar la separación espacial de portadores de carga, de forma tal que los electrones sean conducidos por un circuito externo hacia el contraelectrodo o cátodo, para que la reacción de reducción ocurra sobre este electrodo. De este modo, la reacción de reducción que normalmente limita el proceso, ocurre con una energía de activación menor (o, en términos electroquímicos, con un menor sobrepotencial); consecuentemente, la velocidad de fotooxidación aumenta [79, 80].

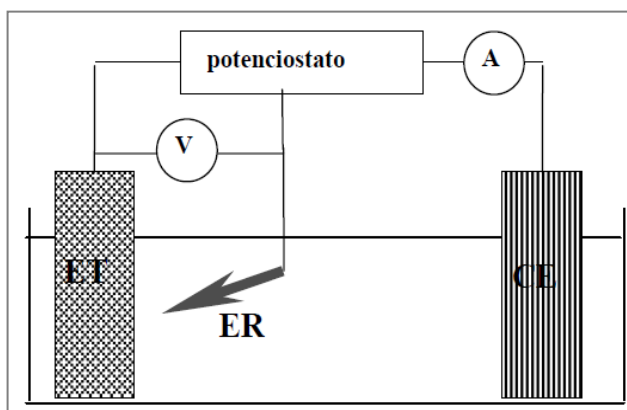
**Tabla 1.** Procesos fotocatalíticos sobre TiO<sub>2</sub> soportado.

Compuesto	Soporte	Catalizador	Rango espectral	Método de recubrimiento
Azul de metileno, rojo 2 reactivo	Esferas de vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Dip coating sobre suspensión de TiO <sub>2</sub>
Cobre	Láminas de acero inoxidable	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición electroforética
Plomo	Polietileno tereftalato	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición electroforética
Rodamina B	Láminas de Ti	TiO <sub>2</sub>	UV	Impregnación con etanol y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Láminas de vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Pulverización catódica reactiva
	ITO	TiO <sub>2</sub>	UV	Dip coating
	Vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Sol-gel
Naranja de metilo	Láminas de vidrio	Au/TiO <sub>2</sub>	UV	Evaporación por haz de electrones
Ácido hialurónico	Piedra Cuddapah	TiO <sub>2</sub>	UV	Técnica de rocío usando una emulsión acrílica
Colorantes azo	Vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Sol-gel
Índigo carmín, azul ramazol	Vidrio	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	Suspensión depositada sobre láminas de vidrio
Acetaldehído	Vidrio no alcalino	TiO <sub>2</sub>	UV	Pulverización catódica
Hemicianina, rojo 46, azul 41	Láminas de vidrio	TiO <sub>2</sub>	Luz visible	Impregnación usando Triton X-100
Ácido naranja 7	Pelets de piedra pómez	TiO <sub>2</sub>	UV	Impregnación
Fenol	Carbón activado (CA)	TiO <sub>2</sub>	UV/solar	CA homogenizado con TTIP e isopropanol
	Cerámica	TiO <sub>2</sub> /Zeolita	UV	Rocío con emulsión acrílica
	Láminas de aluminio	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición electroforética
	Fibras de vidrio	TiO <sub>2</sub> /Pt	UV	Sol gel

Compuesto	Soporte	Catalizador	Rango espectral	Método de recubrimiento
Ácido cítrico, glicólico y fórmico	Acero inoxidable	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición física de vapor (PVD)
Benceno	Vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición química de vapor (CVD)
	Láminas de vidrio Pírex	TiO <sub>2</sub> /zeolita	UV	Sol gel
Ácido fórmico	tubos de vidrio	TiO <sub>2</sub>	UV	Dip coating
Cianuros	Sílice	TiO <sub>2</sub>	UV	Sol gel: titania sobre sílice porosa
Ácido benzoico	Acero inoxidable	TiO <sub>2</sub>	UV	Deposición electroforética
Etileno	Anillos de vidrio y borosilicato	TiO <sub>2</sub>	UV	Sol-gel: TTIP y HNO <sub>3</sub>

Al iluminar el electrodo, se genera un flujo adicional de electrones a través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento de la concentración de electrones en la banda de conducción. Como el paso de corriente por el circuito modifica el potencial de cada uno de los electrodos, un dispositivo alternativo es una celda de tres electrodos como el de la Figura 8.

**Figura 8.** Celda de tres electrodos. Se mantiene fijo el potencial del electrodo de trabajo (ET) con respecto a un electrodo de referencia (ER) y circula corriente entre ET y el contraelectrodo (CE).



Fuente: Ma J. W y col. J. Phys. Chem. C (2012), 116 (41), 21788.

Luego de la descripción de la problemática en que se basa este trabajo de investigación, de la información presentada anteriormente y la que se desarrollará en los capítulos siguientes, se consideran cumplidos los objetivos propuestos al inicio de este trabajo; en donde se logró realizar un estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Este objetivo general, pudo desarrollarse completamente mediante la caracterización fisicoquímica y electroquímica empleada en los fotocatalizadores sintetizados, y la evaluación del desempeño de las películas en el proceso fotoelectrocatalítico sobre soluciones cianuradas.

Finalmente, fue posible oxidar fotoelectrocatalíticamente el cianuro en solución durante periodos cortos de tiempo, determinando mediante la caracterización electroquímica de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$ -TNF las condiciones que deben ser aplicadas en la celda de trabajo.

# **2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LOS POLVOS Y PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS**

## **Resumen**

*En el presente capítulo se describen los métodos y procedimientos seguidos durante el trabajo experimental para la preparación de los polvos y las películas semiconductoras. Por otra parte, se presentan las técnicas empleadas en la caracterización morfológica, fisicoquímica y electroquímica; detallando la metodología empleada y la utilidad de dichas técnicas.*

## **2.1 INTRODUCCIÓN**

Este trabajo de investigación está destinado a la obtención de nuevas películas semiconductoras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno y flúor, soportadas sobre acero inoxidable, siguiendo una serie de procedimientos que combinan el proceso sol-gel y el tratamiento hidrotérmico; lo anterior, permite la adecuada síntesis de nuevos materiales (polvos y películas) sensibles a la luz visible. Adicionalmente, es posible determinar las características estructurales y las propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas generadas en el  $\text{TiO}_2$  tratado con los diferentes agentes dopantes sobre la oxidación del colorante naranja de metilo (capítulo 3) y también caracterizar las películas que posteriormente se emplearán como fotoánodos en la oxidación fotoelectrocatalítica de  $\text{CN}^-$  (capítulo 4). Por tal razón se considera importante en este capítulo la descripción de los procedimientos que condujeron a la síntesis y posterior caracterización del  $\text{TiO}_2$  modificado con trietilamina (T),  $\text{TiO}_2$ -T, y fluoruro de amonio (NF),  $\text{TiO}_2$ -TNF.

Para lograr una buena estimación de las modificaciones dentro de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , ocasionadas por los mencionados agentes dopantes (T y NF), se emplearon técnicas como espectroscopias Raman, XPS, FTIR, UV-vis y difracción de rayos-X que unidas a la caracterización electroquímica (Voltamperometría cíclica y EIS) permitieron evaluar la composición y las propiedades semiconductoras. Finalmente, mediante pruebas de cronoamperometría y mediciones de potencial a circuito abierto, se evaluó el desempeño fotoelectroquímico de los fotoánodos.

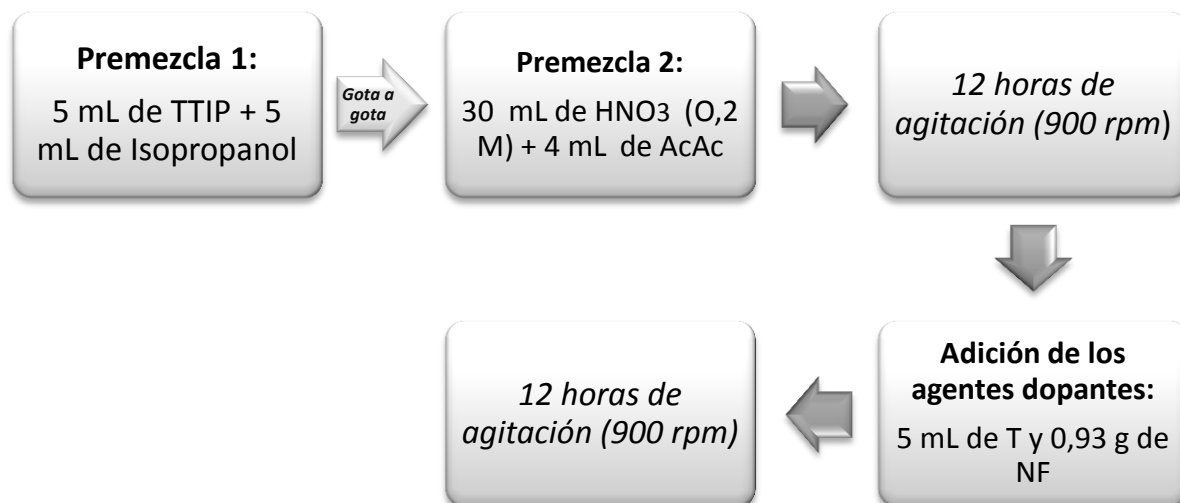
## **2.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS Y PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS**

### ***2.2.1 Obtención de los soles de $\text{TiO}_2$ puro y modificado con T y/o NF***

Para la preparación del sol de  $\text{TiO}_2$ -TNF se siguió parte del procedimiento desarrollado en una investigación previa [81], en el cuál se obtuvieron polvos de  $\text{TiO}_2$ -N con alta actividad fotocatalítica bajo luz visible. Dicho procedimiento (Figura 9) inicia con la preparación de dos premezclas: una del precursor de  $\text{TiO}_2$  (tetraisopropóxido de titanio, TTIP) e isopropanol. La segunda es una solución de ácido nítrico y acetil-acetona (AcAc). Luego de la mezcla de dichas soluciones se adiciona el primer agente dopante, trietilamina, (T), y en nuestro caso, después de 5 minutos se agrega el segundo agente dopante, fluoruro de amonio (NF) y se procede a una prolongada etapa de agitación, para así obtener el sol estable de  $\text{TiO}_2$ -TNF.

El sol de  $\text{TiO}_2$ -T se prepara de manera similar, pero omitiendo la adición de fluoruro de amonio, mientras que para la obtención del sol de  $\text{TiO}_2$ -NF se omitió la adición de la trietilamina. Por último, el sol de  $\text{TiO}_2$  puro no tiene ni fluoruro de amonio ni trietilamina. Todo esto con el objetivo de evaluar el efecto de los agentes dopantes y tener cuatro fotocatalizadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -T,  $\text{TiO}_2$ -NF y  $\text{TiO}_2$ -TNF) para una adecuada comparación y evaluación.

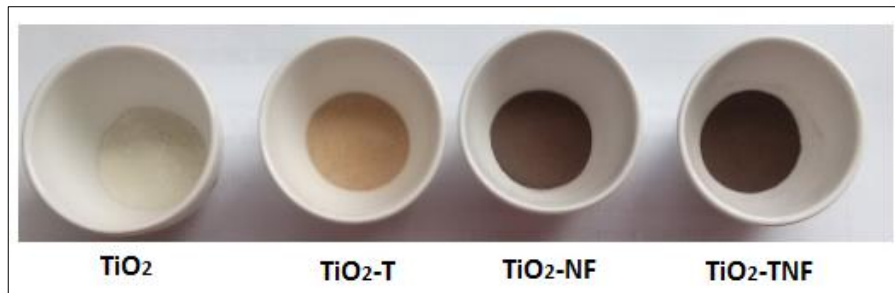
**Figura 9.** Procedimiento para la obtención del sol de TiO<sub>2</sub>-TNF.



### **2.2.2 Preparación de los fotocatalizadores en polvo**

Los polvos de TiO<sub>2</sub> se obtuvieron mediante el secado del sol de TiO<sub>2</sub> a 70°C durante 6 h, posterior a ello se calcinaron a 400°C. Para el caso de los otros soles dopados; se hizo un tratamiento hidrotérmico de 4 h a 17 psi en una autoclave para favorecer el dopaje del TiO<sub>2</sub> [82], luego de este tratamiento, el producto obtenido se secó a 70°C durante 6 h, para finalmente ser calcinados a 400°C. Los polvos sintetizados se muestran en la Figura 10.

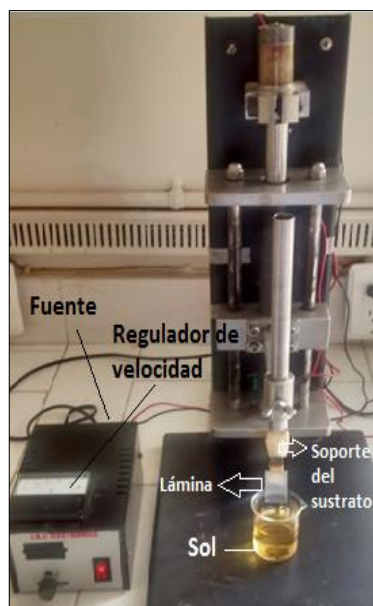
**Figura 10.** Polvos fotocatalizadores obtenidos.



### ***2.2.3 Elaboración de las películas sobre láminas de acero inoxidable AISI 304***

En primer lugar, se desbastaron los sustratos de acero inoxidable AISI 304 con papel abrasivo de SiC desde el número 80 hasta 600. Posteriormente, se limpiaron con etanol y acetona en un baño ultrasónico. Una vez preparadas las láminas metálicas, se procedió al desarrollo de las películas del catalizador a partir de los diferentes soles elaborados, usando un equipo inmersor como el de la Figura 11. La velocidad de inmersión y extracción del sustrato en todos los casos fue de 6 cm/min.

**Figura 11.** Equipo inmersor (dip-coater).



Una vez obtenidas las películas en verde en la etapa anterior, éstas se trataron hidrotérmicamente en una autoclave a condiciones de temperatura y presión de 124°C y 17 psi respectivamente, durante 4 horas. El fin de este tratamiento es lograr el dopaje de TiO<sub>2</sub> con nitrógeno proveniente de la trietilamina y el flúor presente en el NH<sub>4</sub>F. Posteriormente, estas películas se calcinaron a una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura de 400°C, con un tiempo de sostenimiento de una hora a dicha temperatura para asegurar la cristalización y adherencia de las películas al sustrato.

Por otra parte, las películas de TiO<sub>2</sub> sin agentes dopantes no se sometieron a tratamiento hidrotérmico (TH) para no promover la inclusión de elementos a baja temperatura, como el carbono, que pueden favorecer la actividad fotocatalítica bajo luz visible del óxido de titanio. De tal modo, que dichas películas después de obtenerse en verde fueron calcinadas bajo las mismas condiciones que las modificadas.

### **2.3 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA, COMPOSICIÓN, PROPIEDADES ÓPTICAS Y CARGA SUPERFICIAL**

A continuación se describen las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la obtención de los resultados presentados en los capítulos posteriores. Las técnicas empleadas han sido de tipo microscópico y espectroscópico.

La morfología superficial y espesor medio de las películas se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), en un equipo FEI QUANTA FEG 650.

Dentro de las técnicas espectroscópicas utilizadas se encuentra la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Se trata de una técnica que ofrece información acerca de la composición atómica de la muestra, así como del estado de oxidación

de los elementos químicos analizados. Es altamente sensible (excepto para el H y el He), y permite hacer un análisis de la composición elemental de las superficies de sólidos [81]. Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Scientific K-Alpha con una fuente AlK $\alpha$  X-ray (1487 eV), en el Centro de Nanociencias, Micro y Nanotecnologías-IPN, UPALM, Zacatenco México-D.F.

La composición de los catalizadores se determinó también con ayuda de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR), y espectroscopia Raman. Para estos análisis se emplearon, respectivamente, un difractómetro marca BRUKER modelo D8, un equipo NICOLET is50 marca Thermo Scientific a una resolución de 4 cm $^{-1}$ , 32 scan y una velocidad del interferómetro de 0,4147 cms $^{-1}$  y un equipo HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution, con un láser verde (532 nm) y un objetivo de 50x, respectivamente.

Por medio de la espectroscopia UV-visible se puede obtener información relacionada con las transiciones entre niveles electrónicos de las moléculas o materiales, y es muy útil para la estimación del band gap de los óxidos semiconductores [82]. La energía de banda prohibida se estimó empleando esta técnica y con la ayuda de la función modificada de Kubelka Munk (Anexo 1). Estos espectros UV-visible con reflectancia difusa se tomaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2401PC UV-VIS.

Finalmente, Las mediciones de área superficial y diámetro promedio del poro se hicieron en un equipo BET marca NOVA 1200 High Speed Gas Sorption Analyzer, Version 3.70. La carga superficial de los polvos se determinó con mediciones de potencial Z, en un ZETAMETER 3.0, y la mojabilidad de las películas mediante la determinación de ángulos de contacto en un equipo marca Dataphysics modelo OCA 1SEC; 24-36 VDC 3A.

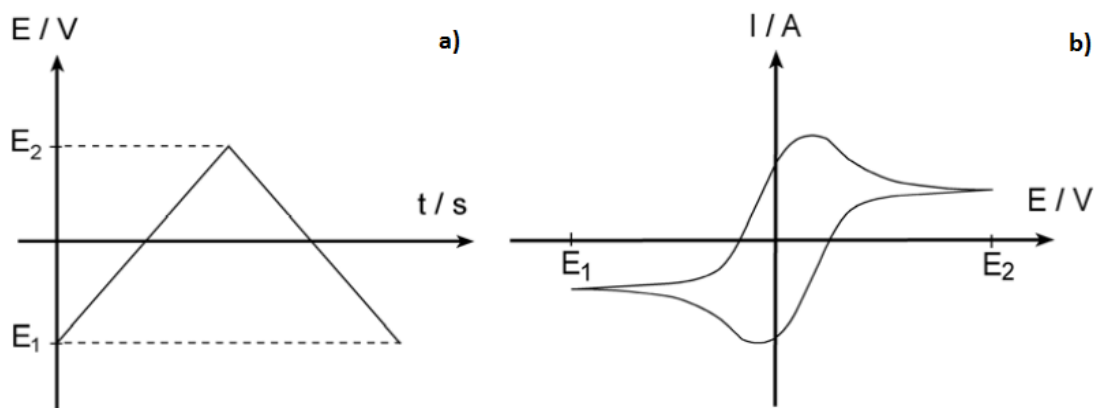
## **2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

Para evaluar en forma global el comportamiento práctico de una celda electroquímica es suficiente con obtener una curva potencial-corriente, determinar la reproducibilidad y, tal vez, hacer un estudio bajo condiciones de operación continua. La curva puede mostrar problemas eventuales como la resistencia interna, mezcla de gases, transporte de masa, sin revelar lo que realmente está ocurriendo [83]. Por tal razón se deben realizar estudios dirigidos al problema empleando técnicas adecuadas, que permitan describir los fenómenos limitantes de los procesos. A continuación se describen brevemente las técnicas que se desarrollarán en los capítulos posteriores.

### ***2.4.1 Voltamperometría cíclica (VC)***

Es una técnica de barrido que consiste en variar linealmente el potencial aplicado al electrodo de trabajo, registrando la intensidad de corriente que circula entre éste y el contraelectrodo. La perturbación se realiza en forma triangular, es decir, en una primera rampa se sube el potencial desde un valor inicial  $E_1$  hasta un valor final  $E_2$ , y a continuación, se invierte el proceso, bajando el potencial desde  $E_2$  a  $E_1$ . Las dos etapas se realizan con una velocidad de barrido constante  $v$ , aunque no necesariamente debe ser idéntica en ambas rampas [86]. La representación gráfica de la corriente o densidad de corriente frente al potencial, se conoce como voltamperograma cíclico del sistema redox en estudio. En la Figura 12 se muestra un esquema de la perturbación aplicada y la respuesta típica para un proceso redox reversible.

**Figura 12.** a) Esquema de la variación temporal de potencial del electrodo de trabajo en voltamperometría cíclica, b) Voltamperograma cíclico obtenido para un proceso redox reversible.



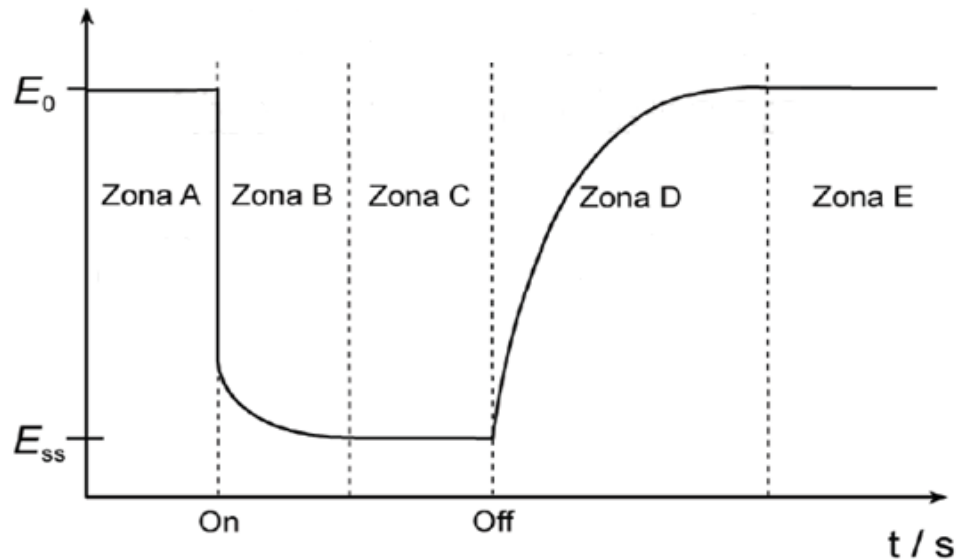
La respuesta o curva I-E dependerá del sistema redox en estudio. Sí el proceso de transferencia electrónica es reversible, irreversible o en superficie, la forma de la curva variará. En fotoelectroquímica de electrodos nanocristalinos, la voltamperometría cíclica permitirá investigar los procesos de transferencia o acumulación de carga que ocurren bajo oscuridad o iluminación [87].

#### **2.4.2 Potencial a circuito abierto (OCP)**

Los experimentos de potencial a circuito abierto bajo distintas condiciones de iluminación ofrecen una oportunidad de explorar de manera directa el proceso de separación de cargas que ocurre en las partículas bajo iluminación. La película semiconductor soportada es fotoexcitada y la fotoexcitación se traduce en un cambio de la densidad electrónica y de huecos en la misma, lo que afecta el nivel de Fermi del sustrato. El fotopotencial máximo vendrá dado por la diferencia entre la localización inicial del nivel de Fermi del sustrato conductor y el borde inferior de la banda de conducción del semiconductor [88, 89].

El que se acerque o no al valor máximo dependerá de la cinética de los diferentes procesos de generación, transporte y recombinación de los portadores de carga, es decir de factores cinéticos. Las curvas obtenidas mediante OCP muestran varias zonas (Figura 13). En la zona A, no se ha iluminado el electrodo, el potencial medido es fijado por los pares redox en disolución y representando un potencial de reposo ( $E_0$ ), dictado por las diferentes semirreacciones que pueden ocurrir sobre el electrodo [90].

**Figura 13.** Esquema de las diferentes regiones de un transitorio de fotopotencial para un fotoánodo.



En la zona B, el electrodo está siendo iluminado; generándose un exceso de electrones en la película nanocristalina que se manifiesta mediante un descenso de potencial. Tras un cierto tiempo, se alcanza el estado estacionario (zona C) y el potencial queda fijo ( $E_{ss}$ ). Finalmente, en la zona D; al suspender la iluminación, se registra una relajación del fotopotencial, hasta que el potencial alcanza su valor inicial (zona E). Los tiempos necesarios para que alcance el valor estacionario con y sin iluminación dependerán de la cinética de los procesos que ocurran tanto en

la interfase semiconductor/electrolito (transferencia de carga), como dentro del semiconductor (recombinación de portadores de carga) [90,91].

La caracterización electroquímica se realizó en un potenciostato GAMRY referencia 600, empleando una celda convencional de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo la película semiconductora soportada sobre acero inoxidable, el contraelectrodo consistió en una barra de grafito de alta pureza y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) con un terminal Luggin acoplado. Como fuente de iluminación, se utilizó una lámpara de halogenuro metálico Phillips MHN-TD (UV-Block) de 150 W con filtro UV incorporado.

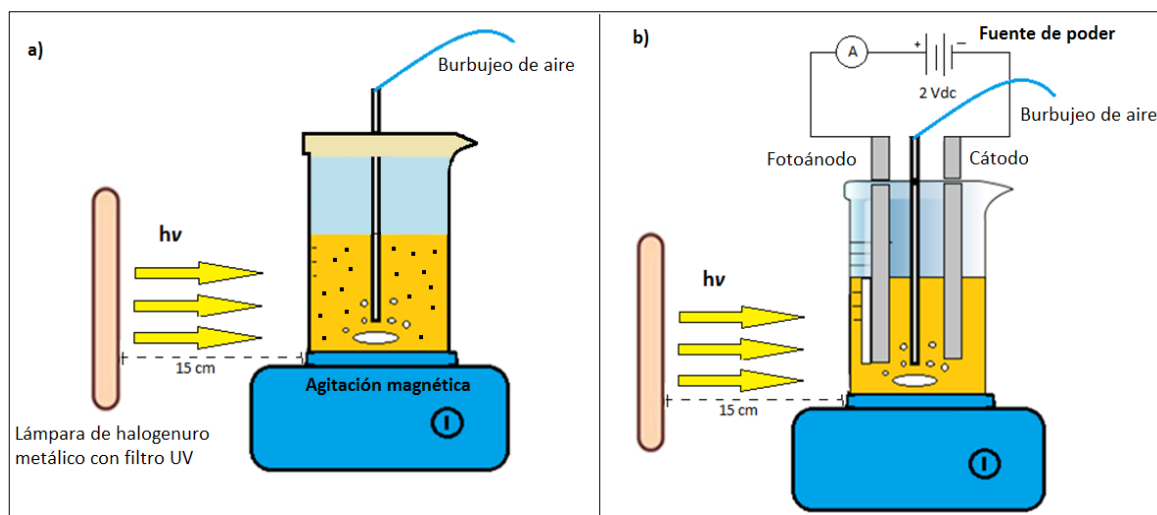
## **2.5 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA Y FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO**

La oxidación fotocatalítica, (FC), de una solución 5 ppm de NM (Figura 14a) se realizó durante 60 minutos, empleando una concentración de 1 g/L de los catalizadores en polvo, un burbujeo constante de aire y la misma lámpara de halogenuro metálico empleada en la caracterización electroquímica. Para evaluar el efecto de los “Scavengers” de los radicales  $\text{OH}^*$  y  $\text{O}_2^{*-}$  se agregaron a la solución inicial en una concentración de 80 mM y 1 mM tertbutanol y benzoquinona respectivamente.

El proceso fotoelectrocatalítico, (FEC), (ver Figura 14b) se efectuó en una celda convencional de dos electrodos, como ánodo se empleó la película semiconductora con un área geométrica de  $4 \text{ cm}^2$ , como cátodo una lámina de acero inoxidable AISI 304 de las mismas dimensiones que el fotoánodo pero sin recubrimiento. El voltaje fue impuesto empleando una fuente de poder DC Agilent y la corriente fue medida con un multímetro amprobe 30XR-A, conectado en serie. Con el propósito de realizar macroelectrólisis, se empleó un volumen de 60 mL de la solución de naranja de metilo (5 ppm) en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M. En este caso sólo se

evaluó el efecto del tertbutanol como “scavenger” de los radicales  $\text{OH}^*$ . La degradación PC y PEC del colorante fue seguida por espectroscopia UV-vis en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10S.

**Figura 14.** Representación esquemática de a) montaje fotocatalítico y b) fotoelectrocatalítico en la oxidación de naranja de metilo.

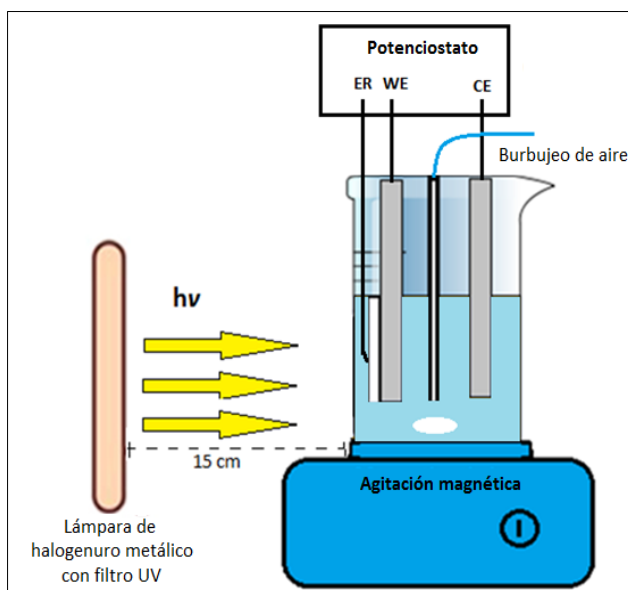


## 2.6 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE SOLUCIONES CIANURADAS

Los experimentos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos (ver Figura 15). Empleando como electrodo de trabajo las láminas de acero inoxidable recubiertas con las películas semiconductoras, con un área geométrica de  $4 \text{ cm}^2$ . Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado [SCE:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (KCl saturado)] en un capilar de Luggin, y como contraelectrodo se empleó una barra de grafito de alta pureza (grado AGKSP, Alfa Aesar). Todas las mediciones se realizaron con un potenciostato GAMRY (referencia 600). Se utilizó una lámpara de halogenuro metálico Phillips MHN-TD (UV block) de 150 W, con un filtro

integrado de luz UV, para iluminar los fotoánodos. El volumen de solución fue de 25 mL [NaCN (50, 100 y 250 ppm  $\text{CN}^-$ ) + 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ] a un pH constante de 11. Las determinaciones de cianuro se llevaron a cabo por titulación con nitrato de plata (con duplicado) en un titulador automático *Titroline easy* de SI analytics. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y los reactivos químicos usados fueron grado analítico (Merck).

**Figura 15** Montaje de la celda fotoelectrocatalítica.



# **3 REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA Y FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO EMPLEANDO $\text{TiO}_2$ DOPADO CON N Y F: EFECTO DE LA TEA Y $\text{NH}_4\text{F}$ COMO AGENTES DOPANTES**

## **Resumen**

*Se prepararon polvos y películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificado con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  soportadas sobre acero inoxidable AISI 304, combinando los procesos sol-gel e hidrotérmico. Los polvos semiconductores se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopías Raman, XPS, FTIR y UV-vis con reflectancia difusa, mediciones de potencial Zeta y análisis BET. Por otra parte, las películas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica (VC) y mediciones de potencial a circuito abierto (OCP). Las pruebas fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas se realizaron en una solución de naranja de metilo a  $\text{pH}=7$ . La caracterización estructural y electroquímica del material permitió establecer que la modificación con TEA lleva a la generación de vacancias de oxígeno que inducen estados energéticos debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , mientras que la modificación con  $\text{NH}_4\text{F}$ , provoca una disminución de la brecha entre las bandas del semiconductor debido al dopaje con N y F, que inducen estados energéticos sobre la banda de valencia. Empleando agentes secuestradores de radicales, se estableció que cuando el  $\text{TiO}_2$  sólo es modificado con TEA se favorece la formación de radicales  $\text{O}_2^*$ , mientras que cuando el  $\text{TiO}_2$  también es modificado con  $\text{NH}_4\text{F}$ , también se favorece la generación de especies  $\text{OH}^*$ . Sin embargo, la velocidad de degradación fotocatalítica del colorante sobre el  $\text{TiO}_2$*

*modificado con  $NH_4F$  fue comparativamente más baja que sobre el  $TiO_2$  pristine y  $TiO_2$  modificado con TEA ( $TiO_2-T$ ), mostrando una clara dependencia del área superficial específica del material. La tendencia se invirtió cuando la degradación se realizó en una celda fotoelectrocatalítica, debido a que al imponer un potencial anódico, los electrones son rápidamente transportados al sustrato conductor inhibiendo su transferencia a la solución para generar  $O_2^*$ , por lo que la generación de especies radicales  $OH^*$  gana importancia en el proceso de decoloración.*

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

El  $TiO_2$  es el material semiconductor más comúnmente empleado en aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas debido a su bajo costo, abundancia, inocuidad y alta estabilidad química [94, 95, 96]. Sin embargo, su amplia brecha entre bandas restringe su uso al rango de la luz UV, representando un inconveniente dado que sólo un 4 % de la radiación solar se encuentra en la región UV, desaprovechándose cerca del 43 % de la radiación solar que se encuentra en la región visible [94]. Para solucionar este inconveniente, se ha propuesto modificar químicamente el  $TiO_2$  mediante el dopaje con elementos metálicos o no metálicos, extendiendo su fotoactividad al intervalo de luz visible; lo que representa una ventaja adicional en términos energéticos [95, 96]. Esto abre la posibilidad de aprovechar la energía solar para realizar los procesos redox inducidos por la luz sobre la superficie del semiconductor [97].

El dopaje con elementos metálicos, no ha sido una opción muy favorable, debido a que los fotocatalizadores obtenidos han presentado ciertas limitaciones como inestabilidad química y un aumento en los procesos de recombinación [98, 99]; por tal razón, se ha propuesto la modificación de la estructura del óxido de titanio con elementos no metálicos, siendo el nitrógeno y el flúor elementos muy promisorios para dicho dopaje [100, 101]. En este sentido, el codopaje del  $TiO_2$  con flúor y nitrógeno genera una mayor fotoactividad bajo luz visible que con el dopaje simple con nitrógeno [102] o flúor [103, 104].

El papel desempeñado por el N en el  $\text{TiO}_2$  no está del todo claro en la literatura, ya que se ha propuesto que tanto los átomos de nitrógeno, como los defectos generados en el dopaje con nitrógeno contribuyen a esta actividad bajo luz visible. Asahi y col. [105], afirmaron que el dopaje con átomos de nitrógeno disminuye el band-gap del  $\text{TiO}_2$ , lo que permite la absorción de luz visible. Irie y col. [106], argumentaron que la banda aislada formada por los estados N 2p sobre la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , es la responsable de esta respuesta bajo luz visible. Sin embargo, Sathish y col. [107], demostraron que las vacancias de oxígeno, generadas por el dopaje con N, son las que contribuyen en este comportamiento y que el dopaje con nitrógeno mejora la estabilidad de estas vacancias de oxígeno.

En el caso del sistema  $\text{TiO}_2\text{-F}$ , Minero y col. [108] estudiaron la descomposición fotocatalítica del fenol en solución acuosa sobre óxido de titanio fluorado, mostrando que el mejoramiento en el desempeño fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  se debió principalmente a un aumento en el número de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ) que se favoreció con  $\text{TiO}_2$  fluorado. El dopaje con flúor puede mejorar la cristalinidad de la fase anatasa y la reactividad fotocatalítica [109, 110]. Recientemente, se han reportado en diversos trabajos la preparación de polvos de  $\text{TiO}_2$  codopado con N y F, con actividad fotocatalítica superior a la encontrada cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con cada uno de estos elementos por separado. Huang [111] reportó que la elevada actividad es debida a un efecto sinérgico del dopaje con átomos de N y F, los átomos de nitrógeno aumentan la absorción de luz visible y el dopaje con flúor favorece el aumento de la acidez superficial (incremento de las zonas activas), lo que puede incrementar la adsorción del contaminante, mejorando así la actividad fotocatalítica [112, 113].

Dentro de los métodos de síntesis más empleados en la obtención de  $\text{TiO}_2$  dopado con N y F, se encuentra el proceso sol-gel, que al combinarse con un tratamiento hidrotérmico (HT) genera materiales con mejores propiedades, tales como, homogeneidad en el tamaño de partícula, un crecimiento controlado de los cristales y adecuada cristalización de la fase anatasa a temperaturas más bajas en

comparación a los tratamiento térmicos (TT), por efecto de la presión [114, 115]. Sin embargo, pueden presentarse aún residuos de los reactivos precursores que alteran de manera negativa la fotoactividad. Por esta razón en el presente trabajo se propone utilizar un TT posterior al HT, en el que se busca mantener el N y el F en la red del  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo así la eliminación de una mayor cantidad de residuos. Adicionalmente, se prepararon películas delgadas de los materiales sintetizados, empleando la técnica dip-coating, que permite obtener una película mediante el mismo procedimiento de los materiales en polvo. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas y electroquímicas, y se probaron en la decoloración tanto fotocatalítica (en polvos), como fotoelectrocatalítica (películas), de naranja de metilo (NM).

## **3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***3.2.1 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los polvos***

El área superficial específica y el volumen total de poros obtenidos del análisis BET, se encuentran resumidos en la Tabla 2. Las isotermas de adsorción y las curvas de distribución de tamaño de poro se encuentran en los anexos 1.1 y 1.2, respectivamente. Los resultados revelan un efecto favorable de la trietilamina en las propiedades texturales de los polvos, obteniéndose los mayores valores de área superficial específica y volumen de poro cuando el  $\text{TiO}_2$  es modificado con éste agente ( $\text{TiO}_2\text{-T}$ ), conservando el tipo de isoterma (IV), observada para el  $\text{TiO}_2$ , indicando la presencia de mesoporos (figuras a y b del Anexo 1.2). Por otra parte, al modificar el  $\text{TiO}_2$  con fluoruro de amonio ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$ ) se disminuye considerablemente el área superficial y el volumen total de poros, provocando un aumento significativo del diámetro promedio del poro. Estas modificaciones generadas por la presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el sol podrían afectar negativamente los procesos fotocatalíticos, debido a que éste es un proceso altamente dependiente del área superficial del semiconductor. Sin embargo, al modificar el  $\text{TiO}_2$  con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) en forma simultánea, se conserva un área superficial

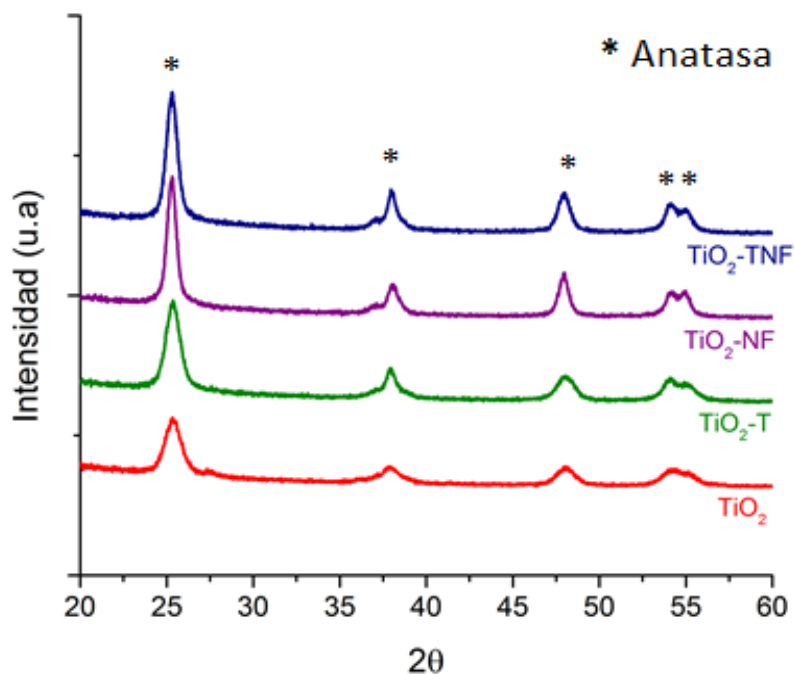
específica similar a la del  $\text{TiO}_2$ , con una distribución de tamaño de poro bimodal debido al efecto combinado del TEA y el  $\text{NH}_4\text{F}$  (Anexo A).

**Tabla 2.** Propiedades superficiales de los polvos fotocatalizadores obtenidas del análisis BET.

Muestra	Área superficial específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volumen total de poro ( $\text{gcm}^{-3}$ )	Diámetro promedio del poro (nm)
$\text{TiO}_2$	97.8	0.13	5.3
$\text{TiO}_2\text{-T}$	117.5	0.27	9.3
$\text{TiO}_2\text{-NF}$	22.1	0.09	93.9
$\text{TiO}_2\text{-TNF}$	86.8	0.15	93.4

Los patrones de difracción de rayos X de las cuatro muestras preparadas se presentan en la Figura 16. En todos los casos se observa que la anatasa es la única fase cristalina presente en los materiales sintetizados, fase con la mayor actividad fotocatalítica en los procesos de fotooxidación [124].

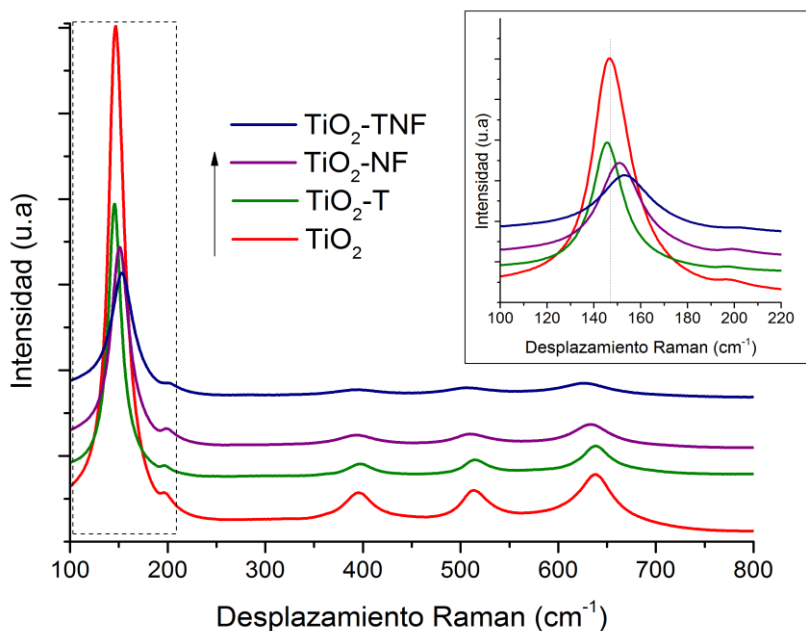
**Figura 16.** Patrones de difracción de rayos X para el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  and  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ .



Empleando la ecuación de Scherrer [108], se estimó el tamaño del cristalito a partir del pico más intenso a  $\sim 25.3^\circ$  (101), obteniendo que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  presentan tamaños similares 7.5 y 8.3 nm, respectivamente. Sin embargo, los catalizadores que contienen flúor, exhiben un aumento en el tamaño del cristalito, alcanzando valores de 10.7 nm para el  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  y de 12.4 nm para el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ . Este comportamiento puede relacionarse con la inserción de flúor en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , la cual favorece una mayor cristalización de la fase anatasa [125].

Los espectros Raman de los materiales sintetizados, muestran cinco modos vibracionales característicos de la fase anatasa, ver Figura 17. Para la muestra de  $\text{TiO}_2$  estos se encuentran en:  $E_g$  ( $147\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $396\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  ( $513\text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_g$  ( $638\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, en presencia de los elementos dopantes, los modos vibracionales se desplazan según la naturaleza del agente modificador. En el inserto de la Figura 3.2, se observa al pico  $E_g$ , que presenta un “red shift” en presencia de TEA ( $145\text{ cm}^{-1}$ ), y un “blue shift” en presencia tanto de  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $151\text{ cm}^{-1}$ ) como de TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $153\text{ cm}^{-1}$ ).

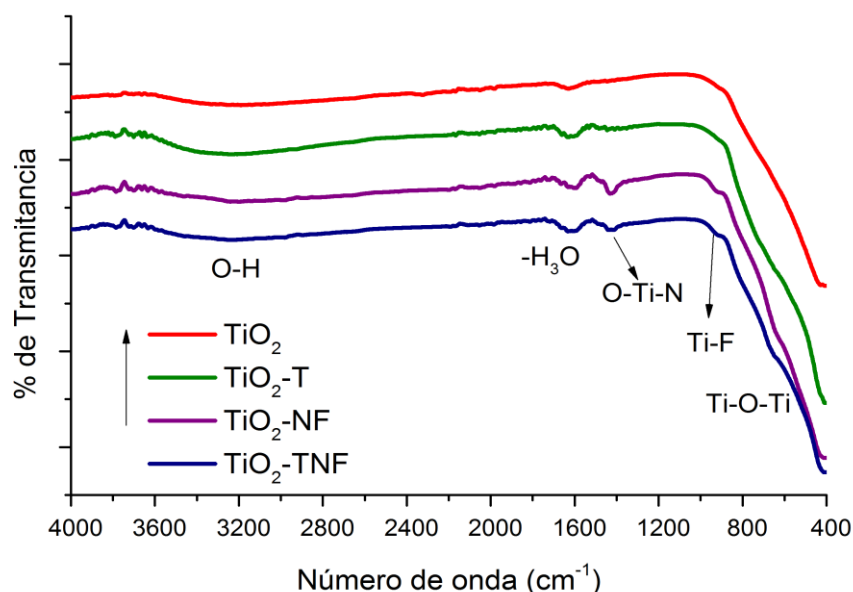
**Figura 17.** Espectro Raman de los polvos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ .



Normalmente, una disminución del tamaño del cristalito de anatasa se refleja como un “red shift” en el modo vibracional Eg, que encaja bien con la variación observada cuando el TiO<sub>2</sub> es modificado con TEA. No obstante, la presencia de NH<sub>4</sub>F en el TiO<sub>2</sub> causa un incremento en el tamaño del cristalito, por lo que las diferencias observadas en los espectros Raman parecen estar relacionadas a los defectos ocasionados por la inserción de N y F dentro de la red del TiO<sub>2</sub> [126].

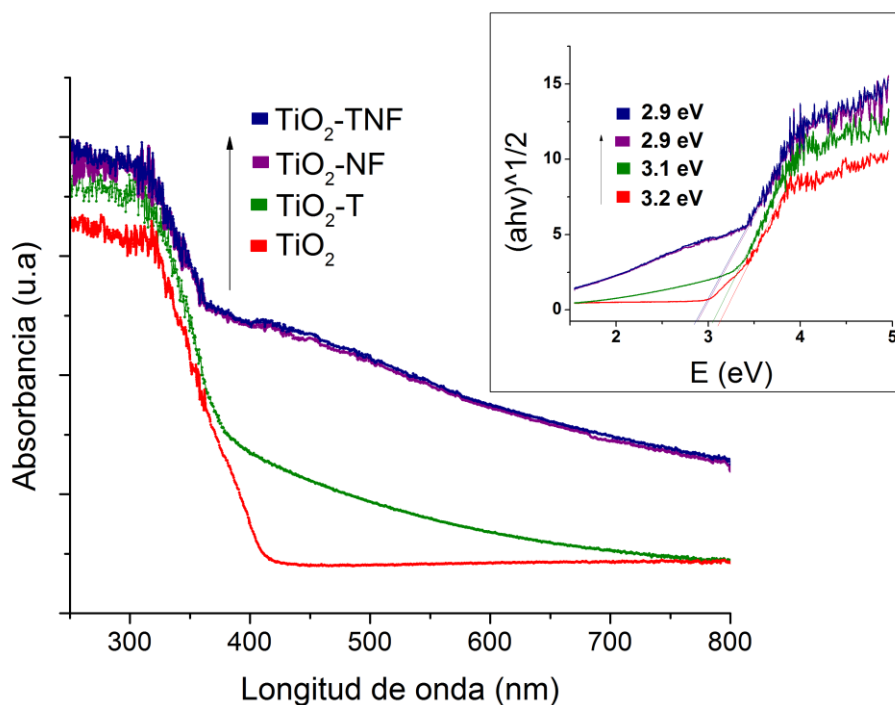
En la Figura 18 se comparan los espectros FTIR obtenidos para el TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-T, TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF. Los espectros presentan algunas similitudes, la banda en 3350 cm<sup>-1</sup> es atribuida a los modos de estiramiento del enlace O-H del agua ocluida en la red cristalina del óxido, el alcohol residual y a los grupos hidroxilo (Ti-OH) [111], así como la banda comprendida a 1800-1500 cm<sup>-1</sup> asignada a las vibraciones de los protones de agua absorbida [128], y otra banda que se extiende entre 871 y 479 cm<sup>-1</sup> atribuida a la tensión del enlace Ti-O-Ti [129]. La banda en 1637 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de flexión H-O-H del agua absorbida en el óxido. En la región de bajo número de onda se presentan dos picos en las dos muestras modificadas con NH<sub>4</sub>F (TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF), el primero a 1458 cm<sup>-1</sup> indica la inserción de N en la lattice del TiO<sub>2</sub>, y se ha asociado a la vibración de grupos O-Ti-N [130]; el segundo, aparece a 916 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la distorsión de los octaedros TiO<sub>6</sub> de la red del TiO<sub>2</sub> provocada por la incorporación de elementos dopantes (N y F) en la red del óxido [132].

**Figura 18.** Espectro FTIR-PAS para los polvos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ .



Los espectros UV-vis con reflectancia difusa de los cuatro fotocatalizadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  and  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) preparados por el método sol-gel y tratamiento hidrotérmico se presentan en la Figura 3.4. El dopaje del  $\text{TiO}_2$  llevó a un incremento de la absorción de luz con longitud de onda mayor a 400 nm (región visible), debido a la generación de estados energéticos dentro del band gap del óxido. La energía de brecha prohibida para las cuatro muestras sintetizadas se estimó de los espectros de reflectancia difusa mediante la función modificada de Kubelka-Munk (Anexo B), asumiendo transiciones indirectas permitidas entre bandas [153,154,155], ver inserto de la Figura 19. La brecha de energía determinada para el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  and  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  son: 3.2, 3.1, 2.9 y 2.9 eV, respectivamente. Estos resultados muestran que el tratamiento hidrotérmico previo al tratamiento térmico en aire es una estrategia válida para dopar el  $\text{TiO}_2$  con N y F.

**Figura 19.** Espectro UV-Vis para los polvos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ . En el inserto de la Figura se presenta la estimación del band-gap de los fotocatalizadores mediante la función Kubelka-Munk, asumiendo transiciones indirectas permitidas.

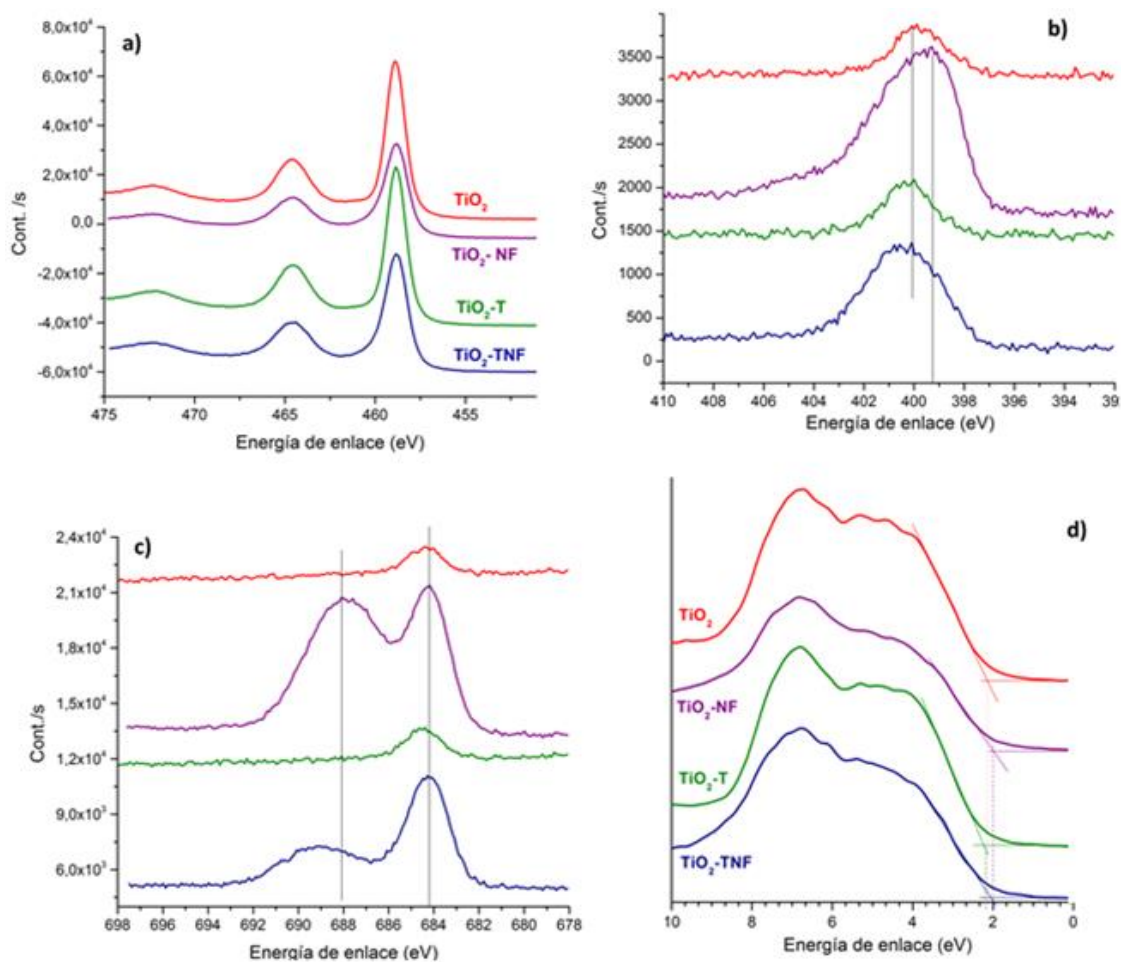


Los polvos sintetizados también se caracterizaron mediante XPS para conocer la composición de las muestras. En la Figura 20 se muestran los espectros de alta resolución para el  $\text{Ti}2p$  (a), el  $\text{N}1s$  (b) y el  $\text{F}1s$  (c), para las muestras sintetizadas mediante la combinación de tratamiento hidrotérmico y tratamiento térmico en aire. En la Figura 20a se muestra que el pico del  $\text{TiO}_2$  sólo presenta pequeñas variaciones con la modificación con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$ . Por otra parte, el pico  $\text{N}1s$ , Figura 20b, muestra que la inserción de nitrógeno en la red del  $\text{TiO}_2$ , empleando únicamente la TEA ( $\text{TiO}_2\text{-T}$ ), no es estable, eliminándose después del tratamiento térmico, y dejando la señal a nivel de impurezas o especies adsorbidas sobre el fotocatalizador (399.6-400 eV). Sin embargo, cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ), el N se mantiene en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , aún después del

tratamiento térmico (399-399.6 eV). La incorporación del nitrógeno en la red del óxido puede estar correlacionada con el método de preparación, aunque aún no es claro qué métodos provocan el dopaje sustitucional o el intersticial. Los métodos químicos como el proceso sol gel producen predominantemente nitrógeno de tipo intersticial [140]. La energía de enlace N1s entre 396-397 eV, es un pico que aparece principalmente cuando el nitrógeno se introduce en la red del TiO<sub>2</sub>, sustituyendo los átomos de oxígeno [141, 142]. Sin embargo, en los espectros de la Figura 20b se observa que las muestras modificadas con NH<sub>4</sub>F contienen un pico de energía de enlace más grande en 400 eV que es ocasionado por especies moleculares quimisorbidas o a nitrógeno intersticial en el TiO<sub>2</sub>, lo que podría generar un incremento del contenido de nitrógeno [143,144]. La modificación con NH<sub>4</sub>F (TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF) llevó a que en ambos casos se presentaran especies de F adsorbidas (~684.2 eV [149]) y en la red del TiO<sub>2</sub> (688.5 eV). En la Figura 20d se muestra la posición de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> respecto al nivel de Fermi, en el vacío [164]. Empleando la extrapolación lineal, se observa que la modificación con NH<sub>4</sub>F (TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF) ensancha la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, por aprox. 0.25 eV. Este valor es cercano a la disminución de band-gap observada en la Figura 19, y similar a lo reportado en investigaciones previas [144].

En todas las muestras analizadas por XPS, las cantidades de C y Ti fueron cercanas, con porcentajes atómicos entre 18-23% y 21-24% respectivamente. Sin embargo, la inclusión de N y F en la estructura del TiO<sub>2</sub>, generó un aumento del porcentaje atómico de dichos elementos, lo que condujo a la disminución de la cantidad de O, que pasó del casi 50% en el TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-T a un 34 y 44% en el TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF respectivamente. El TiO<sub>2</sub>-NF registró los porcentajes atómicos más elevados de los elementos dopantes; N: 6.2% y F: 17.5%, por su parte, el TiO<sub>2</sub>-TNF presentó un 4.1% de N y un 10.3% de F. (En el Anexo C pueden verse los espectros completos).

**Figura 20.** Espectro XPS para (a) Ti2p, (b) N1s, (c) F1s y (d) Posición de la banda de Valencia del TiO<sub>2</sub> con respecto al nivel de Fermi en el vacío.



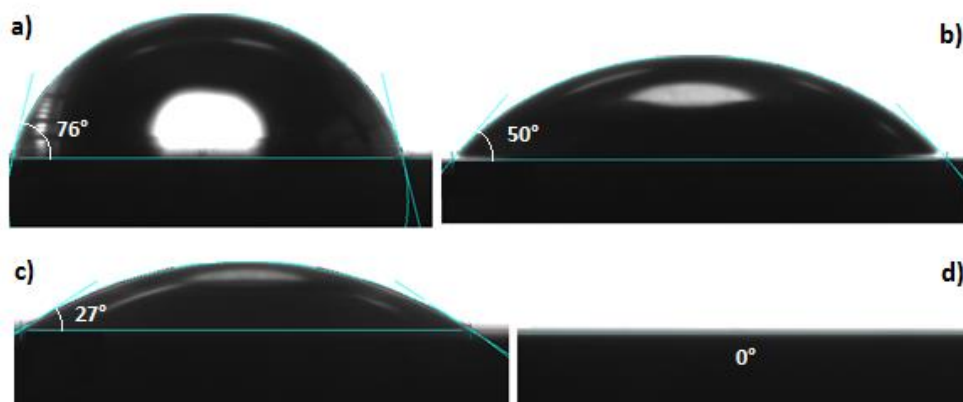
### 3.2.2 Caracterización de los fotocatalizadores soportados

Para la caracterización electroquímica de los materiales es necesario soportarlos sobre un sustrato conductor. Normalmente este proceso involucra una segunda etapa de preparación que representa un mayor número de variables que pueden afectar el desempeño y propiedades de los materiales. Para minimizar la variación de las propiedades de los materiales sintetizados, la formación de las películas

sobre el sustrato conductor se llevó a cabo directamente desde el sol sintetizado, mediante el proceso dip-coating, como se explicó en el apartado metodológico.

La hidrofiliidad en las películas semiconductoras es una característica muy importante en los procesos fotoelectrocatalíticos [145], debido a que permite establecer el grado de afinidad y adsorción de las moléculas del líquido o electrolito que se encuentra en contacto con el fotocatalizador. Por esta razón, se realizaron mediciones de los ángulos de contacto sobre las cuatro películas (ver Figura 21), los resultados revelaron una modificación considerable en las muestras dopadas. En términos generales, los agentes dopantes aumentan el grado de mojabilidad ( $<$  ángulo de contacto). El  $\text{TiO}_2$  presenta un ángulo de  $76^\circ$ , el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  de  $50^\circ$ , el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  de  $26^\circ$  y el  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  de  $0^\circ$ . Es claro el efecto del nitrógeno y flúor en la disminución del ángulo y la superhidrofiliidad de la muestra codopada, lo que podría estar directamente relacionado con la fuerte modificación de las propiedades superficiales generadas por el flúor, como se ha mencionado en varias investigaciones, y las modificaciones texturales que ocasiona la presencia de TEA en el sol durante el proceso de síntesis [138, 139, 140]. La superhidrofiliidad indica que la adsorción de agua se está llevando a cabo de forma disociativa, generando especies  $-\text{OH}_{\text{ads}}$  en la superficie del óxido. Vale la pena señalar, que las mediciones de potencial Zeta vs pH (Ver Anexo D) indican un desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores más ácidos de pH en las muestras modificadas, revelando una mayor acidez superficial del material, debido a la generación de defectos que alteran la especiación superficial del  $\text{TiO}_2$  [131].

**Figura 21.** Mediciones de ángulo de contacto sobre (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$ -T, (c)  $\text{TiO}_2$ -NF y (d)  $\text{TiO}_2$ -TNF.

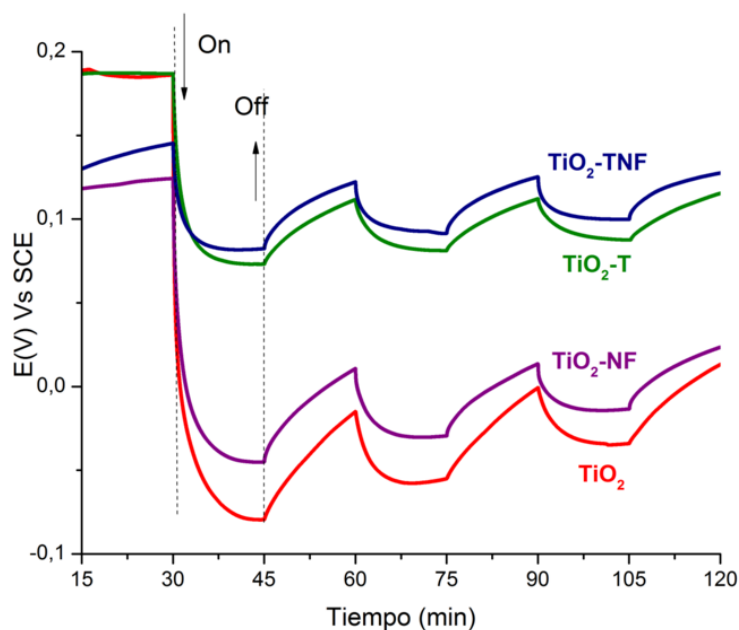


Los fotoánodos sintetizados se caracterizaron mediante transitorios del potencial a circuito abierto (OCP) en una solución de 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y pH de 6. Inicialmente, en la oscuridad, se establece un equilibrio entre el potencial redox de la solución y el nivel de Fermi del semiconductor. Posteriormente, la iluminación de las películas ocasiona un rápido desplazamiento del OCP hacia potenciales menores (Figura 3.7), debido a la acumulación de  $e^-$  en la banda de conducción (CB) y al llenado de los estados energéticos localizados en el borde inferior de la CB por electrones fotogenerados. Este fotopotencial alcanza un valor límite y aproximadamente constante, el cual persiste hasta que la luz es apagada, instante en el cual el potencial varía hacia valores positivos, debido a la recombinación de los portadores de carga, retornando lentamente a su valor original en la oscuridad [141]. La velocidad con que se lleva a cabo esta última etapa puede relacionarse con procesos de atrapamiento de los electrones en estados energéticos inducidos por defectos, dentro del gap del  $\text{TiO}_2$  [142].

Los resultados presentes en la Figura 22, muestran diferentes comportamientos que vale la pena señalar. Primero, en la oscuridad, el valor de OCP varía hacia valores menores cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2$ -NF y  $\text{TiO}_2$ -TNF),

debido a la variación de las propiedades superficiales del  $\text{TiO}_2$  relacionada con presencia de grupos  $\equiv\text{Ti-F}$  en la superficie del óxido, que también altera su punto isoeléctrico (Anexo 4), y su hidrofiliidad (Figura 21). Segundo, al iluminar los electrodos, los materiales modificados con TEA ( $\text{TiO}_2\text{-T}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ), presentan un fotopotencial menor que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ . Este comportamiento puede relacionarse a la presencia de estados energéticos profundos dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$  generados por la inserción de especies de N en la red del  $\text{TiO}_2$  durante el tratamiento hidrotérmico, provenientes de la TEA, y posterior extracción durante el tratamiento térmico, dejando vacancias aniónicas en el óxido. Por otra parte, el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ , alcanza valores de potencial similares a los del  $\text{TiO}_2$ , indicando que la modificación con  $\text{NH}_4\text{F}$  no induce estados energéticos bajo la banda de conducción del material, y su principal efecto radica en la generación de estados energéticos sobre la banda de valencia (Figura 20d) que ocasionan la disminución del band gap del  $\text{TiO}_2$  (Ver inserto en Figura 19). Finalmente, al interrumpir la iluminación, la variación del potencial hacia su valor de reposo en la oscuridad, es más lenta para los materiales modificados con TEA ( $\text{TiO}_2\text{-T}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ), indicando que los defectos inducidos por la presencia de este agente durante la síntesis de los materiales, actúan como trampas de electrones, que hacen más lenta su recombinación con los huecos en la banda de valencia [117].

**Figura 22.** Mediciones de potencial a circuito abierto realizadas en un electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, pH=7, luego de burbujear con  $\text{N}_2$ .

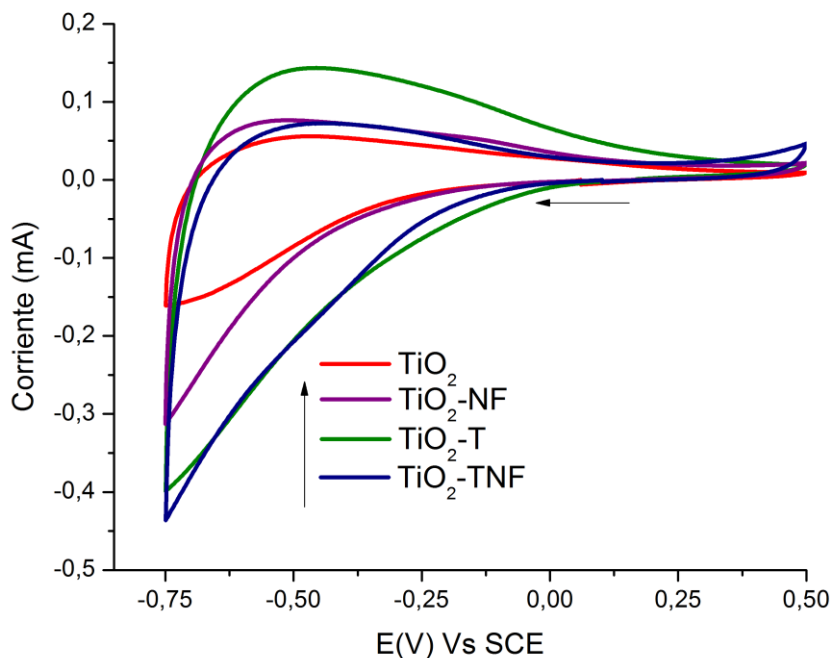


Otra forma de tener acceso a los defectos presentes debajo de la banda de conducción, mediante técnicas electroquímicas, es realizando un barrido de potencial en dirección catódica, en la oscuridad [118, 119]. La corriente catódica que se genera durante el barrido de potencial se relaciona con el llenado de estados energéticos presentes debajo de la banda de conducción; de esta manera, mediante el cambio inicial del potencial, “on-set potential”, en un voltamperograma se puede tener acceso al potencial de la banda de conducción, o el de estados energéticos generados dentro del gap del  $\text{TiO}_2$ . Los voltamperogramas presentes en la Figura 23, corroboran lo observado en las curvas de OCP bajo iluminación. Los materiales modificados con TEA ( $\text{TiO}_2$ -T y  $\text{TiO}_2$ -TNF) presentan un “on-set potential” menos negativo que el  $\text{TiO}_2$  puro y el  $\text{TiO}_2$ -NF, confirmando que la presencia de TEA genera defectos debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , mientras que cuando el material sólo se modifica

con  $\text{NH}_4\text{F}$ , no se altera considerablemente la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Este comportamiento que presentaron las películas por efecto de los agentes dopantes en los voltamperogramas, también pudo ser observado en los diagramas de Nyquist (Anexo E) empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

En el laboratorio GIMBA de la UIS, se han llevado a cabo experimentos de  $\text{TiO}_2$  modificado con TEA, obtenido por un procedimiento similar (HT + TT), y mediante UV-Vis y FTIR se confirma que el nitrógeno que se inserta en la red del  $\text{TiO}_2$  durante el proceso HT, no es estable durante el TT, lo que puede estar ocasionando la generación de vacancias aniónicas (de oxígeno) en el óxido (Anexo F).

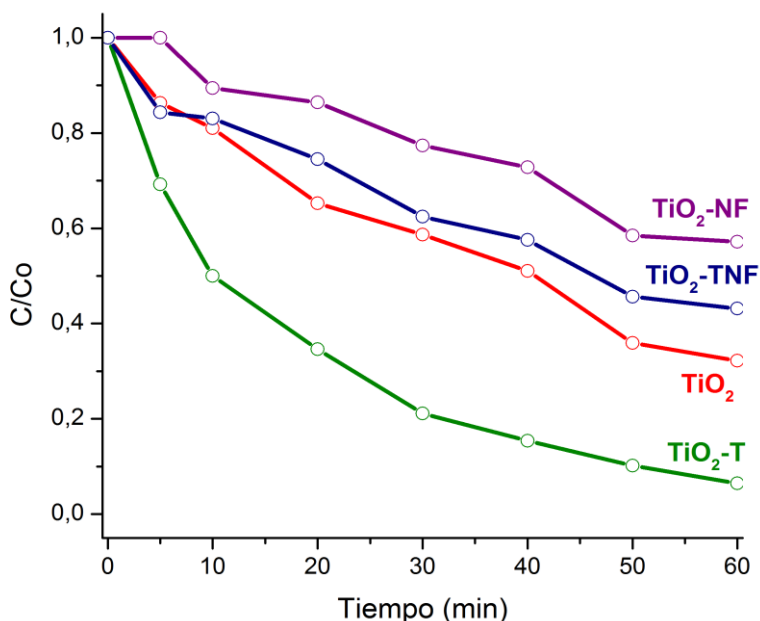
**Figura 23.** Voltamperogramas cíclicos ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) medidos en la oscuridad, en un electrolito  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 7$  previamente burbujeados con  $\text{N}_2$ . La flecha presenta la dirección del barrido de potencial.



### 3.2.3 Degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM)

La decoloración del NM se midió siguiendo el cambio en el máximo de absorbancia obtenida del espectro UV-Vis a 464 nm, y realizando la curva de calibración respectiva. Las curvas cinéticas mostradas en la Figura 24 corresponden a un promedio de dos mediciones para cada una de las muestras. La descoloración a los 60 minutos de iniciados los experimentos fue del 94%, 67%, 57% y 43% para los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ , respectivamente. La actividad fotocatalítica de los materiales, parece estar directamente relacionada con el área superficial específica, ver Tabla 2.1. Adicionalmente, a un pH de 7 (condición de los experimentos fotocatalíticos) el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-T}$  presenta valores de potencial zeta más negativos, lo que podría representar un mayor grado de dispersión en este material, contribuyendo a un mejoramiento del proceso fotocatalítico.

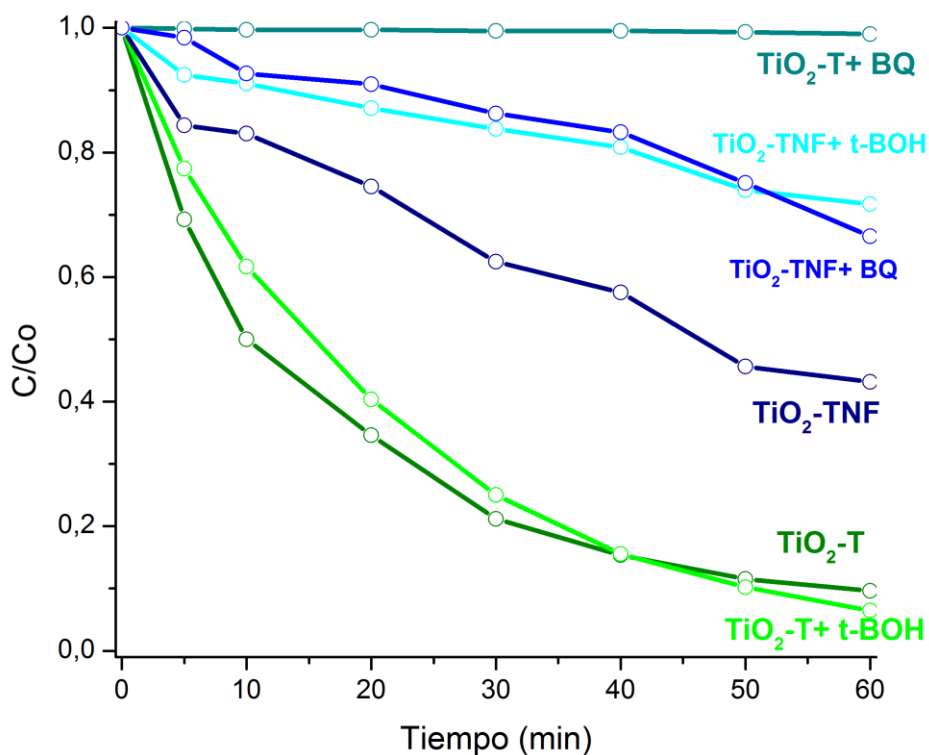
**Figura 24.** Degradación de la solución de NM en función del tiempo, en presencia de  $\text{TiO}_2\text{-T}$  ( $k = 4.7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $k = 1.9 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  ( $k = 1.5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ) y  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  ( $k = 9.3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ).



Debido a que las diferentes modificaciones hechas al  $\text{TiO}_2$  alteran considerablemente su estructura electrónica, se decidió emplear dos agentes secuestradores de radicales como lo son el tertbutanol (t-BOH) y la benzoquinona (BQ) [95, 94], para conocer el mecanismo por el cual los fotocatalizadores modificados  $\text{TiO}_2\text{-T}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  están llevando a cabo la degradación del NM. En la literatura se proponen diferentes mecanismos por los cuales se puede lograr la fotodegradación del NM [96, 97], que ponen en manifiesto la acción ejercida por los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ) y los iones radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) como especies fundamentales para la descolorización de este compuesto. Se argumentó en la mayoría de los casos que el  $\text{O}_2^{\cdot-}$  es el radical más influyente en este proceso de oxidación fotocatalítica de colorantes [98]. Por tal razón, se evaluó el efecto de la ausencia de dichas especies agregando ciertos consumidores de los radicales (Scavengers). Se adicionó tertbutanol para frenar el efecto de los radicales  $\text{OH}^*$  y benzoquinona en el caso de los  $\text{O}_2^{\cdot-}$  [120, 121]. En la Figura 25, se muestra el efecto que tiene cada uno de estos consumidores de radicales, en la cinética de degradación de naranja de metilo, empleando los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-T}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  como fotocatalizadores.

La degradación con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-T}$  se hace nula en ausencia de radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (presencia de benzoquinona) y es casi inalterada cuando no hay presencia de radicales  $\text{OH}^*$  (presencia de tertbutanol), lo que indicaría que la única especie involucrada en el mecanismo de degradación del colorante es el  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , que es formado por la interacción del oxígeno disuelto en la solución (proporcionado por el burbujeo constante de aire) y los electrones fotogenerados, tal como se ha demostrado en investigaciones anteriores [99]. Sin embargo, los resultados para el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  revelan una disminución similar en la degradación cuando los dos tipos de radicales están ausentes, indicando que la degradación de naranja de metilo, sobre este material se está llevando a cabo mediante un mecanismo conjunto, el cual involucra la generación de radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  y  $\text{OH}^*$ .

**Figure 25.** Efecto de los “scavengers” en la degradación PC de la solución de NM utilizando diferentes polvos fotocatalizadores.



### 3.2.4 Degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo

La degradación de compuestos orgánicos usando óxidos semiconductores, generalmente, ha sido estudiada en suspensiones de polvos; sin embargo, en una virtual aplicación de esta metodología se involucraría un proceso adicional de separación del fotocatalizador, que por su tamaño nanométrico, puede representar un inconveniente. Una alternativa para evitar el problema mencionado anteriormente, es la inmovilización de las partículas del fotocatalizador sobre un sustrato conductor, a esta tecnología se le conoce como fotoelectrocatalisis (FEC) [109]. Adicionalmente, ésta tecnología presenta ciertas ventajas como la posibilidad de utilizar un potencial externo que logra la separación de las cargas

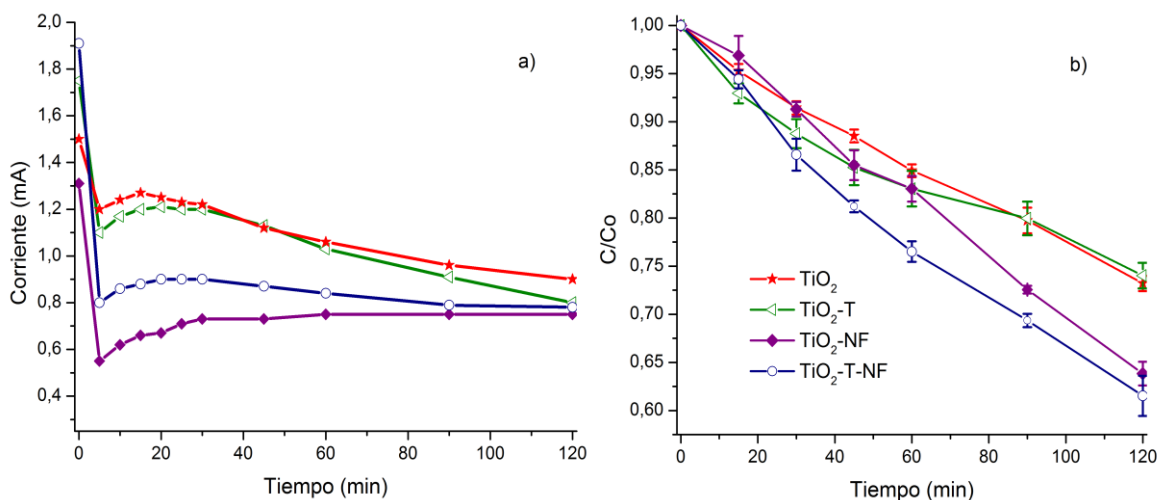
fotogeneradas, disminuyendo los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco [108].

En la Figura 26 se presentan las curvas de variación de la fotocorriente y la concentración de NM, con el tiempo. Estas curvas se realizaron por triplicado. Las curvas de corriente versus tiempo en la Figura 26a muestran un comportamiento similar de la corriente para todos los electrodos. Inicialmente se registra una caída drástica de la corriente, seguido de un incremento durante los primeros 30 minutos, posterior a ese tiempo la corriente se estabiliza y comienza a disminuir lentamente [130, 123]. Sin embargo, los valores de corriente registrados son dependientes del material empleado como fotoelectrodo. En el caso del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-T}$ , se mantiene un valor similar con un máximo de 1.3 mA. Por otra parte, las películas modificadas con flúor presentan menores corrientes, un valor máximo de 0.9 mA y 0.7 mA para la película de  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  respectivamente. Si la degradación del colorante se estuviera llevando a cabo mediante transferencia directa de carga, éste sería el orden de la actividad de los fotocatalizadores. No obstante, los materiales modificados con  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) son los que presentan una mayor actividad en la decoloración fotoelectroquímica de NM (Figura 26b).

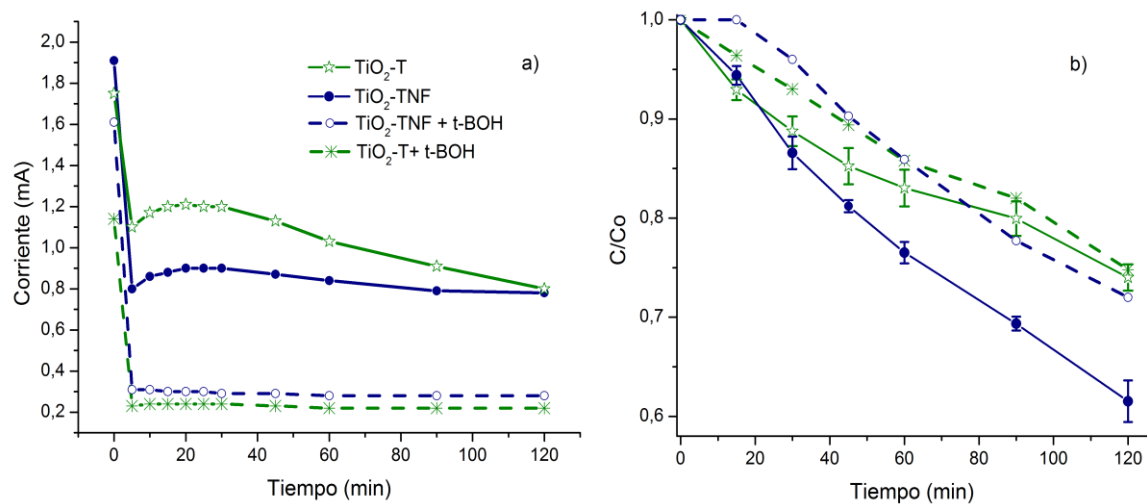
Al polarizar anódicamente la película de  $\text{TiO}_2$ , los electrones fotogenerados son rápidamente transportados al sustrato conductor, por lo que se inhibe, o se disminuye, la generación de radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , mecanismo por el que el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  lleva a cabo la decoloración del NM. Por otra parte, la polarización anódica del electrodo, favorece la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ , permitiendo la formación de radicales  $\text{OH}^{\cdot}$ , razón por la que los materiales modificados con flúor ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) presentaron la mayor actividad. La degradación FEC del colorante se realizó en presencia de los “scavengers” utilizados en el proceso fotocatalítico. Sin embargo, al emplear la benzoquinona, se generó un oscurecimiento de la solución a medida que transcurría el tiempo de la prueba, debido a la oxidación de este compuesto por

transferencia directa de electrones, por lo que sólo se evaluó el tertbutanol como consumidor de los radicales  $\text{OH}^*$ , ver Figura 27.

**Figura 26.** (a) Transitorios de corriente, aplicando 2.0 V y (b) Degradación FEC de MO sobre películas delgadas semiconductoras soportadas sobre sustratos de acero inoxidable.



**Figura 27.** (a) Transitorios de corriente, aplicando 2 V y (b) Efecto del tertbutanol en la velocidad de degradación FEC de NM.

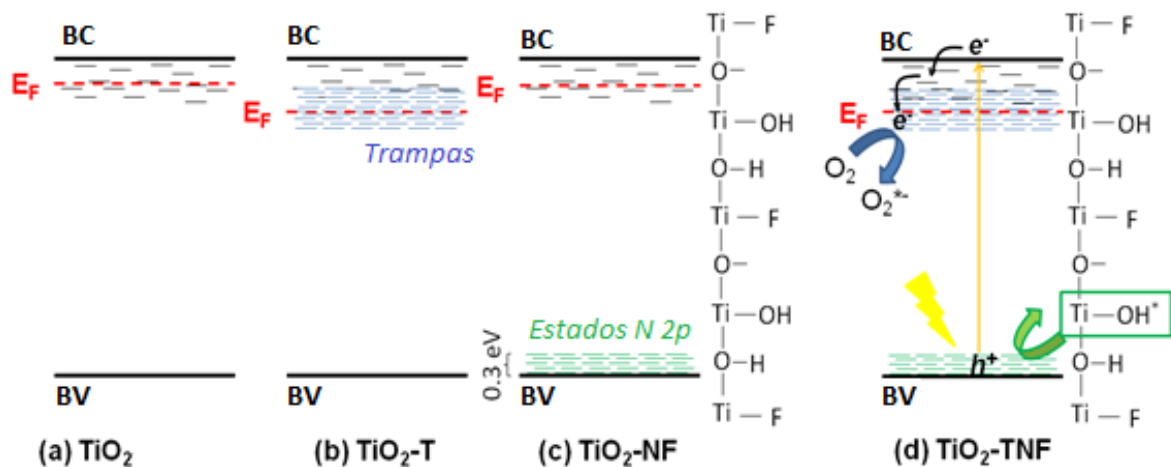


Los resultados con el tertbutanol muestran una drástica disminución de las corrientes (Figura 27a), indicando que polarizan la reacción anódica (oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ ), por lo que se obtienen corrientes similares para las dos películas evaluadas,  $\sim 0,3$  y  $0,35$  mA. Sin embargo, para el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  las degradaciones están dentro de los valores alcanzados sin emplear el consumidor de los radicales  $\text{OH}^*$ , por lo que la degradación del colorante ocurre principalmente por transferencia directa de carga. Por otra parte, la película de  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  muestra una disminución considerable en la degradación del NM, lo que corrobora los resultados obtenidos con los polvos codopados, en donde se observó la generación de los radicales  $\text{OH}^*$  cuando los óxidos se encuentran en suspensión. Con base en estos resultados, es claro que el mecanismo indirecto de degradación del colorante es primordial y prevalece sobre los procesos de transferencia de carga directa para los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  que contienen flúor y nitrógeno en su estructura [110,111]. En la Figura 28 se muestra una propuesta de las modificaciones causadas por la presencia de TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  durante la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , y su efecto en la generación de especies oxidantes.

Cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con TEA ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), el nitrógeno que se inserta en la lattice del  $\text{TiO}_2$  durante el tratamiento hidrotérmico, es removido durante la etapa de tratamiento térmico, dejando vacancias aniónicas que inducen estados energéticos por debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , Figura 28b. Estos estados energéticos, actúan como trampas para los electrones fotogenerados, aumentando su tiempo de vida (disminuyendo la recombinación), y facilitando la generación de radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ; junto al incremento en el área superficial específica, le confieren al material una mejor actividad fotocatalítica bajo luz visible, que el  $\text{TiO}_2$  pristine. Por otra parte, la modificación del  $\text{TiO}_2$  con  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$ ) lleva a la inserción de N y F dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ , que se mantienen en la estructura del óxido aún después del tratamiento térmico. La presencia de N llevó a la disminución del bandgap del óxido, induciendo estados sobre la banda de valencia, y la presencia de F aumentó su hidrofiliidad (Figura 28c). Sin embargo, el  $\text{NH}_4\text{F}$  también causa una disminución considerable del área superficial del óxido

comprometiendo su actividad fotocatalítica en suspensión. Cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  de forma simultánea ( $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ), se obtiene un material dopado con N y F, y un área superficial específica comparable al  $\text{TiO}_2$  pristine. Interesantemente, la presencia de los defectos generados por el TEA y el  $\text{NH}_4\text{F}$ , hace que la decoloración del MO se lleve a cabo por la generación tanto de  $\text{O}_2^{\cdot-}$  como de  $\text{OH}^{\cdot}$  (Figura 28d). Aunque este material presente una menor actividad fotocatalítica en suspensión, debido a su menor área superficial específica, favorece la degradación fotoelectrocatalítica del contaminante debido a la formación de los radicales  $\text{OH}^{\cdot}$ , superando el desempeño del  $\text{TiO}_2\text{-T}$ .

**Figura 28.** Esquema del mecanismo propuesto en cada material sintetizado.



### 3.3 OBSERVACIONES IMPORTANTES

Se estableció una metodología adecuada para la obtención de polvos y películas de  $\text{TiO}_2$ , mediante la combinación del proceso sol gel y solvotérmico con un tratamiento térmico posterior a  $400^\circ\text{C}$ , logrando polvos de óxido de titanio modificado con trietilamina ( $\text{TiO}_2\text{-T}$ ) con alta actividad fotocatalítica y películas

codopadas con nitrógeno y flúor (TiO<sub>2</sub>-TNF) con una actividad fotoelectrocatalítica mejorada bajo luz visible sobre láminas de acero AISI 304.

Los experimentos realizados con los “scavengers” de los radicales OH<sup>\*</sup> y O<sub>2</sub><sup>-\*</sup> mostraron que la oxidación fotocatalítica sobre TiO<sub>2</sub> dopado con flúor y nitrógeno depende de ambos radicales. En estos materiales modificados con flúor se aumenta la hidrofiliidad del TiO<sub>2</sub>, haciendo que la adsorción del agua se lleve a cabo de manera disociativa, aumentando la cantidad de especies -OH<sub>ads</sub>, favoreciendo la generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo. Por otra parte, la elevada actividad de los polvos modificados con trietilamina (TiO<sub>2</sub>-T) se asoció principalmente a su gran área superficial y grado de dispersión bajo las condiciones de trabajo, que permitió alcanzar más del 90% de degradación en 60 minutos, en este caso, el mecanismo dominante consistió en la vía indirecta de degradación por medio de radicales O<sub>2</sub><sup>-\*</sup>. Sin embargo, la tendencia se invirtió cuando la degradación se realizó en una celda fotoelectrocatalítica, debido a que al imponer un potencial anódico, los electrones son rápidamente transportados al sustrato conductor inhibiendo su transferencia a la solución para generar O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, por lo que la generación de especies radicales OH<sup>\*</sup> gana importancia en el proceso de decoloración.

Finalmente, las propiedades fotoelectrocatalíticas superiores exhibidas por las películas de óxido de titanio modificado con TEA y NH<sub>4</sub>F (TiO<sub>2</sub>-TNF) son el resultado de un efecto sinérgico entre los defectos inducidos por la eliminación del N en la red cristalina del TiO<sub>2</sub> a causa del tratamiento térmico (vacancias aniónicas), y el N y F como elementos dopantes aportados por el NH<sub>4</sub>F.

# **4 OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE CN BAJO LUZ VISIBLE USANDO PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> CODOPADO CON N Y F SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304**

## **Resumen**

*Se prepararon películas de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno y flúor sobre láminas de acero inoxidable AISI 304. Las películas semiconductoras fueron inmovilizadas sobre los sustratos empleando una combinación de dip-coating y tratamiento hidrotérmico, con una calcinación posterior a 400°C en aire. Los fotocatalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopias Raman, UV-vis y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas películas se emplearon como ánodos en la degradación fotoelectrocatalítica de CN<sup>-</sup> a 0.97 V vs SCE, en una celda de tres electrodos. Los resultados mostraron que la elevada velocidad de degradación del CN<sup>-</sup> está relacionada con un efecto sinérgico de los elementos dopantes y es fuertemente dependiente de la concentración de CN<sup>-</sup> presente en la solución. El nitrógeno contribuye al aumento de la fotoactividad bajo luz visible debido a la generación de estados localizados dentro del band gap del TiO<sub>2</sub>, y el flúor por su parte, mejora las propiedades superficiales lo que contribuyó a una mayor cantidad de CN<sup>-</sup> degradado, mediante transferencia de carga directa con los huecos fotogenerados en la banda de valencia de la película semiconductor.*

## **4.1 INTRODUCCIÓN**

En la actualidad la contaminación de las fuentes hídricas naturales por el vertimiento de desechos tóxicos industriales es una de las preocupaciones

ecológicas y sociales más importantes a nivel mundial [145]. Un ejemplo de esto, se presenta en ciertas regiones mineras en Colombia, en donde se vierten indiscriminadamente a los ríos y vertientes, residuos de cianuro producto de la lixiviación de mineral aurífero en los lugares de explotación a nivel artesanal [146].

La fotoelectrocatalisis (FEC) con materiales semiconductores como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se ha convertido en uno de los procesos avanzados de oxidación más promisorios para la eliminación de contaminantes presentes en las fuentes hídricas naturales. Este material semiconductor es uno de los más utilizados, debido a su bajo costo, estabilidad química y gran eficiencia cuántica [147]. Para que este proceso se lleve a cabo, es necesario iluminar el  $\text{TiO}_2$  con fotones de una longitud de onda menor o igual a los 388 nm, que corresponde a la región ultravioleta, para promover la generación de pares electrón-hueco que contribuyen al proceso redox [148, 149]. Sin embargo, el espectro de la luz solar tiene su radiación máxima entre 400 y 700 nm, y sólo una pequeña fracción corresponde a la luz ultravioleta. Lo anterior representa un obstáculo para el uso de la luz solar en los procesos fotoelectrocatalíticos con películas de  $\text{TiO}_2$ . Por lo que, para aprovechar la luz solar en lugar de lámparas UV artificiales, es necesario aplicar estrategias para disminuir el band-gap del semiconductor. Dentro de estas alternativas, sobresale el dopaje con elementos no metálicos como el N, F, C, S y B [149, 150, 190, 191], debido a que este tipo de modificación genera materiales con una baja tasa de recombinación, gran estabilidad química y buena respuesta a la luz visible en comparación al dopaje con elementos metálicos [196].

La absorción de luz visible del  $\text{TiO}_2$  modificado con nitrógeno mediante nitrificación se reportó por primera vez en 1986 por Noda [197] y Sato [198]. Sato presentó las reacciones fotocatalíticas de CO y etano bajo luz visible, y concluyó que la sensibilización a este tipo de radiación era atribuida al dopaje del  $\text{TiO}_2$  con  $\text{NO}_x$ . En el 2001, Asahi y col. mediante cálculos teóricos predijeron que el dopaje de nitrógeno a través de posibles aniones era efectivo para la respuesta a la luz visible, debido a que el N se encontraba en la estructura del óxido de manera

sustitucional, lo que es indispensable para la disminución del band gap y el mejoramiento de la actividad fotocatalítica. Desde entonces, el  $\text{TiO}_2\text{-N}$  ha atraído gran atención y su sensibilización a la luz visible ha sido confirmada por muchos investigadores. Uno de los temas de mayor debate concierne al estado y localización de las especies de N dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$  responsables de la actividad bajo luz visible, el nitrógeno puede existir en una gran variedad de estados químicos que dependerán del proceso de síntesis [199]. Diferentes estados químicos se han propuesto para explicar dicha sensibilización: N sustitucional [200, 201, 202, 203, 204, 205] N intersticial (en forma de  $\text{NO}_x$  [198, 206, 207, 208, 209, 210] o  $\text{NH}_x$  [211]) e incluso la generación de vacancias de oxígeno producidas en el  $\text{TiO}_2$  junto con la inserción de N [212, 213].

Recientemente, se ha propuesto la utilización de sistemas codopados, por ejemplo, N y F [215, 216, 217] N y B [218], N y V [219], que permiten la compensación del exceso de carga producido por el dopaje sustitucional con N. Estos materiales codopados también son efectivos para la separación de carga de los electrones y huecos fotogenerados, causando un mejoramiento en la actividad fotoelectrocatalítica [200, 203, 217]. En este sentido, la combinación del N y F se presenta como una opción muy favorable, ya que además de aumentarse la respuesta del  $\text{TiO}_2$  por efecto del N [188], se mejorarían las propiedades superficiales y de cristalinidad gracias a la modificación con F [189].

El dopaje con F, además puede mejorar la reactividad fotocatalítica, la absorción en el rango UV-visible, generando un desplazamiento en la transición del band-gap [160]. Monllor y col. [161] encontraron propiedades fotoelectrocatalíticas superiores en electrodos nanoporosos de óxido de titanio fluorado en la fotooxidación de fenol, este efecto fue asociado a la disminución de la recombinación y a una mejor absorción del contaminante. Finalmente, en lo que se refiere al codopaje, N y F, Su y col. [162] prepararon fotoelectrodos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  codopado con N y F con elevada actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de naranja de metilo, se logró una eliminación del 97% en 80

minutos debido al efecto sinérgico de los dos elementos. Sin embargo, aunque no existe un común acuerdo sobre los mecanismos de acción del nitrógeno y flúor como dopantes del  $\text{TiO}_2$  es claro que están fuertemente relacionados con las diferentes formas de síntesis y preparación de los fotocatalizadores.

La oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro empleando este tipo de semiconductores representa una tecnología alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados; sin embargo, está poco explorada incluso a nivel de laboratorio [190], los estudios más comúnmente reportados consisten en la electrooxidación de  $\text{CN}^-$ , mediante transferencia directa de electrones al  $\text{CN}^-$  [160, 158], empleando electrodos hechos de materiales costosos, que hacen que el proceso no sea viable económicamente. Por tal razón, es necesaria una mayor investigación de los procesos de fotooxidación empleando electrodos con películas semiconductoras [190, 191], soportadas sobre sustratos económicos, en donde sea posible mejorar la eficiencia del proceso mediante la formación de pares  $e^- - h^+$  y especies oxidantes como el  $\text{OH}^*$ ; abordando diversos temas que van desde la síntesis de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$ , su modificación con N y F, para aumentar la fotoactividad bajo luz visible, y estudios fotoelectroquímicos que permitan comprender los mecanismos involucrados en el proceso de oxidación fotoelectrolítica de cianuro como se ha propuesto en esta investigación.

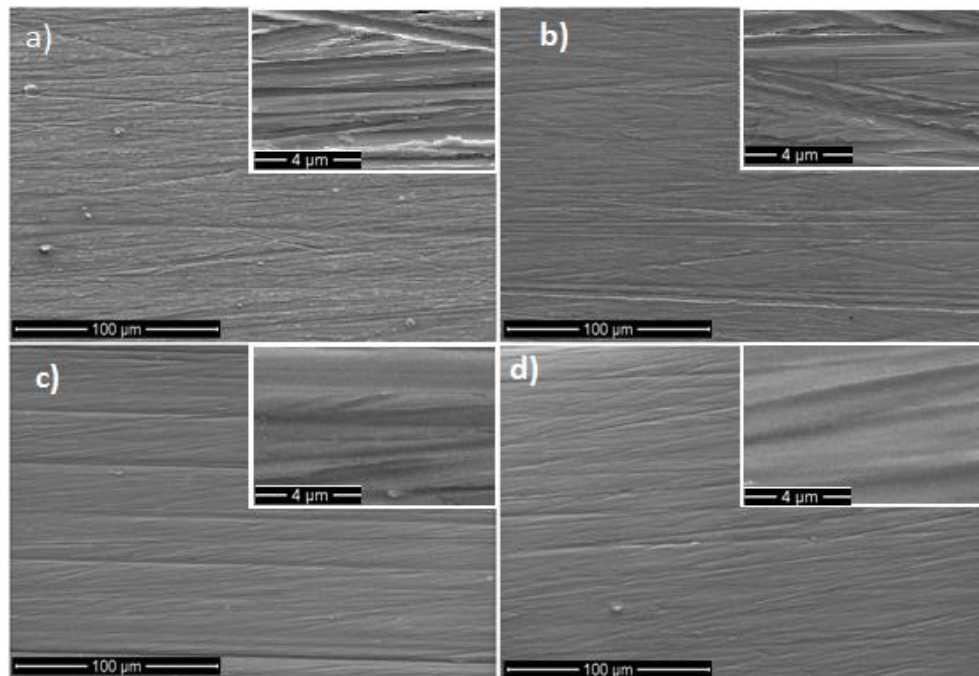
## **4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***4.2.1 Caracterización de las películas fotocatalizadoras sintetizadas***

En fotoelectroquímica, y sobre todo cuando se realiza macroelectrólisis se debe garantizar un electrodo de trabajo estable y con buenas propiedades estructurales, especialmente si se trata de películas semiconductoras soportadas sobre un sustrato de otra naturaleza como ocurre en nuestro caso ( $\text{TiO}_2$ /acero inoxidable). Con el objetivo de evaluar la morfología de las películas sintetizadas, los

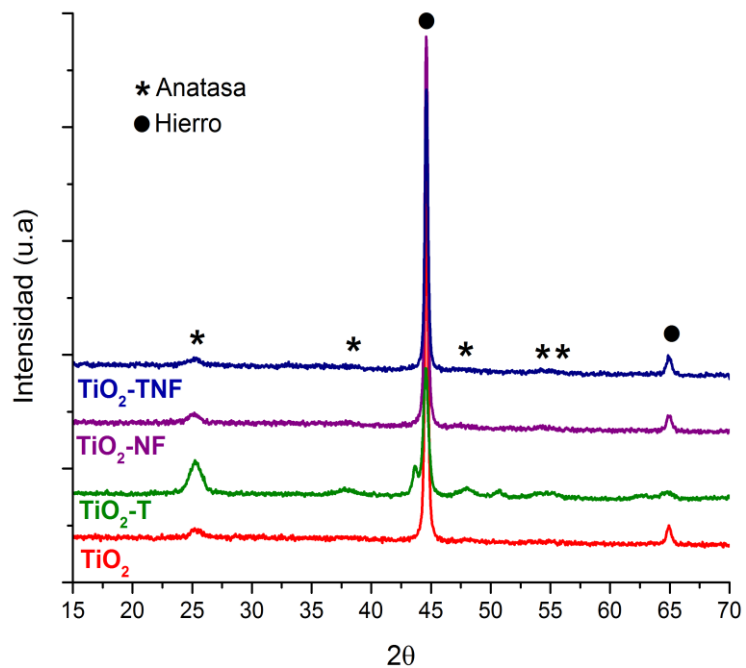
recubrimientos fueron observados por SEM (ver Figura 29), en todas las micrografías es evidente la aparición de líneas de desbaste asociadas a la preparación del sustrato metálico. Sin embargo, los cuatro tipos de óxido presentan una estructura compacta, homogénea y libre de grietas, lo cual es un requisito básico para su uso como fotoánodo [177]. Adicionalmente, se empleó SEM para determinar el espesor de las películas (ver Anexo G), encontrándose que el  $\text{TiO}_2$  presenta el menor espesor con 100 nm, seguido del  $\text{TiO}_2\text{-T}$  con 105 nm; por otra parte, el espesor se incrementó en las películas modificadas con  $\text{NH}_4\text{F}$ , en donde se obtiene 120 nm para el  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  y 165 nm para el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ . El aumento del espesor en las películas, puede estar relacionado directamente con el aumento de la viscosidad de los soles precursores [178, 175], los cuales presentaron un valor de 2,05 cP en el  $\text{TiO}_2$ , 2,26 cP en el  $\text{TiO}_2\text{-T}$ , 3,22 cP y 7,16 cP en el caso del  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ , respectivamente.

**Figura 29.** Imágenes SEM de las películas de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-T}$ , (c)  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y (d)  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ .



Los patrones de difracción de rayos-X a ángulo rasante (Figura 30) de las cuatro muestras preparadas mediante un tratamiento hidrotérmico de 4 h y, posteriormente calcinadas a 400°C, muestran que la única fase cristalina del TiO<sub>2</sub> presente es la anatasa. Esta fase cristalina es conocida como la que presenta mayor actividad en los procesos fotocatalíticos [163]. Además, puede apreciarse un pico intenso asociado al hierro del acero inoxidable empleado como sustrato, debido a que el espesor de las películas de TiO<sub>2</sub> permite el paso de los rayos-X hasta el sustrato.

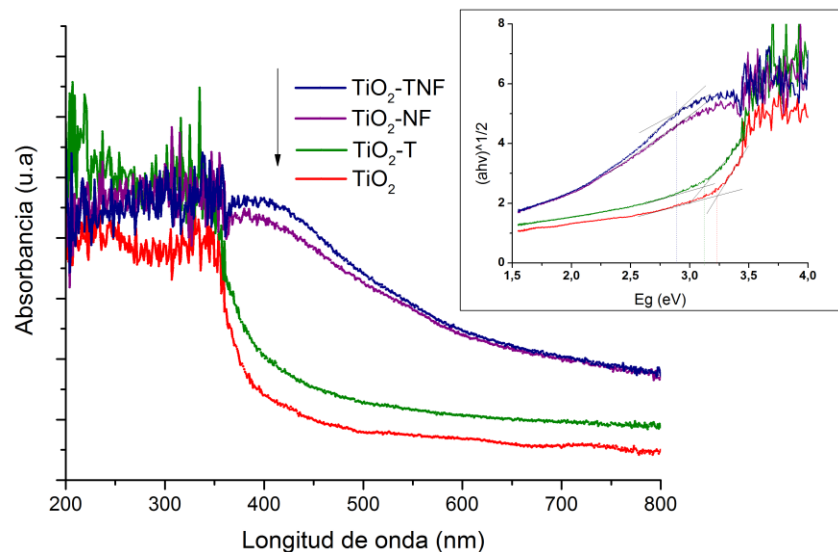
**Figura 30.** Patrones de difracción de rayos-X de las películas de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-T, TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF sometidas a tratamiento hidrotérmico y calcinación posterior a 400°C.



La respuesta óptica de los materiales semiconductores puede relacionarse con la presencia de estados energéticos dentro del bandgap, inducidos por defectos y/o por efecto de elementos dopantes dentro de la estructura del TiO<sub>2</sub>, estos estados localizados generados por encima del borde inferior de la banda de valencia

(dopaje tipo  $p$ ) o por debajo del borde superior de la banda de conducción (dopaje tipo  $n$ ), son los responsables de la absorción de luz menos energética, de este modo permitiendo la activación del  $\text{TiO}_2$  con luz visible [172]. Los espectros UV-vis (ver Figura 31) revelan las modificaciones del óxido causadas por los agentes dopantes y muestran un aumento considerable de la absorción de luz visible por parte de las muestras modificadas con nitrógeno y flúor ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ). Empleando la función modificada de Kubelka-Munk (ver inserto de la Figura 31) se estimó el valor del bandgap de cada fotocatalizador sintetizado [192], 3.2 eV para el  $\text{TiO}_2$ , 3.1 eV para el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  y 2.9 eV para el  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ . Este resultado indica que cuando sólo se emplea TEA para la modificación del  $\text{TiO}_2$ , la inserción de N en la red del óxido no es estable al tratamiento térmico, dejando vacancias aniónicas en el material (ver capítulo anterior); mientras que, al realizar la modificación con  $\text{NH}_4\text{F}$  y TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$ , el dopaje del  $\text{TiO}_2$  es estable al tratamiento térmico, y se obtiene un material que puede aprovechar la luz visible en procesos electroquímicos fotoasistidos de degradación de contaminantes.

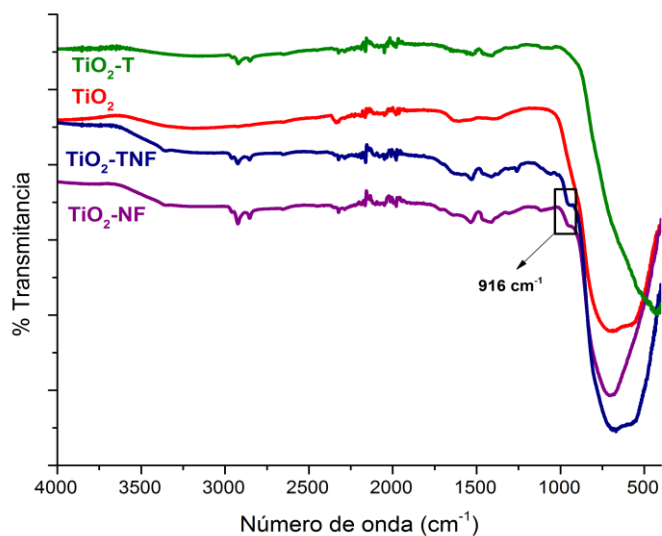
**Figura 31.** Espectros UV-Vis de las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  con tratamiento hidrotérmico y calcinación a 400 °C.



En la Figura 32 se comparan los espectros FTIR de las diferentes películas sintetizadas. Pueden identificarse las señales características del  $\text{TiO}_2$  en todas

las muestras, la banda en  $3350\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a los estiramientos del enlace O-H del agua ocluida en la red cristalina del óxido, el alcohol residual y a los grupos hidroxilo (Ti-OH) [167], así como la banda comprendida a  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de los protones de agua absorbida [167] y otra banda que se extiende entre  $871\text{ y }479\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la tensión del enlace Ti-O-Ti [198].

**Figura 32.** Espectros FTIR-ATR de las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  con tratamiento hidrotérmico y calcinación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

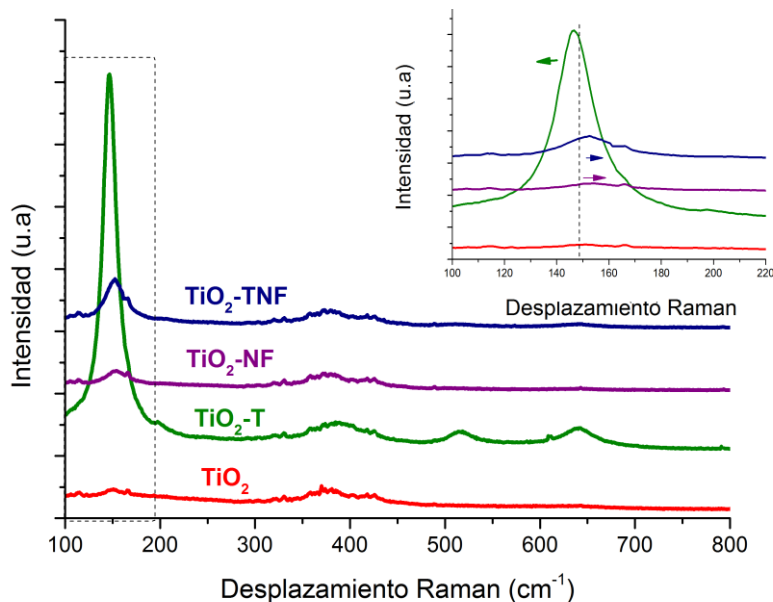


Adicionalmente, las muestras modificadas con TEA,  $\text{NH}_4\text{F}$  y TEA- $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  respectivamente), exhiben en la región de bajo número de onda, un pico en  $1458\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al  $-\text{NO}_x$  ( $-\text{Ti-O-N-Ti-}$ ), indicando la incorporación de nitrógeno en el  $\text{TiO}_2$ , que es muy débil para el caso del  $\text{TiO}_2\text{-T}$ , debido a que como se menciona en otros trabajos [169,170], el nitrógeno aportado por la trietilamina sale de la estructura del óxido a temperaturas cercanas de los  $400^\circ\text{C}$  en el proceso de calcinación. Finalmente, aparece una pequeña señal en  $916\text{ cm}^{-1}$  únicamente en las muestras que contienen flúor ( $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) que corresponde a la distorsión de los octaedros  $\text{TiO}_6$  de la red del  $\text{TiO}_2$  provocada por la incorporación del nitrógeno y flúor en la red del óxido [171].

Los espectros Raman mostrados en la Figura 33, revelan las bandas características de los modos vibracionales de la fase anatasa, estas señales son más claras en las películas de  $\text{TiO}_2\text{-T}$ , lo que probablemente esté relacionado con un mejor arreglo de las 4 capas depositadas para el análisis. Sin embargo, en los espectros medidos para las películas pueden identificarse las bandas características de los modos activos  $E_g$  ( $148\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $396\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  ( $513\text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_g$  ( $638\text{ cm}^{-1}$ ).

La banda principal del modo  $E_g$  ( $148\text{ cm}^{-1}$ ), presenta un leve desplazamiento en las muestras dopadas en relación al  $\text{TiO}_2$  puro, posiblemente relacionado a defectos estructurales de diferente naturaleza, generados en el  $\text{TiO}_2$ . El red shift que se observa en el inserto de la Figura 33 para el  $\text{TiO}_2\text{-T}$  ( $E_g = 146\text{ cm}^{-1}$ ), puede ser asociado a una variación en el tamaño del cristal [194,195]. Por otra parte, el “blue shift” del  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  ( $E_g=152\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  ( $E_g=153\text{ cm}^{-1}$ ) es atribuido en muchos casos a distorsiones en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , generadas por la presencia de los dopantes (N y F), que aumentan la energía de vibración del modo  $E_g$  [166].

**Figura 33.** Espectros Raman de las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  con tratamiento hidrotérmico y calcinación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

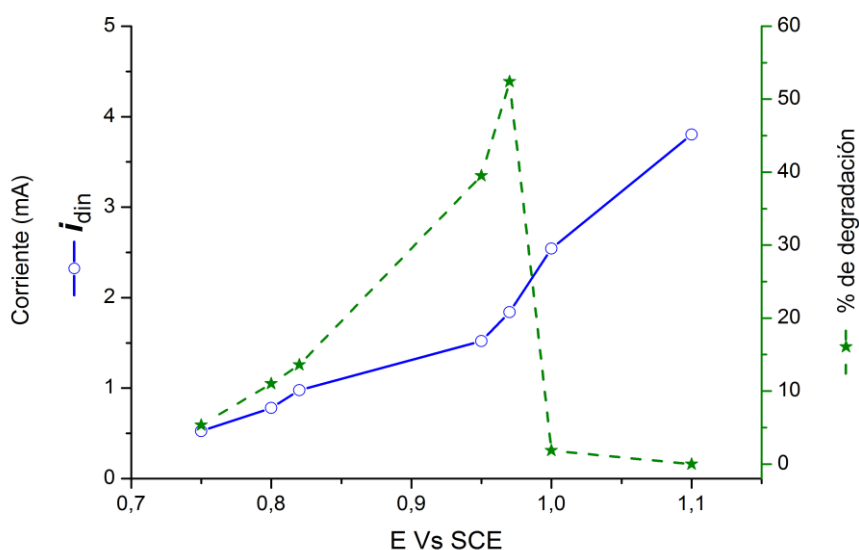


#### 4.2.2 Oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro

Las películas anteriormente caracterizadas, se emplearon como fotoánodos en una celda convencional de tres electrodos para llevar a cabo la oxidación fotoelectrocatalítica de soluciones sintéticas cianuradas. Para evitar la formación del ácido cianhídrico durante los experimentos, todas las soluciones se ajustaron a un pH de 11 empleando una solución 0.1 M de NaOH.

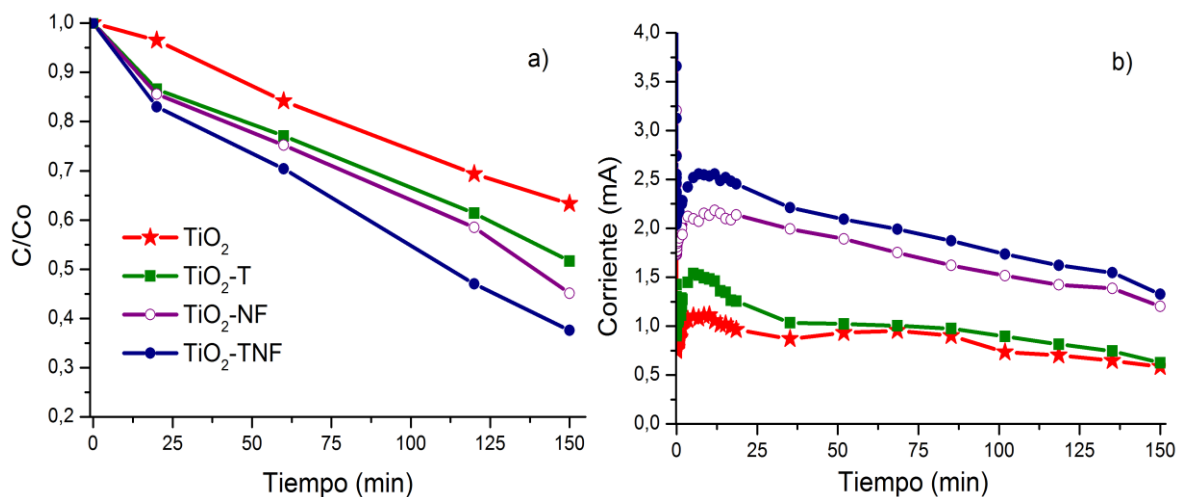
Con el objetivo de conocer las condiciones potencioestáticas más favorables en la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro, se evaluó la película de  $\text{TiO}_2$  modificada con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{TiO}_2$ -TNF) sobre 100 ppm de  $\text{CN}^-$  a diferentes potenciales durante 120 minutos (ver Figura 34). El porcentaje de degradación de  $\text{CN}^-$  aumenta a medida que se incrementa el potencial impuesto durante la degradación, hasta alcanzar un valor de 0.97 V Vs SCE, donde se alcanza un porcentaje de degradación superior al 50 %. Sin embargo, al seguir aumentando el potencial, la degradación disminuyó drásticamente, hasta hacerse indetectable en 1.1 V Vs SCE. Al comparar las corrientes registradas, después de 2 h, se observa que contrario al porcentaje de remoción de  $\text{CN}^-$ , se registra un incremento monótono de la corriente con un cambio de la pendiente en el intervalo de potenciales en que se alcanza el porcentaje máximo de degradación de  $\text{CN}^-$ . Este comportamiento indica que a potenciales superiores a 0,97 V se está favoreciendo un proceso adicional al de la oxidación de  $\text{CN}^-$ , posiblemente la oxidación de agua a  $\text{O}_2$ , que disminuye de manera apreciable la eficiencia del proceso [176]. Con base en lo anterior, se estableció un potencial de 0,97 V Vs SCE para llevar a cabo la oxidación fotoelectrocatalítica de las soluciones cianuradas.

**Figura 34.** Oxidación fotoelectrocatalítica de  $\text{CN}^-$  (100 ppm,  $\text{pH}=11$ ) sobre la película de  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  durante 120 minutos.



Luego de seleccionar el potencial adecuado para llevar a cabo la degradación FEC de los iones  $\text{CN}^-$ , se emplearon las cuatro películas sintetizadas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$ ) en la oxidación de 100 ppm de  $\text{CN}^-$  durante 150 minutos como se muestra en la Figura 35.

**Figura 35.** Oxidación fotoelectrocatalítica de  $\text{CN}^-$  (100 ppm,  $\text{pH}=11$ ) sobre películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TNF}$  durante 150 minutos. a) Curvas cinéticas y b) transitorios de corriente.



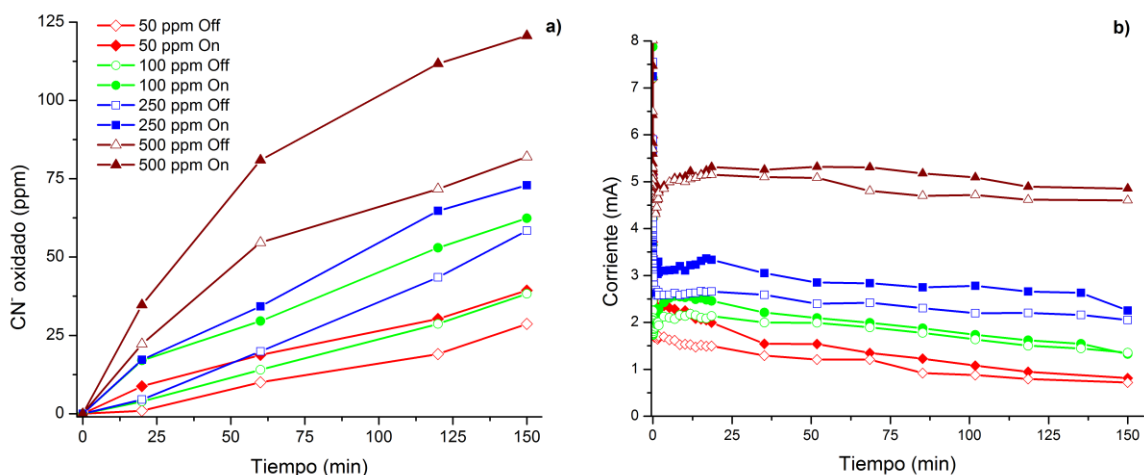
Las curvas cinéticas (Figura 35a), revelan una mayor velocidad de oxidación de cianuro al emplear la películas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con trietilamina y fluoruro de amonio de forma conjunta ( $\text{TiO}_2$ -TNF), obteniéndose hasta un 64% de degradación, después de 2 h. Por otra parte, los demás materiales alcanzaron porcentajes de degradación del 55% ( $\text{TiO}_2$ -NF), 48% ( $\text{TiO}_2$ -T) y 32% ( $\text{TiO}_2$ ). En la Figura 35b se muestran los cronoamperogramas medidos durante la degradación FEC de  $\text{CN}^-$  empleando diferentes electrodos. En todos los casos, se observa una caída drástica de corriente, seguido de un incremento hasta alcanzar un máximo, y finalmente decae lentamente hasta el final de la degradación. En un trabajo previo se observó que la dependencia de la corriente con el tiempo, está relacionada con la morfología de las películas (espesor y porosidad) [191]; sin embargo, en el presente estudio todas las películas muestran la misma dependencia (forma), pero la magnitud de la corriente varía significativamente en cada una de las muestras, indicando que el proceso de oxidación ocurre a una mayor velocidad para las películas de  $\text{TiO}_2$ -TNF y  $\text{TiO}_2$ -NF con respecto a las de  $\text{TiO}_2$ -T y  $\text{TiO}_2$  (Figura 35b). Estos resultados confirman que la velocidad de oxidación fotoelectrocatalítica es mayor en el  $\text{TiO}_2$  modificado con los dos agentes (TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$ ) con respecto al  $\text{TiO}_2$  o modificado con sólo uno de los dos agentes por separado.

Adicionalmente, se comparó el proceso bajo iluminación (FEC) y en la oscuridad (EC) empleando la película que presentó la mejor fotoactividad bajo luz visible, con un potencial externo aplicado de 0,97 V Vs SCE, a diferentes concentraciones de cianuro (50, 100, 250 y 500 ppm), para observar el efecto de la cantidad de cianuro en la solución durante 150 minutos, los porcentajes de degradación y las curvas cronoamperométricas obtenidas se presentan en las Figuras 36a y 36b respectivamente.

De los resultados de la velocidad de degradación, es importante resaltar que a medida que se incrementa la concentración de  $\text{CN}^-$ , se favorece el proceso de degradación al finalizar los 150 minutos, tanto para el proceso FEC, como para el

electrolítico (EC). Las Figuras 36a y 36b muestran que la cantidad de cianuro oxidado está relacionada directamente con la magnitud de las corrientes registradas en los experimentos, de acuerdo con la ley de Faraday de la electrolisis [169]. Por otra parte, cuando la película es iluminada, en todos los casos se presenta una mayor remoción con respecto al proceso en la oscuridad y una mayor corriente generada (Figura 36b) lo que está relacionado con la fotocorriente ocasionada por la generación de los pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor [192]. Como se ha mencionado en la literatura [190, 189], la oxidación fotocatalítica del cianuro sobre  $\text{TiO}_2$  ocurre principalmente por transferencia de carga directa.

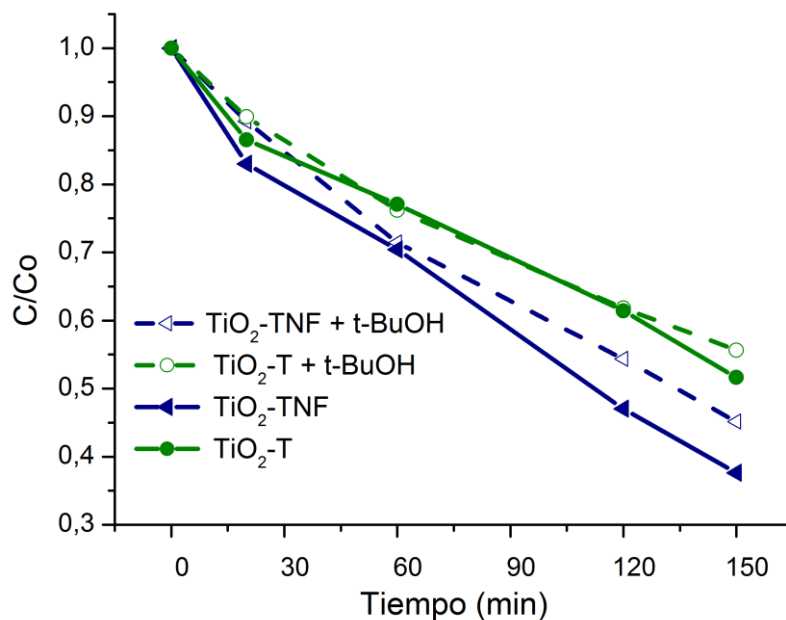
**Figura 36.** a) Cantidad de  $\text{CN}^-$  oxidado vs. tiempo con diferentes concentraciones, b) transitorios de corriente generada.



Debido a que la modificación del  $\text{TiO}_2$  con flúor normalmente se relaciona con un incremento en la generación de radicales  $\text{OH}^*$  en procesos FC y FEC, se evaluó el efecto que tienen los radicales  $\text{OH}^*$  formados durante el proceso FEC de degradación de  $\text{CN}^-$ , agregando 80 mM de tertbutanol (t-BOH) [193], en la solución de  $\text{CN}^-$ . La Figura 37 muestra los resultados sobre las películas de  $\text{TiO}_2$ -TNF y

TiO<sub>2</sub>-T. Las curvas cinéticas obtenidas durante los 150 minutos de iluminación y un potencial constante de 0,97 V Vs SCE muestran sólo una pequeña disminución en el proceso de degradación de CN<sup>-</sup>, cuando se inhibe el efecto de los radicales OH<sup>\*</sup>, debido a que la oxidación ocurre principalmente por transferencia directa de electrones.

**Figura 37.** Efecto del tertbutanol (t-BOH) en la velocidad de degradación de CN<sup>-</sup> sobre TiO<sub>2</sub>-TNF y TiO<sub>2</sub>-T.



Diferentes grupos de investigación, dedicados al estudio del mecanismo de oxidación de CN<sup>-</sup> por fotocatalisis sobre TiO<sub>2</sub> han asociado el proceso de transferencia de carga directa con la oxidación de este contaminante [180, 181, 182]. Sin embargo, también se ha mencionado que esta oxidación fotocatalítica puede darse por un mecanismo indirecto, llevado a cabo en la interface semiconductor/electrolito, por los iones hidroxilo adsorbidos que forman radicales OH<sup>\*</sup>, o por reacción en fase homogénea con los radicales OH<sup>\*</sup> que difunden hacia el seno de la solución [183, 184]. Estos radicales al reaccionar con los iones CN<sup>-</sup>, forman iones cianato (OCN<sup>-</sup>) y formamida (HCONH<sub>2</sub>) [175]. Sin embargo, en la

mayoría de reportes que muestran el balance de carbono luego de las degradaciones, la suma de la concentración de iones  $\text{CN}^-$  y  $\text{OCN}^-$  es constante y corresponde adecuadamente al balance de masa [175, 176]. Por tal razón, la vía indirecta no parece ser viable, o no se lleva a cabo en una magnitud cuantitativa, durante la oxidación fotocatalítica de  $\text{CN}^-$ . Adicionalmente, si los radicales hidroxilo dispersos son especies activas en la oxidación del cianuro, la oxidación debería favorecerse con el incremento del pH, debido a que más radicales  $\text{OH}^*$  podrían ser formados y la velocidad de oxidación del  $\text{CN}^-$  incrementaría en consecuencia. Sin embargo, se ha reportado lo opuesto [177], lo que soportaría fuertemente, el hecho de que la oxidación fotocatalítica del cianuro no ocurre por la generación de radicales hidroxilo en fase homogénea.

#### **4.3 OBSERVACIONES IMPORTANTES**

La modificación del  $\text{TiO}_2$  con precursores de nitrógeno y flúor (TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$ ) reveló una mayor cristalinidad de la fase anatasa, una absorción de luz visible superior en comparación al  $\text{TiO}_2$  puro, lo que pudo favorecer el mecanismo directo de oxidación con los huecos atrapados sobre el catalizador ( $\equiv\text{Ti-O}^*$ ), al aprovecharse una mayor cantidad de luz para la generación de los pares electrón-hueco.

Los experimentos mostraron que para lograr un buen porcentaje de degradación (más del 60%) en soluciones diluidas (100 ppm), en tan sólo 150 minutos, el potencial óptimo aplicado es de 0.97 V Vs. SCE, utilizando fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  modificados con TEA y  $\text{NH}_4\text{F}$ , los cuales exhibieron mejor respuesta a la luz visible por la inclusión de nitrógeno dentro de la estructura y la presencia del flúor que mejoró las propiedades superficiales que permitieron una mayor adsorción de los iones cianuro sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ -TNF.

Adicionalmente, se encontró que la generación de radicales  $\text{OH}^*$ , que se favorece al modificar el  $\text{TiO}_2$  con flúor, no influye considerablemente en el proceso de degradación FEC de los iones  $\text{CN}^-$ , llevándose a cabo por transferencia directa de

electrones. Por tal razón, se propone que el incremento en el porcentaje de degradación, está asociado a un incremento en el proceso de separación y transporte de los pares  $e^-h^+$  en el semiconductor, relacionados con la mayor cristalinidad de las películas; así como un mayor aprovechamiento de la luz visible debida a la disminución del band gap del  $TiO_2$  en presencia de  $NH_4F$  y TEA.

## 5. CONCLUSIONES

Las películas de dióxido de titanio modificado con trietilamina y fluoruro de amonio, se obtuvieron con una metodología práctica y económica que combinó el proceso sol gel y un tratamiento hidrotérmico con una calcinación posterior a 400°C. Los productos obtenidos (polvos y películas) presentaron un dopaje efectivo con nitrógeno y flúor, que aumentó la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible en la degradación de naranja de metilo y en soluciones cianuradas.

A pesar de que el fluoruro de amonio mejoró la respuesta del TiO<sub>2</sub>-TNF soportado, generó una disminución significativa de las propiedades superficiales que son determinantes en los procesos fotocatalíticos, como el área superficial específica y el volumen total de poros. Sin embargo, la trietilamina produjo un efecto contrario, aumentando dichas propiedades, lo que permitió sintetizar polvos de TiO<sub>2</sub>-T con una elevada actividad en la oxidación del colorante.

Las diferentes técnicas de caracterización empleadas en los materiales sintetizados, permitieron la adecuada interpretación de la posible modificación de la estructura de bandas del TiO<sub>2</sub>, provocada por la trietilamina (T) y el fluoruro de amonio (NF), que inducen estados energéticos de diferente naturaleza dentro del band gap, disminuyendo el ancho de banda, lo que explicaría la buena respuesta a la luz visible.

El mecanismo de degradación depende de la naturaleza del contaminante; en el caso del naranja de metilo, el proceso se lleva a cabo de manera indirecta por medio de la generación de especies fuertemente oxidantes como el radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-\*</sup>). Por otra parte, en el caso del cianuro libre, la transferencia directa de electrones y huecos es la responsable de la oxidación.

## 6. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de complementar el presente trabajo de investigación y continuar con futuras investigaciones en el área de fotoelectroquímica con óxidos metálicos semiconductores, se proponen las siguientes recomendaciones:

- Explorar otros métodos de deposición de películas sobre sustratos conductores, como el spin coating, deposición electroforética, crecimiento anódico de películas (anodizado), que permitan obtener recubrimientos más homogéneos y con mayor adherencia.
- Emplear sustratos diferentes al acero inoxidable, con el fin de aprovechar la fotorespuesta bajo luz visible en un intervalo más grande de potencial, el proceso de pasivación de este material por efecto de la capa de óxido de cromo no permite observar el efecto de la luz desde potenciales menos positivos, cambiar este sustrato permitirá un mejoramiento de la actividad fotocatalítica así como una disminución del sobrepotencial impuesto durante la degradación.
- Realizar experimentos de oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro con soluciones reales provenientes de diferentes zonas mineras donde la extracción de oro se realice aún de manera artesanal, proponiendo nuevas celdas electroquímicas mejoradas, con la capacidad de separar las zonas anódicas y catódicas, de tal forma que sea posible reducir los metales que se encuentren disueltos y posteriormente oxidar el cianuro libre.
- Caracterizar más a fondo este tipo de películas empleando otras técnicas electroquímicas, como la espectroscopia de impedancia electroquímica, que permite modelar a través de circuitos equivalentes las propiedades semiconductoras de dichos materiales.

## REFERENCIAS

- [1] Doménech Xavier, Jardín Wilson y Litter Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes (2000) disponible en la red: [www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf](http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf).
- [2] Contreras Moreno, J.M. Pinzón Ángel. Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia), Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (2001).
- [3] Arboleda, Y. Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la planta Bosconia, Corporación para la defensa de la meseta de Bucaramanga CDMB. Bosconia.
- [4] 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).
- [5] Blanco Julián, Malato Sixto, y Col. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. (2000).
- [6] Teik-Thye Lim, Pow-Seng, Madhavi Srinivasan and Anthony Fane. TiO<sub>2</sub>/AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation. (2011).
- [7]. Allen J. Bard. Photoelectrochemistry, *Science* (11 January 1980, Vol 207, Number 4427).
- [8] Candal Roberto, Rodríguez Juan, Col. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. (2000).
- [9] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole. Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nano Lett.* 3 (2003) 1049.
- [10] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo. Synthesis and characterization of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst with high visible light activity, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6976.
- [11] 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.
- [12] Li, D.; Haneda, H.; Ohashi, N.; Hishita, S.; Yoshikawa, Y. *Catal. Today* 2004, 93, 895.
- [13] Nolan T. Nicholas. Sol-Gel synthesis and characterisation of novel metal oxide nanomaterials for photocatalytic applications. Dublin Institute of Technology (2010).
- [14] Huang, D. G.; Liao, S. J.; Liu, J. M.; Dang, Z.; Petrik, L. *J. Photoch. Photobio. A: Chem.*, 2006, 184: 282.
- [15] Yu, J. G.; Yu, J. C.; Cheng, B.; Hark, S. K.; Lu, K. *J. Solid State Chem.*, 2003, 174: 372.
- [16] Cuspoca D. Jhonn y Páez B Yeimy. Evaluación del efecto del flúor como co-dopante del TiO<sub>2</sub>-N en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. (2013).
- [17] V. I. Shapovalov, *Glass Physics and Chemistry*, 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 121–157.
- [18] Vorontsov, A.V., Kozlov, D.V., Smirniotis, P.G., and Parmon, V.N., *Kinet. Catal.*, 2005, vol. 46, no. 2, pp. 189–203.
- [19] Tsodikov, M.V., Tephyakov, V.V., Magsumov, M.I., Shkol'nikov, E.I., Sidorova, E.V., Volkov, V.V., Kapteijn, F., Gora, L., Trusov, L.I., and Uvarov, V.I., *Kinet. Catal.*, 2006, vol. 47, no. 1, pp. 25–34.
- [20] Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T., *Chem. Rev.*, 1995, vol. 95, pp. 735–758.
- [21] Mills, A. and Lee, S.\_K.J., *J. Photochem. Photobiol., A*, 2002, vol. 152, nos. 1–3, pp.

233–247.

- [22] Albert, M., Gao, Y.M., Toft, D., Dwight, K., and Wold, A., *Mater. Res. Bull.*, 1992, vol. 27, no. 8, pp. 961–966.
- [23] Mills, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I.P., and O'Neill, S.A., *J. Photochem. Photobiol., A*, 2003, vol. 160, pp. 185–194.
- [24] D. Yu. Parashchuk and A. I. Kokorin, *Russ. J. of Gen. Chem.* Vol. 79 No. 11 (2009).
- [25] Markvart, T., *Appl. Phys. Lett.*, (2007), vol. 91, no. 6, p. 064102.
- [26] Hering, G., *Photon Int.*, (2007), no. 1, pp. 50.
- [27] Hoppe, H. and Sariciftci, N.S., *J. Mater. Chem.*, (2006), vol. 16, no. 1, pp. 45–61.
- [28] Moliton, A. and Nunzi, J.M., *Polym. Int.*, (2006), vol. 55, no. 6, pp. 583–600.
- [29] Li, G., Shrotriya, V., Huang, J.S., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., and Yang, Y., *Nature Mater.*, (2005), vol. 4, no. 11, pp. 864–868.
- [30] Moule, A.J. and Meerholz, K., *Adv. Mater.*, (2008), vol. 20, pp. 240–245.
- [31] Muhlbacher, D., Scharber, M., Morana, M., Zhu, Z.G., Waller, D., Gaudiana, R., and Brabec, C., *Adv. Mater.*, (2006), vol. 18, no. 21, pp. 2884–2889.
- [32] Bahnemann, D.W., Kholuiskaya, S.N., Dillert, R., Kulak, A.I., and Kokorin, A.I., *Appl. Catal. B: Environ.*, (2002), vol. 36, pp. 161–169.
- [33] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, *Chem. Rev.* (2014), 114, 9824–9852.
- [34] Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A., *J. Phys. Rev. B* (2000), 61, 7459.
- [35] Labat F., Baranek P., Domain C., Minot C., Adamo C., *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 154703.
- [36] Thompson T. L., Yates J. T., *Chem. Rev.* (2006), 106, 4428.
- [37] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* (2005), 44, 8269.
- [38] Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *Chem. Mater.* (2000), 12, 3.
- [39] White J. M., Szanyi J., Henderson M. A., *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 9029.
- [40] Uosaki K., Yano T., Nihonyanagi S. J., *Phys. Chem. B* (2004), 108, 19086.
- [41] Linsebigler A. L., Lu G. Q., J. T. *Chem. Rev.* (1995), 95, 735.
- [42] Yen C. C., Wang D. Y., Chang L. S., Shih H. C., *J. Solid State Chem.* (2011), 184, 2053.
- [43] Tada H., Kiyonaga T., Naya S., *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 1849.
- [44] Zheng Z. K., Huang B. B., Qin X. Y., Zhang X. Y., Dai Y., Whangbo M. H., *J. Mater. Chem.* (2011), 21, 9079.
- [45] Wang C., Hu Q., Huang J., Wu L., Deng Z., Liu Z., Liu Y., Cao Y., *Appl. Surf. Sci.*, (2013), 283, 188.
- [46] Randeniya L. K., Bendavid A., Martin P. J., Preston E. W. J., *Phys. Chem. C* (2007), 111, 18334.
- [47] Li D., Ohashi N., Hishita S., Kolodiaznyhny T., Haneda H. J., *Solid State Chem.* (2005), 178, 3293.
- [48] Huang D. G., Liao S. J., Liu J. M., Dang Z., Petrik L. J., *Photochem. Photobiol., A* (2006), 184, 282.
- [49] Xie Y., Li Y. Z., Zhao X. J., *J. Mol. Catal. A* (2007), 277, 119.
- [50] Liu S. W., Yu J. G., Wang W. G., *Phys. Chem.* (2010), 12, 12308.
- [51] Di Valentin C., Pacchioni G., *Catal. Today* (2013), 206, 12.
- [52] Choi H. C., Jung Y. M., Kim S. B., *Vib. Spectrosc.* (2005), 37, 33.
- [53] Zhang J., Chen X., Shen Y., Li Y., Hu Z., Chu, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011), 13, 13096.
- [54] Thompson T. L., Yates J. T., *Chem. Rev.* (2006), 106, 4428
- [55] Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N., Subbana G.N. and Madras, G. (2004),

- Langmuir, 20, 2900-2907.
- [56] Kamisaka H., Adachi T., Yamashita K. T., J. Chem. Phys. (2005), 123, 084704.
- [57] Lin Y. M., Jiang Z. Y., Zhu C. Y., Hu X. Y., Zhang X. D., Zhu H. Y., Fan J., Lin S. H., Appl. Catal., B (2013), 142-143, 38.
- [58] Cong Y., Zhang L., Chen F., Anpo M., He D. M., J. Phys. Chem. C (2007), 111, 10618.
- [59] Xing M. Y., Wu Y. M., Zhang J. L., Chen F., Nanoscale (2010), 2, 1233.
- [60] Liu H. B., Wu Y. M., Zhang J. D., ACS Appl. Mater. Interfaces (2011), 3, 1757.
- [61] Gombac V., De Rogatis L., Gasparotto A., Vicario G., Montini T., Barreca D., Balducci G., Fornasiero P., Tondello E., Graziani M., Chem. Phys. (2007), 339, 111.
- [62] Yang K., Dai Y., Huang B. B., Whangbo M. H., J. Phys. Chem. C (2009), 113, 2624.
- [63] Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D., Appl. Catal., B (2012), 125, 331.
- [64] Zhao Y., Pan F., Li H., Zhao D., Liu L., Xu G. Q., Chen W., J. Phys. Chem. C (2013), 117, 21718.
- [65] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, and D. D. Dionysiou, J. Phys. Chem. Lett. (2014), 5, 2543-2554.
- [66] Rengifo-Herrera, J. A. Pulgarin, C. Sol. Energy (2010), 84, 37-43.
- [67] Shockley W., Read W. T., J. Phys. Rev. 1952, 87, 1952.
- [68] Serpone, N. J. Photochem. Photobiol., A (1997), 104, 1.
- [69] Cheng W.-Y., Deka J. R., Chiang Y.-C., Rogeau A., Lu S.-Y., Chem. Mater. (2012), 24, 3255.
- [70] Wang W.-S., Wang D.-H., Qu W.-G., Lu, L.-Q., Xu A.-W., J. Phys. Chem. C (2012), 116, 19893.
- [71] Shanmugam S., Gabashvili A., Jacob D. S., Yu J. C., Gedanken A., Chem. Mater. (2006), 18, 2275.
- [72] Qiu J. X., Zhang P., Ling M., Li S., Liu P., Zhao H. J., Zhang, S. Q., ACS Appl. Mater. Interfaces (2012), 4, 3636.
- [73] Gu L. A., Wang J. Y., Cheng H., Zhao Y. Z., Liu L. F., Han X. J., ACS Appl. Mater. Interfaces (2013), 5, 3085.
- [74] Etgar L., Moehl T., Gabriel S., Hickey S. G., Eychmuller A., Gratzel M., ACS Nano (2012), 6, 3092.
- [75] Aykut Y., Saquing C. D., Pourdeyhimi B., Parsons G. N., Khan S. A., ACS Appl. Mater. Interfaces (2012), 4, 3837.
- [76] Shah M. S. A. S., Park A. R., Zhang K., Park J. H., Yoo P. J., ACS Appl. Mater. Interfaces (2012), 4, 3893.
- [77] Larsen G. K., Fitzmorris B. C., Longo C., Zhang J. Z., Zhao Y. P., J. Mater. Chem. (2012), 22, 14205.
- [78] Ma J. W., Habrioux A., Guignard N., Alonso-Vante N. J., Phys. Chem. C (2012), 116 (41), 21788.
- [79] Bilmes S, Candal R, Arancibia A, Loeb B, Rodriguez J. Fotocatálisis asistida por potencial. Capítulo 8 (Page: <http://usr.uvic.cat/pirp1301/files/2013/05/14cap08.pdf>).
- [80] Allen J. Bard. Photoelectrochemistry, Science (11 January 1980, Vol 207, Number 4427).
- [81] Téllez Luz A., Díaz Fabián. Síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Trabajo de pregrado: Universidad Industrial de Santander (2010).
- [82] D. Wu, M. Long, W. Cai, Ch. Chen, Y. Wu, J. Alloy Compd. 502 (2010) 289-295.

- [83] Monllor S. Damián. Semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, (2010).
- [84] D. Monllor, and R. Gomez. *J. Phys. Chem. C* (2008), 112, 139-147.
- [85] C.M.A Brett, A.M O. Brett. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford University, Gran Bretaña, (1993).
- [105] D. Monllor, and R. Gomez, M. González, P Salvador, *Catal. Today* (2007), 129, 247-255.
- [86] T. A. Egerton. Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work?, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol 86, p. 1024-1031 (2011).
- [87] T. Berger, D. Monllor S., T. Lana V., R. Gomez, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15920-15928.
- [88] P. Acevedo P. G. Vázquez. *Journal of The Electrochemical Society* 377-386 (2009).
- [89] Monllor S. Damián. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, (2010).
- [90] J. Gerischer, *Electrochemical Acta*, vol. 35, pp 1677-1699 (1990).
- [91] Alonso V. Nicolás, R. Scharifker Benjamín, Gautier Juan Luis y col. *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Volumen 1a* (2003).
- [92] Alonso V. Nicolás, R. Scharifker Benjamín, Gautier Juan Luis y col. *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Volumen 1b* (2003).
- [93] L. E. Smart y E. Moore. *Solid state chemistry, E.U.A: CRC Press Taylor and Francis* (2005).
- [94] T.A. Egerton, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011), 1024.
- [95] Z. Zheng, J. Zhao, Y. Yuan, H. Liu, D. Yang, S. Sarina, H. Zhang, E.R. Waclawika, H. Zhu, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 5731 – 5741.
- [96] Q. Chen, W. Ma, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 12584 – 12589.
- [97] I. Sirés, E. Brillas, *Environment International* 40 (2012), 212.
- [98] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011), 185.
- [99] X. Ma, Y. Wu, Y. Lu, J. Xu, Y. Wang, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 16963–16969.
- [100] H. Gao, J. Zhou, D. Dai, Y. Qu, *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32, No. 6, 867–872.
- [101] J. M. Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *J. Chem.* 77 (2000), 1195.
- [102] J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poulivos, S. Sotiropoulos, *Electrochim.* 51(2006).
- [103] K. Mori, K. Maki, S. Kawasaki, S. Yuan, H. Yamashita, *J. Chem. Eng. Science* 63 (2008).
- [104] M. V. Dozzi, L. Artiglia, G. Granozzi, B. Ohtani, E. Selli, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 25579–25589.
- [105] R. Asahi, T. Morikawa, K. Ohwaki, Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269.
- [106] H. Irie, Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 5483–5486.
- [107] M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath, *Chem. Mater.*, 17 (2005), 6349–6353.
- [108] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti, *Langmuir*, 16 (2000), 8964–8972.
- [109] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, E. Takeuchi, *J. Mol. Catal. (a)*, 161 (2000), 205-212.
- [110] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.L. Su, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (2009), 6743–6750.
- [111] D. G. Huang, S. J. Liao, J. M. Liu, Zhi Dang, L. Petrik, *J. Photochem. Photobio. A:*

- Chem. 184 (2006) 282-288.
- [112] Q. Li, Jian K. Shang, Environ. Sci. Technol. 2009 43, 8923–8929.
- [113] D. G. Huang, S. J. Liao, J. M. Liu, Z. Dang, L. Petrik, J. Photochem. and Photob. A: Chem. 184 (2006) 282–288.
- [114] D. Wu, M. Long, W. Cai, Ch. Chen, Y. Wu, J. Alloy Compd. 502 (2010) 289-295.
- [115] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zou, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 8361–8366.
- [116] P. Acevedo, G. Vázquez, D. Laverde, J. E. Pedraza, J. Manríquez, I. González, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) C377-C386.
- [117] V. Spagnol, E. Sutter, C. Debiemme, H. Cachet, B. Baroux, Electrochimica Acta 54 (2009) 1228–1232.
- [118] P. Acevedo, I. González, J Solid State Electrochem (2013) 17:519–526.
- [119] D. Ramírez Ortega, A. M. Meléndez, P. Acevedo, I. González, R. Arroyo. Electrochim. Acta 140 (2014) 541-549.
- [120] P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, H. Du1rr, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7127-7134.
- [121] L. Yin, J. Niu, Z. Shen, J. Chen, Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 5581–5586.
- [122] K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor, C. A. Grimes , J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2361–2366.
- [123] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9210-9217.
- [124] Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang, Z. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 334 (2011) 116–122.
- [125] S. Song, L. Xu, Z. He, J. Chen, X. Xiao, B. Yan, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 5846–5853.
- [126] S.H. Yoon, J.H. Lee, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9695–9701.
- [127] Y. Oosawa, M. Gratzel, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condens. Phases 84 (1988) 197–205.
- [128] G. Li, J. Qu, X. Zhang, H. Liu, H. Liu, J. Mol. Catal. A: Chem. 259 (2006) 238–244.
- [129] L.H. Chia, X. Tang, L.K. Weavers, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 6875–6880.
- [130] A. Ramírez S, P. Acevedo P., E. Córdoba T., Materials Research. (2014); 17(1): 69-77.
- [131] Y. Peralta R., E. Lizcano B., D. Laverde, P. Acevedo P., E. Córdoba T., Quim. Nova, Vol. 35, No. 3.
- [132] G. Huang, S. Zhang, T. Xu, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 8516–8521.
- [133] P.K. Dutta, S.O. Pehkonen, V.K. Sharma, A.K. Ray, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1827–1834.
- [134] S.H. Yoon, S.E. Oh, J.E. Yang, J.H. Lee, M. Lee, S. Yu, D. Pak, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 864–869.
- [135] J. Ryu, W. Choi, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2928–2933.
- [136] Xu Zhao, Manhongh Liu, Yongfa Zhu, J. Thin Solid Films 515 (2007) 7127–7134.
- [137] H. Lee, W. Choi, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3872–3878.
- [138] D. Monllor, R. Gomez, J. Phys. Chem. C, 112 (2008), 139-147.
- [139] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Applied Catalysis A: General 375 (2010) 1–11.
- [140] V. Spagnol, E. Sutter, C. Debiemm-Chouvy, Electrochemical Acta 54 (2009) 1228–1232.
- [141] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 2014, 114, 9919–9986.
- [142] N. Serpone, A. V. Emeline, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 673–677.
- [143] R. López, R. Gómez, J. Sol-Gel Sci. Technol., 61, 1 (2012).
- [144] J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, J. Am. Chem. Soc.,( 2009), 131 (34), pp 12290–12297.

- [145] C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31-50.
- [146] P. Acevedo-Peña, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C291.
- [147] P. Acevedo-Peña, J. Vazquez-Arenas, R. Cabrera-Sierra, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C277.
- [148] P. Acevedo-Peña, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J Solid State Electr* (2013) 17: 2939-2947.
- [149] M. Hojamberdiev, G. Zhu, P. Sujaridworakun, S. Jinawath, P. Liu, J. Zhou, *Powder Technology* 218 (2012) 140–148.
- [140] Y. W. Sakai, K. Obata, K. Hashimoto, and H. Irie, *Vacuum*, vol. 83, no. 3, pp. 683–687, (2008).
- [141] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2543–2547, (2005).
- [142] J. W. Chai, M. Yang, Q. Chen, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 2, Article ID 023707, (2011).
- [143] X. Chen and C. Burda, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 40, pp. 15446–15449, (2004).
- [144] E. Gyorgy, A. P. D. Pino, P. Serra, and J. L. Morenza, *Surface and Coatings Technology*, vol. 173, no. 2-3, pp. 265–270, (2007).
- [145] Berna Mert, Özge glu, Taner Yonar, Saire Özçiftçi, *J. Ozone: Sc. & Eng.* 196–205 (2014).
- [146] Ercan Ozcan, Zehra Gok and Esra Yel, *J.Env. Technology*, Vol. 33, 1913–1925 (2012).
- [147] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 193 (2003) 285–297.
- [148] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 130 (2000) 35.
- [149] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti, *Langmuir* 16 (23) (2000) 8964.
- [150] F. Muñoz, M.N. Schuchmann, G. Olbrich, V. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* (2000) 655.
- [151] P. Cañizares, M. Díaz, J. A. Domínguez, J. Lobato and M. A. Rodrigo, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80:565–573 (2005).
- [152] U. Bakir, E. Toru and S. Koparal, *J. Wat. Res.* 33:1851–1856 (1999).
- [153] H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, A. Rezaei, *Analytical Letters*, 47: 1772–1782, (2014).
- [154] K. Mori, K. Maki, S. Kawasaki, S. Yuan, H. Yamashita, *J. Chem. Eng. Science* 63 (2008) 5066 – 5070.
- [155] M. V. Dozzi, L. Artiglia, G. Granozzi, B. Ohtani, E. Selli, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 25579-25589.
- [156] D. Wu, M. Long, W. Cai, Ch. Chen, Y. Wu, *J. Alloy Compd.* 502 (2010) 289-295.
- [157] R. Asahi, T. Morikawa, K. Ohwaki, Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269.
- [158] D. Monllor, R. Gomez, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 139-147.
- [159] J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2928–2933.
- [160] M. R. V. Lanza, and R. Bertazzoli, *J. Indust. Eng. Chem. Res.* 41(1): 22–26 (2002).
- [161] K. Osathaphan, B. Chucherdwatanasak, P. Rachdawong, V. K. Sharma, *J. Environ. Science and Health Part A* (2008) 43, 295–299.
- [162] G. J. Zagury, K. Oudjehani, L. Deschenes, *J. Sci. Total Environ.* (2004), 320, 211–224.
- [163] C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, *J. Chem. Soc. Rev.* (2006), 35, 1324–1340.

- [164] M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath, *Chem. Mater.*, 17 (2005), 6349–6353.
- [165] Xu Zhao, Manhongh Liu, Yongfa Zhu, *J. Thin Solid Films* 515 (2007) 7127–7134.
- [166] H. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3872–3878.
- [167] H. Irie, Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 5483–5486.
- [168] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 1–11.
- [169] V. Spagnol, E. Sutter, C. Debiem-Chouvy, *Electrochemical Acta* 54 (2009) 1228–1232. 499-504, (2012).
- [170] P. Tissot, M. Fragniere, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 509-512.
- [171] A. Socha, E. Kusmierek, E. Chrzescijanska, *J. Appl. Electrochem.* 32: 409–414, (22).
- [172] C.S. Hofseth and T.W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 199.
- [173] V. Padiyar, V.S. Mishra, V.V. Mahajani and J.B. Joshi, *Trans. I. Chem.* 73 (Part B) (1995) 33.
- [174] V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marc, L. Palmisano, M. J. López-Muñoz, *J. Cat.* 166, 272–283 (1997).
- [155] M. Abdullah, G. K. Low, R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 94, 6820 (1990).
- [176] H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya, J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66, 367 (1992).
- [177] C. Pollema, J. Hendrix, E. B. Milosavljevic, L. Solujic, J. H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66, 235 (1992).
- [178] Nural Kuyucak, Ata Akcil, *Minerals Engineering* 50–51 (2013) 13–29.
- [179] A. Valiuniene, G. Baltrunas, V. Kersulyte, Z. Margariana, G. Valincius, *Proc. Saf. and Environ. Prot.* 91 (2013) 269–274.
- [180] C. A. Arellano, S. S. Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (15), 3163–3169 (2007).
- [181] V. B. Paulissen, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* (1992),96, 4563-4567.
- [182] S. Pulkka, M. Martikainen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Separation and Purification Technology* 132 (2014) 252–271.
- [183] A. Stavart, A. Van Lierde, *Journal of Applied Electrochemistry* 31: 469-474, (2001).
- [184] Y. Gao, Y. Zhou, H. Wang, W. Lin, Y. Wang, D. Sun, J. Hong, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), 52, 5871–5879.
- [185] M.A. Barakat, Y.T. Chen, C.P. Huang, *Appl. Cat. B: Environ.* 53 (2004) 13–20.
- [186] Guohua Chen, *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 11–41.
- [187] Y. Li, Y. Jiang, S. Peng, F. Jiang, *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 90–96.
- [188] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.* (2005), 17, 2588-2595.
- [189] J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña, J.E. Pedraza-Rosas, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 611–618.
- [190] A. A. Ramírez-Santos, P. Acevedo-Peña, E. M. Córdoba, *Materials Research.* 2014; 17(1): 69-77.
- [191] L. Yin, J. Niu, Z. Shen, J. Chen, *Environ. Sci. Technol.* (2010), 44, 5581–5586.
- [192] M. Gärtner, J. Ballmann, C. Damm, F. W. Heinemann, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.*, (2007),6, 159-164.
- [193] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 6, pp. 185-297, (2011).
- [194] M. V. Dozzi, L. Artiglia, G. Granozzi, B. Ohtani, E. Selli, *J. Phys. Chem. C* (2014), 118, 25579–25589.
- [195] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O’Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, *J. Phys. Chem. Lett.* (2014), 5, 2543–2554.
- [196] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.S. Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, *Chem. Rev.* (2014), 114, 9662–9707.
- [197] Noda H., Oikawa K., Ogata T., Matsuki K., Kamada H., *Nippon Kagaku Kaishi* (1986), 1084.

- [198] Sato S., Chem. Phys. Lett. (1986), 123, 126.
- [199] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, Chem. Rev. (2014), 114, 9824–9852.
- [200] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Science (2001), 293, 269.
- [201] Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 (2001), 40, L561.
- [202] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., Chem. Lett. (2003), 32, 772.
- [203] Balek V., Subrt J., Bountseva I. M., Irie H.; Hashimoto K., J. Therm. Anal. Calorim. (2008), 92, 161.
- [204] Matsubara K., Danno M., Inoue M., Honda Y., Abe T., Chem. Eng. J. (2012), 181, 754.
- [205] Kitano M., Funatsu K., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M., J. Phys. Chem. B (2006), 110, 25266.
- [206] Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Giamello E., J. Phys. Chem. B (2005), 109, 11414.
- [207] Sakatani Y., Koike H., Takeuchi Y., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP P200172419; Jpn. Patent no. 3959213, (2001).
- [208] Sakthivel S., Kisch H., Chem. Phys. Chem. (2003), 4, 487.
- [209] Avisar D., Horovitz I., Lozzi L., Ruggieri F., Baker M., Abel M. L., Mamane H., J. Hazard. Mater. (2013), 244, 463.
- [210] Kisch H., Sakthivel S., Janczarek M., Mitoraj D., J. Phys. Chem. C (2007), 111, 11445.
- [211] Diwald O., Thompson T. L., Zubkov T., Goralski E. G., Walck S. D., Yates J. T., J. Phys. Chem. B (2004), 108, 6004.
- [212] Ihara T., Miyoshi M., Ando M., Sugihara S., Iriyama Y., J. Mater. Sci. (2001), 36, 4201.
- [213] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi E., J. Mol. Catal. (2000), 161, 205.
- [214] Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Chem. Mater. (2005), 17, 2588.
- [215] Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Chem. Mater. (2005), 17, 2596.
- [216] Di Valentin C., Pacchioni G., Catal. Today (2013), 206, 12.
- [217] Liu G., Zhao Y. N., Sun C. H., Li F., Lu G. Q., Cheng H. M., Chem., Int. Ed. (2008), 47, 4516.
- [218] Gu D. E., Lu Y., Yang B. C., Hu Y. D., Chem. Commun. (2008), 2453.

## BIBLIOGRAFÍA

ALLEN J. Bard. Photoelectrochemistry, Science (11 January 1980, Vol 207, Number 4427).

ARBOLEDA Y. Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la planta Bosconia, Corporación para la defensa de la meseta de Bucaramanga CDMB. Bosconia (2002).

ASAHI R., MORIKAWA T., OHWAKI T., AOKI K., TAGA Y., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 (2001), 40, L561.

CONTRERAS M. Juan, PINZÓN Ángel. Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia), Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (2001).

CUSPOCA D. Jhonn, PÁEZ B Yeimy. Evaluación del efecto del flúor como co-dopante del  $\text{TiO}_2\text{-N}$  en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. (2013).

DEYONG Wu, M. Long, W. Cai, Ch. Chen, Y. Wu, J. Alloy Compd. 502 (2010) 289-295.

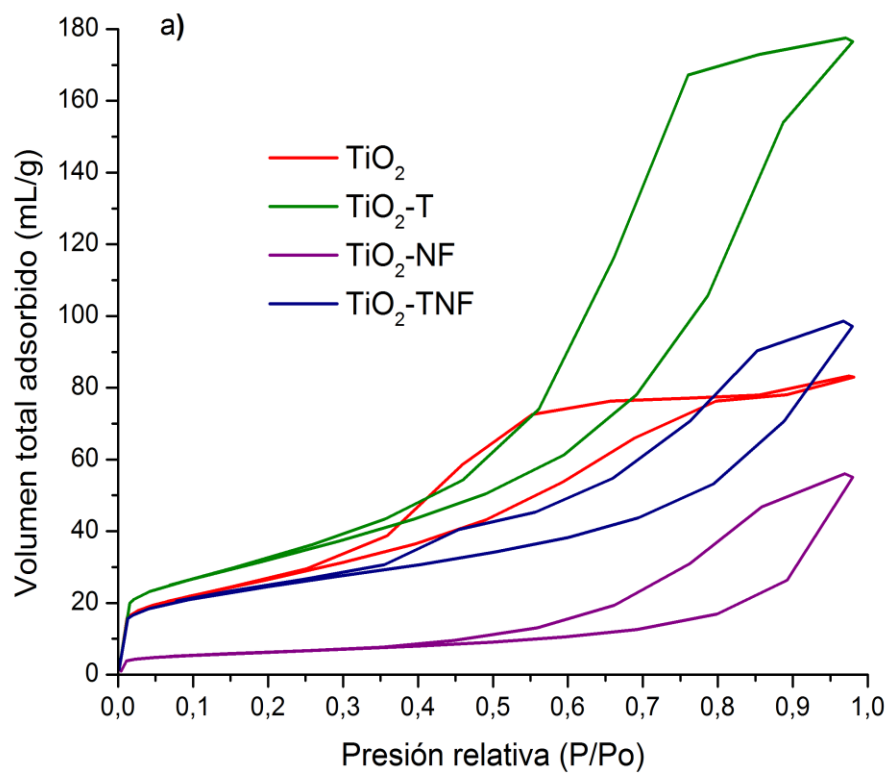
DÍAZ Fabián, TÉLLEZ Luz A. Síntesis de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Trabajo de pregrado: Universidad Industrial de Santander (2010).

DOMÉNECH Xavier, JARDIN Wilson, LITTER Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes (2000) [En línea]: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf>.

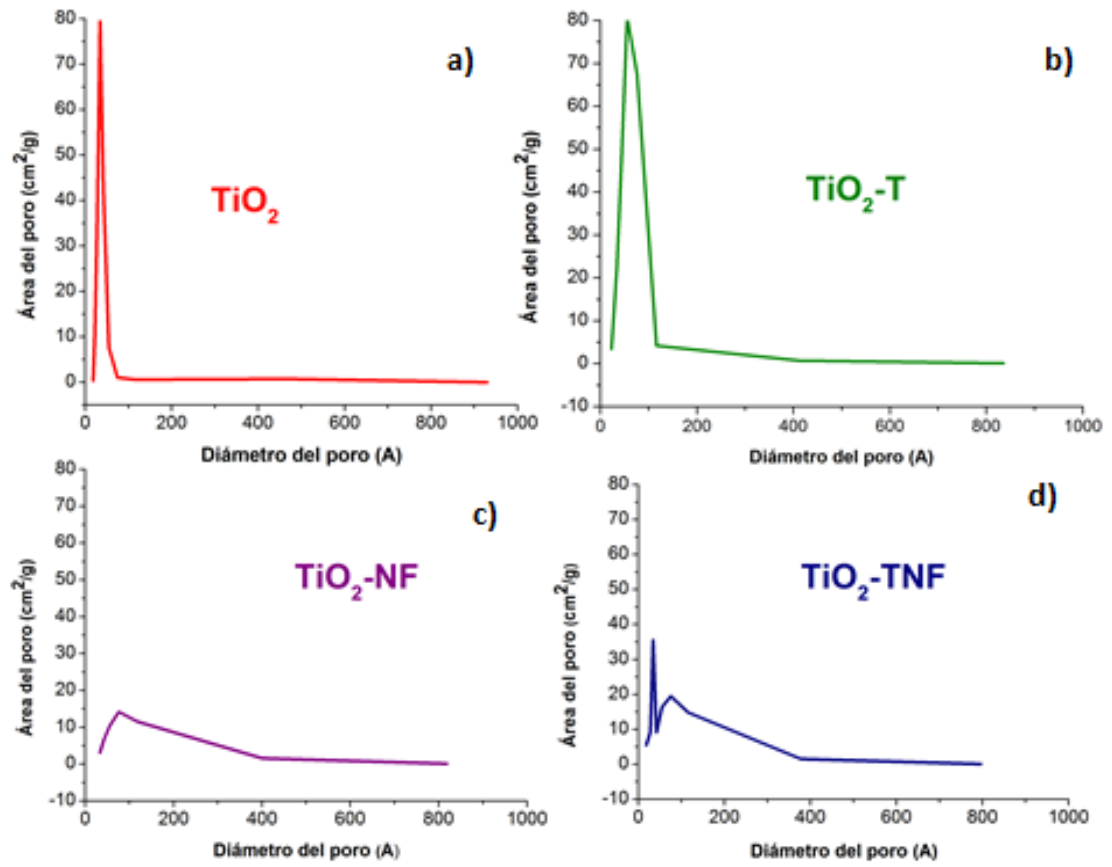
MONLLOR S. Damián. Semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, (2010).

## ANEXO A. Análisis BET de los fotocatalizadores.

### 1.1. Isotermas de adsorción



## 1.2. Distribución del tamaño del poro



## ANEXO B. 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 ( $\lambda_m$ ):

$$\lambda(m) = \lambda(nm) \times 0.000000001$$

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

$$E(eV) = h\nu = h \frac{c}{\lambda(m)}$$

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

$$c = 2,9979245810^8 \frac{m}{s}$$

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

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

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

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

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

4. Corregir el porcentaje de reflectancia:

SES-99-010=99% Reflectancia

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

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

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

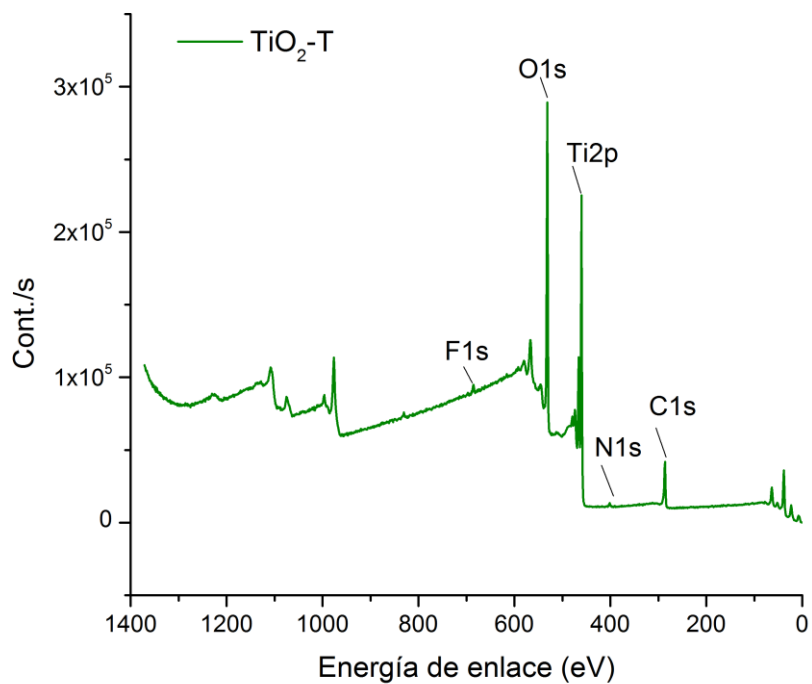
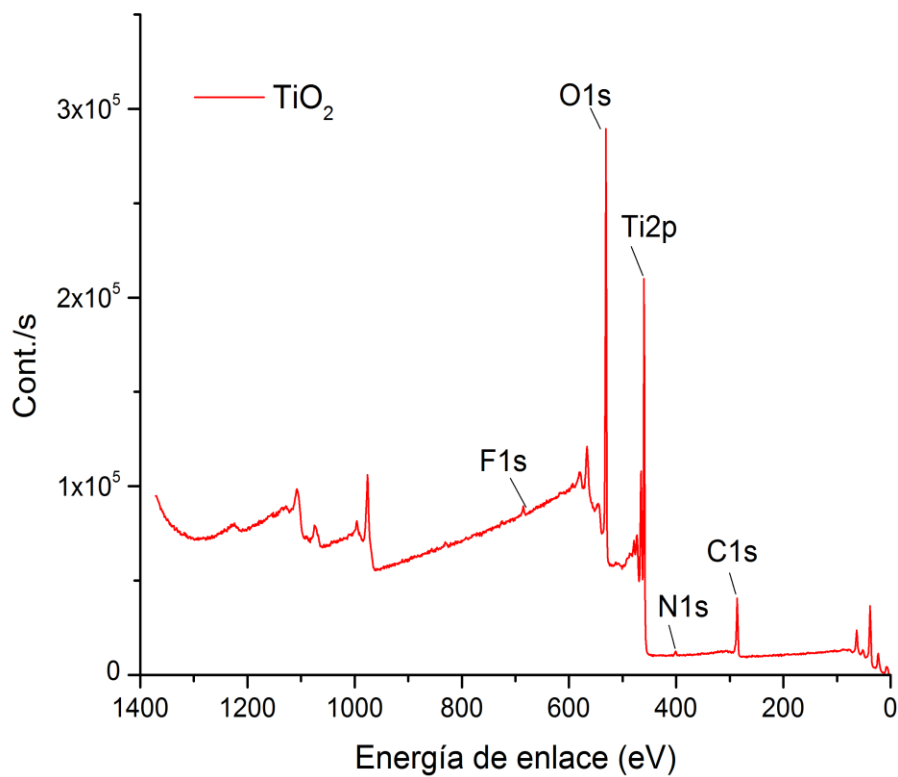
6. Graficar la función Kubelka-Munk Vs la energía de excitación de luz

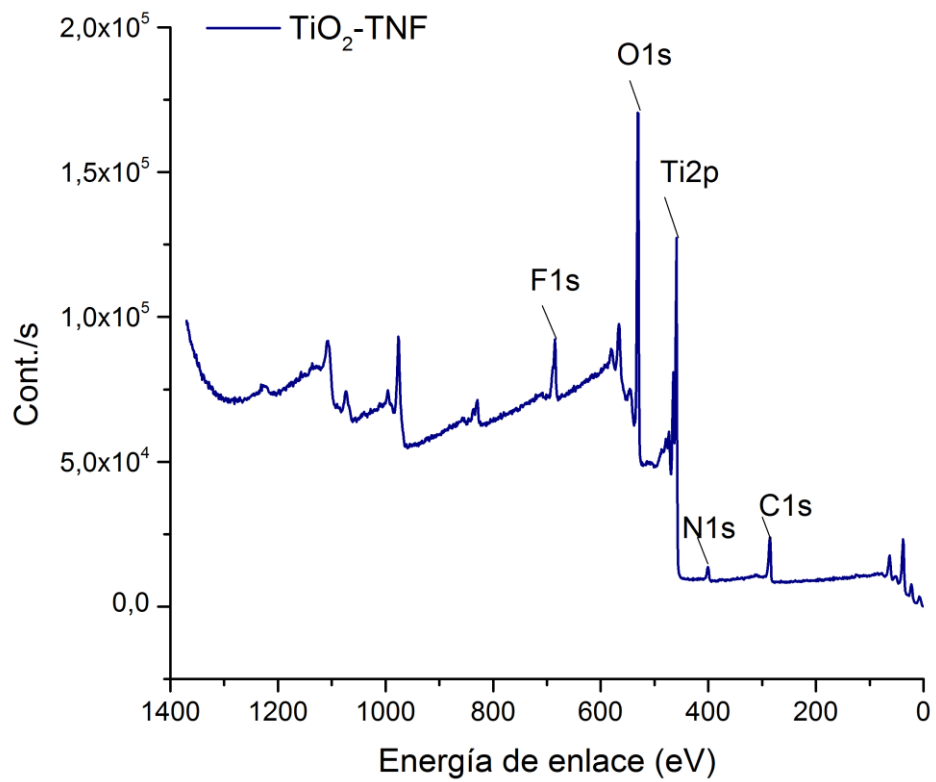
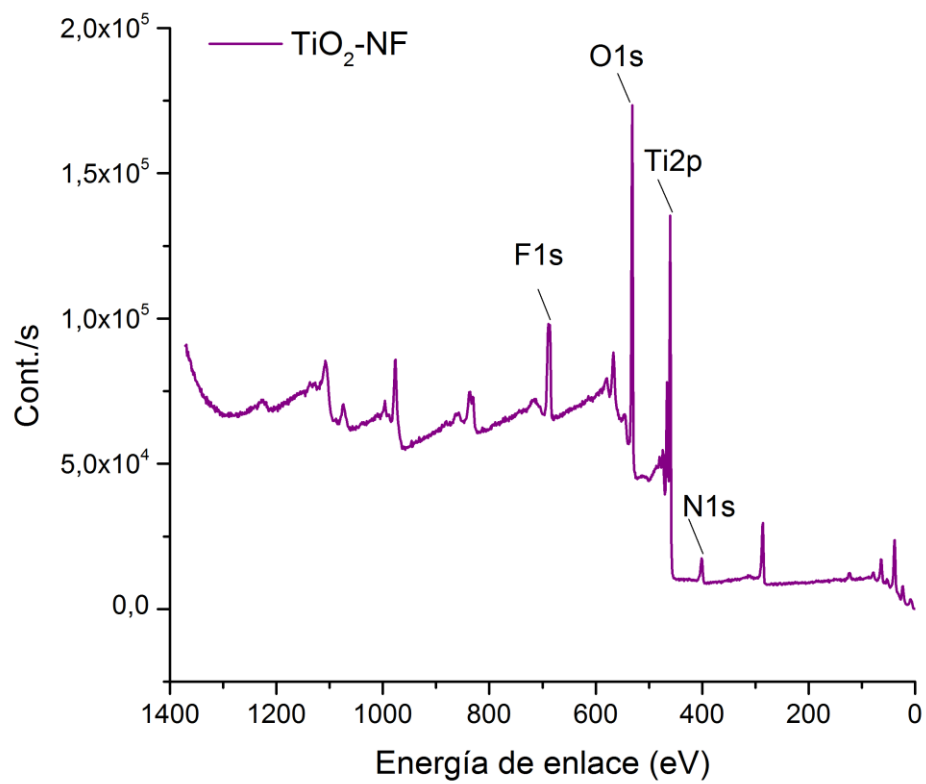
$$F(R(\infty)) \propto E^n \text{ Vs. } E$$

Dónde:

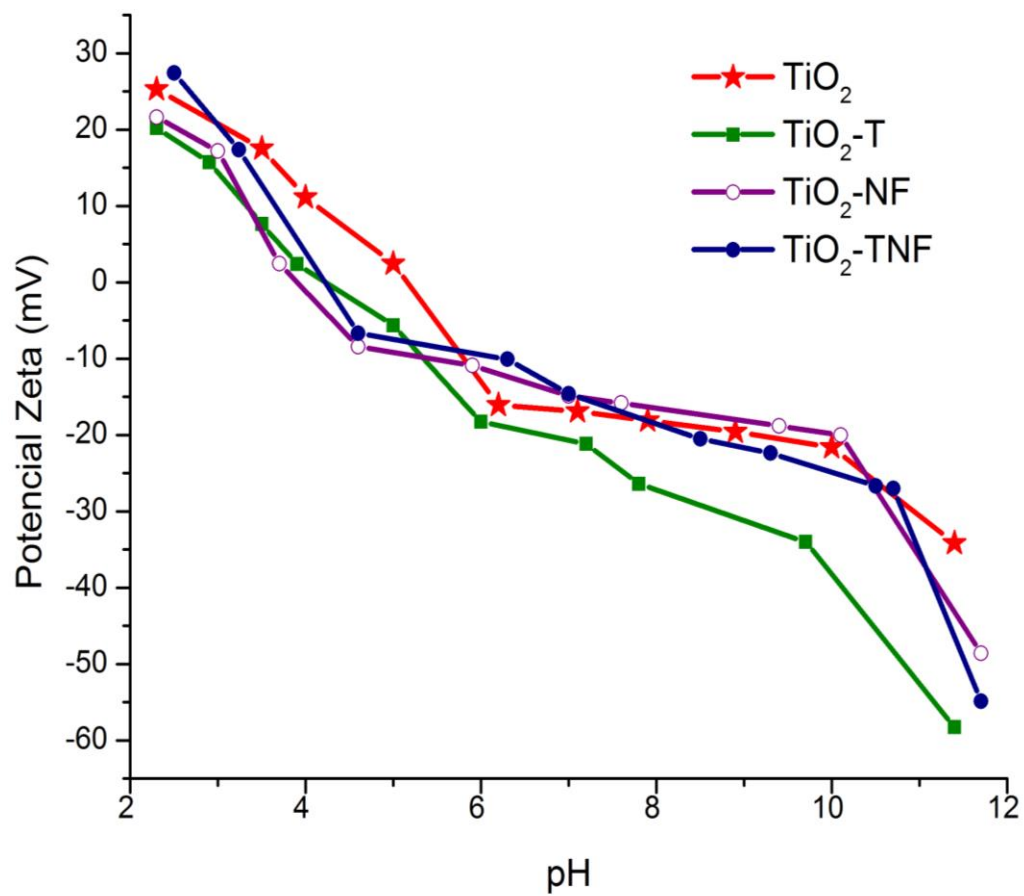
$$n = \frac{1}{2} \text{ Es la Transición directa}$$

### ANEXO C. Espectros XPS.

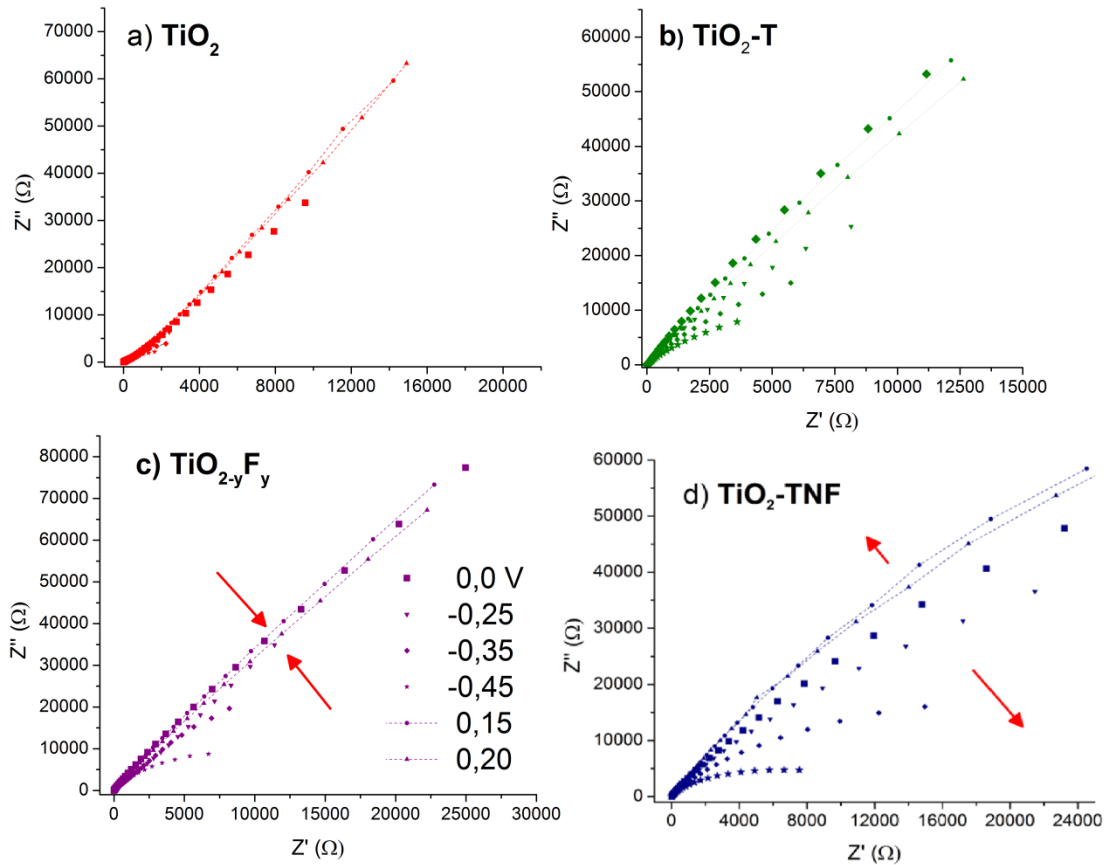




### ANEXO D. Curvas potencial zeta vs. pH.

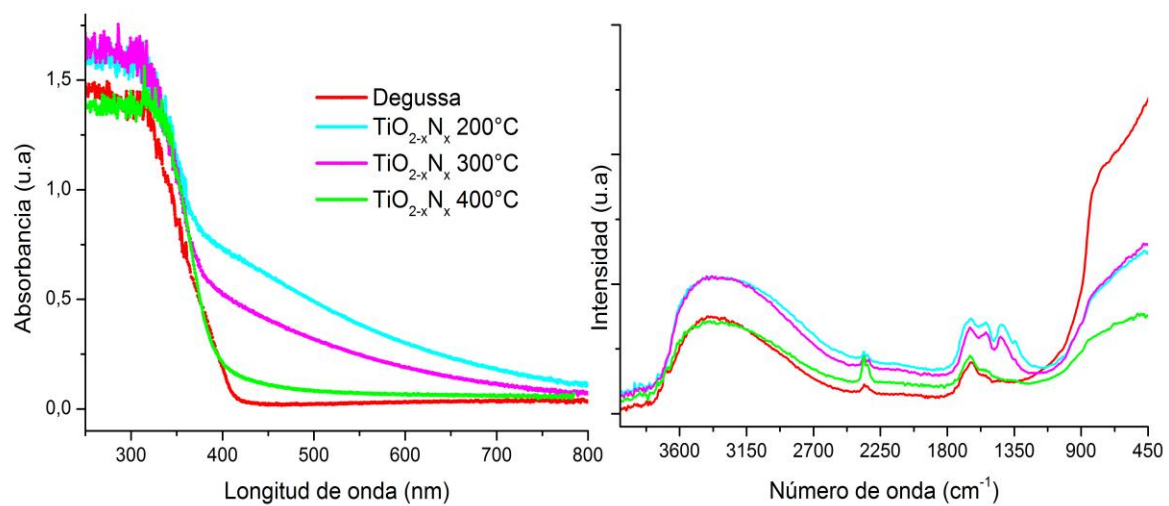


## ANEXO E. Espectroscopia de impedancia electroquímica: Diagramas de Nyquist.



Los diagramas de Nyquist fueron obtenidos a diferentes potenciales DC, para lograr la estabilización de las interfases en cada una de las películas. El  $\text{TiO}_2\text{-NF}$  presenta un leve efecto en la variación de las impedancias con el valor del potencial, lo cual podría inferir que el dopaje con flúor no implica la generación de estados localizados por debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Por el contrario, en las películas modificadas con trietilamina y codopadas (-TNF) se observa una mayor variación de las impedancias con el potencial aplicado, lo que indica la presencia de los estados localizados dentro del  $\text{TiO}_2$  como se propuso en el capítulo 3, que son sensibles al cambio de potencial y modifican la capacitancia de la región de espacio carga, este comportamiento es corroborado en los voltamperogramas cíclicos en la oscuridad.

## ANEXO F. Espectros UV-vis y FTIR de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno a diferentes temperaturas de calcinación.



**ANEXO G. Imágenes SEM del corte transversal de las películas de TiO<sub>2</sub>-T, TiO<sub>2</sub>-NF y TiO<sub>2</sub>-TNF.**

