

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE
TiO₂-N SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA EN LA
OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO**

**NÓRYDA JAZMÍN GONZÁLEZ LEÓN
CARLOS ANDRÉS PÉREZ CONTRERAS**

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

2012

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS DE
TiO₂-N SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA EN LA
OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO**

**NÓRYDA JAZMÍN GONZÁLEZ LEÓN
CARLOS ANDRÉS PÉREZ CONTRERAS**

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

DIRECTORA:

Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

CODIRECTOR:

Qco. JOSÉ LUIS ROPERO VEGA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES, BIOHIDROMETALURGIA Y
AMBIENTE
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2012

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Nuestra directora de proyecto, Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su permanente acompañamiento y apropiada orientación a lo largo de este trabajo de investigación.

Nuestro co-director de proyecto, Qco. José Luis Roperó Vega, por su constante y valioso apoyo, en todas las etapas de este proyecto.

El Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su colaboración y amabilidad en el desarrollo del proyecto, sobre todo en la caracterización electroquímica.

El Dr. Julio Andrés Pedraza Avella, por sus conocimientos en la elaboración del sol.

A COLCIENCIAS por la financiación del presente Trabajo de Grado, a través del proyecto titulado “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis” (Código Colciencias: 1102-521-28875, Código UIS: 9416).

Los grupos GIMBA, GIMAT y CICAT, por su contribución en el desarrollo de las diferentes etapas.

El laboratorio química instrumental, por su ayuda en las caracterizaciones UV-Vis y FT-IR.

El laboratorio de procesos químicos de la escuela de Ingeniería Química, en su ayuda para con la prestación de equipos e instrumentos.

También queremos agradecer a los ingenieros y estudiantes metalúrgicos, Diego Hernández, Guillermo Farfán, Leonardo Castellanos, Yasmín Rojas y Fabián Duran, por su colaboración y momentos de esparcimiento.

Y para terminar a todos aquellos que de alguna u otra forma contribuyeron para la realización de este proyecto.

DEDICATORIA

Dedicamos este triunfo a Dios nuestro padre celestial por habernos permitido alcanzar esta meta tan importante para nosotros.

Yo Noryda Jazmín González dedico este logro a mi abuelita Hermencia, por su apoyo incondicional, por su cariño y comprensión. A mi mamita Rosmira por quererme tanto y siempre llevarme en sus pensamientos. A mi tía yeni por las sabias dediciones que me ayudó a tomar. Al amor de mi vida Carlos Andrés por el apoyo, comprensión y ayuda incondicional para conmigo en estos últimos 3 años y a mi querida suegra Doña Lola por toda la ayuda brindada.

Yo Carlos Andrés Pérez Contreras dedico este triunfo a las dos mujeres más importantes de mi vida y que amo con todo mi corazón: a mi madre Ana Dolores, por su amor, comprensión y apoyo incondicional, y a Noryda Jazmín González, por el impulso a seguir adelante, su apoyo incondicional y por estar ahí, en los momentos de alegría y de dificultad.

Y a todos y cada uno de las personas que de alguna u otra manera contribuyeron en este largo camino.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	16
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO ₂	19
2.2. DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.	19
2.3. FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL ELÉCTRICO	20
2.4. PREPARACIÓN DE TiO ₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1. PREPARACIÓN DE SOLES TiO ₂ -N	22
3.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE TiO ₂ -N	23
3.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS TiO ₂ -N	24
3.3.1. Caracterización electroquímica de los fotoánodos	24
3.3.2. Caracterización morfológica y composicional de los fotoánodos	24
3.4. EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO ₂ -N EN LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO	25
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
4.1. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR BUTI-P: BUTANOL	26
4.2. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR BUTI-P:EDA	30
4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE BAÑO	32
4.4. EFECTO DEL TIEMPO DE SÍNTESIS EN EL BAÑO CALIENTE	35
4.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS	37
5. CONCLUSIONES	42
6. RECOMENDACIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	49

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Variables y Etapas a evaluar.	23
Tabla 2. Análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 300°C, 400°C y 500°C.	39

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Activación de una partícula semiconductor en un proceso fotocatalítico. Formación de pares (e^- y h^+) y radicales $\bullet OH$.	19
Figura 2. Dopaje de TiO_2 con nitrógeno. A) Estructura del nitrógeno sustitucional e intersticial y B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida.	20
Figura 3. Celda fotoelectroquímica de dos electrodos empleada para la oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo.	20
Figura 4. Metodología experimental empleada en la elaboración y evaluación de los fotoánodos.	22
Figura 5. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos TiO_2-N con diferentes relaciones molares buti-p: butanol.	26
Figura 6. Efecto de la relación molar buti-p:butanol en la degradación de naranja de metilo.	27
Figura 7. Espectroscopia de absorción UV-Vis para los polvos obtenidos a diferentes concentraciones de butanol.	28
Figura 8. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N con diferentes relaciones buti-p:butanol.	29
Figura 9. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos TiO_2-N , con diferentes relaciones molares buti-p: EDA, y TiO_2	30
Figura 10. Efecto de la relación molar buti-p:EDA en la degradación de naranja de metilo.	31
Figura 11. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de TiO_2-N , obtenidos a partir de las diferentes relaciones buti-p: EDA, TiO_2 y Degussa P-25.	32
Figura 12. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N con diferentes relaciones buti-p:EDA y TiO_2 .	32

Figura 13. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos $\text{TiO}_2\text{-N}$ con las diferentes temperaturas de baño.	33
Figura 14. Efecto de la temperatura de baño en la degradación de naranja de metilo.	34
Figura 15. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ obtenidos a diferentes temperaturas de baño.	34
Figura 16. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ a diferentes temperaturas de baño.	35
Figura 17. Efecto del tiempo de baño en la degradación de naranja de metilo.	35
Figura 18. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ obtenidos a diferentes tiempos de baño.	36
Figura 19. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ a diferentes tiempos de baño.	36
Figura 20. Termograma de los xerogeles de $\text{TiO}_2\text{-N}$: a) TGA, b) DSC	37
Figura 21. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a 300°C , 400°C y 500°C ; y TiO_2 calcinado a 400°C .	38
Figura 22. Imágenes SEM de los fotocatalizadores. a) $\text{TiO}_2\text{-N}$ 300°C , b) $\text{TiO}_2\text{-N}$ 400°C , c) $\text{TiO}_2\text{-N}$ 500°C , d) TiO_2 400°C .	39
Figura 23. Efecto de la temperatura de calcinación en la degradación de naranja de metilo	40
Figura 24. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación.	41
Figura 25. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ a diferentes temperaturas de calcinación.	41

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A. Reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos	50
Anexo B. Reactivos y equipos	52
Anexo C. Equipos para la deposición de los recubrimientos (dip-coater)	53
Anexo D. Celda electroquímica de tres electrodos	54
Anexo E. Curva de calibración de naranja de metilo	55
Anexo F. Celda electroquímica de dos electrodos	56
Anexo G. Transformación lineal de la concentración relativa de naranja de metilo	57
Anexo H. Microscopía y macroscopía confocal de los fotoánodos	58
Anexo I. Función modificada de kubelka-munk para obtener las curvas $f(r)$ vs energía	60
Anexo J. Polvos obtenidos a partir de soles de $\text{TiO}_2\text{-N}$, TiO_2 y degussa p-25	62
Anexo K. Curvas cinéticas y su linealización para la oxidación de naranja de metilo por electrólisis	64

RESUMEN

TÍTULO: Efecto de las variables de preparación de fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ sobre su actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de naranja de metilo*.

AUTORES: GONZÁLEZ LEÓN, Noryda Jazmín, PÉREZ CONTRERAS, Carlos Andrés**

PALABRAS CLAVES: Fotoelectrocatalisis, fotoánodos, $\text{TiO}_2\text{-N}$, sol-gel, dopaje

El dióxido de titanio (TiO_2), es el semiconductor por excelencia, por su estabilidad química, baja toxicidad y economía. Es altamente utilizado para la remoción de contaminantes mediante procesos de fotocatalisis. No obstante, tiene la limitación de que es fotoactivo únicamente bajo luz UV, por ello para lograr un mayor aprovechamiento de la luz solar es necesario desarrollar estrategias que modifiquen su estructura electrónica, tal como lo hace el dopaje con elementos metálicos y no metálicos.

Con el fin de determinar las mejores condiciones de preparación de fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ activos bajo luz visible, se planteó una metodología de preparación que incluía como variables de estudio: relación molar alcóxido-solvente (buti-p:butanol); relación molar alcóxido-dopante (buti-p:EDA); temperatura y tiempo de baño de síntesis y temperatura de calcinación. Los polvos obtenidos se caracterizaron por DRX, UV-Vis y FT-IR, mientras que los fotoánodos se caracterizaron electroquímicamente (OCP), morfológica y composicionalmente (SEM-EDS). Para evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos se realizaron pruebas de degradación de naranja de metilo (NM) en presencia y ausencia de luz visible. Los resultados demostraron que las condiciones más adecuadas para el desarrollo de los fotoánodos son: R.M. buti-p: Butanol 1:16, R.M. buti-p: EDA 1:2, temperatura de baño 40°C , tiempo de baño 2 horas y temperatura de calcinación 400°C .

*Proyecto de grado

**Faculta de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dra. CÓRDOBA TURA, Elcy María. Codirector: Qco. ROPERO VEGA, José Luis.

ABSTRACT

TITLE: Effect of the variables of preparation of N-TiO₂ photoanodes on their photoelectrolytic activity in the oxidation of methyl orange*.

AUTHORS: GONZÁLEZ LEÓN, Nóryda Jazmín, PÉREZ CONTRERAS, Carlos Andrés**

KEY WORDS: Electrophotocatalysis, N-TiO₂ photoanodes, sol-gel, doping.

Titanium dioxide (TiO₂) is considered to be one of the best semiconductor photocatalysts available for photocatalytic degradation of organic pollutants, due to its chemical stability, low toxicity and low cost. However, one limitation of TiO₂ is its limited photoactivity under UV light, so to make use of more of the light spectrum, it is necessary to develop strategies to modify the electronic structure of TiO₂, such as doping TiO₂ with metallic and nonmetallic elements.

In order to determine the best conditions of preparation of a photoanode of N-TiO₂, active under visible light, herein is presented a methodology of preparation, which includes the following variables: the molar alkoxide-solvent and alkoxide-dopant ratios relation (buti-p: butanol); relation like (buti-p: EDA); temperature and time of synthesis and calcination temperature. The obtained powders were characterized by XRD, UV-vis and FT-IR, while photoanodes were characterized by a combination of electrochemical (OCP) and microscopic (SEM-EDS) techniques. The photoelectrocatalytic activity of N-TiO₂ photoanodes was evaluated through the degradation of methyl orange in dark and under visible light. The results showed that the best conditions for the development of photoanodes are: buti-p: Butanol 1:16, - buti-p: EDA 1:2, temperature 40°C, time of preparation 2 hours and temperature of calcination 400°C.

* Project of degree.

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Qco. ROPERO VEGA, José Luis.

1. INTRODUCCIÓN

Con el paso del tiempo la contaminación ambiental ha aumentado de forma exagerada y descontrolada, gran parte de esa contaminación es originada por residuos industriales, domésticos y agroindustriales procedentes de la actividad humana, que son arrojados directamente al medio ambiente sin tratamiento previo.

Aunque existen diversas alternativas de tratamiento para estos residuos (orgánicos e inorgánicos), tales como biodegradación, precipitación química, adsorción con carbón activado, intercambio iónico etc. [1, 2, 3], en muchas ocasiones estas operaciones no son eficientes por su costo, incompleta recuperación de los agentes tóxicos y/o generación de nuevos residuos.

Lo anterior deja en evidencia la necesidad de contar con sistemas de tratamientos nuevos y más eficientes. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se ha posesionado como una de las tecnologías más promisorias para la limpieza de aguas industriales, debido a su versatilidad, economía y buenos resultados frente al manejo de los desechos. En este proceso un semiconductor (generalmente TiO_2) es excitado bajo luz UV, generándose radicales hidroxilo mediante reacciones de oxido-reducción que degradan fácilmente los contaminantes.

No obstante, TiO_2 tiene una limitación y es que sólo es activado bajo luz UV, debido a su ancho de banda prohibida (3,2 eV), lo cual significa el aprovechamiento sólo del 3 al 5% de la radiación solar. Por lo tanto, es necesario desarrollar técnicas que permitan modificar esta característica limitante del TiO_2 , para hacer los procesos fotocatalíticos viables desde el punto de vista económico.

En este sentido, el dopaje, ya sea con elementos metálicos como no metálicos, ha demostrado ser una solución a este inconveniente, debido a que permite extender su absorción hacia la región visible [4]. El dopaje con elementos no metálicos, principalmente nitrógeno, parece ser más efectivo para esta labor, generando la reducción del ancho de banda (band gap) del semiconductor, lo cual es atribuido a

la combinación de los estados N 2p y O 2p [2, 5], permitiendo la excitación del catalizador bajo luz visible.

Sato [6], reportó por primera vez la síntesis TiO₂-N con mayor actividad fotocatalítica en la región visible, el cual fue obtenido a partir de mezclas de hidróxido de titanio y amonio, calcinadas a 400°C. Los polvos mostraron una mayor actividad fotocatalítica, en la región visible, en la oxidación de monóxido de carbono y etano que el estándar de TiO₂. El mecanismo de modificación de la anatasa dopada con elementos no metálicos, entre ellos el nitrógeno, también fue analizado por Zhao et al [7]. Estos investigadores concluyeron que TiO₂ dopado con nitrógeno sustitucional tiene estados superficiales aceptores sobre el estado de valencia. Por el contrario, TiO₂ dopado con nitrógeno intersticial aísla a los estados de impurezas en el centro de la banda prohibida. Estos niveles de energía de impurezas son principalmente hibridizados por los estados 2p del N y los estados 2p del O.

Otro inconveniente que presenta el uso TiO₂ particulado es que se requiere de una etapa de recuperación y limpieza del catalizador. Esto último es un aspecto crítico en los procesos de reducción fotocatalítica de iones metálicos, dado que los metales se depositan sobre la superficie de las partículas de catalizador, lo cual hace ineficiente el proceso. Sin embargo, para sobrepasar este problema ha surgido la fotoelectrocatalisis, en donde se combina la acción conjunta de la electrólisis y la fotocatalisis, es decir, que mediante ésta se evidencia el efecto sinérgico de la remoción del contaminante por la foto-generación de especies altamente reactivas y la aplicación de un potencial.

Para los procesos fotoelectrocatalíticos se requiere que el semiconductor esté soportado sobre un sustrato conductor (fotoánodo), de tal manera que en el sistema actúan dos componentes de corriente, la generada por la fuente externa y la fotocorriente, lo cual hace que el consumo energético sea menor que en un proceso electrolítico típico. Con respecto a la fotocatalisis, la fotoelectrocatalisis

presenta la ventaja que al estar separadas las zonas anódicas de las catódicas se evita la recombinación del par electrón-hueco, favoreciéndose así las reacciones de oxidación y reducción de los contaminantes [8].

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal de este trabajo fue: Evaluar el efecto de las variables de preparación de fotoánodos de TiO_2 dopado con nitrógeno ($\text{TiO}_2\text{-N}$) sobre su actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de naranja de metilo.

Para alcanzar dicho objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un procedimiento para la obtención de películas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ soportadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, mediante las técnicas sol-gel y dip-coating empleando como precursores butóxido polimérico de titanio y etilendiamina.
- Caracterizar morfológica, electroquímica y fotofísicamente las películas fotocatalizadoras obtenidas.
- Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible, de los fotocatalizadores, y su dependencia con las principales variables de preparación, mediante pruebas de oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2

Es una técnica de oxidación avanzada que involucra la generación y uso de especies altamente oxidantes para la degradación y mineralización de contaminantes. La generación de estos radicales (OH^\bullet) ocurre cuando un semiconductor en este caso TiO_2 , es activado por la absorción directa o indirecta de fotones de luz, que poseen la energía suficiente para superar el ancho de banda prohibido del semiconductor. Como consecuencia de esto se produce un desplazamiento de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción formándose pares electrón-hueco (e^- y h^+) en el catalizador y, de esta manera, se facilitan y promueven las reacciones de oxidación-reducción (Figura 1).

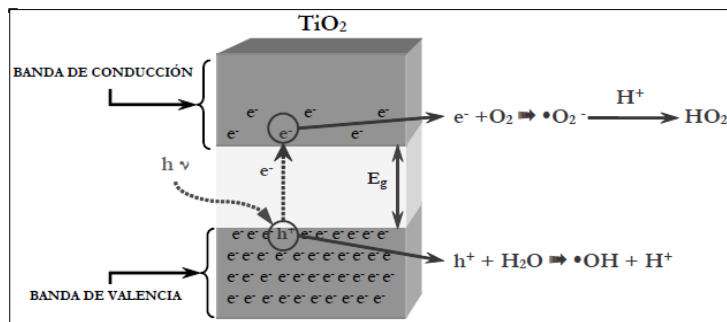


Figura 1. Activación de una partícula semiconductor en un proceso fotocatalítico. Formación de pares (e^- y h^+) y radicales $\bullet\text{OH}$. Fuente: (P. Pizarro de oro, 2005)

2.2. DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

La inserción de los átomos de N en el TiO_2 produce estados localizados en el espacio de la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando TiO_2 dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción [9]. El nitrógeno puede incorporarse dentro de la estructura de TiO_2 de forma sustitucional o intersticial, sin embargo, tras varios estudios se ha demostrado que el dopaje sustitucional es preferible al intersticial, ya que el N sustituye parcialmente al O y debido al solapamiento entre los niveles N 2p y O 2p, se incrementa el

ancho de banda de valencia y por ende se reduce el ancho de banda prohibida [10] (Figura 2).

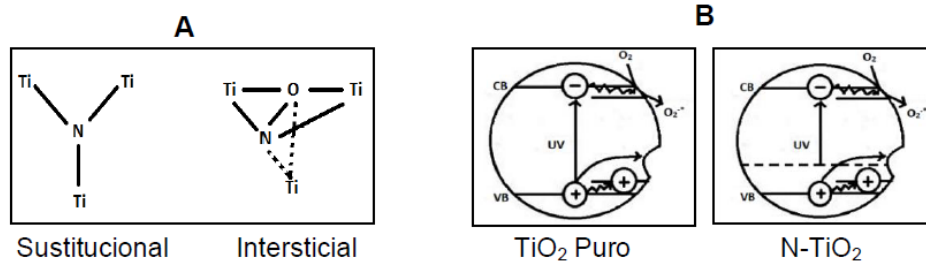


Figura 2. Dopaje de TiO₂ con N: A) Estructura del N sustitucional e intersticial, B) Efecto del dopaje sobre la energía de banda prohibida. **Fuente:** Cristiana Di Valentin y Co (2007).

2.3. FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL ELÉCTRICO

La fotocatalisis electroasistida es una técnica de purificación que facilita y mejora el proceso de degradación de contaminantes. Esta tecnología combina la acción de la fotocatalisis y la electrolisis (Figura 3). Algunas ventajas de la fotocatalisis electroasistida con respecto a la fotocatalisis son:

- (1) El fotoánodo empleado, en este caso TiO₂, está soportado sobre un sustrato conductor, generalmente acero, de esta manera la etapa de separación y purificación del catalizador no es necesaria.
- (2) Al estar separadas las zonas anódicas de las catódicas se evita la recombinación del par electrón-hueco generado por la activación del fotocatalizador. [11].
- (3) El potencial utilizado es menor porque al iluminar el fotoánodo se genera una fotocorriente adicional.

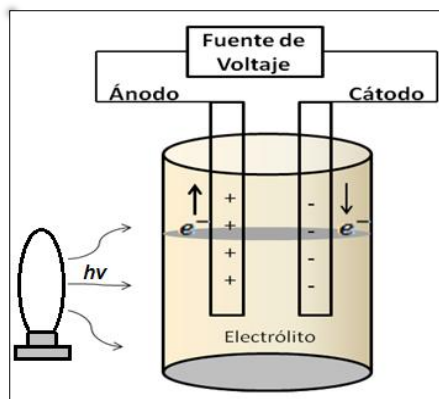


Figura 3. Celda fotoelectroquímica de dos electrodos empleada para la oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo. **Fuente:** Autores del proyecto.

2.4. PREPARACIÓN DE TiO₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL

Tal como se detalla en el Anexo A, durante la síntesis de materiales cerámicos por el proceso sol-gel, el precursor (generalmente un alcóxido de fórmula química M(OR)_x) experimenta una serie de reacciones de hidrólisis (formación del sol) y de condensación (formación del gel). A partir de dicho gel, se genera el cerámico (povos, películas, etc), con previo tratamiento térmico de secado y sinterización [12]. Son diversas las variables que intervienen en la síntesis de materiales por este método, a continuación se exponen las más relevantes para el caso particular de interés en este proyecto, es decir TiO₂ dopado con nitrógeno: La relación molar solvente (agua + alcohol)/alcóxido (r_s), influye en la velocidad de hidrólisis y de condensación, es decir, para un $r_s <$ estequiométrico la reacción es lenta, además la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia se obtiene polímeros lineales. No obstante, si la r_s es mayor a la estequiométrica la reacción de hidrólisis se acelera y se obtienen polímeros ramificados, que favorecen el dopaje de los materiales [13, 14]. Sin embargo, cuando la proporción de alcohol es mayor en el solvente, las reacciones de hidrólisis y condensación se retardan (hidrólisis alcohólica, Anexo A) [15].

En cuanto a la relación dopante/alcóxido (r_d), ésta debe ser menor a la estequiométrica para favorecer la inclusión del átomo dopante (N) en la estructura del compuesto a dopar (TiO₂). Los precursores de Ti y N utilizados en este proyecto fueron el Butóxido polimérico de Titanio y la Etilendiamina, respectivamente. Como la etilendiamina es un ligando bidentado y un catión titanio (Ti₄₊) puede tener un número de coordinación de 6, la relación estequiométrica de precursores Ti:N corresponde a 1:3 [16]. Por otro lado, las variables tiempo y temperatura favorecen la reacción de hidrólisis, lo cual afectará la formación de complejo entre los precursores de Ti y N y, por lo tanto, el grado de dopaje del material [17].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental estuvo dividido en cuatro etapas (ver Figura 4) y se utilizaron los reactivos y equipos registrados en el Anexo B.

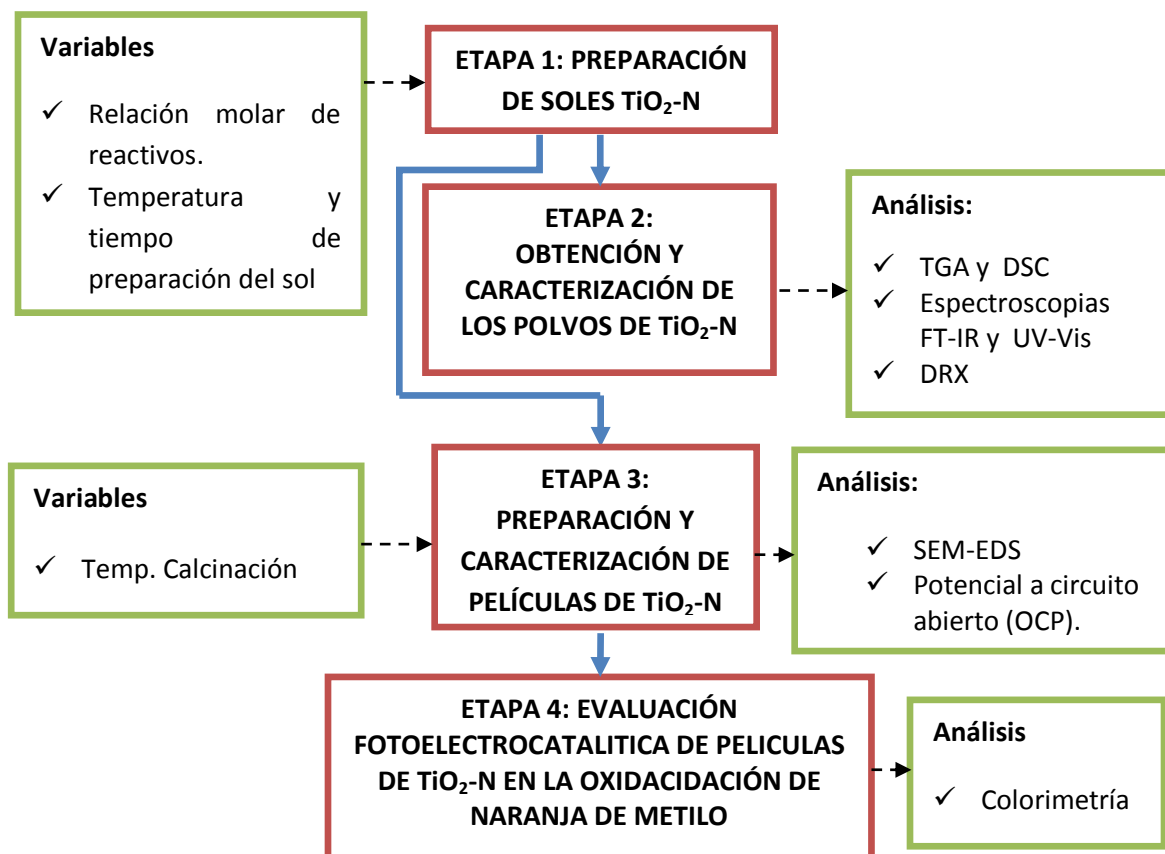


Figura 4. Metodología experimental empleada en la elaboración y evaluación de los fotoánodos. **Fuente:** Autores del proyecto.

3.1. PREPARACIÓN DE SOLES $\text{TiO}_2\text{-N}$

Para llevar a cabo la preparación de soles de TiO_2 dopados con N, se propuso la siguiente metodología, con la cual se evaluó el efecto de las principales variables de síntesis, tal como se resume en la Tabla 1. Para la preparación de los soles, el primer paso consistió en la dilución del alcóxido (Butóxido polimérico de titanio=buti-p) en el solvente (1-butanol), bajo agitación constante a 700 rpm durante 30 minutos y a temperatura ambiente. Una vez finalizada esta primera etapa, la solución anterior se llevó a baño de agua a la

temperatura establecida por la variable de estudio correspondiente, e inmediatamente se adicionó el agente dopante (Etilendiamina=EDA) gota a gota. Posterior a ello, el sol obtenido se mantuvo en el baño y bajo agitación, durante el lapso de tiempo asignado en la etapa de estudio. A partir de tales soles se obtuvieron polvos y películas de TiO₂-N, los cuales se caracterizaron tal como se describe en los siguientes apartados.

Tabla 1. Variables y sus niveles evaluados. **Fuente:** Autores del proyecto

Variables evaluadas	Niveles de estudio de las variables				
	*R.M. Ti:Butanol	*R.M. Ti:N	Temp. baño	Tiempo baño	Temp. Calcificación
[1] *R.M. Ti:Butanol	1:8.	1:2.	40°C	2h	400°C
	1:12.				
	1:16.				
[2] *R.M. Ti:N	Mejor nivel variable [1]	1:1.	40°C	2h	400°C
		1:2.			
		1:3.			
[3] Temp. baño	Mejor nivel variable [1]	Mejor nivel variable [2]	**25°C	2h	400°C
			40°C		
			60°C		
[4] Tiempo baño	Mejor nivel variable [1]	Mejor nivel variable [2]	Mejor nivel variable [3]	1/2h	400°C
				2h	
				4h	
[5] Temp. Calcificación	Mejor nivel variable [1]	Mejor nivel variable [2]	Mejor nivel variable [3]	Mejor nivel variable [4]	300°C
					400°C
					500°C

*Relación Molar

**Temperatura ambiente

3.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE TiO₂-N

Para la obtención de los polvos de TiO₂-N, en primer lugar se obtuvieron los xerogeles, mediante el secado de los soles a 70°C durante 36 horas. Posteriormente, los xerogeles se calcinaron a la temperatura de interés (300, 400, ó 500°C) a una velocidad de 3°C/min y 1 hora de sostenimiento. Los polvos de TiO₂-N se caracterizaron estructural, óptica y térmicamente mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja (Espectrómetro IR marca Bruker, modelo 200), espectroscopia de reflectancia difusa (Espectrofotómetro UV- vis, Hewlett Packard 8453) y análisis de TGA-DSC (TA Instruments, modelo Q10 y modelo

2050) respectivamente. Algunas muestras también se analizaron por DRX (Bruker modelo D8 advance con geometría DaVinci), con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la cristalización de fases.

3.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS TiO₂-N

Los soles de TiO₂-N se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304. Sin embargo, antes de esto, se llevó a cabo una etapa de preparación de los sustratos, realizando un desbaste abrasivo con papel de lija números 240-320-400, y limpieza con etanol y acetona en baño ultrasónico por un periodo de 15 minutos. La deposición de las películas se hizo por la técnica dip-coating (ver Anexo C), a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, seguido por su secado a temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, se procedió con la etapa de calcinación a las diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C), con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y 1 hora de sostenimiento.

3.3.1. Caracterización electroquímica de los fotoánodos

Con el propósito de saber cuál de las películas presentaba mayor fotoactividad, se realizaron ensayos electroquímicos de potencial a circuito abierto (OCP), para lo cual se utilizó un Potenciostato/Galvanostato ZRA (Gamry Instruments referencia 600). Para el desarrollo de las pruebas se utilizó una celda de tres electrodos (ver Anexo D). Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE) conectado con un capilar de Luggin. El contraelectrodo utilizado fue una barra de grafito y la solución empleada para esta caracterización se preparó con agua desionizada (18,2 MΩ·cm), con concentraciones del electrolito (Na₂SO₄) y de naranja de metilo de 0,1 M y 5 ppm, respectivamente. Para llevar a cabo las medidas electroquímicas se utilizó un área geométrica de 3,6 cm². Antes de cada prueba la especie oxidante (O₂) fue eliminada de la solución burbujeando N₂ de forma continua durante 30 min.

3.3.2. Caracterización morfológica y composicional de los fotoánodos

La morfología de los recubrimientos se evaluó por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que con la ayuda del microanálisis por espectroscopía de energía

dispersiva (EDS) se determinó semi-cuantitativamente el contenido de nitrógeno en las películas. Para esta caracterización se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo Quanta FEG 650.

3.4. EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-N EN LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO

Las características fotoelectrocatalíticas de los fotoánodos se evaluaron mediante pruebas de oxidación fotoelectrocatalíticas de naranja de metilo (NM), debido al fácil seguimiento de la reacción a través de la medida de la concentración del colorante por colorimetría (ver Anexo E). Los ensayos fotoelectrocatalíticos se realizaron en una celda de dos electrodos (fotoánodo de TiO₂-N y cátodo de acero AISI 304) sumergidos en 70 mL de solución con concentración de 5 ppm de NM. Como electrolito soporte se utilizó sulfato de sodio (0,1 M). El potencial aplicado a dicha celda fue de 2V y durante la reacción se agitó y burbujeó con aire constantemente para minimizar la recombinación del par electrón-hueco, teniendo en cuenta que el oxígeno actúa como aceptor de electrones. El área geométrica del fotoánodo utilizada para los ensayos fue de 10 cm², dichos fotoánodos se aislaron con una capa de barniz y con teflón, este último con el fin de evitar algún contacto entre las conexiones eléctricas y la solución. Antes de iniciar la reacción, la solución se mantuvo bajo agitación y burbujeo de aire durante 10 min sin ningún tipo de radiación, con el objetivo de asistir la adsorción del NM sobre la superficie del fotoánodo de TiO₂-N. Los ensayos se realizaron en un periodo de tiempo de 120 min, tiempo en el cual se llevó a cabo el seguimiento de la concentración del colorante.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presenta y analiza el efecto de las variables de preparación de los fotoánodos (relación molar de reactivos, temperatura y tiempo de exposición del sol en el baño de agua y temperatura de calcinación) en la degradación de NM, a través de análisis ópticos, fotoelectroquímicos y fotoelectrocatalíticos.

4.1. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR BUTI-P: BUTANOL

Para este primer estudio se prepararon soles de $\text{TiO}_2\text{-N}$ con diferentes relaciones molares buti-p:butanol (1:8, 1:12 y 1:16). La caracterización estructural por espectroscopia FT-IR de los fotocatalizadores se presenta en la Figura 5.

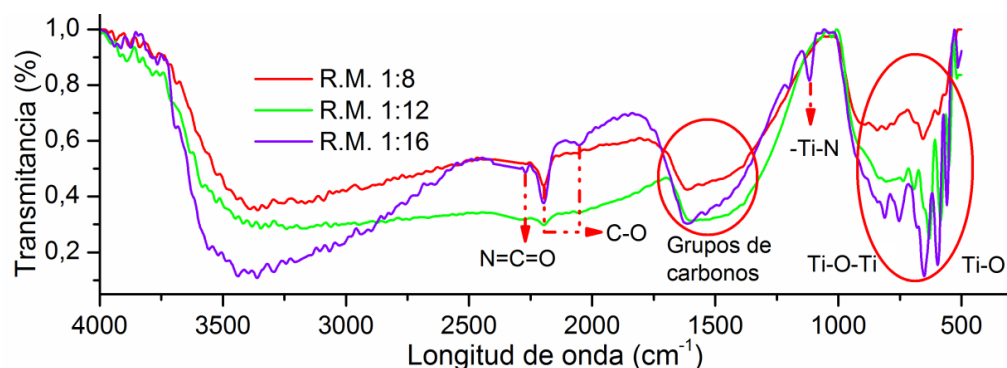


Figura 5. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos $\text{TiO}_2\text{-N}$ con diferentes relaciones molares buti-p: butanol.

La banda entre $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ es asignada a estiramientos de los grupo hidroxilo -OH [18], la cual se atribuye al agua físicamente adsorbida. El pico ubicado en 2270 cm^{-1} se relaciona con la vibración del grupo funcional N=C=O en modo asimétrico [19], el cual corresponde a la inserción de átomos de carbono en la estructura del material. Las bandas encontradas a longitudes de onda de 2196 cm^{-1} y 2054 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones causadas por el grupo C-O en modo simétrico. La presencia de éste, se atribuye a los residuos del proceso de carburación [20, 21]. Por su parte la banda comprendida entre $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ es asignada al movimiento en flexión de grupos de carbono [22, 23]. El pico a 1116 cm^{-1} es atribuido a átomos de nitrógeno enlazados al

óxido de titanio [24, 25, 26]. La presencia de este pico se evidencia de forma más clara en el fotocatalizador con relación 1:16, lo anterior permite inferir que con esta relación molar se favorece la inserción de átomos de N en las estructura del TiO_2 . La banda que se extiende desde $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ es característica de las vibraciones de estiramiento del grupo Ti-O y de tensión del grupo funcional Ti-O-Ti [27, 28].

Los resultados anteriores demuestran que con la metodología de preparación propuesta se logra el dopaje del material con nitrógeno debido a la presencia de grupos Ti-N.

En la Figura 6 se presentan las curvas cinéticas de fotooxidación de NM y linealización (ver Anexo G) de las mismas, para los resultados de degradación fotoelectrocatalítica (FEC) de los fotocatalizadores.

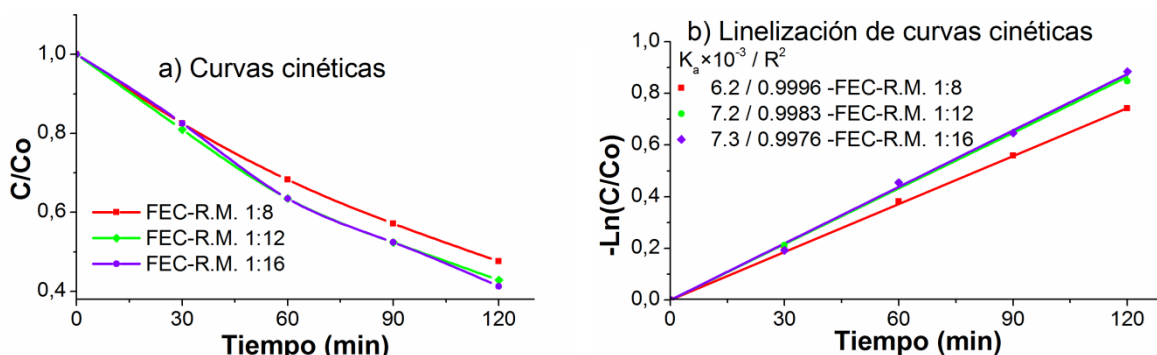


Figura 6. Efecto de la relación molar buti-p:butanol en la degradación de naranja de metilo.

Después de 120 min de reacción los fotocatalizadores con relaciones molares 1:8, 1:12 y 1:16 presentaron una degradación de 52.4%, 57.1% y 59.3% para FEC y 46.0%, 46.0% y 46.9 % para electrólisis (ver Anexo K) respectivamente. Es decir, que en el rango de estudio, el aumento de la dilución del alcóxido favorece la degradación de NM, lo que puede atribuirse a dos aspectos: mayor inclusión de nitrógeno dentro del TiO_2 (tal como lo demostraron los espectros FT-IR), así como a la característica física de mayor área efectiva (menor tamaño de grano), tal como lo evidencia el análisis de microscopía de los fotoánodos (ver Anexo H).

En la Figura 7 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ con las diferentes relaciones y los valores de band gap para los mismos, calculados por la función de Kubelka Munk (ver Anexo I).

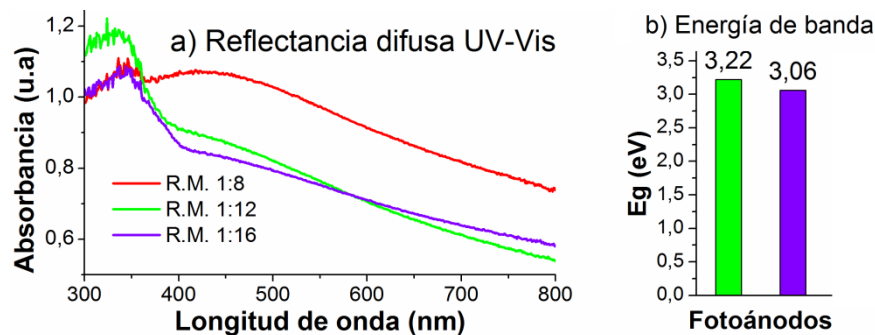


Figura 7. Espectroscopia de absorción UV-Vis para los polvos obtenidos a diferentes concentraciones de butanol.

Se observa que los tres fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ preparados con las diferentes relaciones molares presentan absorción en la región visible ($\lambda > 400$ nm). No obstante, el umbral de absorción para el fotocatalizador con relación 1:16 se ubica a 405 nm mientras que para 1:12 se localiza a 385 nm. Lo que puede atribuirse a la presencia de estados localizados ocasionados por la inserción de átomos de nitrógeno en la red del dióxido de titanio [9], y que da lugar a la reducción de la banda de energía prohibida (E_g) de 3,22 eV a 3,06 eV para 1:12 y 1:16 respectivamente (Figura 7b). El band gap para el fotocatalizador con relación 1:8 no pudo ser determinado, debido a la fuerte absorción de éste en la región visible, lo que está relacionado con el exceso de especies carbonáceas adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador [29], lo cual es corroborado por la coloración marrón-oscura del mismo (ver Anexo J). Es importante resaltar que el exceso del material carbonáceo presente en las muestras, reduce la cantidad de fotones de luz visible disponibles para generar pares electrón-hueco y por ende su actividad fotoelectrocatalítica [17].

Además de las técnicas de caracterización espectroscópicas se llevaron a cabo medidas electroquímicas, que suministran información para conocer cuán fotoactivo es un material. Por ello en la Figura 8 se presentan de manera comparativa las medidas de potencial a

circuito abierto (OCP), para los fotoánodos encendiendo y apagando alternadamente una lámpara de luz visible.

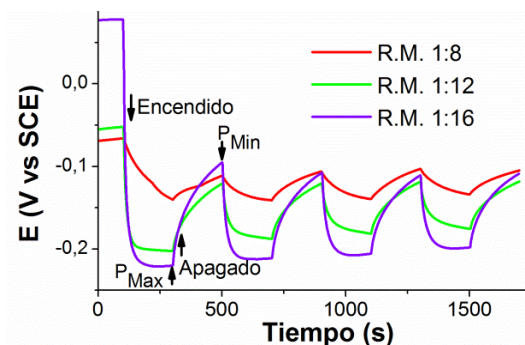


Figura 8. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N con diferentes relaciones buti-p:butanol.

Cuando se ilumina el fotoánodo de TiO_2-N se generan pares electrón-hueco, e^-h^+ , dentro del material, y si el electrodo se encuentra en circuito abierto, los e^- y h^+ se acumulan dentro del semiconductor; dicha acumulación se refleja en la variación del OCP hacia potenciales más negativos, lo cual es una característica de los semiconductores tipo-n [30]. Una vez alcanzado el equilibrio entre la generación y recombinación de e^- y h^+ , el OCP se mantiene constante, hasta que se deja de iluminar el electrodo [31]. Entonces, la diferencia de fotopotencial ($P_{max}-P_{min}$) es un parámetro que indica la fotoactividad del material. En este sentido, los resultados de OCP evidencian que la mayor diferencia (0,125 V) corresponde al fotocatalizador con relación molar 1:16 en comparación con 0,024 y 0,082V para los fotocatalizadores con relaciones 1:8 y 1:12 respectivamente. Lo anterior permite inferir que el fotocatalizador preparado con la relación molar 1:16 presenta la mejor actividad fotoelectrocatalítica. Estos resultados se encuentran estrechamente relacionados con los valores de E_g y FT-IR encontrados para este fotocatalizador.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos para esta primera variable de estudio, se determinó que la mejor relación molar alcóxido-solvente fue 1:16, por lo cual para los siguientes estudios se utilizó dicha relación para la preparación de los fotocatalizadores de TiO_2-N .

4.2. EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR BUTI-P:EDA

En esta sección se presentan los resultados del estudio de síntesis de fotocatalizadores con diferentes relaciones molares de alcóxido-dopante (buti-p:EDA): 1:1, 1:2 y 1:3. En la Figura 9 se muestran los espectros FT-IR de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ y TiO_2 obtenidos a las diferentes relaciones.

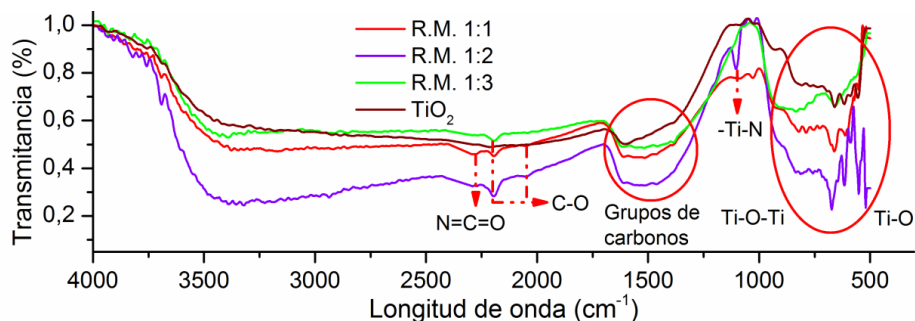


Figura 9. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos $\text{TiO}_2\text{-N}$, con diferentes relaciones molares buti-p: EDA, y TiO_2

En los espectros se observan las mismas bandas identificadas en el apartado anterior, correspondientes a los grupos funcionales: Ti-O, Ti-O-Ti, C-O, N=C=O, C=C (grupos carbonáceos) y Ti-N. No obstante, la intensidad de este último grupo (1116 cm^{-1}) presenta variaciones importantes con la concentración del agente dopante. Al aumentar la relación molar alcóxido-dopante de 1:1 a 1:2 se intensifica dicha banda, lo que sugiere un mayor anclaje de los átomos de nitrógeno dentro de la estructura del TiO_2 . Por otro lado, al aumentar la relación a 1:3 el pico de Ti-N desaparece, lo que podría significar que con esta cantidad de dopante se favorece la quimiadsorción de iones nitrato (NO_3^-) sobre la superficie del fotocatalizador, los cuales son fácilmente eliminados durante la calcinación [17].

Los resultados de oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo obtenidos a partir de los fotocatalizadores con las relaciones correspondientes a este estudio, se muestran en la Figura 10. Los porcentajes de remoción encontrados en este caso fueron: 42,9%, 46,95% y 46,9% en electrólisis (ver Anexo K) y 42,9% 59,3% y 51,6 en FEC para las relaciones 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente. Los porcentajes para la relación 1:1 sugieren que el material no se dopó y por ende la repuesta es la misma tanto en electrólisis como en

fotoelectrocatalisis. Por otra parte, las respuestas obtenidas para la relación 1:3 se pueden atribuir a la presencia de especies carbonáceas (banda ancha entre 900 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} que surgen de los enlaces insaturados $\text{C}=\text{C}$) [32]. Las reacciones se ven afectadas por la presencia de carbono en la estructura del fotocatalizador, ya que éste, mejora la eficiencia del proceso al reducir la recombinación del par electrón hueco formado [33] y por ello la diferencia en electrólisis y FEC.

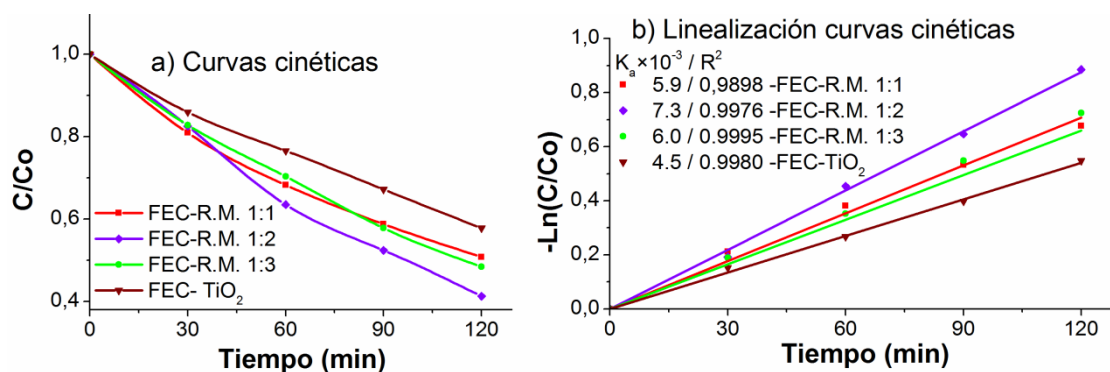


Figura 10. Efecto de la relación molar buti-p:EDA en la degradación de naranja de metilo.

Por su parte, las curvas cinéticas (Figura 10a) y las constantes cinéticas calculadas a partir de éstas (Figura 10b), evidencian la mayor actividad fotoelectrocatalítica para la relación buti-p:EDA de 1:2 ($K_a = 7,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Este resultado parece indicar que con la relación media de 1:2 se favorece el dopaje del catalizador, tal como lo demostraron los espectros FT-IR.

La caracterización óptica por espectroscopia UV-Vis y los valores de E_g de los fotocatalizadores se muestran en la Figura 11. Todos los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-N}$ tienen respuesta en la región visible, y el corrimiento del umbral de absorción es notable en comparación con el TiO_2 puro sintetizado y el comercial Degussa P-25. Los valores de E_g (Figura 11b) hallados se encuentran estrechamente relacionados con la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales preparados, en donde el menor band gap ($3,13\text{ eV}$) corresponde al fotocatalizador sintetizado con relación molar buti-p:EDA de 1:2. Comprobándose una vez más que con la relación 1:2 se alcanzan las mejores condiciones de dopaje del material.

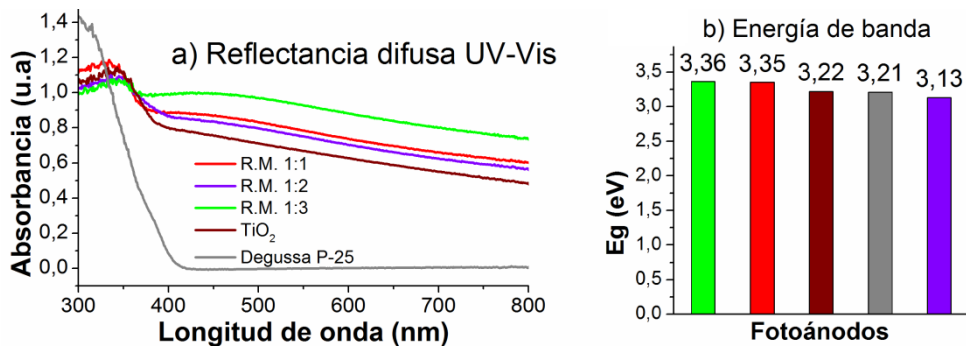


Figura 11. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de TiO_2 -N, obtenidos a partir de las diferentes relaciones buti-p: EDA, TiO_2 y Degussa P-25.

Finalmente, las medidas de potencial a circuito abierto (Figura 12), muestran las diferencias de fotopotencial para cada uno de los fotocatalizadores correspondientes a este estudio. Se obtuvieron valores de diferencia de fotopotencial ($P_{max}-P_{min}$) de 0,053V, 0,103V y 0,077V para 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente. Es decir, que el fotocatalizador obtenido con relación 1:2 de EDA presenta mayor acumulación de los electrones foto-generados en la banda de conducción del óxido de titanio y por ende mayor poder oxidante [34].

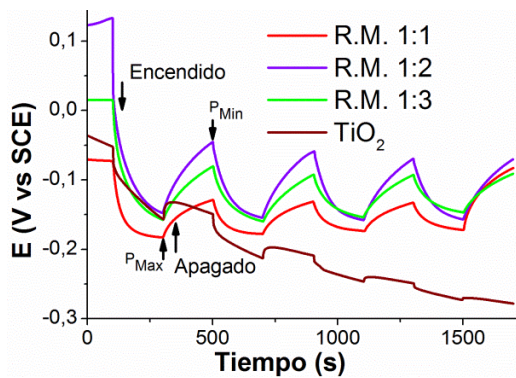


Figura 12. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2 -N con diferentes relaciones buti-p:EDA y TiO_2 .

4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BAÑO DE SÍNTESIS

De acuerdo a los resultados de los dos estudios de variables anteriores, para la tercera variable (temperatura de baño) se prepararon fotocatalizadores de TiO_2 -N con las relaciones molares: buti-p:butanol = 1:16 y buti-p:EDA = 1:2. El objetivo de este estudio

era determinar la temperatura de síntesis (25°C, 40°C ó 60°C) que favorece el acomplejamiento entre el alcóxido y el agente dopante.

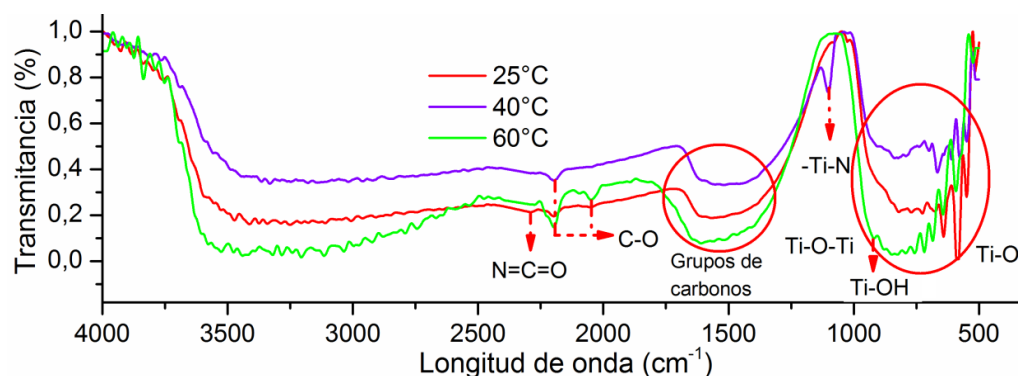


Figura 13. Espectros FT-IR obtenidos a partir de polvos TiO_2-N con las diferentes temperaturas de baño.

En los espectros FT-IR para estos fotocatalizadores (Figura 13) se observa que la principal diferencia en las bandas de absorción para los tres materiales, está relacionada con las vibraciones del grupo $Ti-N$ (1116 cm^{-1}), la cual está presente sólo en el espectro del fotocatalizador preparado a 40°C , lo que indicaría que la formación del complejo $Ti-N$ se favorece a una temperatura, o rango de temperatura determinada. A 25°C no se aporta al sistema la energía suficiente para catalizar el dopaje del TiO_2 , mientras que a 60°C se favorece la reacción de hidrólisis, impidiendo el anclaje de los átomos de nitrógeno al titanio. La mayor hidrólisis en este catalizador favorece la reacción de condensación por oxolación, la cual es más lenta que la de alcoxlación, lo cual finalmente se refleja en una gran banda alrededor de 900 cm^{-1} (especies $Ti-OH$) [35], que indica una etapa de condensación incompleta.

En la Figura 14 se presentan los resultados de degradación de NM por FEC obtenidos en este tercer estudio. Los valores de remoción fueron 44,4%, 59,3% y 51,6% para 25°C , 40°C y 60°C , respectivamente. Es decir, que la mayor constante cinética se obtuvo para el material sintetizado a 40°C ($K_a\ 6,9 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$), alcanzándose a esta temperatura la mayor estabilidad en el complejo $Ti-N$.

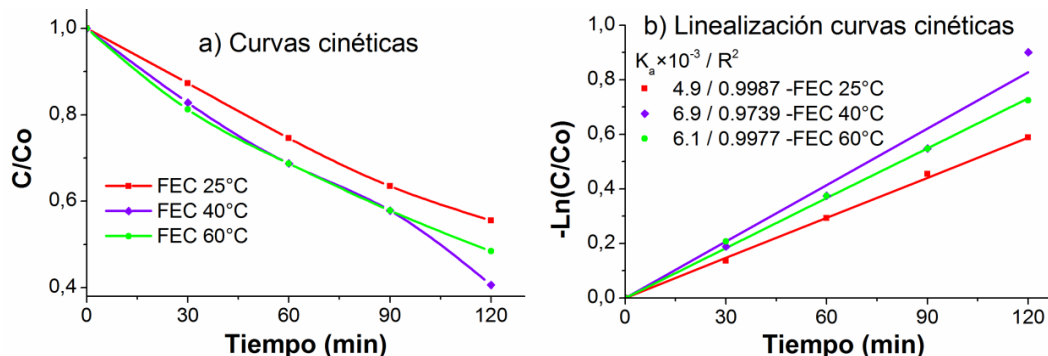


Figura 14. Efecto de la temperatura de baño en la degradación de naranja de metilo.

La caracterización por espectroscopia UV-Vis y los valores de energía de banda prohibida para los fotocatalizadores obtenidos en este tercer estudio, se muestran en la Figura 15. El E_g para el material sintetizado a 60°C no se pudo determinar por el exceso de especies carbonáceas que atribuyen colores oscuros al material (ver Anexo J), e interfieren en la absorción de luz. Se observa que al aumentar la temperatura del baño de 25 a 40°C se disminuye el band gap de 3,14 a 3,05, lo que explica el aumento de la fotoactividad bajo luz visible.

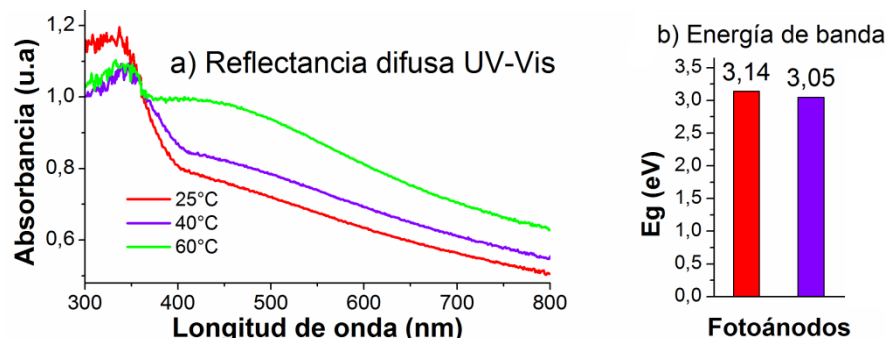


Figura 15. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de TiO_2-N obtenidos a diferentes temperaturas de baño.

Las medidas de OCP para los fotoánodos preparados a partir de las temperaturas del baño de 25°C, 40°C y 60°C se muestran en la Figura 16, en donde se puede observar que la mayor diferencia de fotopotencial corresponde a la temperatura de baño de 40°C y esta diferencia se atribuye a una mayor fotoactividad, confirmando los resultados fotoelectrocatalíticos.

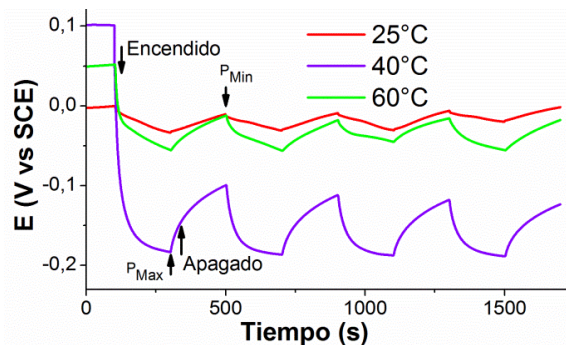


Figura 16. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N a diferentes temperaturas de baño.

4.4. EFECTO DEL TIEMPO DE SÍNTESIS EN EL BAÑO CALIENTE

Al igual que en la tercera variable, esta cuarta se estudió con el objetivo de determinar cuál es el tiempo apropiado (0,5h, 2h ó 4h) para que se establezca el complejo entre el alcóxido y el dopante. Las demás condiciones de síntesis fueron: relación molar buti-p:butanol 1:16, relación molar buti-p:EDA 1:2 y temperatura del baño de 40°C. Las remociones fotoelectrocatalíticas de NM (Figura 17) fueron 51,6%, 59,3% y 56,7% para 0,5h, 2h y 4h respectivamente. Estos resultados se explican por el hecho de que el tratamiento con 0,5 h no es suficiente para lograr el complejo Ti-N, mientras que el tratamiento a 4h genera un material con tamaño de grano más grande (ver Anexo H), que afecta su actividad fotocatalítica de dos maneras: disminución del área superficial y favorecimiento de la recombinación del par electrón-hueco. Esto último, teniendo en cuenta que en los materiales con menor tamaño de cristal, las cargas hueco-electrón migran más rápidamente hacia la superficie, favoreciendo así las reacciones de óxido-reducción [36].

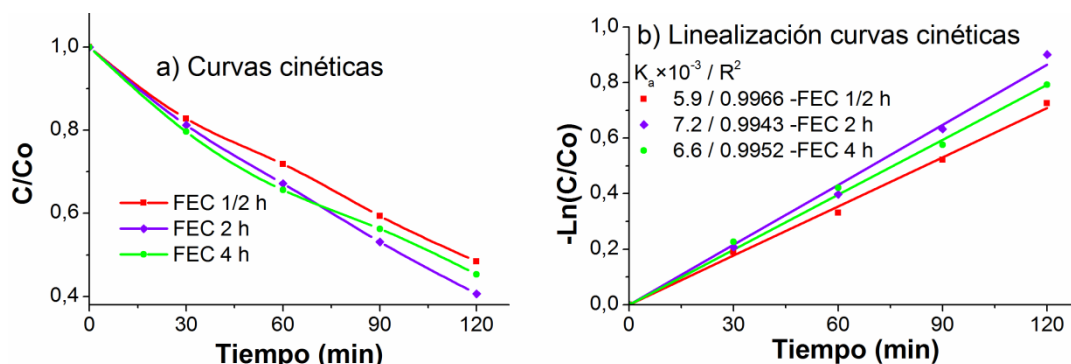


Figura 17. Efecto del tiempo de baño en la degradación de naranja de metilo.

La Figura 18 muestra los espectros UV-Vis y los valores de E_g para los fotocatalizadores preparados a diferentes tiempos en el baño caliente. Al igual que lo sucedido con otros catalizadores, el E_g para el catalizador sintetizado a 4h no se pudo determinar por la fuerte absorción de éste en la región visible, atribuida a su coloración oscura (ver Anexo J). Los resultados aquí mostrados concuerdan con los resultados de degradación, en donde el mayor porcentaje se obtuvo para 2h y este a su vez presenta el menor valor de energía de banda.

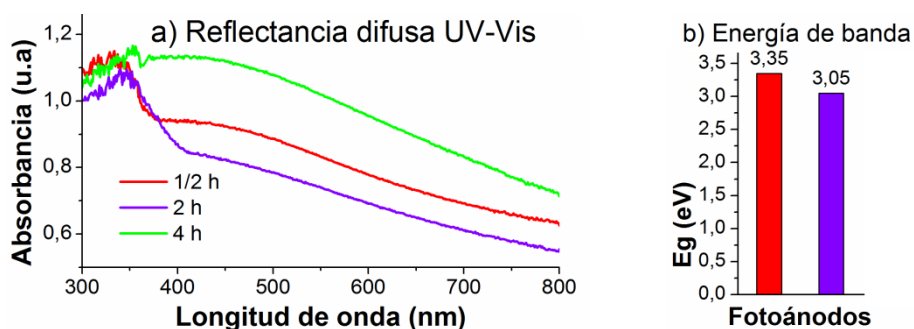


Figura 18. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de TiO_2-N obtenidos a diferentes tiempos de baño.

Los resultados electroquímicos para los fotocatalizadores a los diferentes tiempos de baño se muestran en la Figura 19. Las diferencias de fotopotencial para este estudio fueron: 0,018 V, 0,103 V y 0,051 V para 0,5h, 2h y 4h respectivamente. Estas medidas electroquímicas confirman que el material sintetizado en baño caliente durante 2h presenta el mayor poder oxidante.

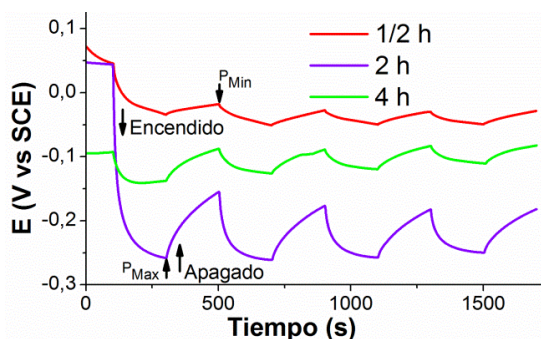


Figura 19. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N a diferentes tiempos de baño.

4.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS

Una vez definidas las condiciones de preparación del sol de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (relaciones molares buti-p:butanol = 1:16, buti-p:EDA = 1:2, temperatura y tiempo en el baño caliente de 40°C y 2h), se procedió a evaluar el efecto de la temperatura de calcinación del fotocatalizador ($\text{TiO}_2\text{-N}$) en su actividad fotoelectrocatalítica. La calcinación de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ es imprescindible por dos razones: impartir adherencia al sustrato y promover la cristalización de fases (anatasa y rutilo). Las temperaturas de calcinación propuestas fueron 300 , 400 y 500°C . En primer lugar, se presentan los análisis térmicos (Figura 20) del xerogel de $\text{TiO}_2\text{-N}$, llevados a cabo en atmósfera de aire con un flujo de 25 mL/min , en el rango de temperatura de 25°C a 600°C y con velocidad de calentamiento de 3°C/min .

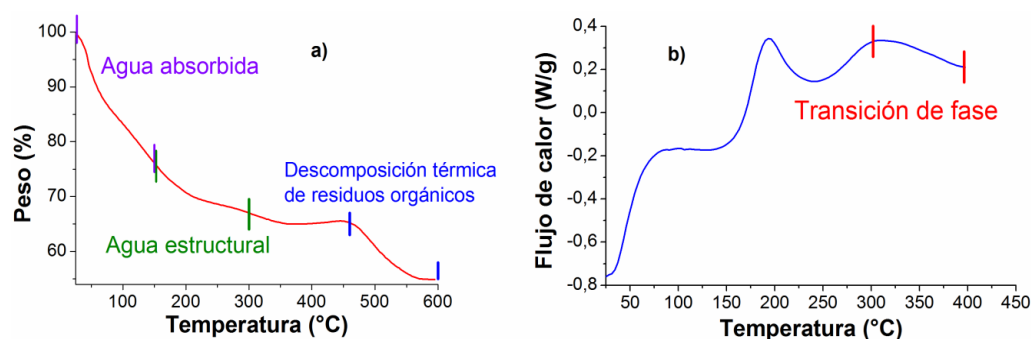


Figura 20. Termograma de los xerogeles de $\text{TiO}_2\text{-N}$: a) TGA, b) DSC

Se observa (figura 20(a)) que la muestra de $\text{TiO}_2\text{-N}$ tiene una pérdida global de peso de 55%, que tiene lugar en diferentes etapas: la primera, observable desde los 25°C hasta los 150°C aproximadamente, con una pérdida de peso del 25%, que se puede atribuir al agua absorbida sobre la superficie. La segunda pérdida del 13%, desde los 150°C hasta 300°C , asignada a la desorción del agua estructural [37]. Finalmente, la pérdida de peso comprendida entre 460°C y 600°C puede ser atribuida a la descomposición térmica de residuos orgánicos [17, 37]. Es preciso mencionar que la transición a la fase anatasa ocurre entre 300°C y 400°C [38]. Cabe resaltar que, el pico observable a 200°C en la curva DSC, está relacionado con la oxidación del 1-butanol adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador [39].

La Figura 21 muestra los resultados de difracción de rayos X de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinadas a las diferentes temperaturas y TiO_2 puro calcinado a 400°C .

Es claro que a 300°C el fotocatalizador tiene carácter prácticamente amorfo. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, también aumenta la cristalinidad, lo que se evidencia con la aparición de los picos característicos de la fase anatasa encontrados a 2θ de 25.41, 37.91, 48.01, 54.01, 54.91 y 62.81 respectivamente [20].

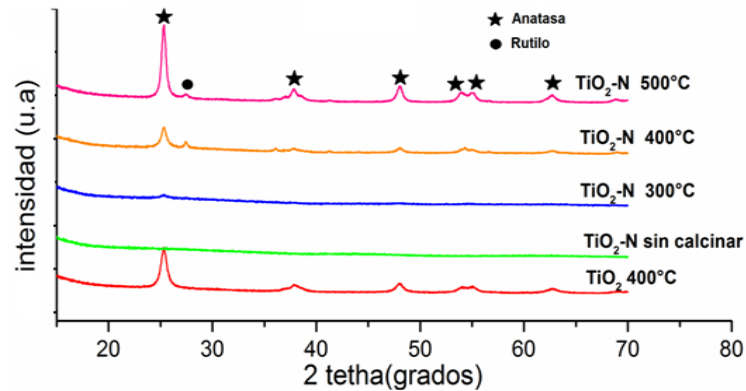


Figura 21. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a 300°C , 400°C y 500°C ; y TiO_2 calcinado a 400°C .

Comparando los difratogramas para $\text{TiO}_2\text{-N}$ y TiO_2 calcinados a 400°C se observa que la intensidad de los patrones de difracción disminuyó para $\text{TiO}_2\text{-N}$ en comparación con TiO_2 , por lo que se puede inferir que el dopaje con N retarda la cristalización de la anatasa [40]. No obstante, en la muestra dopada se evidencia el inicio de la cristalización de la fase rutilo desde los 400°C , cuya cristalización en condiciones normales ocurre entre los 500 y los 600°C [41]. Esto último favorece la fotoactividad del catalizador, dado que es conocido que la fase rutilo presenta mayor fotoactividad bajo luz visible que la fase anatasa, debido a que el salto de energía de banda del rutilo se encuentra a $3,02\text{eV}$, mientras que para la anatasa está a $3,23\text{eV}$, es decir, que el umbral de absorción de la fase rutilo se desplaza hacia la región visible [42].

En la Figura 22 se presentan algunas micrográficas SEM de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calcinados a 300°C , 400°C y 500°C y TiO_2 puro calcinado a 400°C . Son evidentes las diferencias morfológicas entre las películas de TiO_2 puro y las de $\text{TiO}_2\text{-N}$. Siendo la primera

más compacta, poco rugosa y porosa, mientras que las dopadas se caracterizan por un marcado agrietamiento, relacionado con su contracción durante la etapa de sinterización, debido a la eliminación de las sustancias orgánicas y volátiles presentes en el sol.

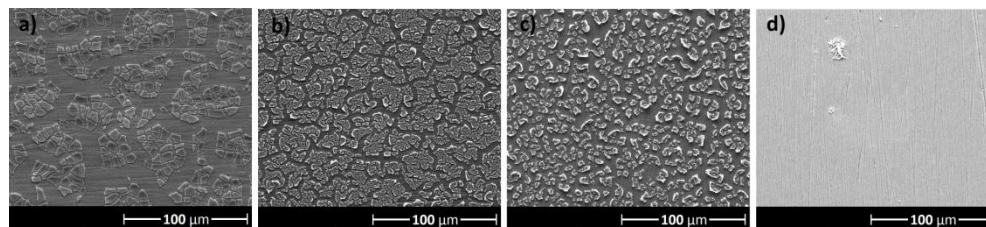


Figura 22. Imágenes SEM de los fotocatalizadores. a) TiO_2-N 300°C, b) TiO_2-N 400°C, c) TiO_2-N 500°C, d) TiO_2 400°C.

Por otro lado, el fotoánodo de TiO_2-N calcinado a 300°C exhibe amplias zonas descubiertas (sin película), lo cual está relacionado con la menor adherencia de la película al sustrato. Por su parte, el fotoánodo calcinado a 500°C presenta granos más pequeños que los del calcinado a 400°C, lo cual está relacionado con una mayor eliminación de los compuestos volátiles, lo que provocó también baja adherencia. Los análisis por EDS (Espectroscopia de energía dispersiva) de los fotoánodos de TiO_2-N se muestran en la Tabla 2. Con ayuda de éstos, se hizo una estimación semi-cuantitativa de los elementos presentes en los fotocatalizadores calcinados a 300°C, 400°C y 500°C.

Tabla 2. Análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 300°C, 400°C y 500°C.

Temperatura de Calcificación	% Atómico de elementos				
	Titanio [Ti]	Carbono [C]	Oxígeno [O]	Nitrógeno [N]	Relación [N]/[Ti]
300°C	6,19	13,55	13,35	0,22	0,0355
400°C	9,81	7,25	15,04	0,19	0,0194
500°C	9,88	0	26,07	0	0,0000

Se observa que las cantidades atómicas de nitrógeno y carbono presentes en los fotoánodos de TiO_2-N disminuyen al aumentar la temperatura. Se evidencia mayor presencia de nitrógeno en el fotocatalizador calcinado a 300°C (3,5% N) que en el calcinado a 400°C (1,9% N), esto no necesariamente implica mayor fotoactividad, debido a que a 300°C el material es básicamente amorfo y las películas poco adherentes. Por su

parte a 500°C el nitrógeno, como el carbono, se ha eliminado completamente, es decir que a esta temperatura se tiene TiO₂ puro.

A continuación, en la Figura 23, se presentan las curvas cinéticas de degradación FEC de naranja de metilo, y la linealización de dichas curvas para los fotoánodos calcinados a las diferentes temperaturas. Los porcentajes de remoción encontrados fueron 53%, 59,3% y 51,6% respectivamente para los fotoánodos calcinados a 300°C, 400°C y 500°C. Tal como se esperaba, la mayor respuesta fotoelectrocatalítica se obtuvo con el fotoánodo calcinado a 400°C ($K_a = 7,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). A dicha temperatura se tiene TiO₂ suficientemente cristalino y con presencia de nitrógeno, el cual favorece la fotoactividad bajo luz visible. La menor respuesta de la película calcinada a 500°C ($K_a = 6,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) que la de la calcinada a 300°C ($K_a = 6,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) está relacionada con la ausencia de nitrógeno en la primera, es decir, que su comportamiento es del TiO₂ puro. Este fenómeno de la eliminación del nitrógeno durante el proceso de calcinación ya ha sido reportado por otros autores [43, 44], y constituye un factor crítico en la preparación de fotoánodos.

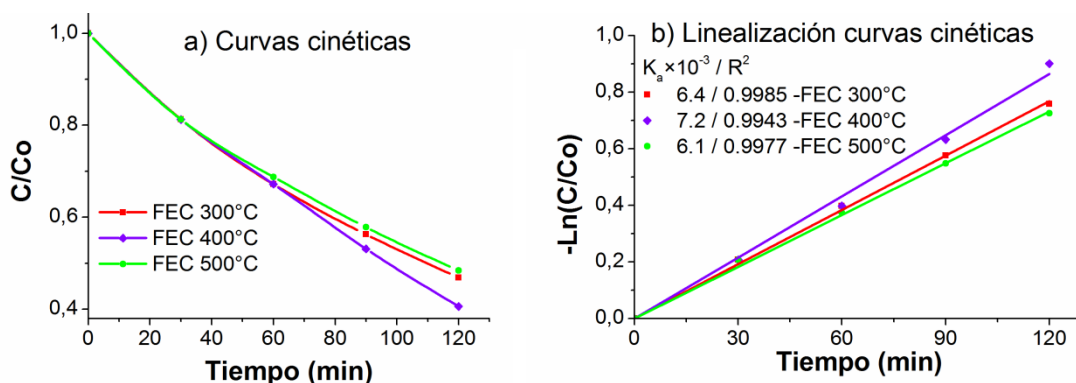


Figura 23. Efecto de la temperatura de calcinación en la degradación de naranja de metilo

La caracterización óptica por espectroscopia UV-Vis y los valores de E_g para estos fotocatalizadores se muestran en la Figura 24. Debido al exceso de material carbonáceo en la muestra calcinada a 300°C (ver Anexo J) no fue posible determinar su valor de E_g . En cuanto a las muestras calcinadas a 400°C y 500°C, se observa que hay un mayor desplazamiento del umbral de absorción hacia la región visible en los fotocatalizadores calcinados a 400°C, lo cual coincide con los valores de E_g encontrados para 400°C (3,05 eV) y 500°C (3,13 eV) e indica que el dopaje del material se llevó a cabo a 400°C.

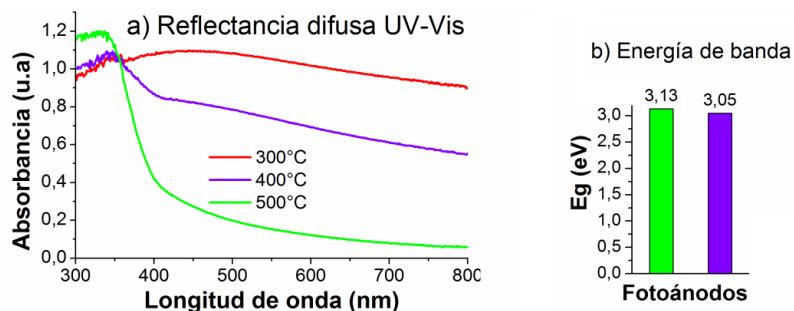


Figura 24. Caracterización por espectroscopia UV-Vis para los polvos de TiO_2-N obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación.

Los resultados electroquímicos para este estudio de la temperatura de calcinación se presentan en la Figura 25. El comportamiento atípico de los fotoánodos calcinados a $500^\circ C$ se atribuye al desprendimiento del recubrimiento debido a su baja adherencia. Por su parte los fotoánodos calcinados a $300^\circ C$ y $400^\circ C$ presentan un comportamiento característico pero con la diferencia de que la mayor diferencia de fotopotencial corresponde al de $400^\circ C$. Es decir, que el fotoánodo calcinado a dicha temperatura presenta mayor poder oxidante, lo cual se correlaciona con los resultados fotoelectrocatalíticos y con la caracterización óptica.

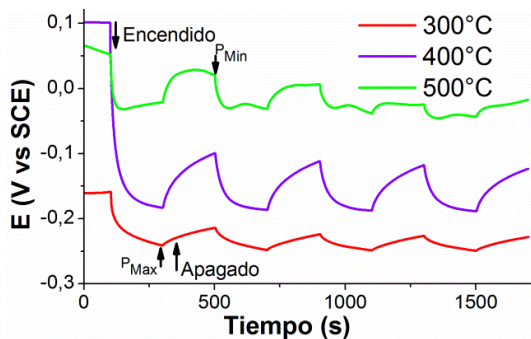


Figura 25. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos de TiO_2-N a diferentes temperaturas de calcinación.

Teniendo en cuenta, los resultados de las cinco variables para la síntesis de fotoánodos de TiO_2-N , el procedimiento recomendado para tal fin es el siguiente: Preparar una solución buti-p-butanol con relación molar 1:16, someter dicha solución a baño de agua de $40^\circ C$, agregar gota a gota el agente dopante, en relación molar 1:2 con respecto al buti-p, mantener el sol en el baño por 2 horas. Una vez obtenidas las películas con dicho sol, se deben llevar a calcinación a una temperatura de $400^\circ C$.

5. CONCLUSIONES

El aumento de la relación buti-p:butanol desde 1:8 hasta 1:16 favorece la actividad fotoelectrocatalítica del material debido a la mayor inclusión de nitrógeno dentro del TiO_2 , y al incremento del área efectiva de los fotocatalizadores.

Al utilizar una relación molar buti-p:EDA 1:2 se obtuvieron los valores de E_g (3,13) más bajos, esto permite afirmar que el nitrógeno se incorporo en la estructura del TiO_2 reduciendo su ancho de banda prohibida, lo anterior soportado en el análisis de FT-IR donde estos fotoánodos fueron los únicos que presentaron vibraciones a la altura de 1116 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Ti-N.

El efecto de las variables temperatura y tiempo de síntesis, fue catalizar las reacciones de hidrólisis y/o condensación y de la inclusión del dopante en el TiO_2 . La temperatura del baño de síntesis más adecuada fue 40°C , mientras que a 60°C se acelera la hidrólisis del sol impidiendo el dopaje. Por su parte, se encontró que el tiempo de síntesis más apropiado fue 2 horas, tiempos mayores generan crecimiento de los granos, que se reflejan en disminución de la electrofotoactividad del catalizador.

El aumento de la temperatura de calcinación de los fotoánodos de 300°C a 500°C , tiene dos efectos opuestos en cuanto a la fotoactividad del catalizador, en primer lugar, se favorece la cristalización de fases (anatasa y rutilo), con lo cual se favorece la fotoactividad. Pero por otro lado, el aumento de temperatura conlleva a la eliminación del nitrógeno del catalizador, perdiendo así fotoactividad bajo luz visible. En este sentido, se encontró que la temperatura de calcinación más adecuada es 400°C .

6. RECOMENDACIONES

Mejorar el diseño del montaje fotoelectrocatalítico con el propósito de aumentar la eficiencia en la reacción y así de esta manera obtener mayores porcentajes de remoción del contaminante.

Comprobada la fotoactividad de los materiales preparados en la remoción de naranja de metilo, se recomienda probar los fotoánodos en la degradación de otros contaminantes industriales.

Extender los niveles de estudio de las variables propuestas con el propósito de optimizar las condiciones encontradas en este proyecto. También se recomienda evaluar la variable atmósfera del horno durante la calcinación, ya que es probable que un ambiente inerte o reductor evite la eliminación del nitrógeno y mejore así la fotoactividad del $\text{TiO}_2\text{-N}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. DOMENECH, W. JARDIN y M. LITTER, «Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,» vol. 1, pp. 1-26, 2000.
- [2] L. GARCÉS y G. PEÑUELA, «Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar,» *Medellín, Corporación Universitaria Lasallista*, vol. 3, pp. 51-76 , 2006.
- [3] J. BLANCO, S. MALATO, C. ESTRADA, E. BALANDA, S. GELOVER y T. LEAL, «Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea,» vol. 3, pp. 51-76, 2006.
- [4] X. CHEN y S. S. MAO, «Titanium Dioxide Nanomateriales: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications,» *American Chemical Society*, 2007.
- [5] J. BLANCO, S. MALATO, C. ESTRADA, E. BANDALA, S. GELOVER y T. LEAL, «Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea,» vol. 3, pp. 51-76, 2006.
- [6] S. SATO, «Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region,» *Chem Phys Lett*, vol. 123, pp. 126-128, 1986.
- [7] Z. ZHAO y Q. LIU, «Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation,» *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, pp. 1-10, 2008.
- [8] E. M. CÓRDOBA, Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis, Bucaramanga: COLCIENCIAS, 2010.
- [9] C. D. VALENTIN, E. FINAZZI, G. PACCHIONI, A. SELLONI y S. LIVRAGHI, «N-doped TiO₂: theory and experiment,» *Chem. Phys.*, vol. 339, p. 44–56, 2007.
- [10] R. ASAHI, Y. TAGA, W. MANNSTADT y A. J. FREEMAN, «Electronic and optical properties of anatase TiO₂,» *Physical Review B*, vol. 61, pp. 7459-7465, 2000.

- [11] S. A. BILMES, R. J. CANDALI, A. ARANCIBIA y L. BÁRBARA, «Fotocatálisis asistida por potencial,» de *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, Buenos Aires, CYTED, 2001, pp. 165-188.
- [12] M. ÁLVAREZ, Efecto de $M+X/ZrO_2$, CON $M = Mn, Fe, Co, Ni$ y Cu , en las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2 , Iztapalapa: Universidad autónoma metropolitana Iztapalapa, 2008.
- [13] A. REGAZZONI, «De las Soluciones a los Oxidos:Hidrólisis y Precipitación,» Febrero 2010. [En línea]. Available: <http://www.tandar.cnea.gov.ar/eventos/Nano2010/Regazzoni.pdf>. [Último acceso: 12 Agosto 2012].
- [14] «Laboratorio de Nanotecnología,» [En línea]. Available: <http://www.labnano.org.mx/esp%20proceso%20sol-gel.htm>.. [Último acceso: 12 Agosto 2012].
- [15] C. S. G. JEFFREY, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Boston: Academic press, 1990.
- [16] R. CANDAL, S. BILMES y M. BLESA, «Semiconductores con actividad fotocatalítica,» de *Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED*, Buenos Aires, CYTED, 2001, pp. 79-101.
- [17] L. CASTELLANOS y M. REY, Obtención de fotoánodos de $n-TiO_2$ con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio, Bucaramanga: Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [18] R. BERANEK y H. KISCH, «Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO_2 ,» *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 7, pp. 40-48, 2008.
- [19] A. KIM, M. FILLER, S. KIM y S. BENT, «Layer-by-Layer Growth on Ge(100) via Spontaneous Urea Coupling Reaction,» *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 127, pp. 6123-6132, 2005.
- [20] X. ZHOU, F. PENG, H. WANG, H. YU y J. YANG, «Preparation of nitrogen doped TiO_2 photocatalyst by oxidation of titanium nitride with H_2O_2 ,»

Materials Research Bulletin, vol. 46, p. 840–844, 2011.

- [21] S. KIM y S. PARK, «Influence of N-doped TiO₂ on lithium ion conductivity of porous polymeric electrolyte membrane containing LiClO₄,» *Solid State Ionics*, vol. 212, p. 18–25, 2012.
- [22] W. WU, Z. WU, C. LIANG y X. CHEN, «In Situ FT-IR Spectroscopic Studies of CO Adsorption on Fresh Mo₂C/Al₂O₃ Catalyst,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 7088-7094, 2003.
- [23] M. E. MALYSHEV, E. A. PAUKSHTIS y L. V. MALYSHE, «Interaction of N₂ with the Acid Sites of Oxides,» *Kinetics and Catalysis*, vol. 46, p. 107–113, 2005.
- [24] A. College, «IR Areas of Interest,» [En línea]. Available: <http://faculty.augie.edu/~duffy/IRAreasChem201.pdf>. [Último acceso: 6 Junio 2012].
- [25] N. T. NOLAN, D. W. SYNNOTT, M. K. SEERY, S. J. HINDER y A. V. WASSEN, «Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO₂,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. %1 de %2211-212, p. 88–94, 2012.
- [26] K. H. YOON, J. S. NOH, C. H. KWON y M. MUHAMMED, «Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 95, pp. 79-83, 2006.
- [27] T. LÓPEZ, R. GÓMEZ, E. SÁNCHEZ, F. TZOMPANTZI y L. VERA, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vols. %1 de %22295-99 (2001). , pp. 95-99, 2001.
- [28] J. M. HERNÁNDEZ ENRÍQUEZ, L. A. GARCÍA SERRANO y B. H. ZEIFERT SOARES, «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa,» *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 2008.
- [29] P. WANG, T. ZHOU, R. WANG y T.-T. LIM, «Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation,» *Elsevier Ltd*, vol. 45, pp. 5015-5026, 2011.
- [30] L. XIONG, S. HUANG, X. YANG y M. QI, «p-Type and n-type Cu₂O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal

- method and photoelectrochemical properties,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 2735–2739, 2011.
- [31] P. ACEVEDO, I. GONZÁLEZ, G. VÁSQUEZ y J. MANRÍQUEZ, «Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO,» *Quim. Nova*, vol. 34, pp. 390-396, 2011.
- [32] S. KRIMM, C. LIANG y G. SUTHERLAND, «Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene,» *Chemical Physics*, vol. 25, nº 3, 1956.
- [33] B. WANG y L. HU, «Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol–gel derived TiO₂-SiO₂ ormosil film,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, p. 417–422, 2005.
- [34] D. MONLLOR, Fotelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad, Alicante: Universidad de Alicante, 2010.
- [35] T. WANT, F. FENG y Y. WANG, «Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites,» *polymer bulletin*, vol. 56, pp. 413-426, 2006.
- [36] L. TORRES y M. RUIZ, «Efecto del dopaje de indio y níquel en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de polvos nanométricos de titania preparada por sol-gel,» *Facultad de Ingeniería Civil, UANL. Departamento de Ecomateriales y Energía*, nº 4, 2011.
- [37] D. WANG, L. XIAO, Q. LUO, X. LI, J. AN y Y. DUAN, «Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol–gel method at temperatures lower than 300°C,» *J. H. Mat.*, vol. 192, p. 150– 159, 2011.
- [38] H. ZHANG y J. BANFIELD, «Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania,» *Chem. Mater*, vol. 14, pp. 4145-4154, 2002.
- [39] V. CARATTO, L. SETTI, S. CAMPODONICO, M. CARNASCIALI, R. BOTTER y M. FERRETTI, «Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method,» *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012.
- [40] R. M. TORRES. L, «Estudio de las propiedades estructurales, texturales y

catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel,» *Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil*, vol. 14, nº 53, 2011.

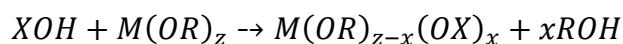
- [41] D. A. Arconada N., «Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂— anatasa producidos por sol-gel.,» *X Congreso Nacional de Materiales*, pp. 18-20, 2008.
- [42] T. SOTO, «Síntesis de partículas de dióxido de titanio por el método de sol-gel secado por pulverización y su aplicación en fotooxidación,» Morelia, Michoacán , 2011, p. 20.
- [43] X. QUI, Y. ZHAO y C. BURDA, «Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Group IVB Visible-Light-Photoactive Metal Oxide Nanoparticles,» *Advanced Materials*, vol. 19, p. 3995–3999, 2007.
- [44] Y. ZHAO, X. QUI y C. BURDA, «The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Nanoparticles,» *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 2629-2636, 2008.
- [45] R. CANDAL, J. RODRIGUEZ, G. COLÓN, S. GELOVER y V. ELENA, «Materiales para fotocátalisis y Electrofotocátalisis,» de *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, Buenos Aires, CYTED, 2001, p. 152.
- [46] J. L. ROPERO VEGA, K. L. ROSAS BARRERA y J. A. PEDRAZA, «Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M= Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 174, p. 196–199, 2010.

ANEXOS

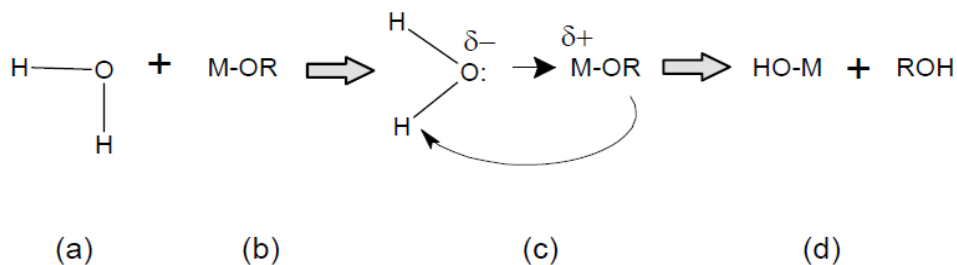
ANEXO A. REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DE ALCÓXIDOS METÁLICOS [45]

En el proceso sol-gel las principales reacciones involucradas son: **hidrólisis** (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies M-OH sumamente reactivas y la **condensación** de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel).

Reacción de hidrólisis en medio alcohólico



Hidrólisis

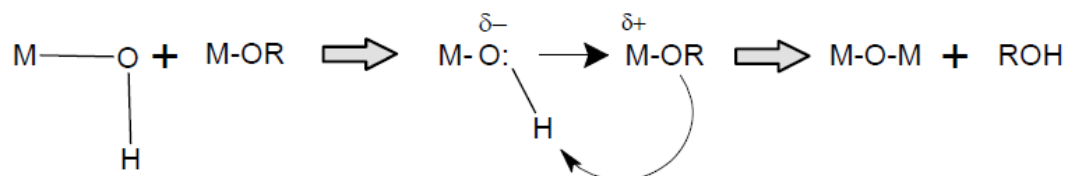


- (a) y (b), Substitución nucleofílica (S_N), y adición nucleofílica (A_N).
- (c) Transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi dentro del estado de transición.
- (d) Eliminación de las especies protonadas como alcohol.

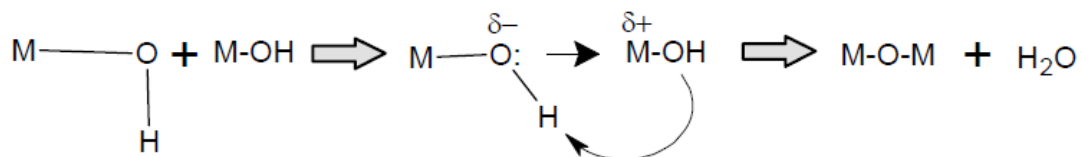
La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH) y dependiendo de las condiciones

experimentales se puede presentar tres mecanismos competitivos, alcoxolación, oxolación y olación.

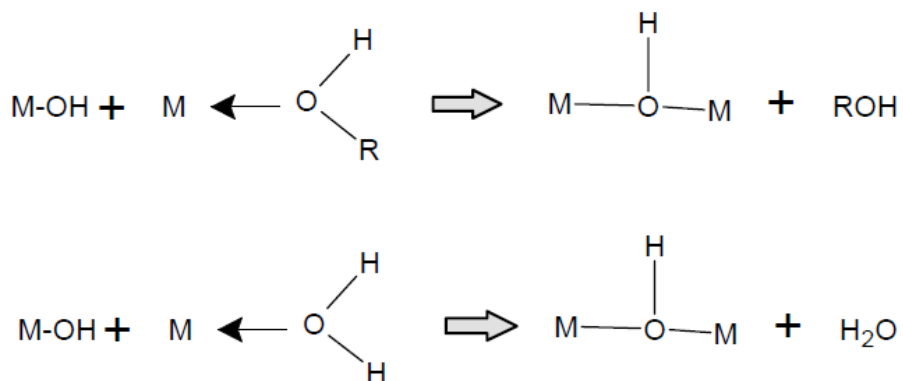
- a) Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol.



- b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



- c) Olación: cuando $N-Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación:



ANEXO B. REACTIVOS Y EQUIPOS

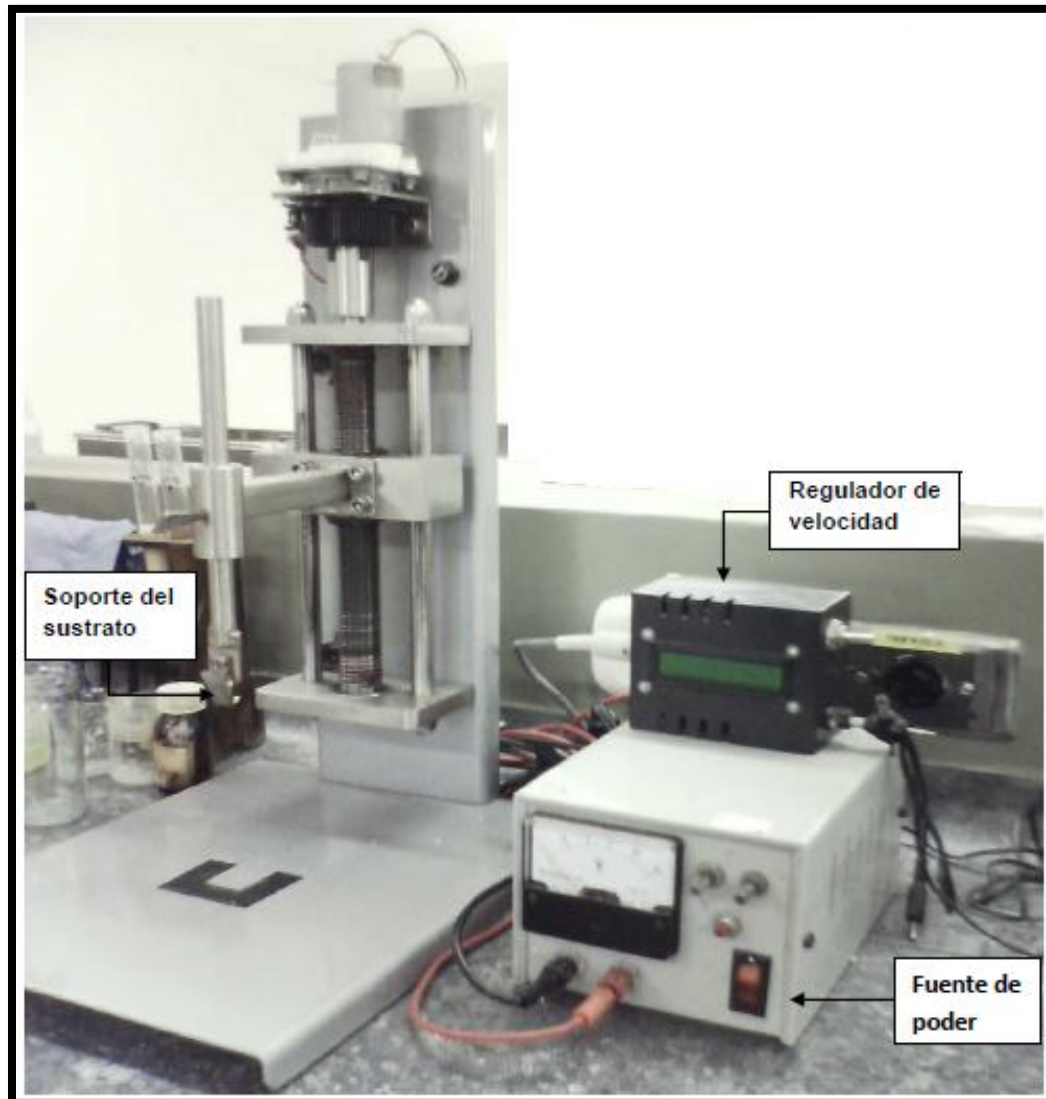
Reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula Química	Especificaciones
Butóxido de Titanio (IV), polímero	$[Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4]_n$	Aldrich; 100%
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	Aldrich; 100%
Agua destilada	H ₂ O	Lab. Ing. Química
Etilendiamina (EDA)	C ₂ H ₈ N ₂	Aldrich; 99%
Etanol Industrial	C ₂ H ₆ O	Merck; 98,9%
Acetona	C ₃ H ₆ O	Aldrich;
Naranja de Metilo(NM)	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Merck; 100%
Láminas de acero	Inox. AISI 304	Calibre 20
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	99%

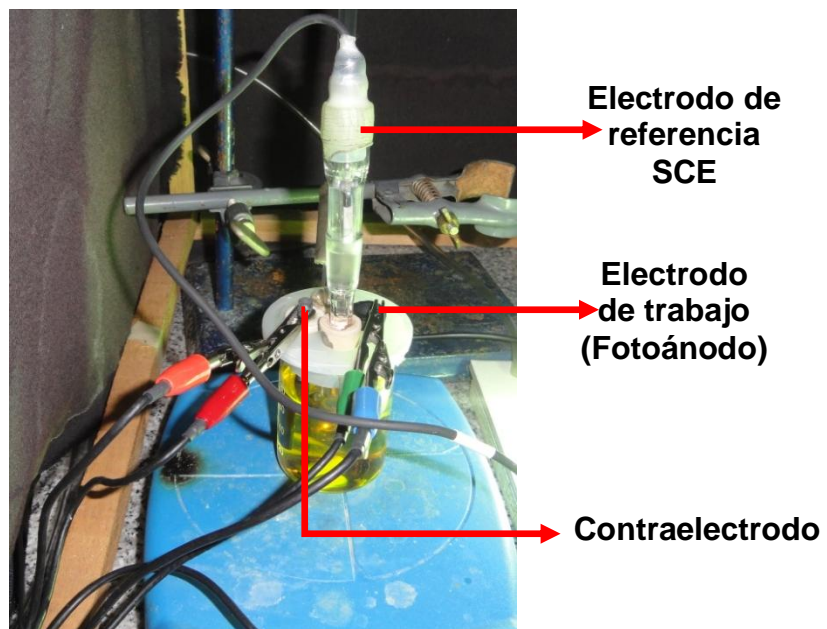
Equipos utilizados

Equipo	Aplicación
Agitadores magnéticos FM-008	Agitación de los soles
Baño de ultrasonido Elma E30H	Limpieza de los sustratos
Dip-coater – Laboratorio de cerámicos	Aplicación de los recubrimientos de TiO ₂ -N y TiO ₂
Horno Modelo 0,8, serie 2094, Industrias Terrígeno	Calcinación de los recubrimientos
Colorímetro SMART© Lamotte	Seguimiento de la concentración de MN
Lámpara de halogenuro metálico- (Philips 150 w)	Oxidación del NM y fenol bajo luz visible
Fuente de poder regulada – Laboratorio de cerámicos	Suministro de potencial
Celda fotoelectroquímica, 100mL	Electrofotodegradación de NM

ANEXO C. EQUIPOS PARA LA DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS (DIP-COATER)

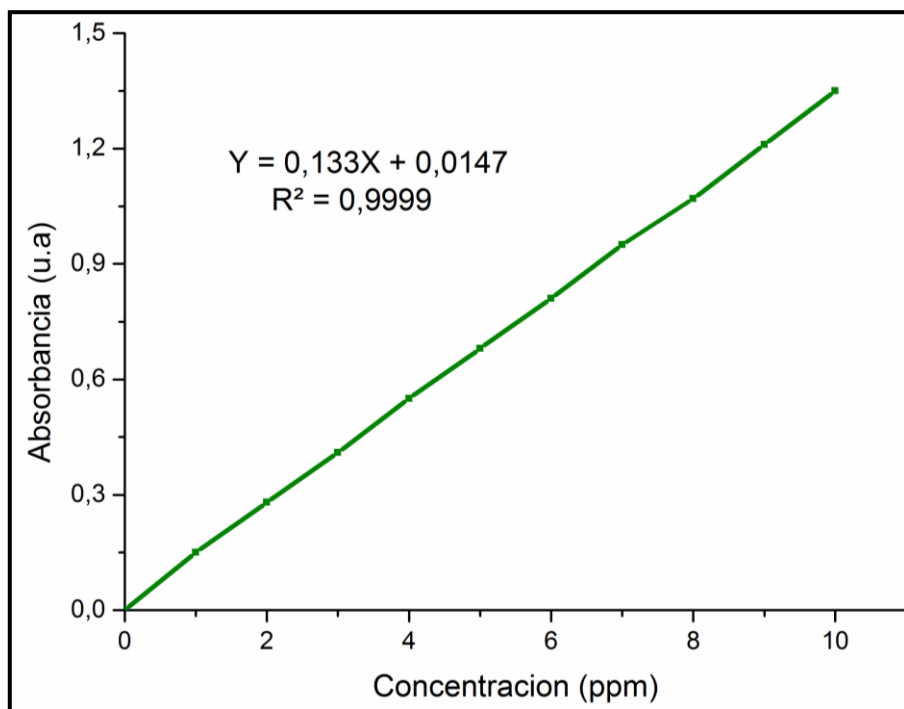


ANEXO D. CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS

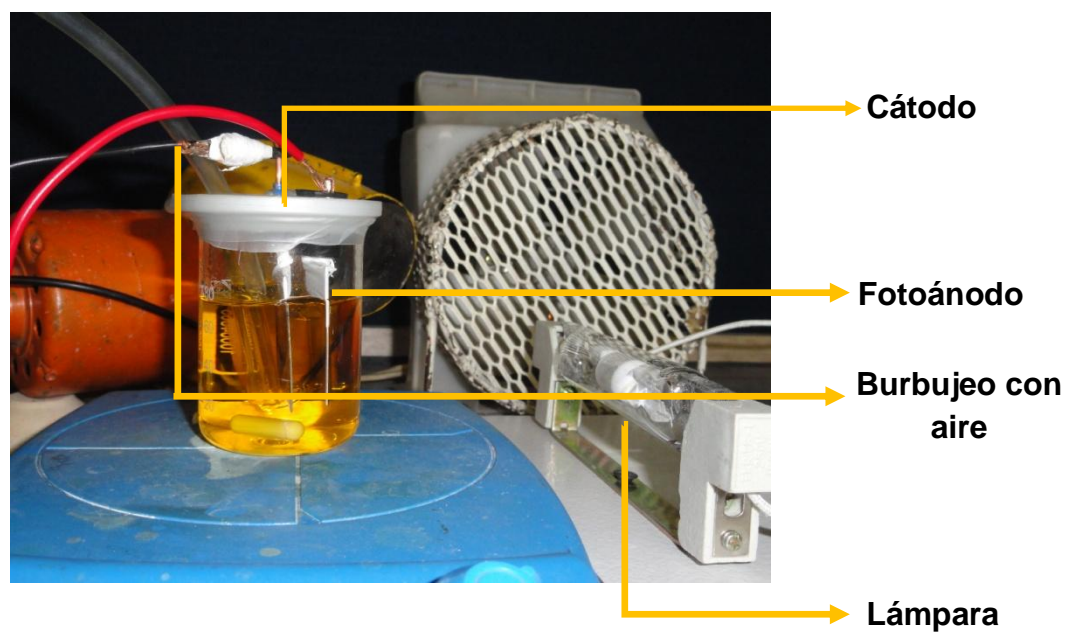
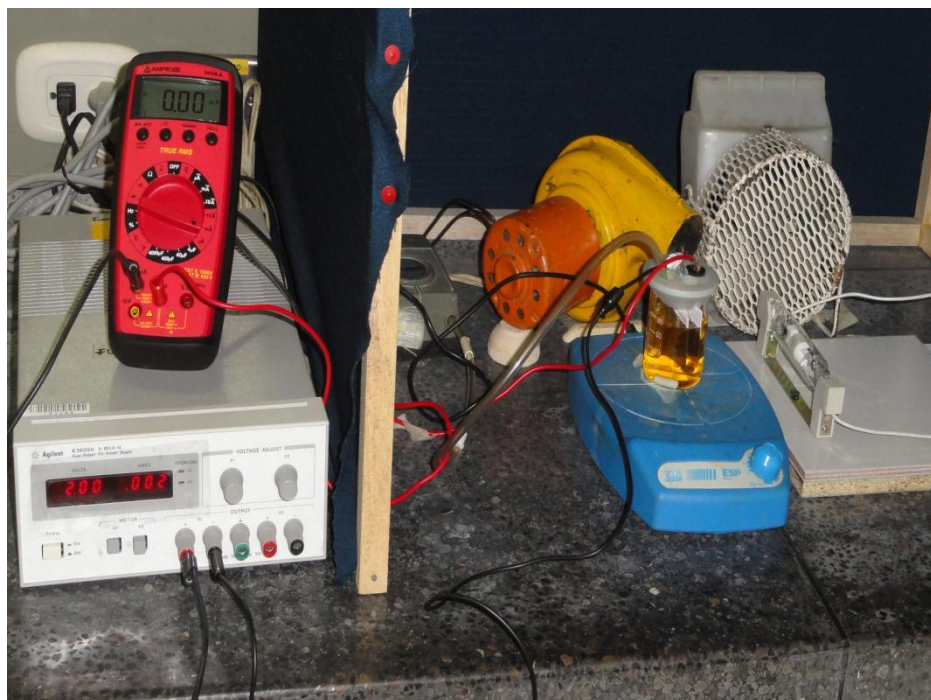


ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN DE NARANJA DE METILO

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a)
10	1,35
9	1,21
8	1,07
7	0,95
6	0,81
5	0,68
4	0,55
3	0,41
2	0,28
1	0,15



ANEXO F. CELDA ELECTROQUÍMICA DE DOS ELECTRODOS



ANEXO G. TRANSFORMACIÓN LINEAL DE LA CONCENTRACIÓN RELATIVA DE NARANJA DE METILO [46]

La curva de C/C_0 en función del tiempo está bien descrita por una curva monoexponencial lo que sugiere que un modelo de pseudo-primer orden de reacción puede ser utilizado para describir el comportamiento cinético de las muestras. Utilizando una modificación de Langmuir-Hinshelwood modelo, la tasa de fotodegradación se puede expresar como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad (1)$$

Debido a la baja concentración de naranja de metilo $K C_0 \leq 1$, el término del denominador $K C_0$ puede ser despreciado. Integrando la ecuación (1) con las condiciones iniciales $C = C_0$ en $t = 0$ el resultado es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_a t \quad (2)$$

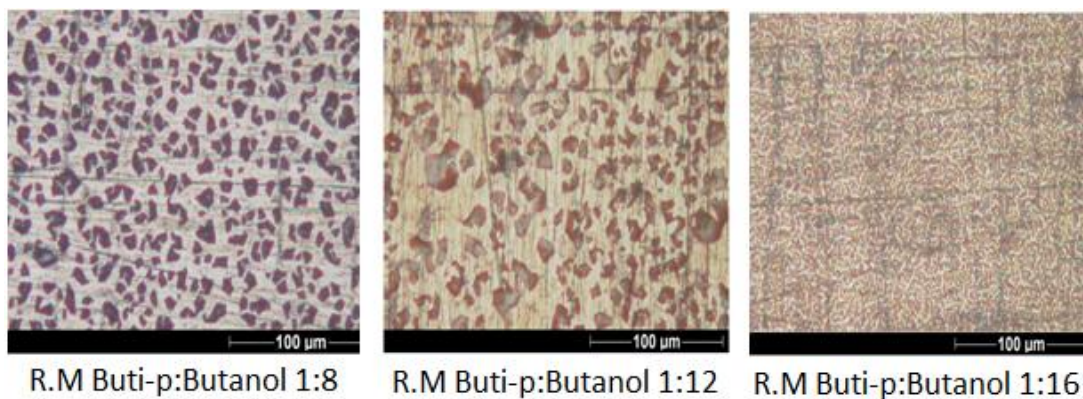
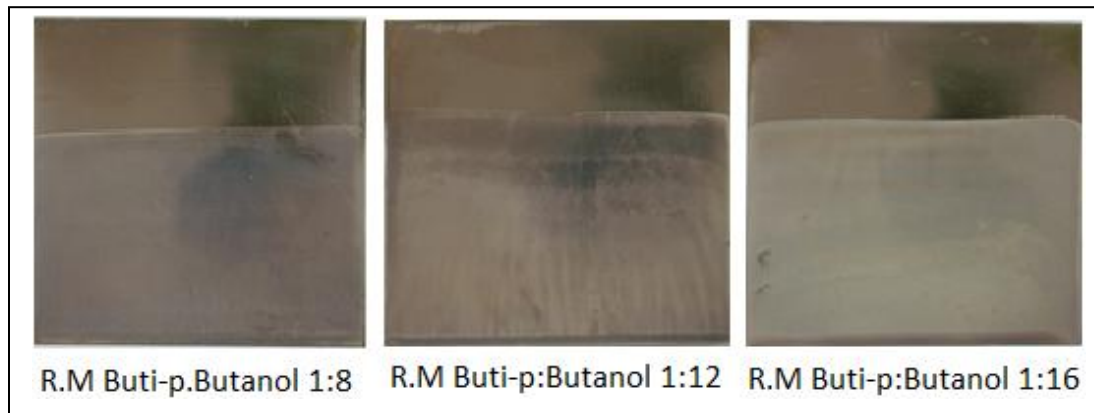
Donde $K_a = k_r K$ es una constante aparente de primer orden. La gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ frente al tiempo representa una línea recta. La pendiente de regresión lineal es K_a

Para la reacción de pseudo-primer orden el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se puede calcular de acuerdo con la ecuación.

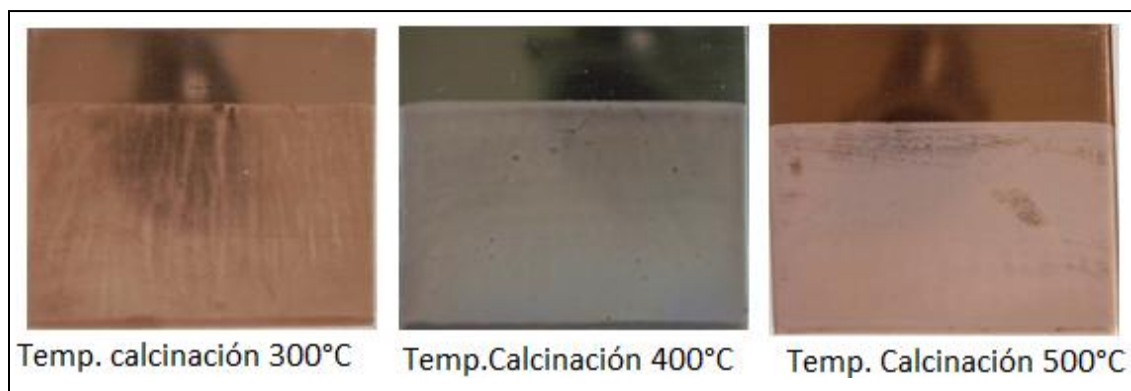
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_a} \quad (3)$$

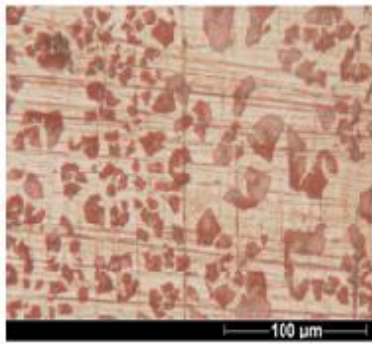
ANEXO H. MICROSCOPIA Y MACROSCOPIA CONFOCAL DE LOS FOTOÁNODOS

Macroscopía

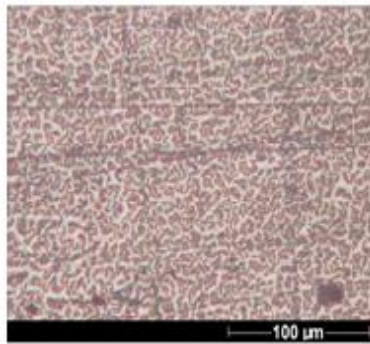


Macroscopía

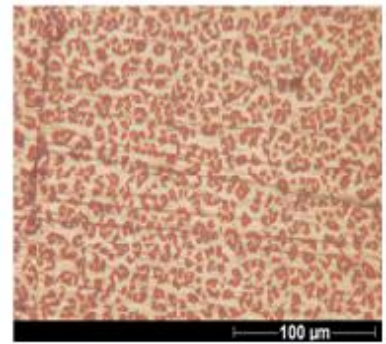




Temp. calcinación 300°C



Temp. Calcinación 400°C



Temp. Calcinación 500°C

Macroscopía



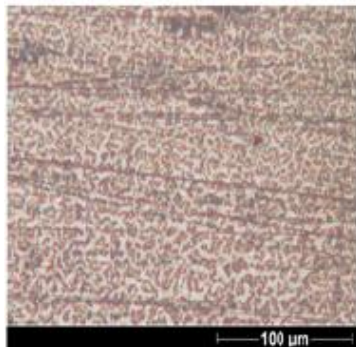
Tiempo Baño 0,5h



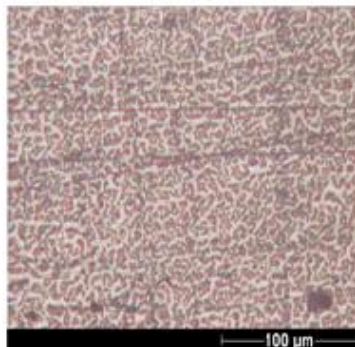
Tiempo Baño 2h



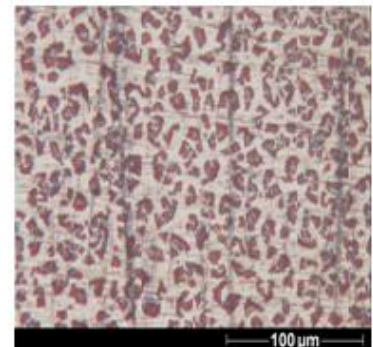
Tiempo Baño 4h



Tiempo Baño 0,5h



Tiempo Baño 2h



Tiempo Baño 4h

ANEXO I. 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 (λ_{nm}) a m (λ_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.

$$E(eV) = h\nu = h \frac{c}{\lambda(m)} \quad h = 4.13566733(10) \times 10^{-15} eV \cdot s$$

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

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

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

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

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))

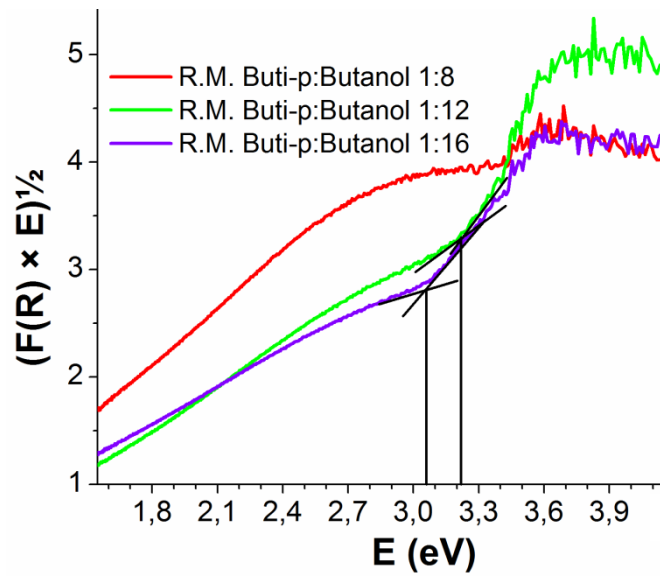
$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2R(\infty)}$$

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










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

Donde:

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



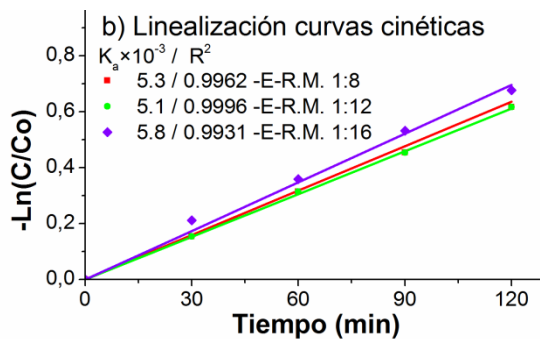
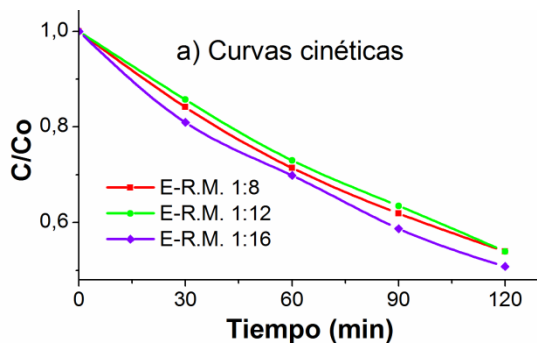
**ANEXO J. POLVOS OBTENIDOS A PARTIR DE SOLES DE TiO₂-N, TiO₂ Y
DEGUSSA P-25**

R.M. Buti-p:Butanol 1:8	R.M. Buti-p:Butanol 1:12	R.M. Buti-p:Butanol 1:16
		
R.M. Buti-p:EDA 1:1	R.M. Buti-p:EDA 1:2	R.M. Buti-p:EDA 1:3
		
Temp. Baño 25°C	Temp. Baño 40°C	Temp. Baño 60°C
		

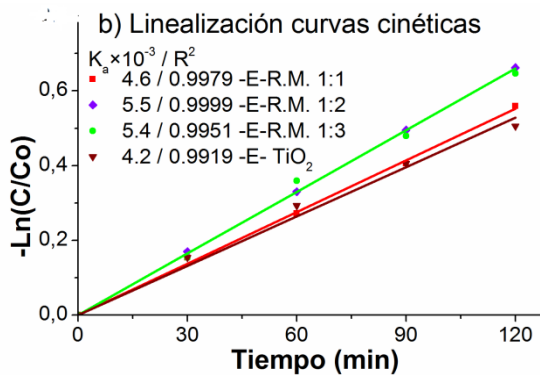
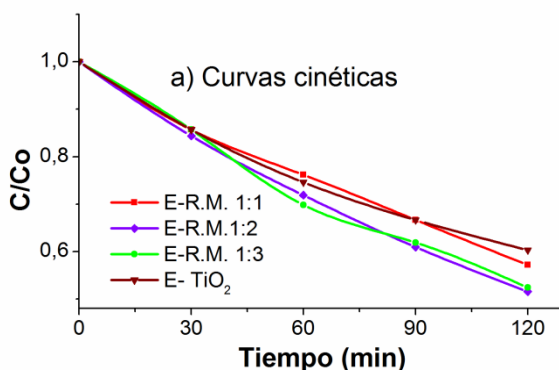
Tiempo Baño 1/2 h	Tiempo Baño 2 h	Tiempo Baño 4 h
		
Temp. Calcinación 300°C	Temp. Calcinación 400°C	Temp. Calcinación 500°C
		
TiO ₂	Degussa P-25	
		

ANEXO K. CURVAS CINÉTICAS Y SU LINEALIZACIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO POR ELECTRÓLISIS

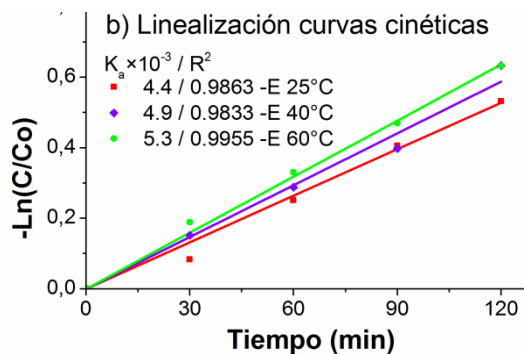
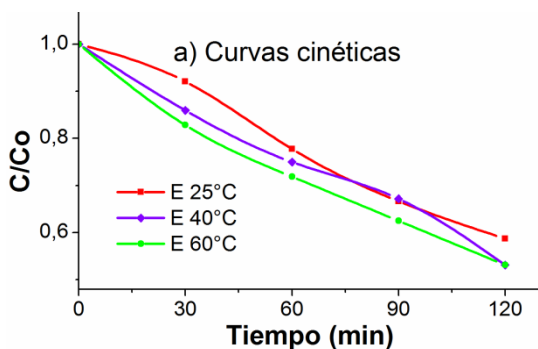
1. Relación molar buti-p:butanol.



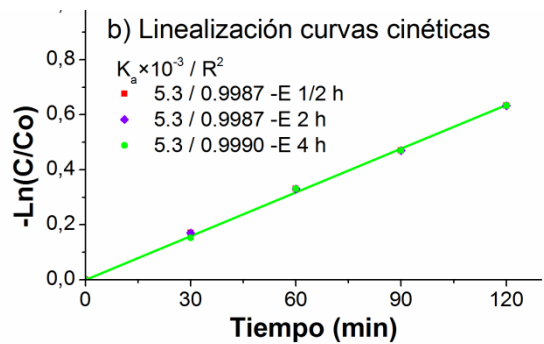
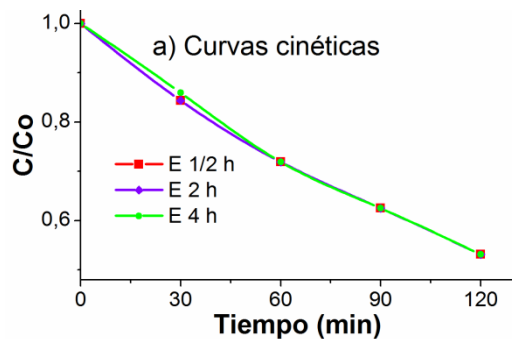
2. Relación molar buti-p:EDA.



3. Temperatura de baño de agua.



4. Tiempo del baño de agua



5. Temperatura de calcinación

