

Evaluación del Proceso de Decoloración de Soluciones de Naranja de Metilo por Adsorción y
Fotoelectrocatalisis Empleando el Sistema TiO₂-N-F/CVR

Anderson Alonso Pinzón Mogollón y Juan Felipe Méndez Arenas

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia

Codirectores

Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Kevin Leandro Rosas Barrera

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mi familia que me brinda su apoyo incondicional.

A María Alejandra, que con todo su amor ilumino mi camino.

A mis compañeros de carrera y amigos que aportaron con sus conocimientos y cariño.

Anderson Pinzón.

A mi madre Fanny Yaneth que nunca me abandonó en este proceso.

A mi Papá, el cual a la distancia me dio todo su apoyo.

A Dios, que me llenó de fortaleza en todo momento y borró en mí toda duda.

Juan Felipe Méndez Arenas

Agradecimientos

A la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su confianza, orientación, paciencia y por brindarnos la oportunidad de trabajar juntos en este proyecto.

Al Msc. Edgar Leonardo Castellanos, quien fue de gran ayuda en el trabajo de laboratorio, gracias por enseñarnos los procedimientos y cuidados en el desarrollo de experimentos.

Al Dr. Juvencio, por su amistad y orientación en el uso de equipos y desarrollo de pruebas electroquímicas, que mejoraron el contenido de nuestro proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
1 Objetivos.....	12
1.1 Objetivo General.....	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2 Estado del Arte.....	13
2.1 TiO ₂ Semiconductor.....	13
2.2 Adsorción y efecto del pH en la degradación de colorantes	13
2.3 Mecanismo de degradación fotocatalítica y fotoelectrocatalítica	14
2.4 Modificaciones en el TiO ₂	16
2.4.1 Co-dopaje no metálico (N-F- TiO ₂).....	16
2.4.2 Fotoánodo de TiO ₂ -CVR	18
2.5 Naranja de metilo.....	19
3 Metodología	20
3.1 Síntesis de CVR	20
3.2 Síntesis de TiO ₂ -N-F por la técnica Sol-Gel.....	20
3.3 Síntesis del sistema TiO ₂ -N-F/CVR	21
3.4 Caracterización morfológica y composicional del sistema TiO ₂ -N-F/CVR.....	21
3.5 Cinética de adsorción e isothermas de equilibrio	21
3.6 Fotocatálisis y fotoelectrocatalisis	22
4 Resultados y discusiones.....	23
4.1 Caracterización superficial y morfológica del sistema TiO ₂ -N-F/CVR	23

4.1.1	Ensayo de mojabilidad.....	23
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
4.1.3	Espectroscopía Raman.....	26
4.1.4	Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	27
4.1.5	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	29
4.2	Caracterización electroquímica del sistema TiO ₂ -N-F/CVR.....	31
4.2.1	Área electroactiva EASA-ESCA y voltamperometría cíclica.....	31
4.2.2	Voltamperometría de barrido lineal (LSV).....	32
4.3	Adsorción e isothermas de equilibrio.....	34
4.4	Adsorción y degradación fotocatalítica y fotoelectrocatalítica del naranja de metilo.....	38
4.5	Seguimiento Cronoamperométrico.....	40
4.6	Mecanismo propuesto de reacción.....	42
5	Conclusiones.....	44
	Referencias Bibliográficas.....	46
	Apéndices.....	60

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Fotografías obtenidas del ensayo de mojabilidad de las espumas CVR.</i>	23
Figura 2 <i>Caracterización morfológica y composicional SEM-EDS del sistema TiO₂-N-F/CVR.</i>	25
Figura 3 <i>Espectros RAMAN de espuma CVR y sistema TiO₂-N-F/CVR.</i>	26
Figura 4 <i>Espectros FTIR de los sistemas CVR, TiO₂-N-F/CVR y TiO₂-N-F/CVR (NM 50 ppm).</i> ..	28
Figura 5 <i>Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)</i>	30
Figura 6 <i>Voltamperometría cíclica de los sistemas CVR y TiO₂-N-F/CVR.</i>	31
Figura 7 <i>Determinación de la capacitancia del sistema CVR y fotoánodo TiO₂-N-F/CVR.</i>	32
Figura 8 <i>Curvas de voltamperometría lineal para el sistema TiO₂-N-F/CVR.</i>	33
Figura 9 <i>Curvas de adsorción de naranja de metilo sobre el sistema TiO₂-N-F/CVR (a) y q_e calculado a partir de curvas de adsorción (b).</i>	35
Figura 10 <i>Isotermas de adsorción</i>	36
Figura 11 <i>Porcentaje de remoción del naranja de metilo y capacidad de adsorción a 10, 25 y 50 ppm.</i>	39
Figura 12 <i>Degradación NM a distintos potenciales con iluminación UV a una concentración de 50 ppm.</i>	40
Figura 13 <i>Evolución de la corriente durante los ensayos fotoelectrocatalíticos de degradación de NM.</i>	41
Figura 14 <i>Mecanismo de degradación para la decoloración de naranja de metilo por medio del sistema TiO₂-N-F/CVR.</i>	42

Lista de Apéndices

Apéndice A <i>Etapas fundamentales en el proceso fotocatalítico</i>	60
Apéndice B <i>Mecanismo general de la reacción fotoelectrocatalítica</i>	61
Apéndice C <i>Recopilación de estudios para comportamiento de dopaje de N en TiO₂</i>	62
Apéndice D <i>Estructura molecular del naranja de metilo</i>	63
Apéndice E <i>Ancho de ligamentos y diámetro de poros</i>	64
Apéndice F <i>Espesor de película a partir de SEM</i>	65
Apéndice G <i>Parámetros para el cálculo de los modelos de isothermas de adsorción</i>	66
Apéndice H <i>Espectro UV-VIS sistema TiO₂-N-F/CVR fotoelectrocatalisis</i>	67
Apéndice I <i>Ecuación de Beer Lambert</i>	68

Resumen

Título: Evaluación del proceso de decoloración de soluciones de naranja de metilo por adsorción y fotoelectrocatalisis empleando el sistema TiO₂-N-F/CVR.*

Autor: Anderson Alonso Pinzón Mogollón y Juan Felipe Méndez Arenas^{***†}

Palabras Clave: TiO₂, Adsorción, Dopaje con nitrógeno y flúor, CVR, Naranja de Metilo, fotocatalisis, fotoelectrocatalisis.

Descripción: La contaminación de fuentes hídricas debido a la injerencia del desarrollo humano es una problemática de interés global. Hoy en día contaminantes provenientes de diferentes actividades humanas, industriales y agrícolas representan un peligro para la salud y el medio ambiente que constantemente desafían las tecnologías de remediación del agua. Un grupo de técnicas conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAO), destacan por su elevada capacidad para formar especies oxidantes activas, como el *OH y O₂* que tienen la capacidad de oxidar contaminantes en CO₂ y H₂O sin subproductos. Entre los PAO la fotocatalisis y fotoelectrocatalisis (FEC) fueron seleccionadas en este trabajo para evaluar la capacidad de descontaminación de naranja de metilo (NM), mediante la síntesis de un fotoánodo compuesto de TiO₂ dopado con Nitrógeno y Flúor (TiO₂-N-F) soportado en carbón vítreo reticulado (CVR). La FEC permite inhibir etapas de recombinación de pares electrón-hueco al aplicar un potencial prolongando al sistema fotocatalítico, mejorando así la capacidad oxidativa del fotoánodo. Por ello, se evaluaron características fisicoquímicas y fotoelectrocatalíticas mediante espectroscopía UV-VIS, Raman, FTIR, SEM-EDS, además, técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal (LSV), con la finalidad de mostrar el impacto que genera el uso de espumas de carbón vítreo como soporte de películas de TiO₂-N-F y su rendimiento en la degradación de contaminantes. En esta contribución se encontró que el fotoánodo 3D desarrollado en el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la Universidad Industrial de Santander es eficiente en la degradación de NM y exhibe sinergia entre las propiedades del CVR y el semiconductor dopado, obteniendo una elevada capacidad adsorbente del sistema.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directores: Dra. Elcy María Córdoba Tuta, Dr. Juvencio Vázquez Samperio, Dr. Kevin Leandro Rosas Barrera.

Abstract

Title: Evaluation of the bleaching process of methyl orange solutions by adsorption and photoelectrocatalysis using the TiO₂-N-F/CVR system.*

Author(s): Anderson Alonso Pinzón Mogollon, Juan Felipe Mendez Arenas ‡‡

Key Words: TiO₂, Absorption, Doping with nitrogen and fluorine, CVR, Methyl Orange, degradation, Photocatalysis, Photoelectrocatalysis.

Description: The contamination of water sources due to the interference of human development is a problem of global concern. Nowadays, pollutants from different human, industrial and agricultural activities represent a health and environmental hazard that constantly challenge water remediation technologies. A group of techniques known as advanced oxidation processes (AOPs) stand out for their high capacity to form active oxidizing species, such as *OH and O₂*, which have the ability to oxidize pollutants into CO₂ and H₂O without by-products. Among the PAO, photocatalysis and photo electrocatalysis (FEC) were selected in this work to evaluate the methyl orange (MO) degradation capacity of a photoanode composed of TiO₂ doped with nitrogen and fluorine (TiO₂-N-F) supported on reticulated vitreous carbon (RVC), especially FEC because it allows inhibiting recombination stages of electron-hole pairs by applying a prolonged potential to the photocatalytic system, thus improving the oxidative capacity of the photoanode. Physicochemical and photoelectrocatalytic characteristics were evaluated by UV-VIS spectroscopy, cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), RAMAN, FTIR, SEM-EDS, in order to show the impact generated by the use of reticulated carbon foams as a support for TiO₂-N-F films and their performance in the degradation of pollutants. It was found that the 3D photoanode developed at the Research Group in Development and Technology of New Materials (GIMAT) of the Industrial University of Santander is efficient in the degradation of MO and exhibits synergy between the properties of the RVC and the doped semiconductor, obtaining an elevated absorbing capacity of the system.

* Degree Work

‡‡Faculty of Physical Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisers: PhD. Elcy María Córdoba Tuta, PhD. Juvencio Vázquez Samperio and PhD. Kevin Leandro Rosas Barrera.

Introducción

La presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos en fuentes hídricas es un problema mundial, originado por la actividad del ser humano y de diversas industrias, además de ser un peligro latente para la salud y el medio ambiente (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Forgacs et al., 2004). Por ello, han surgido a lo largo del tiempo distintas técnicas para tratar esta problemática, como los procesos avanzados de oxidación (PAO), dentro de los cuales se encuentra la fotoelectrocatalisis (FEC); técnica eficiente en la degradación de sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas la cual combina procesos tanto electroquímicos como fotocatalíticos (Rawat et al., 2016). Dicho proceso basa su funcionamiento en la generación de pares electrón-hueco por la acción de un potencial a través de una fuente de energía y una fotogenerada por radiación de luz en un fotoánodo, dando lugar a portadores de carga generados que reaccionan con el agua para formar especies altamente oxidantes, principalmente radicales hidroxilos que promueven la oxidación del contaminante (Yates., 2009). La FEC consigue un mayor intercambio de carga entre la superficie del semiconductor (fotoánodo) y las especies en la interfase; ya que disminuye la recombinación de portadores de carga por el gradiente de potencial que los mantiene separados (Reddy et al., 2016). Hoy en día se desarrollan nuevos materiales empleados como fotoánodos con la capacidad de oxidar sustancias complejas mediante procesos fotoelectrocatalíticos (S. Wu & Hu, 2021).

El diseño de un fotoánodo, considera factores como: adherencia del catalizador al sustrato, la estabilidad del sustrato en el medio, el área superficial expuesta a la solución, absorción de luz-energía, velocidad de las reacciones de reducción-oxidación en la superficie de un fotoánodo iniciadas por los electrones-hueco fotogenerados y tiempo de vida de estos portadores de cargas (Bilmes et al., 2001). Uno de los fotocatalizadores más estudiados en la fabricación de fotoánodos

para FEC ha sido el TiO₂, mostrando resultados remarcables en la remediación ambiental (Pelaez et al., 2012). Sin embargo, dentro del mecanismo de degradación fotoelectrocatalítica la generación de pares electrón-hueco del TiO₂ requiere de la absorción de energía en el rango UV debido a que el band gap (rango energético donde no existen estados electrónicos) es de 3,2 eV en la fase anatasa. (Zarei & Ojani, 2017). La acción fotoelectrocatalítica de estos fotoánodos puede mejorar según el tipo y naturaleza de sustrato sobre el cual es soportado el catalizador, la modificación de su composición y los tratamientos aplicados en su fabricación (Castellanos, 2015). Comúnmente, las películas semiconductoras de TiO₂ han sido depositadas sobre sustratos planos de titanio, acero inoxidable, vidrios cerámicos (SiO₂-ZnO) entre otros, los cuales restringen la absorción de luz debido a su estructura compacta y baja área superficial, llevando a bajo rendimiento fotoelectrocatalítico (Bilmes et al., 2001). Por ello, se ha buscado inmovilizar el semiconductor en sustratos tridimensionales como grafeno, C₃N₄, mallas del mismo semiconductor, nanocompuestos tridimensionales. (García-Segura & Brillas, 2017). Teniendo en cuenta los diversos avances realizados en FEC y con miras a la creación de un nuevo material innovador que enfrente la problemática ambiental en la que se contextualiza el uso de los PAO, en el presente trabajo de grado se investiga el comportamiento fotoelectrocatalítico de un fotoánodo 3D compuesto de TiO₂ dopado con Nitrógeno y Flúor (TiO₂-N-F) soportado en carbón vítreo reticulado (CVR) en la degradación de colorante naranja de metilo (NM), evaluando la morfología del recubrimiento semiconductor dopado, las fases presentes, y la respuesta electroquímica del sistema. Así mismo, se estudió la cinética de adsorción del colorante, teniendo en cuenta que esta puede considerarse como la primera etapa de reacción en los procesos de fotodegradación de contaminantes.

1 Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad del sistema TiO₂-N-F/CVR para decolorar soluciones de naranja de metilo mediante los procesos de adsorción y fotoelectrocatalisis.

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar películas de TiO₂-N-F sobre sustratos 3D carbonosos utilizando las técnicas sol-gel y spin coating.

Estudiar el fenómeno de adsorción de naranja de metilo en el sistema TiO₂-N-F/CVR mediante pruebas de adsorción y ajuste a modelos cinéticos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible del sistema TiO₂-N-F/CVR mediante pruebas de fotoelectro-oxidación de naranja de metilo.

2 Estado del Arte

2.1 TiO₂ Semiconductor

El TiO₂ es un excelente semiconductor con aplicación en diferentes campos como purificador ambiental y uso en procesos de oxidación en la remoción de contaminantes debido a sus propiedades autolimpiantes. Las ventajas principales del TiO₂ son atribuidas a su alta estabilidad química, biocompatibilidad, propiedades físicas, ópticas y eléctricas; además de un bajo costo y gran poder oxidante. Entre las fases cristalinas del TiO₂, brookita, rutilo y anatasa, la fase anatasa es aquella cuya respuesta fotocatalítica bajo radiación UV supera las anteriores formas alotrópicas del TiO₂ ya mencionadas, motivo por el cual es la fase más estudiada en los procesos fotoelectrocatalíticos y fotocatalíticos, en gran parte por la vida prolongada de los portadores de carga y separación espacial de los mismos (e⁻ BC, h⁺ BV) (Luttrell et al., 2015). No obstante, debido a su amplio *band gap*, es necesaria gran cantidad de energía para promover un e⁻ desde su banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) siendo aprovechado solo cerca del 5% del espectro solar absorbido para alcanzar reacciones fotocatalíticas envueltas en la descontaminación del agua (longitudes de onda menores a los 400 nm-UV)(Anpo & Takeuchi, 2003; Zhang & Song, 2009).

2.2 Adsorción y efecto del pH en la degradación de colorantes

La adsorción es el primer paso en la interacción entre fotoánodo y contaminante. Las dos etapas principales en la adsorción son adsorción química o física, seguida de la interacción del semiconductor soportado y el contaminante, en este caso el colorante (Chiu et al., 2019). La efectividad del proceso depende de parámetros como el tipo de adsorbente, pH del sistema, temperatura, química y física del adsorbente (Natarajan et al., 2018). El pH del sistema entre los

anteriores parámetros mencionados constituye un punto vital en dicha interacción-adsorción afectando la estructura molecular del colorante (ver Apéndice D), así como las cargas acumuladas sobre la superficie del semiconductor, en este caso TiO₂. Dependiendo del pH de la solución tanto cargas positivas H⁺ como negativas OH⁻ pueden formarse en la superficie del fotocatalizador, por lo cual, es importante mencionar el estado anfótero del TiO₂ con respecto al punto de carga cero (PZC), el cual es el punto asociado al valor de pH en el cual la carga eléctrica neta es cero. El (PZC) para el TiO₂ suele estar entre pH 6 y 7, por lo que la adsorción de los contaminantes iónicos sobre el TiO₂ es dependiente de su carga y del pH de la solución, lo cual representa un aspecto importante en la interacción adsorbato-adsorbente (Antonopoulou et al., 2015; Paola et al., 2001; Park et al., 2005). En soluciones con pH < PZC (soluciones ácidas) la superficie del fotocatalizador se carga positivamente dando lugar a especies como Ti-OH²⁺ o Ti-OH llevando a la rápida adsorción de colorantes aniónicos como es el caso del naranja de metilo (Bahrudin et al., 2020; Tsai et al., 2019).

2.3 Mecanismo de degradación fotocatalítica y fotoelectrocatalítica

El proceso fotocatalítico de degradación de contaminantes con TiO₂ puede resumirse en tres etapas como lo son: la excitación, separación-migración y recombinación, dando lugar a reacciones redox mediante especies altamente oxidantes (Qian et al., 2019) (ver Apéndice A). En la celda donde el fotoánodo (semiconductor TiO₂) se expone a radiación lo suficientemente energética para superar el *band gap*, la separación de las cargas de los pares electrón-hueco (e_{BC}⁻-h_{BV}⁺) se lleva a cabo. Los h_{BV}⁺ son especies altamente oxidantes, mientras que los electrones eyectados hacia la banda de conducción constituyen una especie altamente reductora. Por ello, la interacción de los h_{BV}⁺ con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del semiconductor trae consigo la formación de la especie oxidante hidroxilo (•OH). Así mismo, la producción del

radical hidroxilo puede llevarse a cabo vía O₂ y consiste en la interacción del O₂ adsorbido con los e_{BC}⁻ conduciendo a la formación del radical super óxido (O₂^{•-}) además de otras especies reactivas intermedias como HO₂[•] y H₂O₂ (radical peroxilo y peróxido) (Qian et al., 2019). Sin embargo, los electrones fotoexcitados tienden a volver a su estado basal recombinándose con el agua adsorbida o con los huecos fotogenerados, siendo esta la principal falencia de los procesos fotocatalíticos convencionales. Teniendo en cuenta lo anterior se han desarrollado nuevas tecnologías que emplean el acoplamiento de procesos electroquímicos (fotoelectrocatalisis), lo cual minimiza dicha recombinación (Bessegato et al., 2015; Pelaez et al., 2012). En La fotoelectrocatalisis , además de irradiar el fotoánodo se aplica un potencial el cual promueve la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Este campo eléctrico lleva al movimiento de los electrones desde el fotoánodo hasta el contraelectrodo o cátodo, variando el sentido del flujo de e⁻ según la naturaleza del semiconductor (tipo n o tipo p) (Tu et al., 2020). Los e_{BC}⁻ son llevados por el circuito externo promoviendo reacciones de reducción las cuales ocurren proporcionando mayores h_{BV}⁺ y formando los radicales •OH, entre otras especies altamente oxidantes, mineralizando y/o degradando el contaminante con una energía de activación menor (ver Apéndice B) (Arotiba et al., 2020; Peleyeju & Arotiba, 2018). La efectividad del proceso fotoelectrocatalítico puede ser influenciado por ciertas condiciones de operación, diseño del sistema y tipo de fotoánodo. Así mismo, factores externos como la difusión de luz incidente, adsorción-desorción de las moléculas de contaminante sobre el fotoánodo, oxígeno disponible en el sistema, características electrónicas del semiconductor, intensidad del campo eléctrico en la región de inmovilización de portadores de carga, pH, potencial aplicado y electrolito de soporte afectan directamente el proceso fotoelectrocatalítico (Daghrir et al., 2012; N. Wang et al., 2009; W. Y. Wang et al., 2010). Por lo

tanto, controlar dichos factores del proceso puede llevar a la fotodegradación selectiva en determinados contaminantes.

2.4 Modificaciones en el TiO₂

El TiO₂ es un material semiconductor no estequiométrico, es decir, su arreglo molecular no se mantiene en proporciones iguales a lo largo de su estructura electrónica (TiO_{2-x}) exhibiendo vacancias de oxígeno y, en consecuencia, presentando características de un semiconductor tipo n (Pelaez et al., 2012). Se ha investigado que determinados arreglos atómicos en la red cristalina del TiO₂ puede llevar a defectos superficiales como Ti⁺³ así como vacancias de oxígeno, los cuales en la práctica impactan directamente en la absorción de luz visible (Xing et al., 2013). Algunos defectos en la estructura cristalina pueden introducir estados electrónicos en el *band gap* del semiconductor aproximadamente 2 eV por encima de la banda de valencia influyendo directamente en la duración o recombinación de los pares electrón-hueco. Por ello, a través de la modificación de la estructura cristalina del TiO₂ se busca optimizar el rendimiento fotocatalítico en la degradación de contaminantes. Una técnica importante de modificación del TiO₂ es el dopaje, en donde la dispersión de los átomos introducidos en la estructura cristalina del semiconductor genera nuevos estados energéticos en el band gap. Huang et al., 2016; Lan et al., 2019, han investigado la inclusión de elementos dopantes como metales de transición (W, Cr, Zr, Fe), tierras raras y dopaje no metálico (N, C, P, S, F, B) con el fin de lograr la separación de los portadores de carga ayudando a la difusión de los mismos hacia la superficie siendo el enfoque del presente estudio la interacción del co-dopaje no metálico N-F en el TiO₂.

2.4.1 *Co-dopaje no metálico (N-F- TiO₂)*

El nitrógeno en el TiO₂ ha sido extensamente estudiado debido a la capacidad de ser introducido en la red del TiO₂ como átomo intersticial gracias a su relación de radio atómico N/Ti

< 0.5, estabilidad y baja energía de ionización (Pelaez et al., 2012). Se ha descubierto que los estados químicos y distribución de las especies de N en TiO₂ son dependientes de los procesos de obtención entre los cuales destacan la implantación iónica (bombardeo de haz de iones sobre la superficie de un material), sol-gel, hidrólisis y pirólisis utilizando como fuente de nitrógeno para el dopaje el dióxido de nitrógeno, amonio, trietilamina, urea y tiourea (Ansari et al., 2016; Bellardita et al., 2019). Sin embargo, existen ciertas discrepancias en cuanto a la naturaleza de la interacción del dopaje de N en la estructura del TiO₂. Se encontró un grupo de hipótesis de diferentes autores respecto al dopaje con nitrógeno revelando cierta discusión en cuanto al mejoramiento fotocatalítico, así como la causa de la absorción de luz en el espectro visible con el dopaje de nitrógeno (ver Apéndice C).

Por otro lado, se han reportado investigaciones en la síntesis de materiales fotoactivos F-TiO₂ que demuestran la adsorción de moléculas contaminantes en la superficie del catalizador de TiO₂ dopado con flúor, llevando a la formación de vacancias de oxígeno y espacios de Ti⁺³ debido a la interacción entre especies F y Ti⁺⁴ (D. Li et al., 2005). Se ha demostrado que la síntesis de TiO₂ dopado por medio de hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio junto con fluoruro de amonio aumenta la actividad fotocatalítica debido a la estabilización de la fase anatasa y la supresión de las fases cristalinas como brookita y rutilo (Castellanos, 2015). El dopaje con flúor a su vez ha sido usado en la compensación de las cargas inducidas por el dopaje con N para evitar las vacantes de oxígeno como se presenta comúnmente en el co-dopaje de N y F en TiO₂ (Di Valentin et al., 2008; D. Li et al., 2005; Nguyen & Nguyen, 2012). Mediante la síntesis de N-F- TiO₂ (anatasa) por el método sol-gel, utilizando como precursores trietilamina (N) y fluoruro de amonio (F), se ha demostrado que la alta fotoactividad en la degradación de p-clorofenol bajo luz visible es producto de un efecto sinérgico en el co-dopaje (Antonopoulou et al., 2015). Así mismo, se

evidencia que el co-dopaje de N-F previene la transformación desde anatasa a rutilo en TiO₂ y previene la remoción del nitrógeno dopante durante el tratamiento hidrotérmal (G. Wu et al., 2010). Finalmente, en otros estudios se sintetizó TiO₂ dopado con N-F soportado sobre un compuesto vítreo, en donde mediciones de resonancia paramagnética electrónica (EPR) entre muestras co-dopadas y ausentes de dopaje revelaron la presencia de distintas especies de N en el N-F TiO₂ (NO_x,NH₃) expresando alta sensibilización a la luz visible. La abundancia de estos centros paramagnéticos confirma la formación de estados energéticos dentro del band gap del TiO₂ siendo beneficioso en la degradación de contaminantes orgánicos (Pelaez et al., 2010).

2.4.2 Fotoánodo de TiO₂-CVR

La inmovilización del TiO₂ sobre soportes 3D como mallas metálicas, zeolita, fieltro carbonoso, andamios de quitosán (TiO₂/CS), estructuras carbonosas como carbón activado mesoporoso, grafeno, esferas porosas de carbón y carbón vítreo reticulado han demostrado ser opciones eficientes en la remoción de pesticidas, inactivación bacteriana, degradación de colorantes y mineralización de metales pesados (Bergamonti et al., 2019; Nemiwal et al., 2021; Reddy et al., 2016; Shen et al., 2016). Sobre las estructuras mencionadas anteriormente resalta el carbón vítreo reticulado el cual es un material atractivo para su uso como soporte-electrodo debido a su estructura reticulada, alta porosidad, estructura rígida, resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica como térmica (Walsh et al., 2016). El CVR es un material sintetizado por medio de la carbonización de espumas poliméricas impregnadas con resinas fenólicas, epóxicas y/o furfural termoestables cuyo resultado es un material de alta porosidad ~ 97%. Investigaciones acerca del uso del CVR como electrodo, revelaron que el incremento de grupos funcionales como -COOH, -C=O, y -C-HO en la superficie puede mejorar su carácter hidrofílico y disminuir la resistencia a la difusión de oxígeno disuelto proveyendo más sitios activos superficiales

favoreciendo la adsorción de contaminantes orgánicos (Jin et al., 2019). Su estructura de “panal de abejas” le ha hecho un material adecuado para la oxidación de contaminantes orgánicos en procesos de oxidación avanzada, promoviendo la quimisorción de contaminantes (Walsh et al., 2016). El uso de espumas CVR como sustrato de películas de TiO₂ para fines de remediación ambiental se ha reportado en algunas investigaciones. (Méndez et al., 2012), por medio de la técnica sol-gel, logró sintetizar TiO₂ soportado llegando a un 80% de reducción de la concentración de fenantreno. En tanto, X. Wang et al., 2017 bajo la misma técnica de impregnación logró depositar películas de TiO₂ en espumas comerciales de carbón activado exhibiendo porcentajes de degradación fotocatalítica del naranja de metilo hasta 87%. Así mismo, Arciniegas, 2020 logró degradar naranja de metilo con la implementación de un sistema 3D de TiO₂-N/CVR, alcanzando una degradación fotocatalítica del colorante hasta de un 89%.

2.5 Naranja de metilo

Distintos trabajos han utilizado como moléculas modelo de toxicidad elevada el naranja de metilo (NM) para medir la capacidad de remediación de un sistema fotocatalítico (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Tsai et al., 2019). Su estructura molecular se compone de un grupo funcional cromóforo azo -N=N- en medio básico o -N-NH- en medio ácido, unido a moléculas funcionalesceptoras de electrones como grupos carboxilo o sulfónico, (ver Apéndice D). El NM es una molécula orgánica difícilmente degradable mediante tratamientos como cloración, filtración, ozonización y la biorremediación, debido a su naturaleza xenobiótica recalcitrante donde la mayoría de sus compuestos intermedios de degradación son altamente tóxicos y carcinógenos (Azin & Moghimi, 2018). Por consiguiente, en el presente estudio, enfocado en mitigar la actual problemática ambiental, se seleccionó como molécula modelo el NM,

evaluándose los procesos de adsorción y degradación fotoelectrocatalítica del contaminante utilizando el fotoánodo de TiO₂-N-F/CVR.

3 Metodología

3.1 Síntesis de CVR

Los sustratos CVR fueron fabricados a partir de una plantilla polimérica impregnada con resina de sacarosa, la cual se preparó partiendo de 50 mL de una solución 0.4g/mL de sacarosa (azúcar comercial) y 2×10^{-3} N de ácido nítrico (Merck, 65%), calentada a 70 °C durante 48 h, y posteriormente diluida con 3 mL de agua desionizada. Las espumas impregnadas se curaron a 200 °C durante 1 h y se calcinaron bajo atmósfera de nitrógeno a 1000 °C durante 1 h (Terán, 2018). Las CVR fueron tratadas ultrasónicamente en acetona (J.T. Baker, 99.6%), ácido sulfúrico 1M (Baker, 97.9%) y etanol (Merck, 98%), con el fin de aumentar su hidrofiliidad.

3.2 Síntesis de TiO₂-N-F por la técnica Sol-Gel

Para la obtención de los soles precursores del TiO₂ dopado con N y F se partió de una solución de 5 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) (Aldrich, 97%), 5 mL de isopropanol (J.T. Baker, 99.6%), adicionada a una segunda solución de 30 mL de HNO₃ 0.2 M y 4 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%), ambas soluciones se mezclaron a 900 RPM durante 12 h. El dopaje de TiO₂ con Nitrógeno y Flúor se consiguió agregando a la solución 5 mL de trietilamina (Merck, 99%) y 0,93g de Fluoruro de Amonio (J.T. Baker, 99%) con una agitación de 12 h. (Castellanos, 2015).

3.3 Síntesis del sistema TiO₂-N-F/CVR

La síntesis del sistema TiO₂-N-F/CVR, se realizó por inmersión, vacío y spin coating a 500 RPM. Las espumas CVR fueron sumergidas en el sol de TiO₂-N-F durante 10 minutos en una cámara de vacío, con el fin garantizar una mayor penetración del sol sobre los ligamentos de la espuma. Se repitió este procedimiento dos veces más, realizando un secado en intervalos de 15 min entre capas de impregnación, obteniéndose un recubrimiento de 3 capas (Arciniegas, 2020). Para favorecer el dopaje del TiO₂ y la estabilidad de la fase anatasa, las espumas recubiertas fueron llevadas a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 17 psi durante 4 h y sinterización a 400 °C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min durante 1 h. (Castellanos, 2015).

3.4 Caracterización morfológica y composicional del sistema TiO₂-N-F/CVR

A través de un microscopio óptico confocal (Hirox KH-7700) se evaluó cualitativamente la mojabilidad de los sustratos de CVR. La morfología de los fotoánodos fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (Quanta FEG 650), su composición mediante técnicas de microanálisis EDS (EDAX Apolo X), espectroscopía Raman (HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) con láser de 532 nm y potencia de 2mW, espectroscopía infrarroja (Perkin-Elmer RX-1) en el rango de longitud de onda de 400-4000cm⁻¹ (técnica de pastillas de KBr) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS) (Thermo Scientific K-alpha).

3.5 Cinética de adsorción e isothermas de equilibrio

En este estudio se buscó conocer la naturaleza de la adsorción entre el naranja de metilo (adsorbato) y el fotoánodo TiO₂-N-F/CVR. Se estudió la decoloración del NM respecto al tiempo durante 80 minutos, evaluando tres concentraciones: 10, 25 y 50 mg/L a un pH de 3 y, posteriormente, por medio del cálculo de los parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir,

Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich con el fin de determinar el mecanismo de interacción.

3.6 Fotocatálisis y fotoelectrocatalisis

Los experimentos de fotocatálisis y fotoelectrocatalisis se llevaron a cabo en 25 mL de solución de naranja de metilo a concentraciones de 50 ppm a pH 3.0 (ajustado mediante H₂SO₄ Merck, 90%), usando como fuente de luz una lámpara halógena PHILIPS MHN-TD 150W con filtro UV. Los experimentos se realizaron durante 200 minutos en 2 etapas para fotocatálisis (oscuro e iluminación) y 3 etapas para fotoelectrocatalisis; en oscuro (etapa 1), bajo la aplicación de tres potenciales diferentes 0.6, 1 y 1.4 V (etapa 2) y bajo iluminación con aplicación de potencial (etapa 3), donde se registró la variación de la concentración del colorante mediante Beer Lambert y la técnica de espectroscopía UV-VIS (Espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific Evolution 220). Para las mediciones electroquímicas de voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica y cronoamperometría se empleó un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 en una celda de tres electrodos, con un fotoánodo de TiO₂-N-F/CVR como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl (KCl 0,1M) como referencia y barra de grafito como electrodo auxiliar en sulfato de sodio (Na₂SO₄ 0,1M y 1M) como electrolito soporte.

4 Resultados y discusiones

4.1 Caracterización superficial y morfológica del sistema TiO₂-N-F/CVR

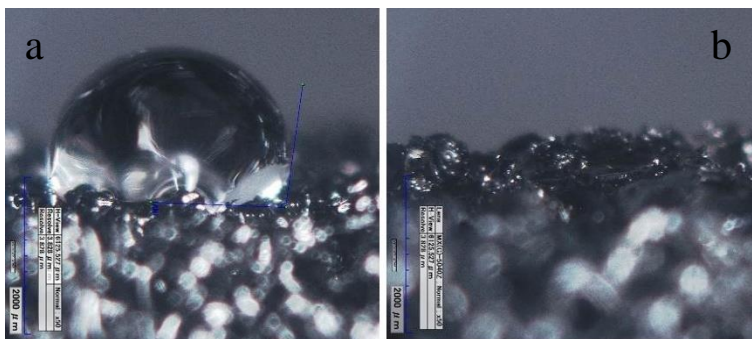
4.1.1 Ensayo de mojabilidad

Se realizó un ensayo cualitativo de mojabilidad para demostrar la importancia del tratamiento de ultrasonido propuesto para la activación de la superficie de los sustratos carbonosos. En la Figura 1 se comparan las imágenes tomadas de los ensayos de mojabilidad (gota de agua yacente), observándose que la gota de agua permanece estable sobre la superficie del CVR sin tratar (a), mientras que luego del tratamiento ultrasónico en los 4 baños (b), la gota de agua desapareció, mojando completamente los ligamentos de la espuma carbonosa.

A partir de este resultado, todas las espumas CVR obtenidas fueron expuestas al mismo tratamiento ultrasónico con el fin de asegurar la mojabilidad del sol precursor de la película semiconductor de TiO₂-N-F mejorando la homogeneidad y adherencia del recubrimiento sobre la superficie de los ligamentos de CVR.

Figura 1

Fotografías obtenidas del ensayo de mojabilidad de las espumas CVR.



Nota. Imágenes tomadas de los ensayos de mojabilidad. (a) CVR antes del tratamiento en los baños ultrasónicos. (b) CVR luego del tratamiento en los baños ultrasónicos.

Mediante microscopía confocal (Hirox KH-7700) se realizaron mediciones de ancho de ligamentos y dimensión de poros (ver Apéndice E) a 35X en una plantilla polimérica (muestra A), una espuma CVR (muestra B) y el sistema TiO₂-N-F/CVR (muestra C), obteniendo anchos de ligamento de $283,98 \pm 4 \mu\text{m}$, $234,44 \pm 6.2 \mu\text{m}$ y $273,93 \pm 5.3 \mu\text{m}$ y dimensiones de poro de $1706,63 \pm 7.4 \mu\text{m}$, $1306,72 \pm 8.4 \mu\text{m}$ y $1649,63 \pm 5.7 \mu\text{m}$ para las muestras A, B y C correspondientemente. Las disminuciones del espesor de ligamento y del tamaño de poro durante la carbonización de la espuma polimérica (cambio de A a B) se correlaciona con la reducción volumétrica de la misma, la cual fue calculada en 17,4% (Terán, 2018). Ahora bien, la modificación del CVR con la película de TiO₂-N-F conllevó a un aumento del 16,8% en el espesor del ligamento, lo que indicaría un espesor de la película cercano a 20 μm .

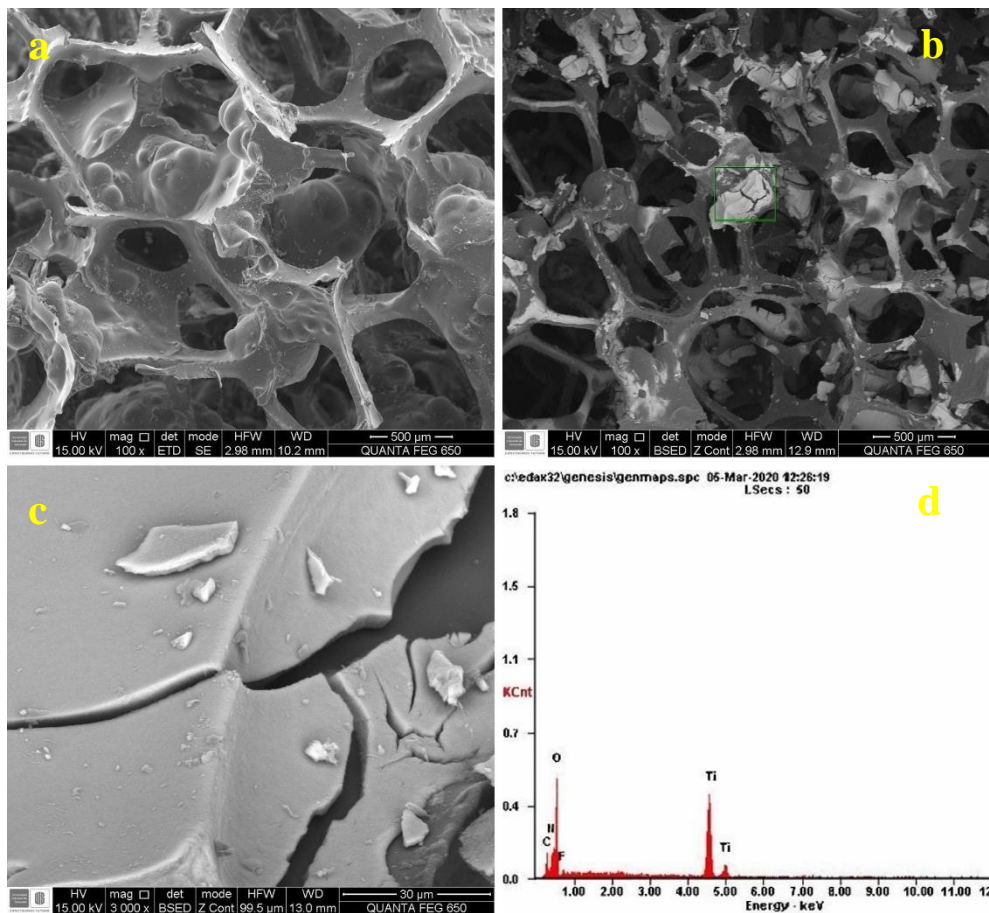
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figura 2 (a) y (b) se presentan las micrografías SEM tomadas a 100 aumentos para las espumas CVR y TiO₂-N-F/CVR. Se observa la morfología porosa semejante a un panel de abejas característica del CVR y la deposición de la película sobre los ligamentos de la espuma. Por su parte la micrografía tomada a 3000 aumentos, Figura 2(c), indica que la película semiconductor obtenida es densa y presenta agrietamientos, defecto típico de los recubrimientos sol-gel relacionado a esfuerzos de tensión generados por la contracción del recubrimiento durante la evaporación del solvente así como la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del CVR y el recubrimiento (Terán, 2018). Las películas presentan buena adherencia al sustrato a pesar de su agrietamiento, acción mecánica y el ambiente ácido de los ensayos realizados con ellas (10 pruebas de degradación por espuma), lo cual resulta de gran interés en términos de reutilización de estos materiales. Adicionalmente se realizaron mediciones de espesor de película (ver Apéndice F) obteniéndose un espesor promedio de $26,1 \pm 4 \mu\text{m}$. Este valor, más cercano a la realidad, es un

poco mayor al calculado previamente a partir de las micrografías ópticas (20 μ m). El análisis EDS sobre el recubrimiento TiO₂-N-F, Figura 2(d) revela dos picos de energía característico de emisiones de Ti (4.5 y 4.9 keV), confirmando la presencia de este elemento en la película. Adicionalmente, se observa un pico de energía alrededor de los 0.45 keV, el cual pertenece al N y 0.7 keV que pertenece al F, por lo que se comprueba la presencia de estos dos elementos en la película de TiO₂ depositada.

Figura 2

Caracterización morfológica y composicional SEM-EDS del sistema TiO₂-N-F/CVR



Nota. Microscopía electrónica de barrido, (a) y (b) se presentan las imágenes tomadas a 100 aumentos para la espuma CVR y el sistema TiO₂-N-F/CVR, (c) indica que la película semiconductor obtenida es densa y presenta agrietamientos y d) revela dos picos de energía

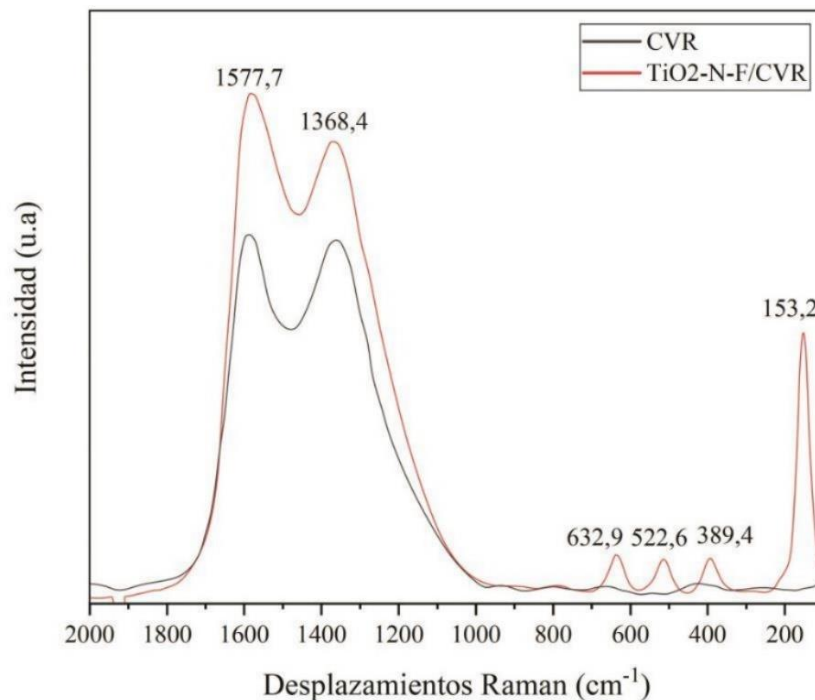
característico de emisiones de Ti (4.5 y 4.9 keV), confirmando la presencia de este elemento en la película.

4.1.3 Espectroscopía Raman

Mediante espectroscopía RAMAN se analizó la espuma carbonosa sin recubrimiento (CVR) y la recubierta con la película del semiconductor (TiO₂-N-F), ver Figura 3.

Figura 3

Espectros RAMAN de espuma CVR y sistema TiO₂-N-F/CVR



Nota. Espectros RAMAN de espuma carbonosa sin recubrimiento (CVR) y la recubierta con la película del semiconductor (TiO₂-N-F)

En las muestras analizadas es posible identificar dos bandas principales alrededor de 1368,4 cm⁻¹ y 1577,7 cm⁻¹ picos conocidos como las bandas D y G del carbono, respectivamente. La banda G, corresponde a la vibración del estiramiento en los enlaces sp² del C y está relacionada con la extensión en la que se repite determinada estructura dentro de un cristal. Así mismo, se identifica la banda D relacionada con el alto grado de desorden intersticial o ruptura de la estructura

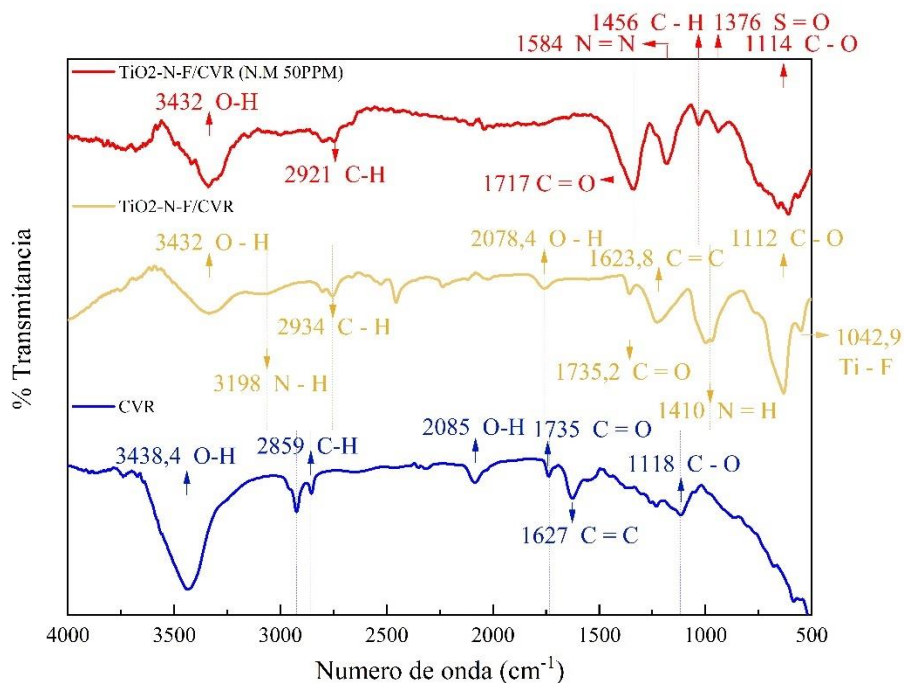
cristalina del carbono (Šupová et al., 2012). Se observa un corrimiento de la banda G del carbono de los 1580 cm⁻¹ a los 1577,7 cm⁻¹ el cual se relaciona con la simetría de los cristales del grafito, dominados por una simetría tricoordinada (cristalización grafítica). Las CVR recubiertas presentaron modos a 153,2 cm⁻¹ y 632,9 cm⁻¹ que pertenecen a movimientos mixtos de átomos de Ti y O, la señal 389,4 cm⁻¹ está asociada con la vibración pura de los átomos de Ti, y el modo 632,9 cm⁻¹ se relaciona con la vibración pura de los átomos de O (Frank et al., 2012; Ojeda et al., 2011). Cabe resaltar que la presencia de elementos dopantes (N y F) en el espectro Raman se evidencian por medio del desplazamiento a longitud de ondas mayores de los modos vibracionales del TiO₂. Trabajos previos como el de (Castellanos, 2015) reportan un desplazamiento de la banda Eg de 147cm⁻¹ a 153cm⁻¹ en presencia de ambos dopantes (nitrógeno y flúor), banda que coincide con la obtenida en el presente trabajo (153,2 cm⁻¹) por lo cual se asocia a un desplazamiento obtenido en la modificación del TiO₂ con nitrógeno y flúor.

4.1.4 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

En la Figura 4 se observan los espectros infrarrojos de los sistemas CVR, TiO₂-N-F/CVR y TiO₂-N-F/CVR (NM 50 ppm), este último hace referencia al sistema TiO₂-N-F/CVR luego del ensayo de adsorción en solución de 50 ppm de NM. En los espectros de las tres muestras se identifica una banda en el rango de 3432-3438,4 cm⁻¹ asociada al estiramiento de los enlaces O-H y la presencia de vibración de C-O a 1114-1118 cm⁻¹ (Szeluga et al., 2018).

Figura 4

Espectros FTIR de los sistemas CVR, TiO₂-N-F/CVR y TiO₂-N-F/CVR (NM 50 ppm)



Nota. Bandas identificadas del espectros FTIR, línea azul sustrato carbonoso CVR, línea amarilla sistema TiO₂-N-F/CVR (blanco), línea roja sistema TiO₂-N-F/CVR (con adsorción de NM 50 ppm)

Las bandas observadas en el rango entre 2859,3-2973,3 cm⁻¹ presentes en los tres sistemas corresponden a vibraciones de estiramiento -C-H- de los grupos CH₃ y/o CH₂ encontrados en compuestos orgánicos (Terán, 2018). En los sistemas CVR y TiO₂-N-F/CVR se encontraron vibraciones de enlace C=O del grupo carbonilo, responsable del carácter hidrofílico de la superficie de la espuma (Kuang & Constant, 2015), así como el enlace C=C aromático a 1735 cm⁻¹ y 1623,8-1627 cm⁻¹, respectivamente, los cuales son característicos del sustrato (Calixto-Lozada et al., 2021; Rao et al., 2020). Por su parte, las bandas ubicadas a 3198 cm⁻¹ y 1410 cm⁻¹ son atribuidas al estiramiento y doblamiento de los enlaces N-H en el sistema TiO₂-N-F/CVR asociados al dopaje con N (Nasir et al., 2014). Adicionalmente, la banda observada a 1042,9 cm⁻¹ en el espectro de este sistema se debe al estiramiento del enlace Ti-F (Biswas et al., 2018), así

mismo la banda ubicada a 533,01 cm⁻¹ es característica del enlace Ti-O en la fase anatasa (Cheng et al., 2015). En el espectro de la muestra TiO₂-N-F/CVR (NM 50 ppm) se presentan bandas adicionales correspondientes a la adsorción del colorante naranja de metilo en la superficie de la espuma, identificándose las vibraciones del enlace -N=N- a 1584 cm⁻¹ característico del cromóforo azo, y el estiramiento del enlace S=O a 1376 cm⁻¹, lo cual confirma la adsorción efectiva del colorante sobre la superficie del fotoánodo (Haciosmanoğlu et al., 2021).

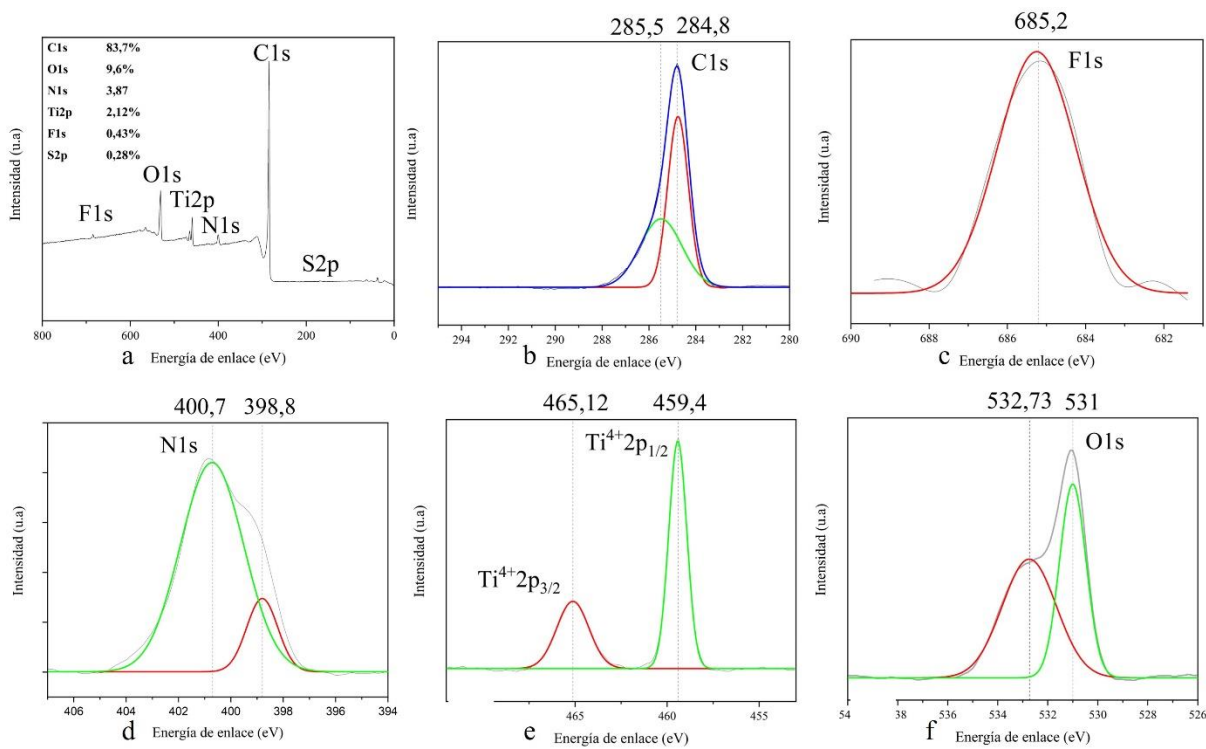
4.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Mediante la técnica de espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) se identificaron las distintas especies presentes en la superficie de la muestra TiO₂-N-F/CVR. En la Figura 5 se presenta el espectro XPS general de la muestra, así como los espectros de alta resolución para el Ti2p, N1s, O1s, F1s y C1s, los cuales fueron corregidos 0,32eV respecto al valor estándar de la energía de unión de C1s (284,8 eV) (Zhao et al., 2017). La deconvolución realizada en el espectro de alta resolución para el C1s (Figura 5 (b)) expone un pico en 284,8 eV asociado al carbón grafitico (Sp²) y se encuentra un pico en 285,5 eV atribuido a estructuras fenólicas (Sp³) en el C (Vazquez-Samperio et al., 2020). En la Figura 5 (c) se encuentra un máximo mostrado a 685,2 eV correspondiente a los átomos de F como dopante en la red de TiO₂, debido a que el radio del átomo de F es similar al de los átomos de O reemplazándolo en la red cristalina formando enlaces Ti-F (Sobczyk-Guzenda et al., 2018). En la Figura 5 (d) se halla un pico a 398,8eV el cual es característico de la inclusión de átomos de N en la red cristalina del TiO₂, donde los estados 2p del N se pueden combinar con los estados 2p del O sustituyéndose en la red de TiO₂. Adicionalmente el pico mostrado a 400,7 eV se correlaciona con el nitrógeno de la película dopada unida al oxígeno superficial llevando a la formación de especies NO_x (C. Su et al., 2006; Xie et al., 2007). Así mismo, en la Figura 5 (e) se observa la presencia de picos característicos Ti2p con energías de

unión 465,12 eV y 459,4 eV que corresponden a los átomos de Ti en la forma de Ti⁴⁺ sobre la superficie de la película (X. Li et al., 2011). Finalmente, en la Figura 5 (f) se evidencia el pico a 531 eV en el espectro de O1s el cual se atribuye al oxígeno en la red de TiO₂, en tanto el pico mostrado a 532,5 eV corresponde a una contribución mixta de hidróxidos en la superficie de la muestra (Georgios & Wolfgang, 2010).

Figura 5

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)



Nota. Espectro general de Electrones Foto Emitidos (a). Espectro de alta resolución de C1s (b). Espectro de alta resolución de F1s (c). Espectro de alta resolución de N1s (d). Espectro de alta resolución de Ti2p (e). Espectro de alta resolución de O1s (f).

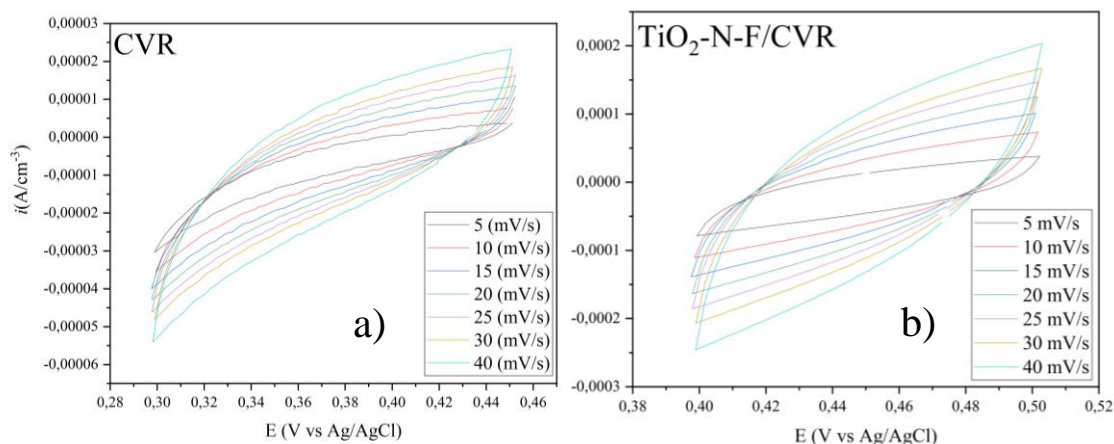
4.2 Caracterización electroquímica del sistema TiO₂-N-F/CVR

4.2.1 Área electroactiva EASA-ESCA y voltamperometría cíclica

El área electroactiva del sistema pudo aproximarse con la metodología EASA, mediante el uso de voltamperometría cíclica (CV), donde se consigue analizar el comportamiento de la doble capa eléctrica del sistema y su capacitancia (Cdl) (Watzele et al., 2019). El área activa se calculó mediante la relación $EASA = Cdl/Cs$, para esto se trazaron las curvas de CV en una región no farádica, estas se obtuvieron a varias velocidades de barrido (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 V/s) identificando una región lineal entre 0,42 a 0,44 V, ver Figura 6. Se observó una mayor respuesta de densidad de corriente en el sistema TiO₂-N-F/CVR respecto a la espuma CVR, esto sugiere un carácter capacitivo superior atribuido a una mayor área superficial y sitios electroactivos, lo cual se confirma a partir de la comparación del valor de capacitancia obtenido de la regresión lineal entre la densidad de corriente frente a las velocidades de barrido ver Figura 7 en los sistemas CVR (153.33 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) y TiO₂-N-F/CVR (4197 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) (Mensah-Darkwa et al., 2021).

Figura 6

Voltamperometría cíclica de los sistemas CVR y TiO₂-N-F/CVR

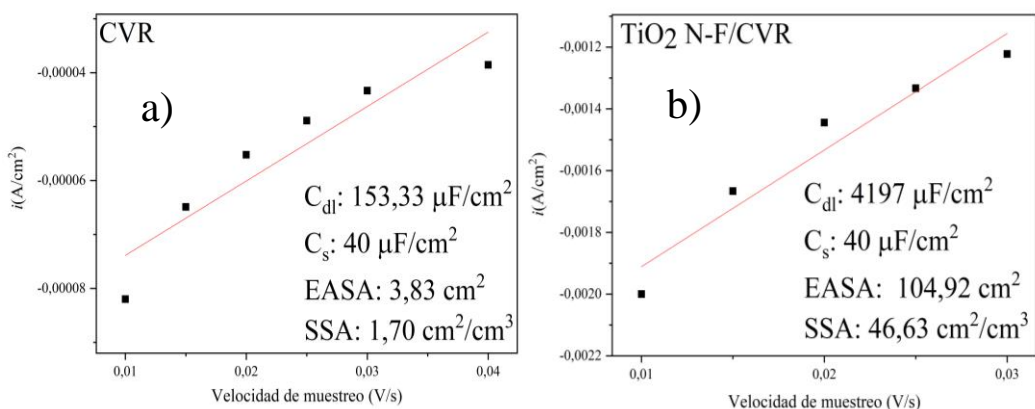


Nota. Voltamperograma de los sistemas CVR (a) y sistema TiO₂-N-F/CVR (b).

A partir del procedimiento EASA se determinó que el área activa para el CVR y el sistema TiO₂-N-F/CVR es 3.83 cm² y 104.92 cm², respectivamente ver Figura 7. Al dividir estas áreas por el volumen geométrico de las muestras (2,25 cm³), se obtiene una aproximación del área superficial específica (SSA) de las mismas; en tal sentido, los valores calculados de SSA fueron 1,70 cm²/cm³ para el CVR y 46.63 cm²/cm³ para el TiO₂-N-F/CVR, por lo tanto, se consiguió determinar que el área específica del sistema TiO₂-N-F/CVR es 27,4 veces mayor que la del CVR debido a la cambios superficiales asociados a la existencia del recubrimiento (H. Peng et al., 2019).

Figura 7

Determinación de la capacitancia del sistema CVR y fotoánodo TiO₂-N-F/CVR



Nota. Procedimiento EASA para la determinación de la capacitancia (C_{dl}) de (a) CVR (153.33 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) y (b) TiO₂-N-F/CVR (4197 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

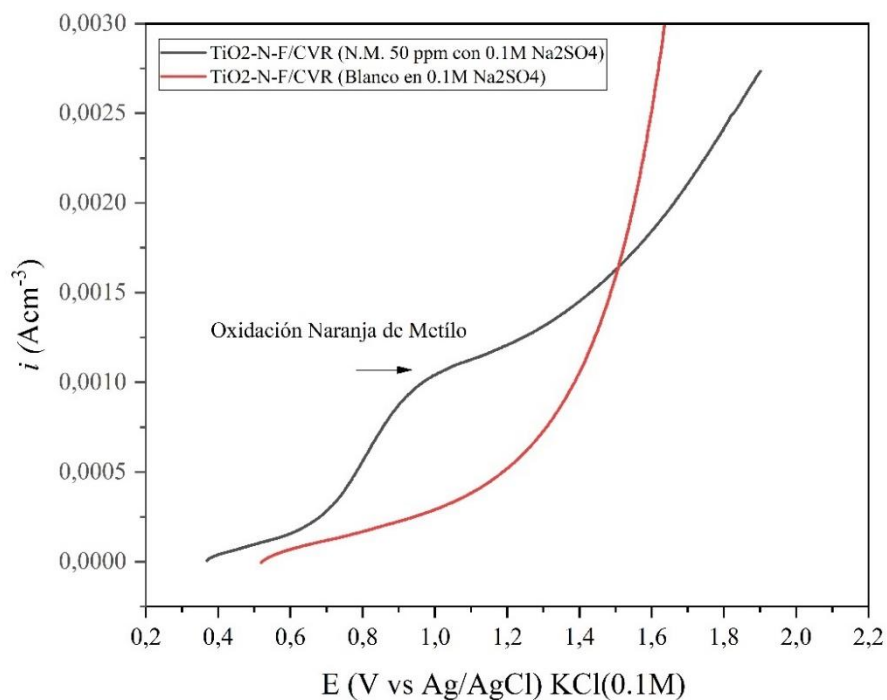
4.2.2 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

En la Figura 8 se observan las curvas obtenidas del ensayo de voltamperometría de barrido lineal a razón de 2.5 mV/s en un rango de potencial de 0.2 a 2.2 V vs Ag/AgCl KCl(0.1M) usando como electrodo de trabajo el fotoánodo de TiO₂-N-F/CVR. Como electrolito se utilizó una solución 0.1M de Na₂SO₄ (blanco) y una solución de 0.1M Na₂SO₄ con 5 ppm de NM.

Se identifica la existencia de un pico anódico en el sistema TiO₂-N-F/CVR utilizado entre 0,6V hasta 1,2V vs Ag/AgCl KCl(0,1M), el cual puede atribuirse al rompimiento de las moléculas del colorante naranja de metilo llevando a la formación de compuestos de nitrobenzeno los cuales a su vez pueden ser transformados en compuestos fenólicos en la superficie del electrodo de trabajo, como ha sido sugerido por otros investigadores (Khan et al., 2014; P. Wang et al., 2018). Así mismo, en el sistema TiO₂-N-F/CVR se observa un aumento en la densidad de corriente a partir de 1.4V vs Ag/AgCl KCl(0,1M) la cual puede ser atribuida a la reacción de evolución de oxígeno como se ha reportado en investigaciones previas (Y. P. Peng et al., 2012).

Figura 8

Curvas de voltamperometría lineal para el sistema TiO₂-N-F/CVR



Nota. Ensayo de voltamperometría de barrido lineal sobre dos sistemas TiO₂-N-F/CVR.

4.3 Adsorción e isothermas de equilibrio

Etapas de adsorción como la transferencia de masa hasta la capa límite del adsorbente, difusión interna de las partículas del colorante a los poros del adsorbente y la adsorción efectiva en los sitios activos del adsorbente influyen directamente en la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico. En las primeras dos etapas de transferencia de masa y difusión interna es donde la atracción de las moléculas del NM se produce ya sea por medio de fuerzas débiles (fisisorción) o formando enlaces químicos con el fotoánodo (quimisorción) (Mahmoodian et al., 2015). La capacidad del fotoánodo de TiO₂-N-F/CVR para adsorber las moléculas del contaminante (NM) se calculó de la siguiente manera (Ghosal & Gupta, 2017).

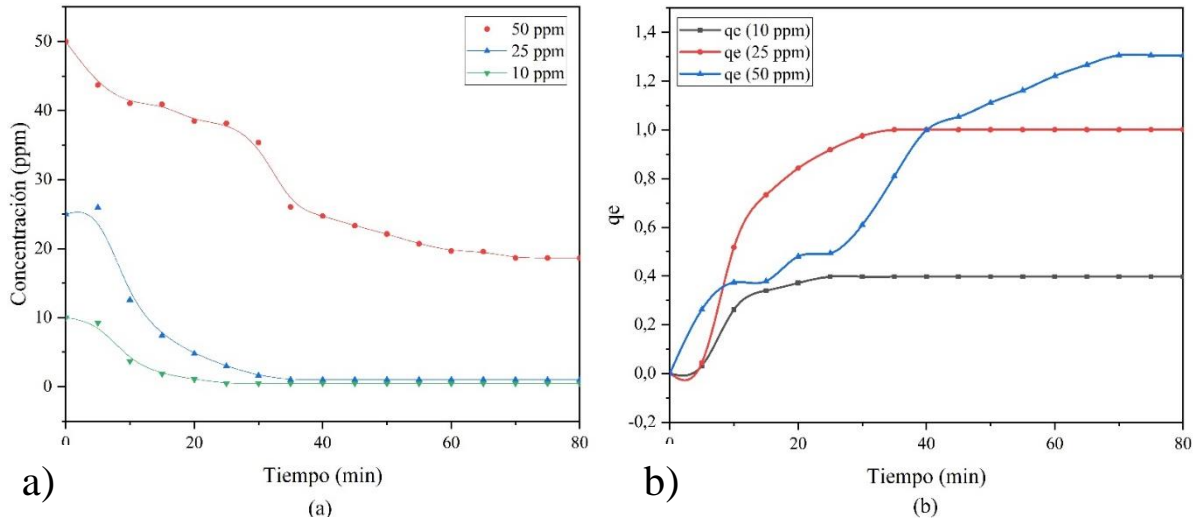
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \left[\frac{mg}{g} \right] \quad (1)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), C_0 es la concentración inicial del colorante (mg/L), C_t es la concentración del NM en un tiempo determinado (mg/L), M la masa del adsorbente TiO₂-N-F/CVR (g) y V el volumen de solución en los experimentos de adsorción (0.025 L). En la relación representada en la

Figura 9(a) se muestran las concentraciones en función del tiempo al cabo de 80 minutos de experimento. Se observa que, en las soluciones de concentración inicial de 10, 25 y 50 ppm su concentración final es de 18.63, 0.46 y 0.43 ppm, respectivamente.

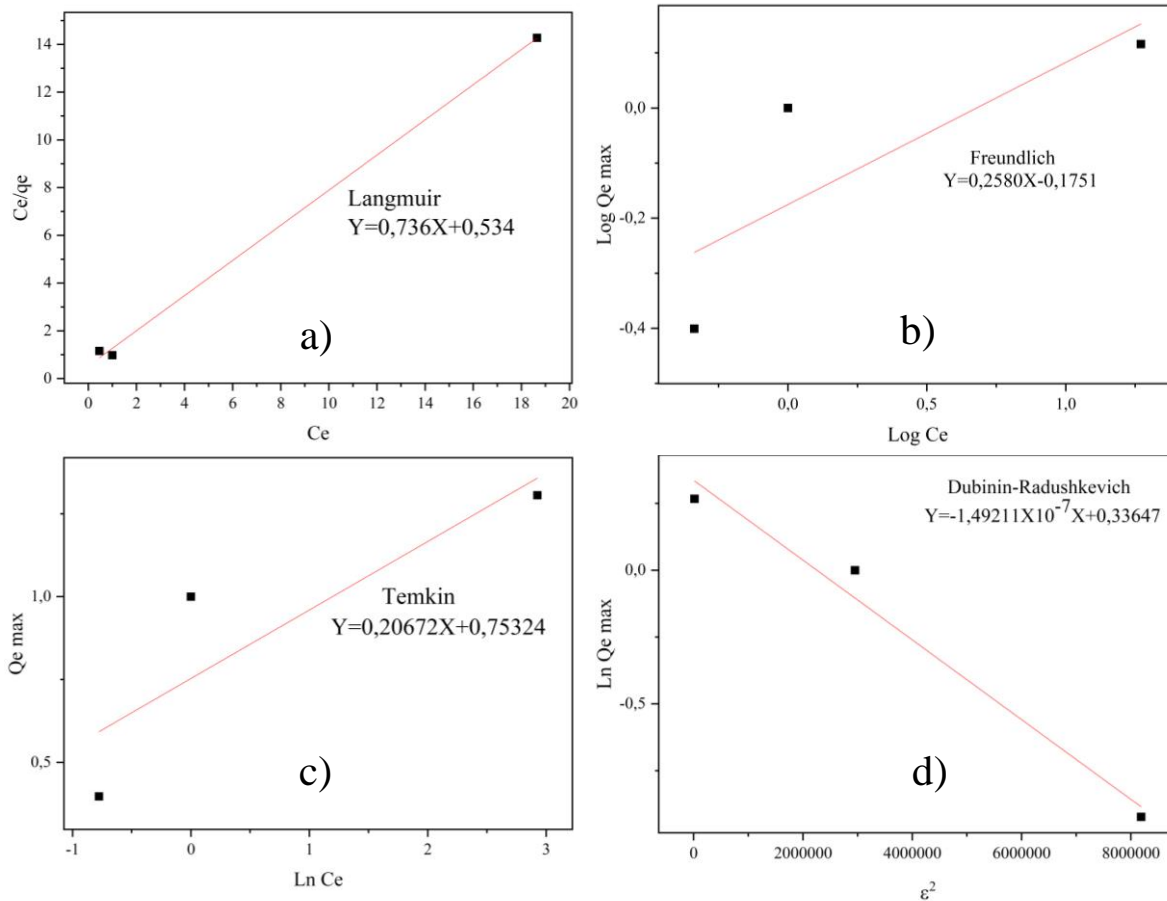
Figura 9

Curvas de adsorción de naranja de metilo sobre el sistema TiO₂-N-F/CVR (a) y q_e calculado a partir de curvas de adsorción (b)



Nota. Remoción de NM por el sistema TiO₂-N-F/CVR (a). Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) para la determinación de isothermas (b).

Se identifica que en el rango de 0-30 minutos de experimento, la alta velocidad de adsorción fue impulsada por el gradiente de concentración entre el fotoánodo y el colorante debido a los sitios activos vacantes de la superficie y el estado de hidrofiliidad promovido por la modificación de TiO₂ con N y F (Yu et al., 2018; Castellanos, 2015). En la figura 9(b) se observa que el q_e tiende al equilibrio tras 80 minutos de experimento siendo los valores de q_e en el equilibrio iguales a 0.39, 1.00 y 1.30 mg/g para las concentraciones iniciales de 10, 25 y 50 ppm, respectivamente. Este valor de adsorción en el equilibrio se denomina $q_{e\max}$.

Figura 10*Isotermas de adsorción*

Nota. Grafica correspondiente a Isotermas de adsorción de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) y Dubinin-Radushkevich (d)

Las características de adsorción en el equilibrio se pueden explicar por medio de los modelos de isotermas como las de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich (D-R) cuyos parámetros calculados para dichos modelos son agrupados en el Apéndice H, mientras que las isotermas de los cuatro modelos son representadas en la Figura 10. Los distintos modelos describen interacciones diferentes en el proceso de adsorción; el modelo de Langmuir describe una adsorción homogénea sobre el adsorbente por medio de una monocapa; el modelo de Freundlich

describe una adsorción de múltiples capas sobre una superficie heterogénea; el modelo Temkin supone que la energía de adsorción decrece linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato y el modelo (D-R) determina la naturaleza de la interacción adsorbente-adsorbato por medio de la estimación de la energía libre promedio de adsorción (Ali et al., 2019). El modelo cuyo coeficiente de correlación fue más cercano a 1 ($R^2=0.999$) fue el de Langmuir (ver Apéndice H), lo cual sugiere que el fotoánodo TiO₂-N-F/CVR posee una superficie activa de adsorción favorable ($0 < R_L < 1$) de carácter homogénea, cuya cantidad máxima de NM adsorbido por unidad de adsorbente en la monocapa es de 1.3579 mg/g (Q_0) (Fan et al., 2016). Los coeficientes de correlación (R^2) calculados para los modelos de isoterma de Freundlich y Temkin fueron 0.65 y 0.76, respectivamente, cuyos valores sugieren que el proceso de adsorción entre el NM y el fotoánodo no se describe de manera adecuada según estos modelos (León et al., 2016). El modelo de isoterma (D-R) se aplicó para conocer la naturaleza de adsorción sobre el fotoánodo, cuyos valores calculados son mostrados en el Apéndice H ($R^2=0.9785$). Se calculó según este modelo que la capacidad de adsorción del fotoánodo q_s es de 1.40 (mg/g) (Manzar et al., 2019). Dicho modelo sugiere que cuando 1 mol de iones de colorante es transferido hasta la superficie del adsorbato con una energía libre promedio (E) entre 1 a 8 KJ/mol existe una interacción de adsorción física. En el presente modelo, el valor de energía libre promedio (E) fue igual a 1.839 KJ lo cual confirma que la fisisorción es el proceso de adsorción predominante entre el NM y el TiO₂-N-F/CVR garantizando la atracción del colorante por medio de fuerzas de Van der Waals y que a su vez permite que la adsorción de agua sobre el fotoánodo se lleve a cabo de manera disociativa, es decir, aumentando la cantidad de especies OH_{ads} favoreciendo la generación de radicales hidroxilo en el proceso fotoelectrocatalítico (Ali et al., 2019).

4.4 Adsorción y degradación fotocatalítica y fotoelectrocatalítica del naranja de metilo

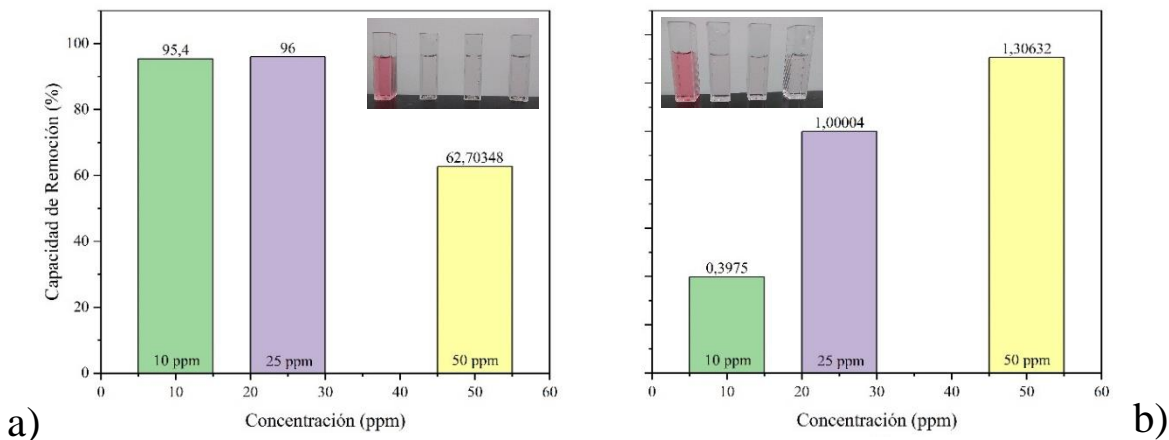
Con la finalidad de determinar la eficiencia del fotocatalizador como material adsorbente, se calculó el porcentaje de remoción según la ecuación (2). Donde C_i y C_f corresponden a la concentración inicial y final del NM respectivamente.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Se observa en la Figura 11 los porcentajes de remoción del colorante, una vez conseguido el equilibrio (a), así como la capacidad de adsorción de la espuma respecto a las distintas concentraciones problema (b). Se identifica una mayor remoción del colorante en las soluciones con concentraciones iniciales de 10ppm y 25 ppm, para las cuales se alcanzaron valores de 95,4% y 96% respectivamente, mientras que en la solución de mayor concentración (50 ppm de NM) la remoción fue de 62.7%, esto atribuido a la saturación de los sitios activos en la superficie del fotoánodo (Abo El Naga et al., 2018). Por el contrario, la capacidad de adsorción del NM incrementó junto con la concentración inicial del NM, lo cual puede ser atribuido al gradiente de concentración entre la solución y la superficie del electrodo que aumentó de la fuerza impulsora de transferencia de masa (Xiao et al., 2016). Se identifica que el sistema TiO₂-N-F/CVR alcanzó su mayor capacidad máxima de adsorción 1.3 mg/g, valor relativamente bajo para este tipo de adsorbentes, esto debido a la relación volumen de la solución-masa del fotoánodo ($V/M = 0,0416$ L/g) así como la naturaleza de adsorción por medio de monocapa corroborada por el modelo Langmuir, por lo cual el valor tanto teórico como experimental de la capacidad máxima de adsorción no excede 1.4 (mg/g)(Choi et al., 2010).

Figura 11

Porcentaje de remoción del naranja de metilo y capacidad de adsorción a 10, 25 y 50 ppm



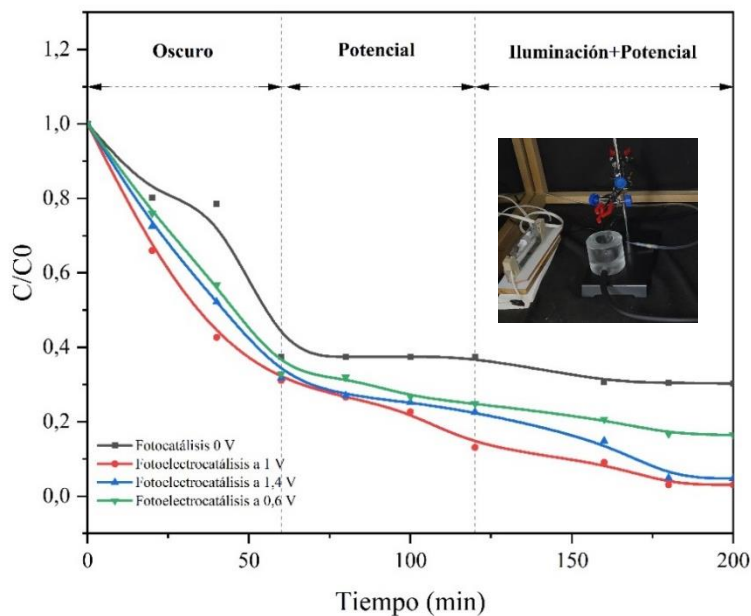
Nota. porcentaje de remoción calculado respecto a la concentración final luego de 60 minutos de experimento (a). Capacidad de adsorción calculado. (mg/g) (b).

Los experimentos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis se realizaron tomando 4 soluciones de naranja de metilo a 50 ppm. Estos se realizaron durante 200 minutos en 2 etapas ver Figura 12 en el caso de la fotocatalisis (oscuro e iluminación) y 3 etapas para la fotoelectrocatalisis; oscuro (etapa 1), aplicación de potencial (0.6, 1 y 1.4 V) (etapa 2) y bajo iluminación con aplicación de potencial (etapa 3). Luego de alcanzar el equilibrio en oscuro las 4 muestras alcanzaron un 70% de remoción llegando a una concentración de colorante de 15ppm ($C/C_0=0.3$). Desde esta concentración de NM (15 ppm) se aplicaron 3 potenciales diferentes de 0.6, 1 y 1.4 V alcanzando concentraciones de 12ppm($C/C_0=0.24$), 6ppm ($C/C_0=0.12$) y 11ppm($C/C_0=0.22$), es decir porcentajes de degradación de 20%, 60% y 26.67%, respectivamente. Por último, en la etapa final de fotoelectrocatalisis se observa la mayor remoción del colorante naranja de metilo en las muestras iluminadas con potencial aplicado de 1V y 1.4V. Partiendo de concentraciones de 6 ppm y 11 ppm se llegaron a remociones de 83.33% ($C_f=1$ ppm) y 81.81%($C_f= 2$ ppm) respectivamente.

Se identifica que dicho valor de degradación de NM es mayor respecto a la utilización de fotoánodos de TiO₂-N-F 2D reportado por (Castellanos, 2015) (37.5%) lo cual evidencia una mejora en el proceso fotoelectrocatalítico debido a la implementación de una estructura tridimensional.

Figura 12

Degradación NM a distintos potenciales con iluminación UV a una concentración de 50 ppm



Nota. Grafica correspondiente a la degradación de NM a 50 ppm fotocatalisis y fotoelectrocatalisis (0.6V, 1V y 1.4V).

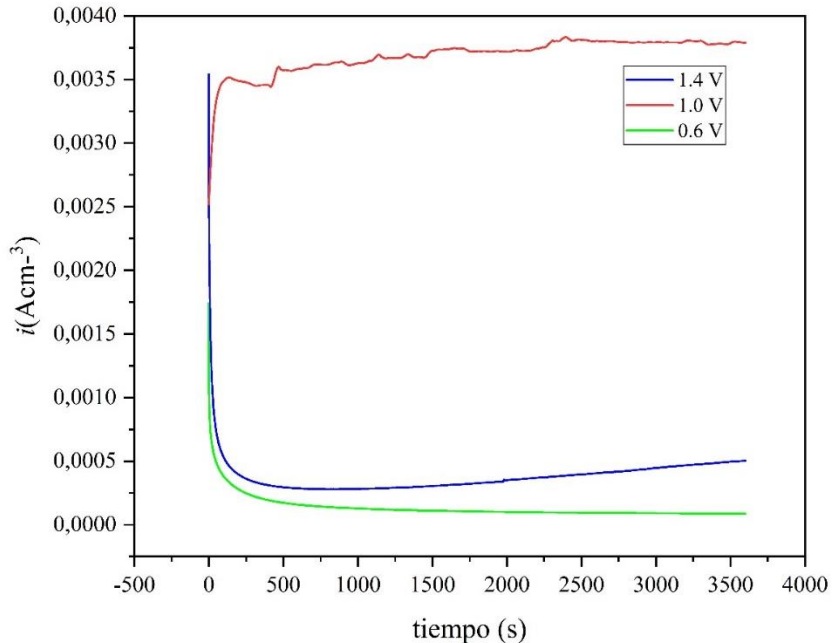
4.5 Seguimiento Cronoamperométrico

En la Figura 13 se presenta la curva de la variación de la fotocorriente en la última etapa de degradación fotoelectrocatalítica. Las curvas de corriente versus tiempo muestran un comportamiento similar para los potenciales aplicados de 0.6 y 1.4V registrando una caída inicial de corriente seguido de un aumento y posterior estabilización a 0.2 mA/cm³ y 0.5 mA/cm³,

respectivamente. En tanto la curva de corriente versus tiempo para el potencial aplicado de 1V registró un aumento en la corriente hasta estabilizarse a un valor aproximado de 3.5 mA/cm^3 .

Figura 13

Evolución de la corriente durante los ensayos fotoelectrocatalíticos de degradación de NM



Nota. Seguimiento de la respuesta de corriente para el sistema $\text{TiO}_2\text{-N-F/CVR}$ aplicando potenciales de 0.6V línea verde, 1.4V línea azul y 1.0V línea roja.

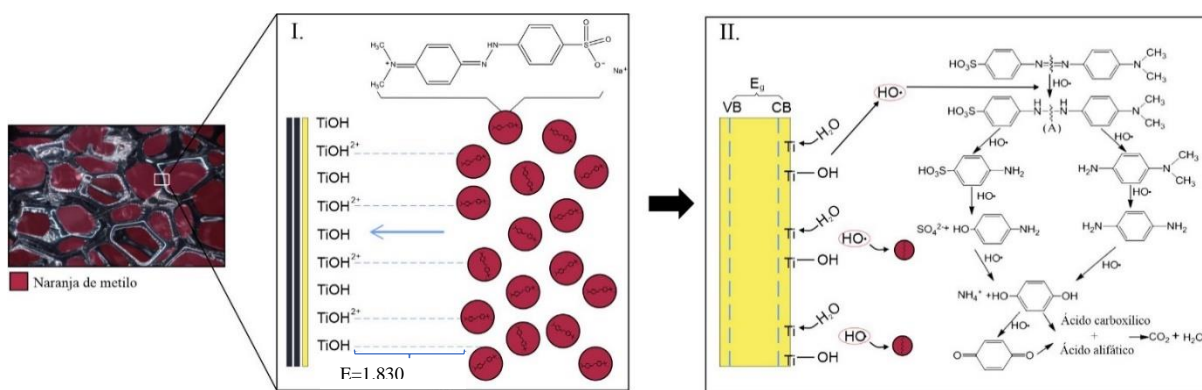
Es de esperarse que conforme aumenta el potencial aplicado aumente la corriente registrada (Cui et al., 2008). Sin embargo, se ha observado en trabajos anteriores que la dependencia de la corriente con el tiempo está relacionada con la morfología de las películas (espesor y área cubierta)(Lin et al., 2019)(Yin & Niu, 2010). Tal diferencia de magnitud en las corrientes registradas sugiere que las películas depositadas en la muestra sometida a 1V cubren una mayor superficie del CVR incidiendo directamente en la cantidad de electrones fotogenerados como se ha reportado en investigaciones (Y. Su & Deng, 2011).

4.6 Mecanismo propuesto de reacción

A partir de los resultados obtenidos se propone un mecanismo de fotoelectrodegradación del colorante naranja de metilo sobre el sistema TiO₂-N-F/CVR, ver Figura 14 Mecanismo de degradación. Se ilustra una primera etapa (I) de adsorción, debido a la interacción electrostática de los grupos NH del naranja de metilo con las especies Ti-OH, Ti-OH²⁺ por medio de enlaces de hidrógeno débiles como se observa comúnmente en la fisisorción ($E^{\circ}=1.830$ KJ/mol). Seguida de la posible formación de grupos hidroxilo fotogenerados (etapa II), los cuales interactúan con la molécula de naranja de metilo previamente adsorbida rompiendo inicialmente el cromóforo azo, conduciendo a la formación de subproductos como ácido carboxílico o ácido alifático, cuya mineralización consigue la degradación hasta CO₂ + H₂O como sugiere (Xu et al., 2010).

Figura 14

Mecanismo de degradación para la decoloración de naranja de metilo por medio del sistema TiO₂-N-F/CVR



Nota. Mecanismo de degradación propuesto, (I) de adsorción, (II) Formación de especies oxidantes (OH*) y secuencia de rompimiento del cromóforo azo. Adaptado de Visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange by polythiophene/TiO₂ composite particle de Xu, S., Zhu, Y., Jiang, L., & Dan, Y, 2019,.

Por medio del análisis FT-IR realizado sobre el sistema TiO₂-N-F/CVR utilizado en el ensayo de adsorción (NM 50 ppm), se reconocen modos vibracionales de enlaces característicos del naranja de metilo como lo son las vibraciones a longitudes de onda 1584 cm⁻¹ característico del cromóforo azo, -N=N-, así como vibración en el estiramiento del enlace S=O a 1376 cm⁻¹. Posteriormente luego de la fotoelectrodegradación se formula la hipótesis de que los enlaces característicos del naranja de metilo puedan ser transformados en compuestos fenólicos en la superficie del electrodo, como ya se ha sugerido en previas investigaciones (Khan et al., 2014).

5 Conclusiones

Se evaluó satisfactoriamente la capacidad fotoelectrocatalítica bajo luz visible del sistema TiO₂-N-F/CVR en la decoloración y remoción del contaminante naranja de metilo mediante el seguimiento por espectroscopia de absorción UV-VIS durante las tres etapas de fotoelectrooxidación, a partir de la cual se consigue hasta un 98% de remoción del contaminante.

Se lograron sintetizar exitosamente recubrimientos de TiO₂-N-F sobre soportes porosos de carbón vítreo reticulado, mediante métodos de impregnación/sol-gel, spin coating, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico, evidenciado a partir de la caracterización morfológica SEM-EDS, RAMAN, XPS y FTIR, confirmándose la presencia de los elementos dopantes F, N en los recubrimientos del semiconductor TiO₂.

Se determinó por medio del ajuste a modelos cinéticos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich la naturaleza de la interacción del colorante y el fotoánodo de TiO₂-N-F/CVR, evidenciando una interacción débil por fuerzas de Van der Waals ($E^{\circ}=1.83\text{KJ/mol}$), a partir de este resultado se propone un mecanismo de reacción de dos etapas, fisisorción y formación de especies OH* sobre la superficie del fotoánodo.

Por medio de las pruebas electroquímicas como la CV, LSV, y fotoelectroquímicas como CA y fotoelectrocatalisis (tres etapas) se evaluó satisfactoriamente el proceso de decoloración y degradación del colorante debido al proceso híbrido de adsorción y fotoelectrocatalisis bajo luz visible del sistema TiO₂-N-F/CVR. El porcentaje de remoción inicial del contaminante fue de 70%, degradación fotocatalítica de 60% y degradación fotoelectrocatalítica de 83.33% evidenciado en el sistema iluminado y 1V de potencial aplicado.

Recomendaciones

Realizar estudios de caracterización de soluciones residuo como demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Esto con el fin de analizar las soluciones resultantes de los ensayos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos (soluciones translucidas decoloradas) y determinar si los procesos llevados a cabo son realmente eficientes en la remoción-oxidación del colorante (sin formación de productos intermedios) o son orientados a la adsorción de este.

Desarrollar nuevas metodologías de preparación y fabricación del sistema desarrollado TiO₂-N-F/CVR, analizando parámetros como; tiempos de impregnación en el vacío, número de capas, viscosidad del sol, resistencia del sistema y durabilidad de las películas en funcionamiento.

Realizar ensayos de potencial de circuito abierto on-off utilizando como fuente de luz un simulador solar o en su defecto una lámpara de xenón con ventana. Esto con la finalidad de confirmar satisfactoriamente la respuesta fotoactiva del sistema.

Referencias Bibliográficas

- Abo El Naga, A. O., Shaban, S. A., & El Kady, F. Y. A. (2018). Metal organic framework-derived nitrogen-doped nanoporous carbon as an efficient adsorbent for methyl orange removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *93*, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.044>
- Ali, I., Burakova, I., Galunin, E., Burakov, A., Mkrtchyan, E., Melezhik, A., Kurnosov, D., Tkachev, A., & Grachev, V. (2019). High-Speed and High-Capacity Removal of Methyl Orange and Malachite Green in Water Using Newly Developed Mesoporous Carbon: Kinetic and Isotherm Studies. *ACS Omega*, *4*(21), 19293–19306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669>
- Anpo, M., & Takeuchi, M. (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, *216*(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00104-5)
- Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., & Cho, M. H. (2016). Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, *40*(4), 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/c5nj03478g>
- Antonopoulou, M., Vlastos, D., & Konstantinou, I. (2015). Photocatalytic degradation of pentachlorophenol by N-F-TiO₂: Identification of intermediates, mechanism involved, genotoxicity and ecotoxicity evaluation. *Photochemical and Photobiological Sciences*, *14*(3), 520–527. <https://doi.org/10.1039/c4pp00254g>
- Arotiba, O. A., Orimolade, B. O., & Koiki, B. A. (2020). Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, *22*, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.018>

- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528). <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- Azin, E., & Moghimi, H. (2018). Efficient mycosorption of anionic azo dyes by *Mucor circinelloides*: Surface functional groups and removal mechanism study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4114–4123. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.002>
- Bahrudin, N. N., Nawi, M. A., & Zainal, Z. (2020). Insight into the synergistic photocatalytic-adsorptive removal of methyl orange dye using TiO₂/chitosan based photocatalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2462–2474. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.148>
- Bellardita, M., Di Paola, A., Yurdakal, S., & Palmisano, L. (2019). Preparation of catalysts and photocatalysts used for similar processes. In *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00002-X>
- Bergamonti, L., Bergonzi, C., Graiff, C., Lottici, P. P., Bettini, R., & Elviri, L. (2019). 3D printed chitosan scaffolds: A new TiO₂ support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water. *Water Research*, 163, 114841. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.008>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, 6(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Bilmes, S. A., Candal, R. J., Arancibia, A., & Loeb, B. (2001). 8. Fotocatálisis asistida por potencial. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea, February 2015*,

165–188.

- Biswas, A., Chakraborty, A., & Jana, N. R. (2018). Nitrogen and Fluorine Codoped, Colloidal TiO₂ Nanoparticle: Tunable Doping, Large Red-Shifted Band Edge, Visible Light Induced Photocatalysis, and Cell Death. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *10*(2), 1976–1986. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14025>
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *166–167*, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Calixto-Lozada, O., Vazquez-Samperio, J., Córdoba-Tuta, E., Reguera, E., & Acevedo-Peña, P. (2021). Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for Na-ion electrochemical storage. *Solid State Sciences*, *116*(March). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106603>
- Cheng, J., Chen, J., Lin, W., Liu, Y., & Kong, Y. (2015). Improved visible light photocatalytic activity of fluorine and nitrogen co-doped TiO₂ with tunable nanoparticle size. *Applied Surface Science*, *332*, 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.218>
- Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M., & Hsu, Y. J. (2019). Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, *9*(5). <https://doi.org/10.3390/catal9050430>
- Choi, S. K., Kim, S., Lim, S. K., & Park, H. (2010). Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: Effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *Journal of Physical Chemistry C*, *114*(39), 16475–16480. <https://doi.org/10.1021/jp104317x>

- Cui, X., Ma, M., Zhang, W., Yang, Y., & Zhang, Z. (2008). Nitrogen-doped TiO₂ from TiN and its visible light photoelectrochemical properties. *Electrochemistry Communications*, 10(3), 367–371. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.12.037>
- Daghrir, R., Drogui, P., Ka, I., & El Khakani, M. A. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.022>
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. In *Journal of Hazardous Materials* (Vols. 211–212). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>
- Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Czoska, A. M., Paganini, M. C., & Giamello, E. (2008). Density functional theory and electron paramagnetic resonance study on the effect of N-F codoping of TiO₂. *Chemistry of Materials*, 20(11). <https://doi.org/10.1021/cm703636s>
- Fan, J., Zhao, Z., Liu, W., Xue, Y., & Yin, S. (2016). Solvothermal synthesis of different phase N-TiO₂ and their kinetics, isotherm and thermodynamic studies on the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.045>
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Frank, O., Zukalova, M., Laskova, B., Kürti, J., Koltai, J., & Kavan, L. (2012). Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical*

- Chemistry Chemical Physics*, 14(42), 14567–14572. <https://doi.org/10.1039/c2cp42763j>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>
- Georgios, P., & Wolfgang, S. M. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy of anatase-TiO₂ coated carbon nanotubes. *Solid State Phenomena*, 162, 163–177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.162.163>
- Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
- Hacıosmanoğlu, G. G., Genç, S., & Can, Z. S. (2021). Efficient removal of methyl orange from aqueous solutions using ulexite. *Environmental Technology and Innovation*, 22, 101466. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101466>
- Huang, F., Yan, A., & Zhao, H. (2016). Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. <https://doi.org/10.5772/63234>
- Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., & Sugihara, S. (2003). Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 403–409. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00269-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00269-2)
- Irie, H., Watanabe, Y., & Hashimoto, K. (2003). Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO₂-xN_x powders. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(23). <https://doi.org/10.1021/jp030133h>

- Jin, Y., Shi, Y., Chen, R., Chen, X., Zheng, X., & Liu, Y. (2019). *Chemosphere Electrochemical disinfection using a modified reticulated vitreous carbon cathode for drinking water treatment*. 215, 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.057>
- Khan, M. M., Lee, J., & Cho, M. H. (2014). Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1584–1590. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.002>
- Kuang, P., & Constant, K. (2015). Increased Wettability and Surface Free Energy of Polyurethane by Ultraviolet Ozone Treatment. *Wetting and Wettability*. <https://doi.org/10.5772/60798>
- Lan, D., Wu, H., Puleo, F., & Liotta, L. F. (2019). Bulk and surface characterization techniques of TiO₂ and TiO₂-doped oxides. *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, 57–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00003-1>
- León, G., García, F., Miguel, B., & Bayo, J. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of methyl orange removal by adsorption onto granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 57(36), 17104–17117. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1072063>
- Li, D., Haneda, H., Hishita, S., & Ohashi, N. (2005). Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization. *Chemistry of Materials*, 17(10). <https://doi.org/10.1021/cm049100k>
- Li, X., Zhang, H., Zheng, X., Yin, Z., & Wei, L. (2011). Visible light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), 1919–1924. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60656-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60656-0)

- Lin, S., Du, W., Tong, L., Ji, T., & Jiao, X. (2019). Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol by Gd-Doped β -Bi₂O₃ Under Visible Light Irradiation. *Chemical Research in Chinese Universities*, 35(1), 120–124. <https://doi.org/10.1007/s40242-018-8170-6>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2015). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- MacWan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669–3686. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>
- Mahmoodian, H., Moradi, O., Shariatzadeha, B., Salehf, T. A., Tyagi, I., Maity, A., Asif, M., & Gupta, V. K. (2015). Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite. *Journal of Molecular Liquids*, 202, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.040>
- Manzar, M. S., Waheed, A., Qazi, I. W., Blaisi, N. I., & Ullah, N. (2019). Synthesis of a novel epibromohydrin modified crosslinked polyamine resin for highly efficient removal of methyl orange and eriochrome black T. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.027>
- Méndez, E., Bustos, E., Feria, R., García, G., & Teutli, M. (2012). *Electrode Materials a Key Factor to Improve Soil Electroremediation. October 2015*. <https://doi.org/10.5772/34094>
- Mensah-Darkwa, K., Agyemang, F. O., Akromah, S., Arthur, E. K., Abdallah, F., & Gikunoo, E. (2021). A comparative study on the performance of activated carbon electrodes and activated carbon/titanium dioxide nanotubes hybrid electrodes. *Scientific African*, 12, e00786. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00786>

- Nasir, M., Bagwasi, S., Jiao, Y., Chen, F., Tian, B., & Zhang, J. (2014). Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. *Chemical Engineering Journal*, 236, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.095>
- Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 65, 201–222. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>
- Nemiwal, M., Zhang, T. C., & Kumar, D. (2021). Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. *Science of the Total Environment*, 767, 144896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>
- Nguyen, V. H., & Nguyen, B. H. (2012). Visible light responsive titania-based nanostructures for photocatalytic, photovoltaic and photoelectrochemical applications. In *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 3, Issue 2). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/3/2/023001>
- Ojeda, M. L., Bizarro, M., & Campero, A. (2011). Evaluation of the structural, optical and photocatalytic properties of nitrogen-fluorine co-doped TiO₂ thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60(2), 108–115. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2561-1>
- Paola, A. Di, Ikeda, S., Marcì, G., Ohtani, B., & Palmisano, L. (2001). Transition metal doped TiO₂: physical properties and photocatalytic behaviour. *International Journal of Photoenergy*, 3(4), 171–176. <https://doi.org/10.1155/S1110662X01000216>
- Park, N. G., Kim, K. M., Kang, M. G., Ryu, K. S., Chang, S. H., & Shin, Y. J. (2005). Chemical sintering of nanoparticles: A methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO₂ films. *Advanced Materials*, 17(19), 2349–2353. <https://doi.org/10.1002/adma.200500288>

- 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. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Peleyeju, M. G., & Arotiba, O. A. (2018). Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 4(10), 1389–1411. <https://doi.org/10.1039/c8ew00276b>
- Peng, H., Yao, B., Wei, X., Liu, T., Kou, T., Xiao, P., Zhang, Y., & Li, Y. (2019). Pore and Heteroatom Engineered Carbon Foams for Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 9(19), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803665>
- Peng, Y. P., Yeh, Y. T., Shah, S. I., & Huang, C. P. (2012). Concurrent photoelectrochemical reduction of CO₂ and oxidation of methyl orange using nitrogen-doped TiO₂. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 123–124). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.037>
- Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., Yang, J., Bahnemann, D. W., & Pan, J. H. (2019). Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catalysis Today*, 335, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>
- Rao, G. S., Nabipour, H., Zhang, P., Wang, X., Xing, W., Song, L., & Hu, Y. (2020). Lightweight, hydrophobic and recyclable carbon foam derived from lignin–resorcinol–glyoxal resin for oil and solvent spill capture. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 4655–4664. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.092>

- Rawat, D., Mishra, V., & Sharma, R. S. (2016). Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*, 155, 591–605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>
- Reddy, P. A. K., Reddy, P. V. L., Kwon, E., Kim, K. H., Akter, T., & Kalagara, S. (2016). Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. *Environment International*, 91, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>
- Rodriguez-Valadez, F., Ortiz-Éxiga, C., Ibanez, J. G., Ordaz, A. A., & Gutierrez-Granados, S. (2005). Electroreduction of Cr(VI) to Cr(III) on reticulated vitreous carbon electrodes in a parallel-plate reactor with recirculation. *Environmental Science and Technology*, 39(6). <https://doi.org/10.1021/es049091g>
- Serpone, N., & Emeline, A. V. (2012). Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5), 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
- Shen, Y., Wang, W., & Xiao, K. (2016). Journal of Environmental Chemical Engineering Síntesis de monolitos tridimensionales de TiO₂ con soporte de carbono para la degradación fotocatalítica del naranja de metilo. *Biochemical Pharmacology*, 4(1), 1259–1266. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.026>
- Sobczyk-Guzenda, A., Owczarek, S., Wojciechowska, A., Batory, D., Fijalkowski, M., & Gazicki-Lipman, M. (2018). Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapor deposition technique. *Thin Solid Films*, 650(August 2017), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.060>
- Su, C., Tseng, C. M., Chen, L. F., You, B. H., Hsu, B. C., & Chen, S. S. (2006). Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Thin Solid Films*, 498(1–2).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.123>

Su, Y., & Deng, Y. (2011). Effect of structure on the photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 257(23), 9791–9795.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.133>

Šupová, M., Svítlová, J., Chlup, Z., Černý, M., Weishauptová, Z., Suchý, T., MacHovič, V., Sucharda, Z., & Žaloudková, M. (2012). Relation between mechanical properties and pyrolysis temperature of phenol formaldehyde resin for gas separation membranes. *Ceramics - Silikaty*, 56(1), 40–49.

Szeluga, U., Pusz, S., Kumanek, B., Myalski, J., Hekner, B., Tsyntsarski, B., Oliwa, R., & Trzebicka, B. (2018). Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 105, 28–39.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.004>

Tsai, S. Te, Lin, C. Y., Dong, Y. X., Yang, C. F., & Shih, H. Y. (2019). Analyses of growth parameters of TiO₂ nanotube arrays and their effect on C₁₄H₁₄N₃NaO₃S methyl orange degradation. *Sensors and Materials*, 31(2), 457–467.

<https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2103>

Tu, W., Guo, W., Hu, J., He, H., Li, H., Li, Z., Luo, W., Zhou, Y., & Zou, Z. (2020). State-of-the-art advancements of crystal facet-exposed photocatalysts beyond TiO₂: Design and dependent performance for solar energy conversion and environment applications. *Materials Today*,

33(xx), 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.09.003>

Vazquez-Samperio, J., Acevedo-Peña, P., Guzmán-Vargas, A., Reguera, E., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Sucrose-based reticulated vitreous carbon foams and their modification with nickel hexacyanoferrate for energy storage applications. *Diamond and Related Materials*,

109(September), 108084. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108084>

Walsh, F. C., Arenas, L. F., Ponce de León, C., Reade, G. W., Whyte, I., & Mellor, B. G. (2016).

The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications. *Electrochimica Acta*, 215, 566–591. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.103>

Wang, N., Li, X., Wang, Y., Quan, X., & Chen, G. (2009). Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chemical Engineering Journal*, 146(1). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.025>

Wang, P., Dong, F., Liu, M., He, H., Huo, T., Zhou, L., & Zhang, W. (2018). Improving photoelectrochemical reduction of Cr(VI) ions by building α -Fe₂O₃/TiO₂ electrode. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 22455–22463. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1382-y>

Wang, W. Y., Yang, M. L., & Ku, Y. (2010). Photoelectrocatalytic decomposition of dye in aqueous solution using Nafion as an electrolyte. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.039>

Wang, X., Wang, G., Chen, S., Fan, X., Quan, X., & Yu, H. (2017). Integration of membrane filtration and photoelectrocatalysis on g-C₃N₄/CNTs/Al₂O₃ membrane with visible-light response for enhanced water treatment. *Journal of Membrane Science*, 541(April), 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.046>

Watzel, S., Hauenstein, P., Liang, Y., Xue, S., Fichtner, J., Garlyyev, B., Scieszka, D., Claudel, F., Maillard, F., & Bandarenka, A. S. (2019). Determination of Electroactive Surface Area of Ni-, Co-, Fe-, and Ir-Based Oxide Electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 9(10), 9222–9230.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02006>

Wu, G., Wen, J., Nigro, S., & Chen, A. (2010). One-step synthesis of N-and F-codoped mesoporous TiO₂ photocatalysts with high visible light activity. *Nanotechnology*, 21(8).

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085701>

Wu, S., & Hu, Y. H. (2021). A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 409, 127739.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127739>

Xiao, J., Zhang, H., Xia, Y., Li, Z., & Huang, W. (2016). Rapid and high-capacity adsorption of sulfonated anionic dyes onto basic bismuth(III) nitrate via bidentate bridging and electrostatic attracting interactions. *RSC Advances*, 6(46), 39861–39869.

<https://doi.org/10.1039/c6ra03055f>

Xie, Y., Li, Y., & Zhao, X. (2007). Low-temperature preparation and visible-light-induced catalytic activity of anatase F-N-codoped TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,

277(1–2), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.031>

Xing, M., Fang, W., Nasir, M., Ma, Y., Zhang, J., & Anpo, M. (2013). Self-doped Ti³⁺-enhanced TiO₂ nanoparticles with a high-performance photocatalysis. *Journal of Catalysis*, 297.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.014>

Xu, S., Zhu, Y., Jiang, L., & Dan, Y. (2010). Visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange by polythiophene/TiO₂ composite particles. *Water, Air, and Soil Pollution*,

213(1–4), 151–159. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0374-4>

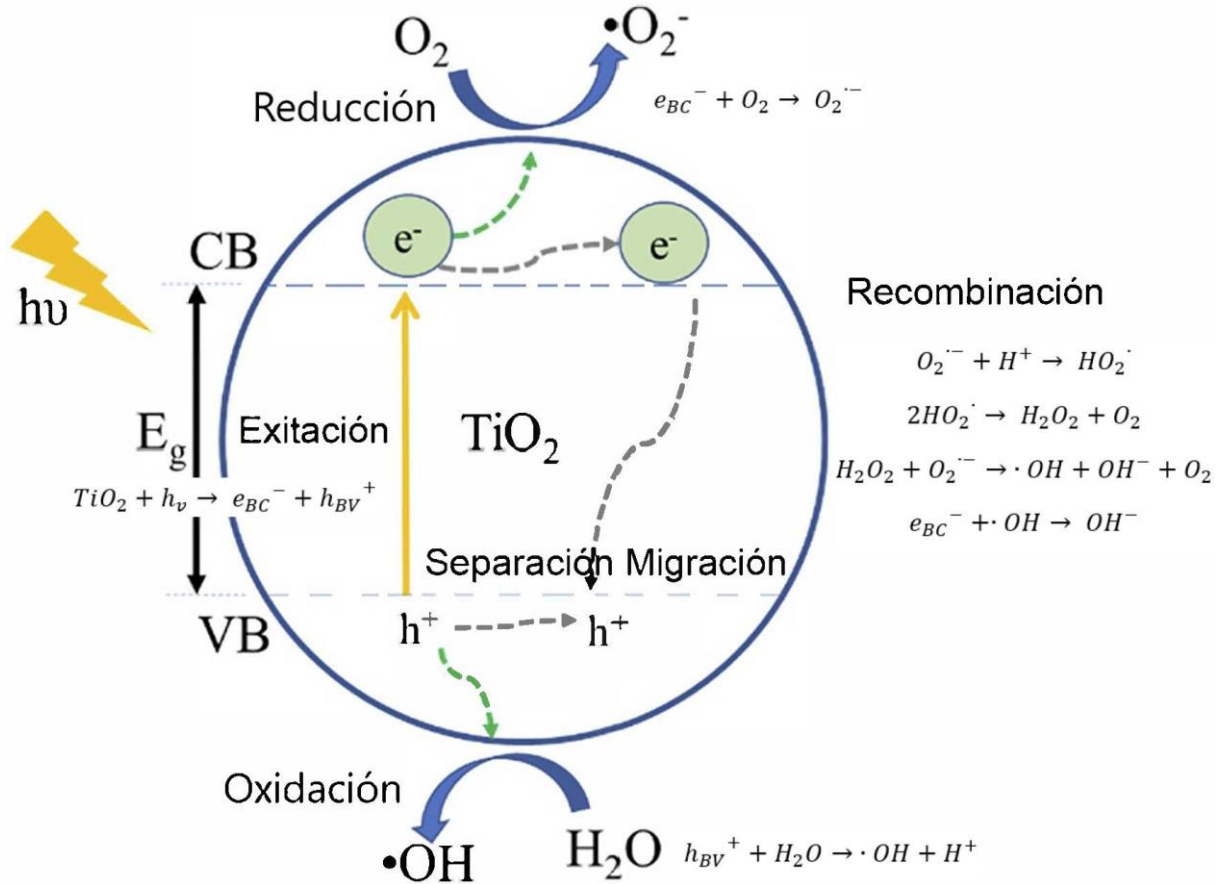
Yates, J. T. (2009). Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science*, 603(10–12), 1605–1612. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.052>

Yin, L., & Niu, J. (2010). *ENVIRON SCI TECHNOL* 1 (5.228) 44(14)5581-5586..pdf. 44(14),

5581–5586.

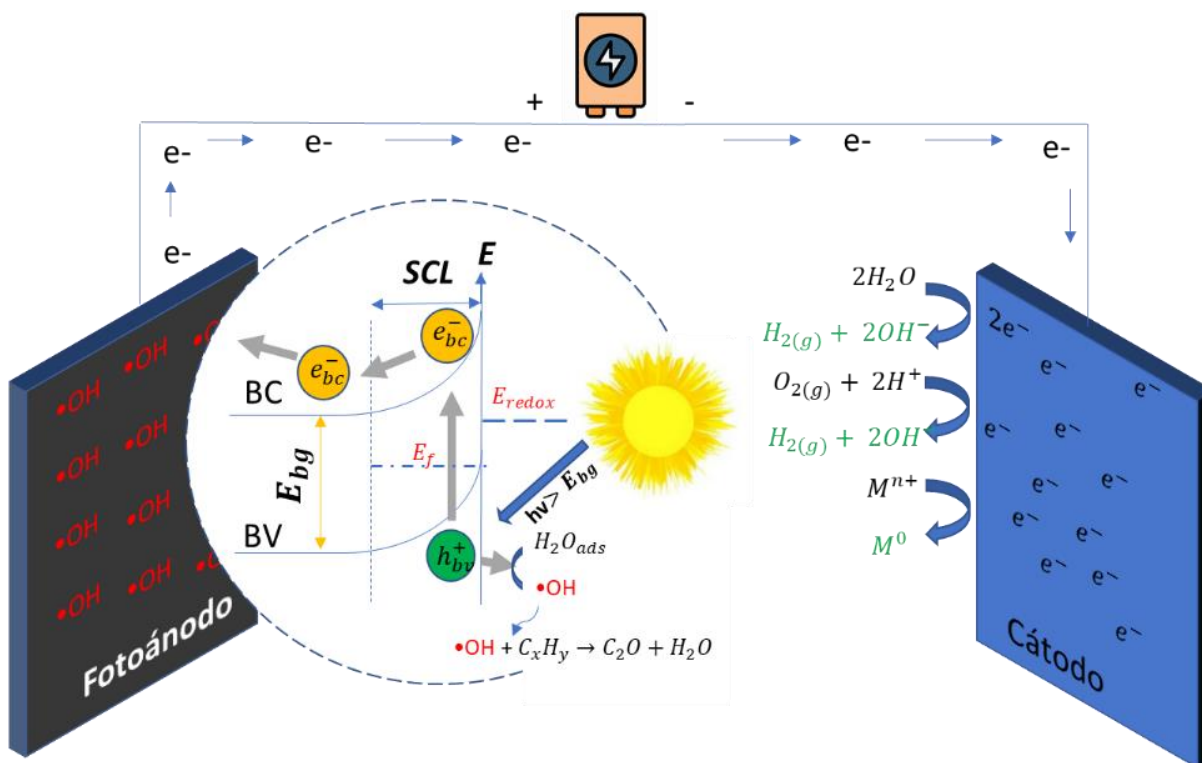
- Yu, J., Zhang, X., Wang, D., & Li, P. (2018). Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Science and Technology*, 77(5), 1303–1312. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.003>
- Zarei, E., & Ojani, R. (2017). Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(2), 305–336. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3385-2>
- Zhang, S., & Song, L. (2009). Preparation of visible-light-active carbon and nitrogen codoped titanium dioxide photocatalysts with the assistance of aniline. *Catalysis Communications*, 10(13). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.017>
- Zhao, Y., Chang, W., Huang, Z., Feng, X., Ma, L., Qi, X., & Li, Z. (2017). Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, 405(Vi), 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.306>

Apéndices

Apéndice A *Etapas fundamentales en el proceso fotocatalítico*

Nota. El gráfico presenta las etapas presentes en el mecanismo de reacción de un proceso fotocatalítico; etapa de excitación, separación-migración y recombinación. Modificado de Juhua. (2021).

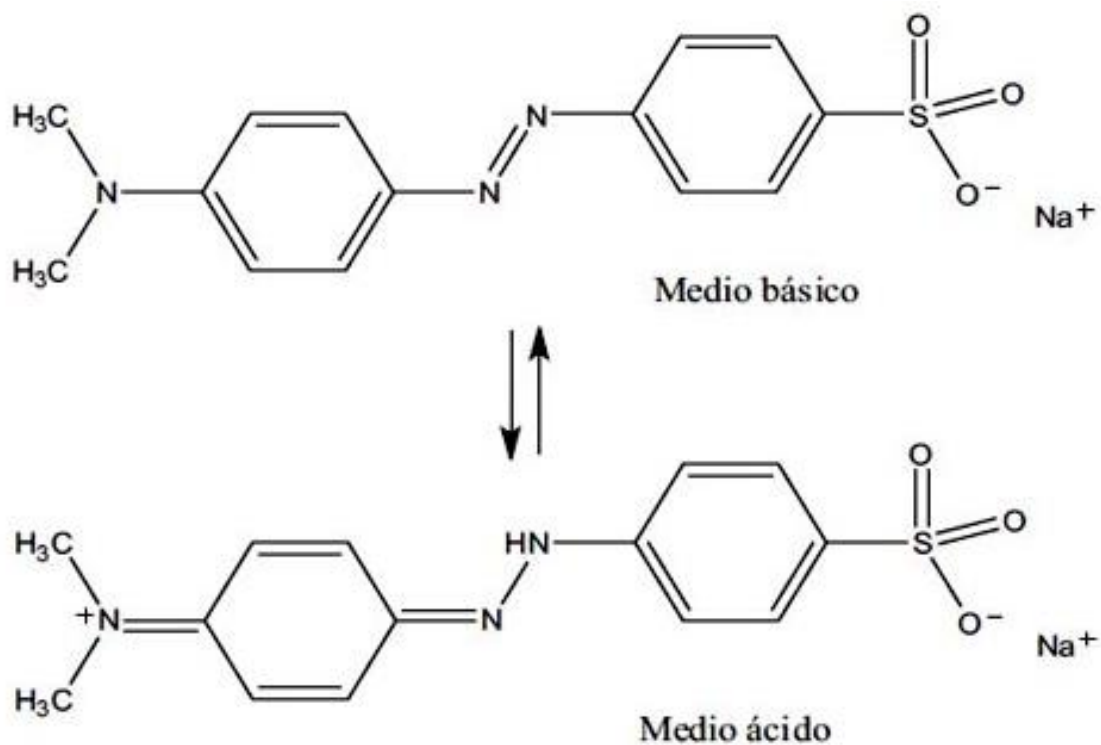
Apéndice B Mecanismo general de la reacción fotoelectrocatalítica



Nota. El gráfico presenta el mecanismo de reacción de un proceso fotoelectrocatalítico, flexión de bandas y circulación de electrones en la celda electroquímica.

Apéndice C Recopilación de estudios para comportamiento de dopaje de N en TiO₂

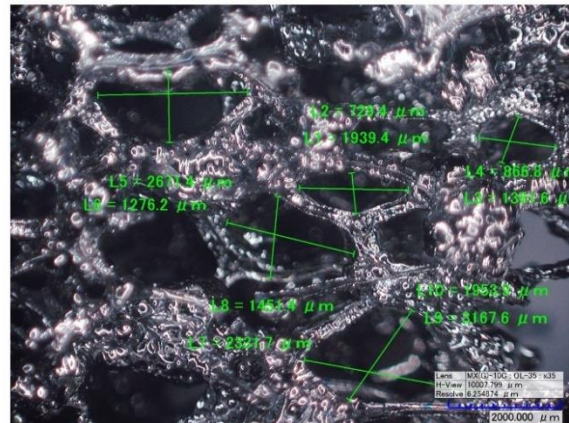
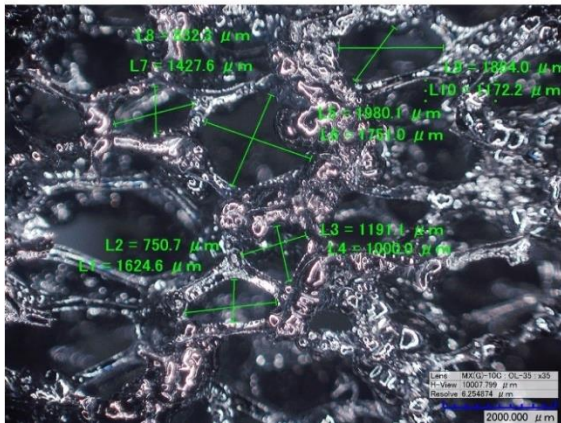
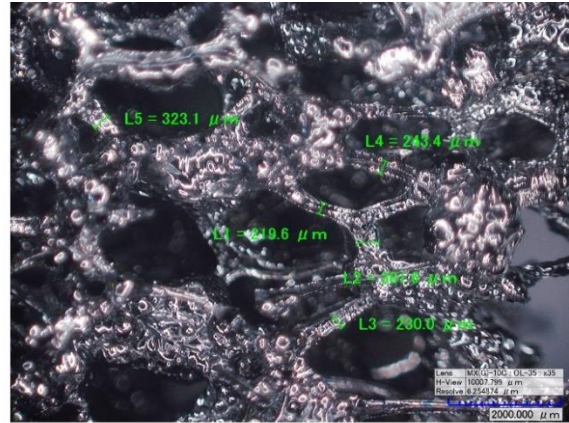
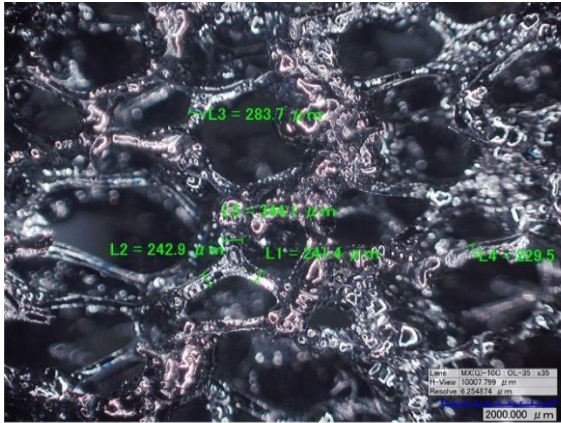
Referencia	Aporte investigativo
(Asahi et al., 2001)	Afirma que el estrechamiento del band gap es debido a cambios en la banda de valencia al mezclar los estados N 2p y O 2p.
(Irie et al., 2003)	Expone que la separación de los niveles 2p del N de la banda de valencia, dan lugar a una banda estrecha aislada en el TiO ₂ (banda en espectro visible).
(Serpone & Emeline, 2012)	Plantea que la formación de vacantes de O estabilizadas por la inclusión de N debido a la compensación de carga es responsable de la absorción en la región visible.
(Ihara et al., 2003)	La formación de sitios de defectos de oxígeno producto del dopaje actúan como centros de captura de carga, mejorando así la actividad del N- TiO ₂ .
(Di Paola et al., 2012)	Afirma que el dopaje con N actúa como sitios intersticiales en la red en lugar de un elemento sustitutivo en la red de oxígeno de la matriz de TiO ₂ .

Apéndice D Estructura molecular del naranja de metilo

Nota. El gráfico representa la estructura molecular del naranja de metilo en medio básico y ácido, con sus característicos grupos carbonilo, sulfónico y el cromóforo característico azo (-N=N-).

Tomado de (C. Gamarra, A. Rosa. 2014)

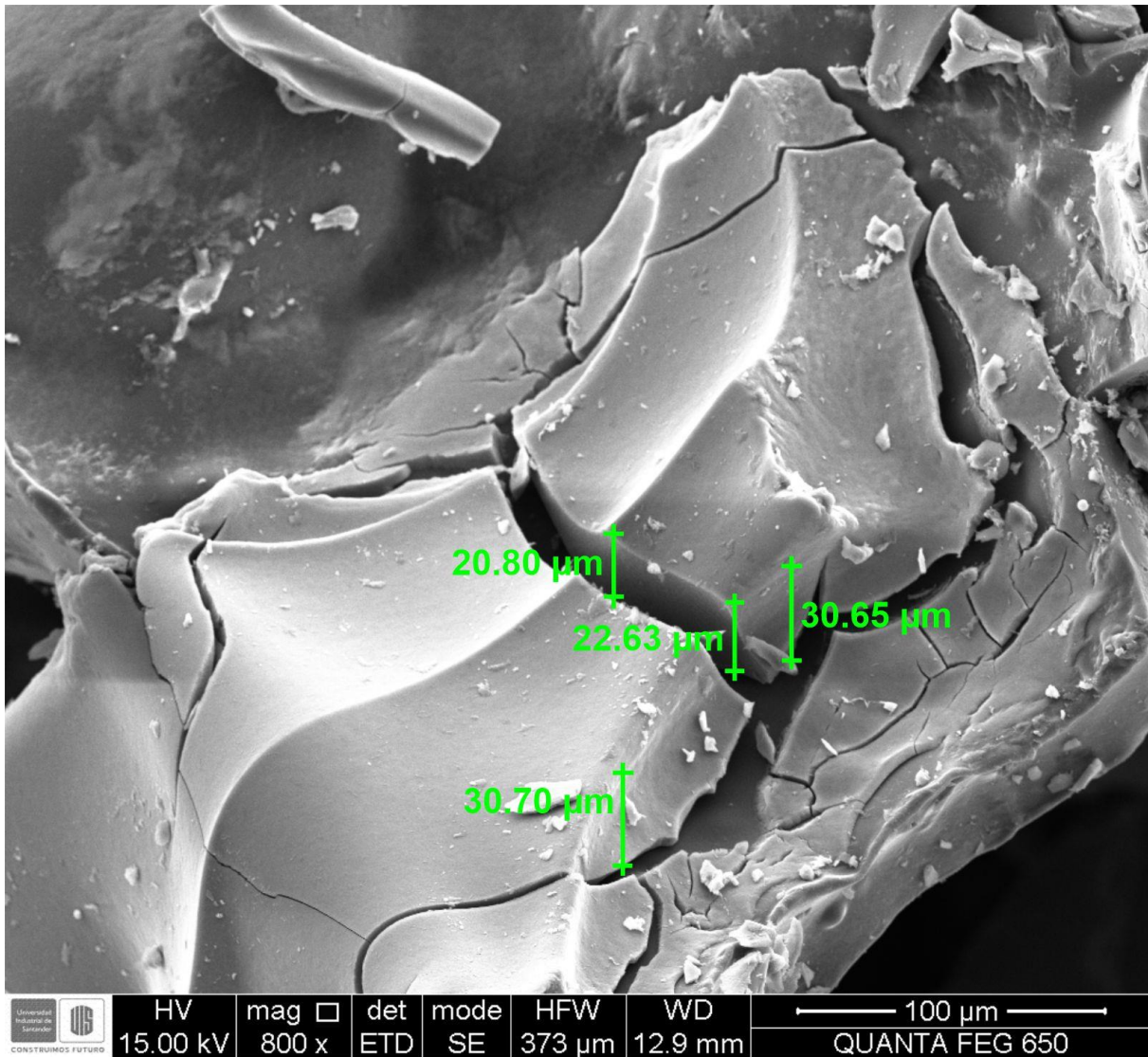
Apéndice E Ancho de ligamentos y diámetro de poros



Nota. Medición ancho de ligamentos y diámetro de poros.

Apéndice F *Espesor de película a partir de SEM*

Nota. Medición de espesor de película promedio a partir de imágenes SEM

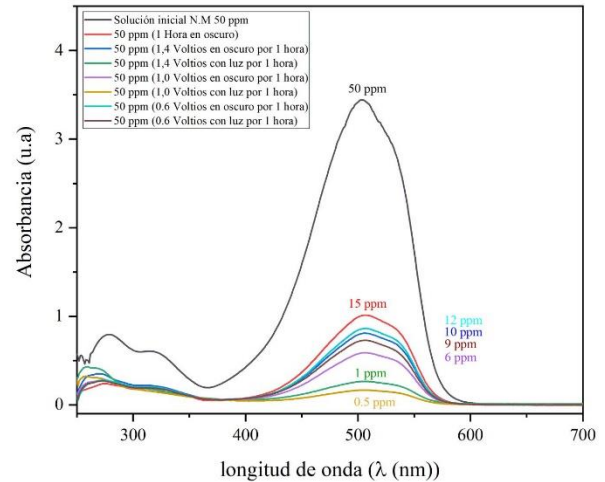
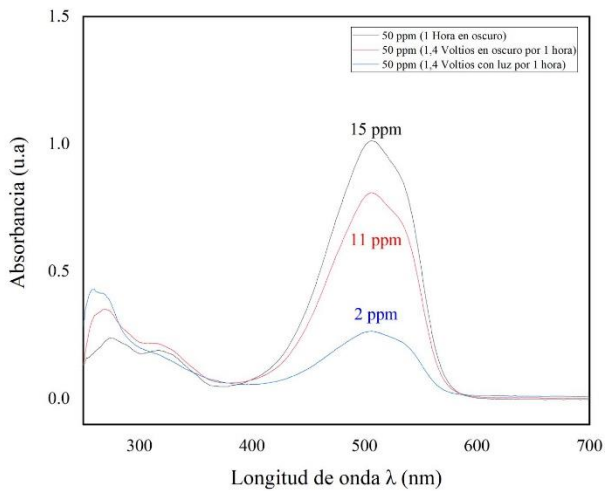
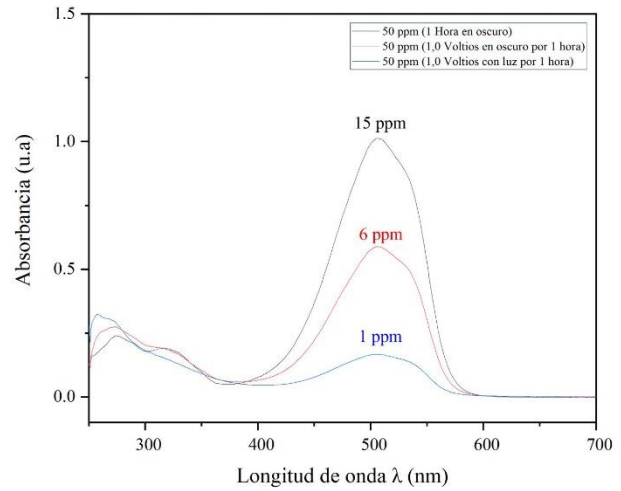
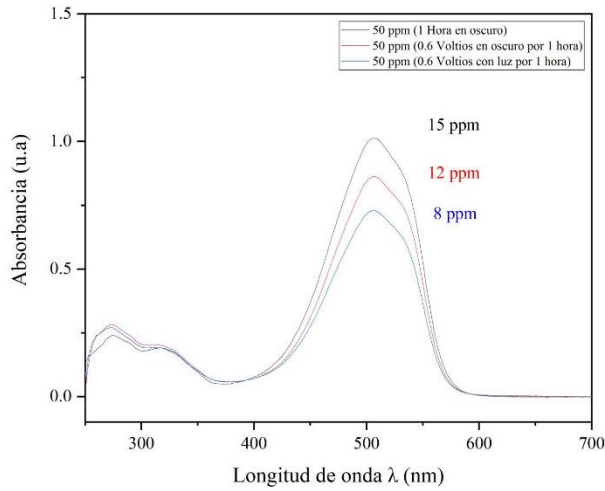


Apéndice G Parámetros para el cálculo de los modelos de isotermas de adsorción

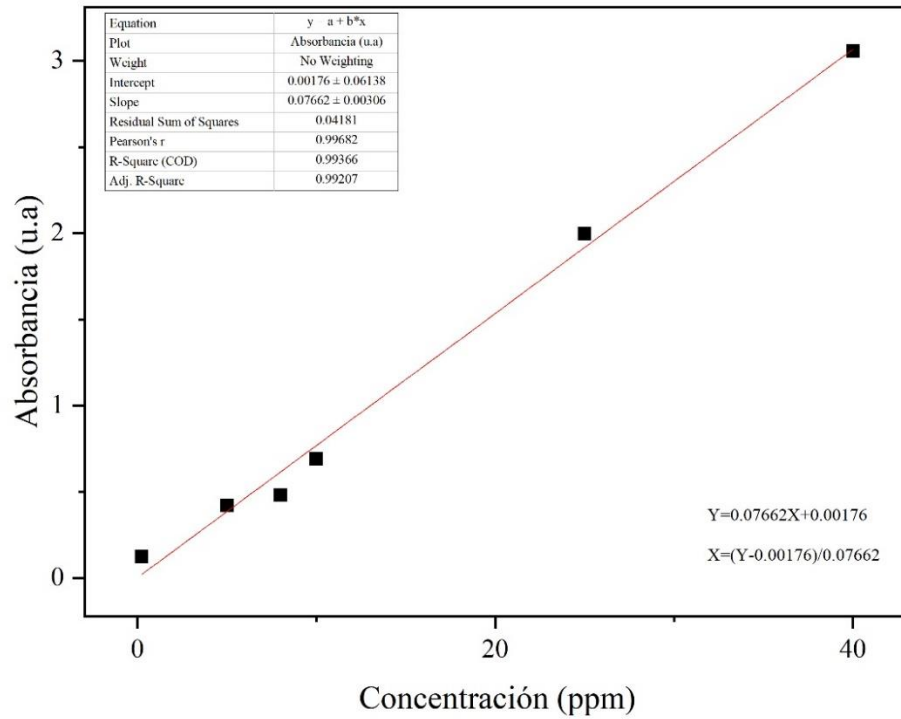
Isotermas	Parámetros		
Langmuir	Q_0 (mg/g)	1.3579	
	$\frac{C_e}{q_{e\max}} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$ (3)	K_L (L/mg)	1.3796
		R_L	0.0675
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ (4)	$R^2 = 0.999$	0.999
Freundlich	$1/n$	0.2804	
	$\log q_{e\max} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ (5)	K_f (mg/g)	1.4965
		R^2	0.6503
Temkin	A_t (L/g)	38.23	
	$q_{e\max} = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$ (6)	B (J/mol)	0.2067
		b_t	11725
	$B = \frac{RT}{b_t}$ (7)	R^2	0.761
Dubinin-Radushkevich	q_s (mg/g)	1.40	
	$\ln q_{e\max} = \ln q_s - K_{ad} \varepsilon^2$ (8)	K_{ad}	-1.49E-7
	$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}$ (9)	E (KJ/mol)	1.830
	R^2	0.9785	

Nota. Capacidad máxima de adsorción Q_0 (mg/g), concentración en equilibrio del adsorbato C_e (mg/L), constante de la isoterma de adsorción K_L (L/mg), constante de Freundlich K_f (mg/g), indicador de favorabilidad de adsorción $1/n$, valor relativo al calor de adsorción B (J/mol), constante de unión en la isoterma A_t (L/g), constante de Temkin b_t , constante universal de los gases R (8.134 J/mol* K), temperatura T (298 K), capacidad teórica de saturación q_s (mg/g), constante de Dubinin-Radushkevich K_{ad} (mol²/KJ²), ε es el potencial de Polanyi (KJ/mol) y valor de la energía libre media E (KJ/mol). (Ali et al., 2019).

Apéndice H Espectro UV-VIS sistema TiO_2 -N-F/CVR fotoelectrocatalisis



Nota. Espectro UV-VIS sistema TiO_2 -N-F/CVR en solución de naranja de metilo 50 ppm fotocatalisis asistida por potencial (0.6, 1.0, 1.4 voltios).

Apéndice I Ecuación de Beer Lambert

Nota. Estimación de la concentración en función de la absorbancia Ley de Beer Lambert