

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-
N-F TIEMPO DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y TEMPERATURA DE
CALCINACIÓN EN SUS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO
LUZ VISIBLE**

DARWIN FABIÁN GAMBOA PÉREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES, BIOHIDROMETALÚRGIA Y
AMBIENTE
BUCARAMANGA**

2015

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-
N-F TIEMPO DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y TEMPERATURA DE
CALCINACIÓN EN SUS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO
LUZ VISIBLE**

DARWIN FABIÁN GAMBOA PÉREZ

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar al título de
ingeniero metalúrgico.**

**DIRECTORA
ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA
Doctora en Materiales**

**CODIRECTOR
EDGAR LEONARDO CASTELLANOS LEAL
Ms.c en Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES, BIOHIDROMETALÚRGIA Y
AMBIENTE
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

Al Señor Jesucristo, al Único y Sabio Dios, por todas sus bendiciones, por estar siempre conmigo, porque todo se lo debo a Él. Señor Jesús eres el motor de mi vida, la razón por la que cada día sigo luchando, no quiero alejarme de tu presencia.

A mis Padres, Domiciano Gamboa y Rubiela Perez, por su esfuerzo y ayuda para seguir adelante, por sus ánimos constantes que me impulsan cada día a ser mejor.

A mis hermanos, Paola, Moníca y Marlon, por su cariño y aprecio.

A la iglesia que siempre ha estado orando por mí, principalmente a mis amigos ancianos que de ellos aprendo del camino para vivir en integridad a los pies de Dios.

A cada una de las personas que conocí en estos últimos años de universidad, que inquirieron en mi formación académica.

Y por último, a cada una de ellos que han influido en mi vida, que he compartido, sea poco o mucho, familia, amigos y hermanos de la fe.

Mil gracias

Fabíán Gamboa

“SEÑOR, nosotros no merecemos recibir ningún honor; todos los honores deben ser para tí. Sólo tú debes recibir la gloria por tu fiel amor y lealtad.”

Salmos 115: 1 PDT

AGRADECIMIENTOS

A mi directora la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su confianza, buena orientación y excelentes enseñanzas durante la realización de este proyecto y en mi formación como estudiante de pregrado

Al Msc. Edgar Leonardo Castellanos, por su trabajo, constancia y dedicación como codirector del proyecto, que fue de gran ayuda en la elaboración de este trabajo, por sus enseñanzas en mi formación como profesional. Mil gracias Leo por su colaboración

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA) por brindarme el espacio para cumplir con las tareas encomendadas para el proyecto, principalmente a la auxiliar del grupo Yury Lopez por su ayuda y orientación de las pruebas de laboratorio.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por formar profesionales competitivos con alta capacidad académica y humana.

A mis calificadores Harrison y Nathalie por la asesoría otorgada, sugerencia y revisión del proyecto investigativo.

Al laboratorio de difracción de Rayos X, especialmente al Químico, John Bonilla por la ayuda en la caracterización de las películas.

Al laboratorio de Química Instrumental, por su colaboración en los análisis de UV-vis y al laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido por su colaboración en la caracterización de las películas sintetizadas

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 FOTOELECTROCATÁLISIS	19
2.2 SÍNTESIS DE TiO ₂	21
2.2.1 Proceso sol-gel	21
2.2.2 Tratamiento hidrotermal	24
2.3 DOPAJE DEL TiO ₂ CON NITRÓGENO Y FLÚOR	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 PREPARACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO ₂ -N-F MEDIANTE LOS PROCESOS SOL-GEL E HIDROTERMAL Y LA TÉCNICA DIP- COATING	27
3.1.1 Obtención del sol de TiO ₂ -N-F.	27
3.1.2 Obtención de las películas de TiO ₂ -N-F sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304.	28
3.1.3 Tratamiento hidrotermal y térmico de las películas de TiO ₂ -N-F... ..	28
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS OBTENIDAS	29
3.2.1 Determinación de la morfología, composición, mojabilidad y propiedades ópticas de los fotocatalizadores.	29

3.3 DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO	30
3.3.1 Ensayos de degradación empleando los fotoánodos de TiO ₂ -N-F...	30
3.3.2 Ensayos de degradación del colorante naranja de metilo (NM) con fotoánodos de TiO ₂ , TiO ₂ -N y TiO ₂ -F.....	30
3.3.3 Ensayos de potencial a circuito abierto	31
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	32
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO ₂ -N-F.....	32
4.1.1 Análisis morfológico por SEM de las películas sintetizadas	32
4.1.2 Mojabilidad de las películas de TiO ₂ -N-F	32
4.1.3 Espectroscopia infrarroja FTIR (ATR).....	34
4.1.4 Difracción de rayos X.....	37
4.1.5 Espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa.	41
4.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂ -N-F MEDIANTE PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO (NM)	43
4.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F Y TiO ₂ -N-F MEDIANTE PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO (NM).....	45
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F Y TiO ₂ -N-F	47
5. CONCLUSIONES	50
6. RECOMENDACIONES	51
CITAS	52
BIBLIOGRAFÍA	59
ANEXOS	61

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Diseño experimental utilizado para la obtención de fotoánodos de TiO ₂ -N-F	29
Tabla 2. Energía de banda prohibida (eV)	42
Tabla 3. Valor porcentual de remoción del colorante con su respectiva constante cinética de cada uno de los fotoánodos sintetizados.	44

LISTA DE FIGURAS

pág.

- Figura 1.** Representación esquemática del mecanismo de separación y recombinación de cargas en el estudio fotoelectrocatalítico 20
- Figura 2.** Esquema general del proceso Sol-Gel y opciones de procesamiento . 22
- Figura 3.** Procedimiento para la obtención del sol TiO₂-N-F 28
- Figura 4.** Micrografías SEM para los fotoánodos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal y temperaturas de calcinación. (1000 X) 33
- Figura 5.** Fotografías de la toma de mediciones del ángulo de contacto para cada uno de los fotoánodos de TiO₂-N-F..... 34
- Figura 6.** Espectros FTIR obtenidos de las películas TiO₂-N-F a diferentes temperaturas de calcinación a un mismo tiempo de tratamiento hidrotermal: a) 0 horas, b) 2 horas, c) 4 horas y d) 6 horas 36
- Figura 7.** Difractogramas de rayos X de las películas de TiO₂-N-F calcinados a 400°C en los diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal: A (anatasa), H (hierro), N (Nitruro de hierro) 38

Figura 8. Difractogramas de rayos X de las películas de TiO ₂ -N-F obtenidas sin tratamiento hidrotérmal y calcinadas a diferentes temperaturas: F (hematita), H (hierro), N (Nitruro de hierro)	39
Figura 9. Difractogramas de rayos X de las películas de TiO ₂ -N-F sometidas a 4 horas de tratamiento hidrotérmal en diferentes temperaturas de calcinación: A (anatasa), H (hierro) y N (Nitruro de hierro)	40
Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis (Reflectancia difusa) del TiO ₂ -N-F a diferentes temperaturas de calcinación en un mismo tiempo de tratamiento hidrotérmal: a) 2 horas, b) 4 horas y c) 6 horas	42
Figura 11. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal a igual temperatura sobre la degradación de naranja de metilo, curvas cinéticas: a) 300°C, b) 400°C y c) 500°C	44
Figura 12. Degradación fotoelectrocatalítica de NM empleando fotoánodos de TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F y TiO ₂ -N-F	46
Figura 13. Variación del OCP con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación de la mejor condición de la película TiO ₂ -N-F comparada con los otros fotoánodos de TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F en contacto con la solución de NM	48

LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. Función modificada de Kubelka-Munk para obtener las curvas F(R) VS
Energía 61

ANEXO B. Linealización de las curvas cinéticas para la fotoelectrooxidación de
naranja de metilo 63

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE LOS FOTOÁNODOS DE $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ TIEMPO DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN SUS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS BAJO LUZ VISIBLE*

AUTOR: GAMBOA PEREZ, Darwin Fabián**

PALABRAS CLAVES: Fotoelectrocatalisis, sol-gel, Fotoánodos, $\text{TiO}_2\text{-N-F}$, tratamiento hidrotermal, naranja de metilo.

DESCRIPCIÓN: En el presente proyecto de investigación se permitió evaluar las variables de síntesis (tiempo de tratamiento hidrotermal y temperatura de calcinación) de fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ en sus propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible, soportadas sobre láminas de acero inoxidable AISI304 en una solución colorante de naranja de metilo.

Los catalizadores obtenidos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (DRX), y espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), ópticamente por espectrofotometría UV-Vis, morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otra parte, se evaluó el grado de mojabilidad con mediciones de ángulos de contacto y la respuesta fotoelectroquímica se analizó con mediciones de potencial a circuito abierto. La actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos se evaluó en una celda electrolítica convencional de dos electrodos sobre naranja de metilo y sulfato de sodio como electrolito soporte, bajo iluminación y con un potencial externo de 2.0 V. Los fotoánodos con 4 horas de tratamiento hidrotermal y 400°C de temperatura de calcinación exhibieron los mejores resultados de degradación. Finalmente, el fotocatalizador modificado con nitrógeno y flúor ($\text{TiO}_2\text{-N-F}$) presentó una actividad fotoelectrocatalítica mejorada debido al efecto sinérgico del dopaje del nitrógeno y flúor en el TiO_2 en comparación con otros fotoánodos de TiO_2 puro, TiO_2 solo con nitrógeno y TiO_2 solo con flúor.

*Proyecto de grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora. Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. MsC. Edgar Leonardo Castellanos Leal

ABSTRACT

TÍTULO: EFFECT OF SYNTHESIS VARIABLES OF N-F DOPED TiO₂ PHOTOANODES, TIME OF HYDROTHERMAL TREATMENT AND ANNEALED TEMPERATURE IN ITS PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES UNDER VISIBLE LIGHT*

AUTOR: GAMBOA PEREZ, Darwin Fabián**

KEYWORDS: Photoelectrocatalysis, sol-gel, photoanodes, TiO₂-N-F, hydrothermal treatment, methyl orange.

DESCRIPTION: In the present research project allowed to evaluate the synthesis variables (time of hydrothermal treatment and annealed temperature) of N-F-TiO₂ photoanodes photoelectrocatalysis properties under visible light, supported on sheets of stainless steel AISI 304 in a dye solution of methyl orange.

Catalysts obtained were characterized structurally by X-ray diffraction and infrared spectroscopy (ATR-FTIR), optical and morphologic properties were observed by UV-Vis spectrophotometry and scattering electron microscopy (SEM), respectively. Furthermore, wettability features and electrochemical behavior were evaluated with angle contact and open circuit potential measurements respectively. Photoelectrocatalytic activity of photoanodes was evaluated in a conventional two electrodes electrolytic cell over methyl orange and sodium sulfate solutions under illumination and a potential was applied of 2.0 V. Photoanodes with 4 hours of hydrothermal treatment and 400°C of annealed temperature exhibited the best degradation results. Finally, nitrogen and fluorine doped photocatalysts (TiO₂-N-F) showed an enhanced photoelectrocatalytic activity due to synergic effect produced by nitrogen and fluorine in the TiO₂ lattice, compared to other photoanodes pure TiO₂, TiO₂ only with nitrogen and TiO₂ only with fluorine.

*Work grade

**Faculty of Physicochemical Engineering. Metallurgical Engineering and Materials Science School. Director. Dr. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector. MsC. Edgar Leonardo Castellanos Leal

INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las preocupaciones ambientales más importantes es la contaminación de los recursos hídricos naturales, tanto por actividades domésticas como industriales. La extracción minera es uno de los sectores industriales que mayor daño ocasiona a los ríos, quebradas, lagos, etc. a lo largo del territorio colombiano. La minería aurífera en particular, como la que se tiene en diversas zonas de Santander y del país, genera vertidos líquidos con altas concentraciones de sustancias tóxicas como el mercurio, cianuro y diversos metales pesados, comúnmente el cobre y el plomo. Tal contaminación afecta no sólo la fauna y flora, sino también la salud y calidad de vida de habitantes de las poblaciones ubicadas en las cercanías de dichas regiones mineras, dado que las fuentes hídricas contaminadas surten sus acueductos [1]. Por tanto, es de vital importancia contar con tecnologías de limpieza adecuadas para la eliminación de este tipo de contaminantes de los vertidos mineros, antes de que sean liberados al medio ambiente.

En este sentido, uno de los procesos más promisorios para la remediación de aguas contaminadas es la fotocatalisis. Este proceso involucra la generación de especies transitorias altamente oxidantes sobre la superficie de un material semiconductor como el TiO_2 , que cuando es iluminado con luz suficientemente energética (luz UV), promueve la generación de pares electrón-hueco en la superficie del material. El TiO_2 es conocido como uno de los mejores fotocatalizadores, debido a su bajo costo, estabilidad química y gran eficiencia cuántica principalmente en la fase anatasa que presenta la fotoactividad más elevada [2]. Sin embargo, la utilización del TiO_2 como fotocatalizador es muy limitada por poseer un amplio band-gap (3.2 eV), lo cual hace que únicamente sea activo bajo radiación UV [3].

Para optimizar la eficiencia del TiO_2 y tener un mejor aprovechamiento de la luz solar en lugar de lámparas UV artificiales, es necesario modificar el band-gap del semiconductor. Algunos investigadores [4, 5, 6] han logrado la activación bajo luz visible del óxido de titanio mediante un dopaje con elementos no metálicos como el nitrógeno y flúor. Sin embargo el mecanismo y el efecto que tienen estos elementos dopantes aún no está completamente dilucidado, es importante mencionar que en un gran número de trabajos [3, 7, 8, 9] se afirma que el nitrógeno dentro del óxido puede generar defectos como las vacancias de oxígeno que permiten la generación de estados localizados dentro del band-gap del semiconductor, lo que aumenta la actividad fotocatalítica con luz menos energética (visible) [10]. Por otra parte, el flúor facilita la adsorción del contaminante al aumentar la acidez superficial debido a su alta electronegatividad y promueve la formación de radicales oxidantes como el hidroxilo [7]. Recientemente se ha mostrado que el codopaje del TiO_2 con N y F genera una alta actividad fotocatalítica en la región visible con efectos beneficiosos inducidos por ambos dopantes. Algunos investigadores señalan que la fuerte absorción de luz visible y la alta actividad fotocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ [7] es atribuible a un efecto sinérgico entre los dos elementos codopantes, es decir que mientras los átomos dopantes de N mejoran la absorción de luz visible, los átomos dopantes de F conducen a un mejoramiento de las propiedades superficiales, lo que puede aumentar la adsorción de la sustancia reaccionante y por tanto, mejora aún más la actividad fotocatalítica [3, 8].

Sin embargo, la fotocatalisis presenta serias limitaciones, especialmente por el uso del catalizador en forma de polvos, debido a que las reacciones anódicas y catódicas promovidas por las especies fotogeneradas se dan sobre la misma superficie del semiconductor, lo que disminuye la eficiencia del proceso especialmente en aquellos sistemas en los cuales se pretende la reducción de iones metálicos, dado que el metal reducido recubre las partículas del

fotocatalizador. Adicionalmente, al usar los polvos fotocatalíticos se requiere la implementación de una etapa extra de separación del fotocatalizador de la solución tratada, lo que genera costos adicionales en el proceso [11]. Por esta razón, ha surgido la fotoelectrocatalisis, combinación de la fotocatalisis y la electrolisis, en la cual se separan las zonas anódicas y catódicas. Para la fotoelectrocatalisis se requiere una celda electroquímica conformada por un ánodo recubierto con una película delgada del material semiconductor (fotoánodo) donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación, y un cátodo donde ocurren las reacciones de reducción. Estos electrodos deben estar conectados a una fuente de poder externa, desde la cual se aplica un pequeño potencial para así favorecer la separación efectiva de las cargas fotogeneradas y disminuir los procesos de recombinación [12].

Teniendo en cuenta lo anterior, el fin principal de este trabajo de grado fue encontrar las mejores condiciones de síntesis de fotoánodos de TiO_2 codopado con nitrógeno y flúor, evaluando el tiempo de tratamiento hidrotérmal y la temperatura de calcinación, con el objetivo de encontrar un fotocatalizador con una actividad fotoelectrocatalítica mejorada en comparación al dopaje únicamente con nitrógeno o flúor bajo luz visible. En el presente trabajo la actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos sintetizados se evaluó mediante pruebas de degradación fotoelectrocatalíticas del colorante naranja de metilo.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el efecto de las variables de síntesis de los fotoánodos de TiO₂-N-F, tiempo de tratamiento hidrotermal y temperatura de calcinación, en sus propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, por los métodos sol-gel e hidrotermal, películas semiconductoras de TiO₂ codopado con nitrógeno y flúor, bajo diferentes condiciones de tiempo de tratamiento hidrotermal y temperatura de calcinación.
- Caracterizar fisicoquímica, óptica, electroquímica y morfológicamente las películas fotocatalizadoras desarrolladas.
- Evaluar las características fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de los fotoánodos, mediante pruebas de degradación del colorante naranja de metilo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 FOTOELECTROCATÁLISIS

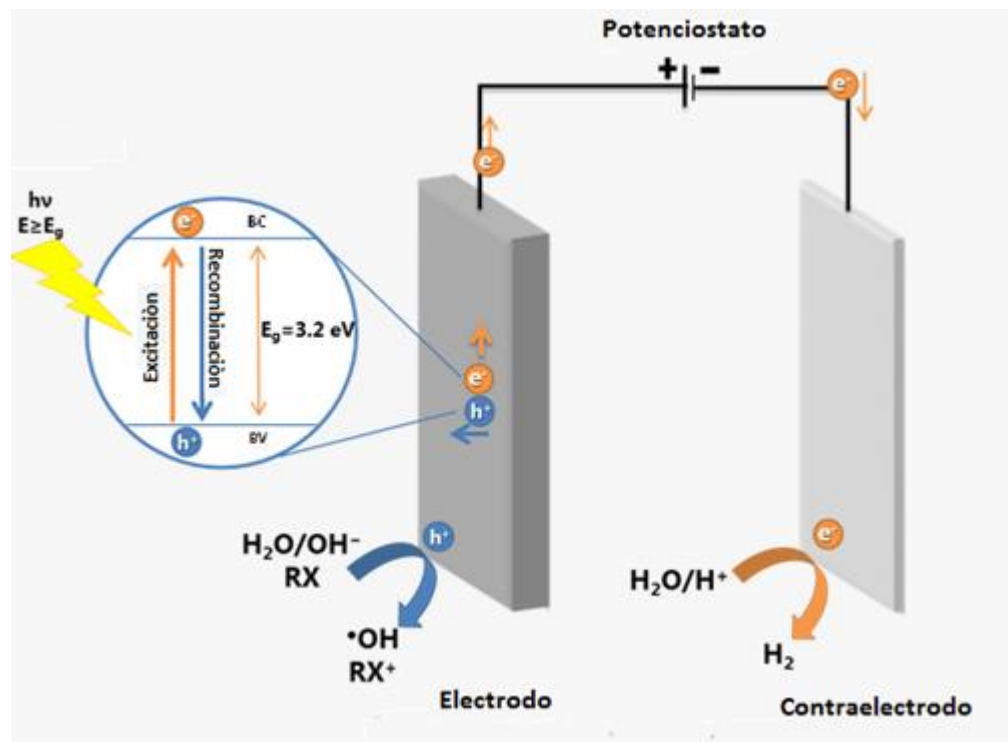
La fotoelectrocatalisis es una tecnología eficiente en la cual existe control del potencial en el semiconductor iluminado (fotocatalizador), a un potencial eléctrico adecuado, lo cual permite estudiar individualmente los procesos anódicos o catódicos fotoinducidos, o mejorar su rendimiento global. Es requisito imprescindible que el fotocatalizador esté soportado sobre un conductor. Cuando se ilumina un semiconductor, los electrones van al contraelectrodo y los huecos van a la interfase SC/electrolito; los electrones reducirán las especies oxidadas en superficie o en disolución (interfase), mientras que los huecos oxidarán las reducidas. En caso de no ser así, se producirán cambios químicos permanentes en el medio en el que está inmerso el semiconductor o en el propio semiconductor [13].

Una forma de aumentar la eficiencia cuántica (definida como la relación entre la velocidad del proceso global o la etapa determinante del mismo y el flujo incidente de fotones) del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo) consiste en minimizar la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y huecos a los aceptores correspondientes. Mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, se consigue separar espacialmente los portadores de carga, de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hasta otro electrodo, en donde ocurre la reacción de forma separada a la oxidación sobre el semiconductor (ver Figura 1) [14].

La fotoelectrocatalisis se ha investigado ampliamente en numerosas aplicaciones como el estudio de descontaminación de efluentes industriales y degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos [3, 7, 8, 9, 15]. Como electrodo se ha empleado principalmente el TiO_2 al ser estable, no tóxico y de bajo costo. Sus

estructuras más comunes son brookita (ortorrómbica), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal). La respuesta espectral del TiO_2 solo es activa en la región ultravioleta cercana, debido a que el ancho de banda (band-gap) se encuentra entre 3.00 y 3.20 eV, según su estructura cristalina rutilo o anatasa, respectivamente. Por tal motivo, el TiO_2 solo puede aprovechar alrededor de un 4% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la zona que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de los 400 nm [16].

Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de separación y recombinación de cargas en el estudio fotoelectrocatalítico [14].



Fuente: García, Tasso y Boldrin. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency.

2.2 SÍNTESIS DE TiO₂

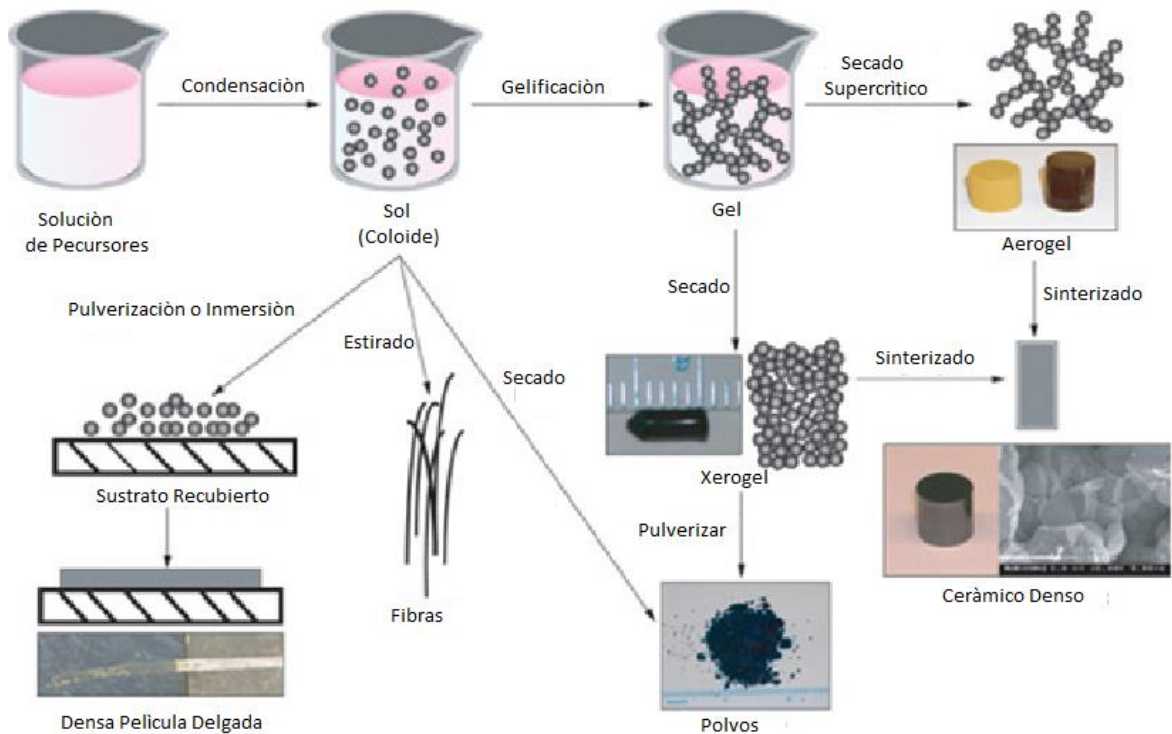
2.2.1 Proceso sol-gel: La técnica Sol-gel es tan antigua que en el año de 1860 Thomas Graham [17], introduce el término “gel”, pero es hasta entonces que Rustum Roy con sus trabajos de síntesis comienza su amplio desarrollo [18]. A pesar de que se conoce desde principios del siglo XX, tan solo en las últimas décadas se ha extendido como alternativa en la preparación de materiales con propiedades y texturas controladas frente a otras vías de síntesis en la preparación de películas semiconductoras.

Se denomina Sol-gel al desarrollo de un sistema de suspensión-coloides; su formación se inicia mediante una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, formando una red en una fase líquida dispersa en un sólido (denominada gel) y posterior tratamiento térmico. Este procedimiento se emplea para la obtención de diferentes materiales tales como partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico realizado al material [19].

Este proceso principalmente consiste en la formación de redes, compuestas por elementos inorgánicos que se obtienen a través de dos reacciones químicas simultáneas, hidrólisis y policondensación, estas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo del material y su aplicación [20].

Las diferentes reacciones sol-gel juegan un papel importante en la síntesis de muchas clases de materiales, destacando las películas semiconductoras, cerámicos, polímeros y sólidos nanoporosos, como se observa en la Figura 2 [21].

Figura 2. Esquema general del proceso Sol-Gel y opciones de procesamiento [21].



Fuente: Lawrence “Novel materials from Solgel

Existen varios métodos en la preparación del sol, utilizando sales metálicas o compuestos orgánicos metálicos (alcóxidos), representados de modo general por la fórmula química [22]:



Donde M es Ti, R es el grupo alquilo, (CH₃, C₂H₅, C₃H₇) y n es el estado de valencia del metal.

Se puede obtener el gel por medio de dos mecanismos:

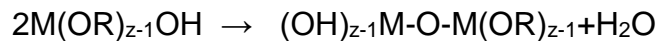
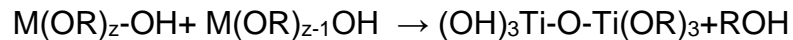
- Eliminación del solvente, por el cual se van disminuyendo las fuerzas de interacción, así como también las distancias entre las especies poliméricas,

dando lugar a la formación de polímeros entrecruzados. Al aumentar las uniones entrecruzadas, la viscosidad de la disolución va creciendo progresivamente hasta el punto en que se alcanza el estado de gel de la solución.

b) El envejecimiento de la disolución donde se promueven las reacciones de hidrólisis y deshidratación cuando el sol se encuentra en reposo.



Policondensación por formación de uniones M-O-M. Algunas de las posibles reacciones de condensación son las siguientes:



Una vez obtenido el sol, la forma más sencilla de obtener recubrimientos cerámicos, es por medio de la técnica Dip-coating (recubrimiento por inmersión). Esta técnica aprovecha la etapa de sol en la formación de los óxidos para depositar películas delgadas de los materiales sobre sustratos cuya forma y composición puede ser tan variada como su aplicación lo requiera. El proceso se divide en varias etapas: inmersión, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación [8]. El sustrato móvil se introduce y se extrae del sol a una velocidad constante, provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición, en donde se divide en dos; la capa interna que se dirige hacia arriba con el sustrato, y la capa externa que retorna a la solución. A parte de la velocidad del sustrato, la viscosidad y la tensión superficial del sol son variables que determinan el espesor de la capa tras la inmersión. La capa depositada es posteriormente secada para eliminar los solventes y se obtiene un recubrimiento amorfo del material cerámico.

2.2.2 Tratamiento hidrotermal: A mediados del siglo XIX cuando la termodinámica quedó establecida como una de las áreas más complejas, se fijó que las variables principales que permiten describir el comportamiento de un sistema son: composición química, temperatura y presión. Aunque en la mayoría de los casos, al menos en lo que a la síntesis de sólidos se refiere, y por el hecho de trabajar a presión ambiente, las variables que normalmente se consideran son la composición y la temperatura. Ejemplo de ello es el trabajo con diagramas de fases en situaciones de equilibrio; es claro que queda por explorar con más profundidad la presión [23].

Denominada igualmente como “síntesis hidrotermal” o “síntesis solvotermal” es uno de los métodos que tiene como variable la presión, en la que un líquido en un recipiente cerrado se calienta por encima de su punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica. Comúnmente el agua se utiliza como medio o solvente, de ahí se deriva el nombre de “tratamiento hidrotermal” [23]. Sin embargo, cada vez se emplean con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoniaco, entre otros, por lo que conviene manejar una denominación más general: síntesis solvotermal [24].

El tratamiento hidrotermal ha encontrado lugar en varias ramas de la ciencia y tecnología, esto ha llevado a la aparición de nuevos métodos y técnicas como el crecimiento hidrotermal, deshidratación hidrotermal, extracción hidrotermal, sinterización hidrotermal, entre otros [25].

La técnica de tratamiento hidrotermal hace alusión a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de los 100 °C y 1 bar. Esta técnica tienen como objetivo mejorar la disolución de los componentes del sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales tales como: titanatos, sulfuros, aluminosilicatos, entre otros [24,25]. La disolución de los reactivos en este proceso de síntesis juega un papel fundamental [23].

Existen variedad de dispositivos que permiten generar presiones superiores a la atmosférica, el autoclave es uno de los más utilizados en sistemas donde se requiere gran capacidad de disolución de líquidos por encima de la temperatura de ebullición. En este caso la presión del sistema se genera calentando hasta la temperatura prefijada un determinado líquido, esta presión es moderada y se conoce como presión autógena [24]. La presión autógena en los sistemas hidrotermales está determinada por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas durante el proceso y por el grado de llenado del recipiente de reacción [23, 24, 25].

Bajo condiciones subcríticas, a temperaturas moderadas (<150°C), se suele recurrir a autoclaves con revestimiento interno en teflón y control externo de la presión. El tratamiento hidrotermal se ha empleado en los últimos años principalmente para el crecimiento de cristales con variación de temperatura (gradiente y decrecimiento) [24].

2.3 DOPAJE DEL TiO₂ CON NITRÓGENO Y FLÚOR

Se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor puro (también referido como intrínseco), con el fin de cambiar sus propiedades electrónicas [26]. Una de las especies dopantes del dióxido de titanio más investigadas es el nitrógeno, en este caso, el dopaje sustitucional del nitrógeno es el más prometedor debido a que sus estados 2p contribuyen al estrechamiento de banda prohibida reemplazando átomos de oxígeno por los de nitrógeno [27].

Estudios realizados han demostrado que con la incorporación de flúor se aumenta la actividad fotocatalítica del TiO₂-N, empleando diferentes precursores de este elemento, como es el caso del NH₄F [28]. El flúor conlleva a un mejoramiento de las propiedades del fotocatalizador, como lo son el aumento del grado de

cristalinidad de la anatasa y la supresión del rutilo o brookita en el semiconductor, aumentando la formación de grupos hidroxilo libres que mejora la eficiencia fotocatalítica del material, así como la inhibición de la recombinación del par electrón-hueco [29]. El dopaje con F también puede ser utilizado para compensar la carga inducida por el dopaje de N a fin de evitar vacancias de oxígeno en el TiO_2 . Asahi et. [7], por medio de su investigación al incorporar N y F en el TiO_2 , demuestra un alto grado de actividad fotocatalítica, concluyendo que la alta actividad bajo luz visible se atribuye al efecto sinérgico del codopaje, en donde los átomos de F mejoran la absorción de luz visible y conducen a un aumento de la acidez superficial y a la adsorción de la sustancia reaccionante.

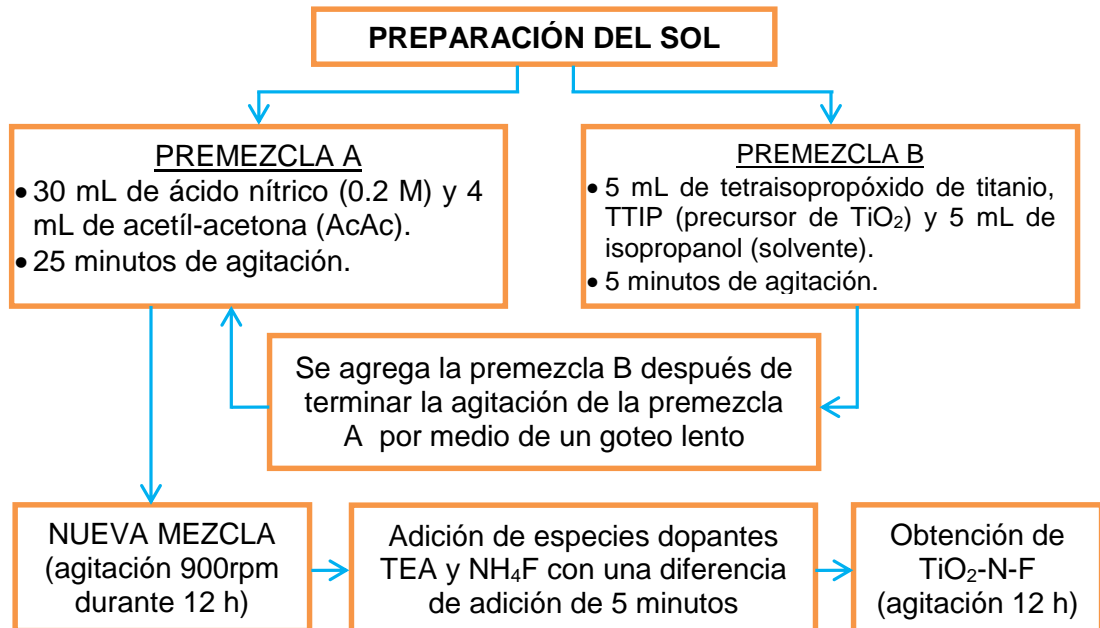
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describen las actividades desarrolladas a lo largo del proyecto de investigación, que permitieron el cumplimiento de los objetivos propuestos.

3.1 PREPARACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-N-F MEDIANTE LOS PROCESOS SOL-GEL E HIDROTHERMAL Y LA TÉCNICA DIP-COATING.

3.1.1 Obtención del sol de TiO₂-N-F: Para el desarrollo de esta primera parte de la experimentación se siguió el procedimiento de una investigación previa [5]. Inicialmente, se prepararon dos pre-mezclas: la primera entre el precursor de TiO₂, tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y el solvente (isopropanol). La segunda consistió en una solución de agua destilada, ácido nítrico y acetil-acetona (AcAc). Posteriormente, se agregó gota a gota la primera premezcla a la segunda. Luego de un tiempo prolongado de agitación (12 horas), se adicionaron los agentes dopantes, trietilamina (TEA) y fluoruro de amonio (NH₄F). Finalmente, se procedió a una etapa de agitación vigorosa, para así obtener el sol estable de TiO₂-N-F. En la Figura 3 se describe esquemáticamente el procedimiento para la obtención del sol de TiO₂-N-F.

Figura 3. Procedimiento para la obtención del sol TiO₂-N-F



3.1.2 Obtención de las películas de TiO₂-N-F sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304: En primer lugar, los sustratos de acero inoxidable AISI 304 se desbastaron con papel abrasivo de SiC desde el tamaño de grano número 60 hasta 600. Posteriormente, se limpiaron con acetona y etanol en un baño ultrasónico y se secaron a temperatura ambiente. Una vez preparadas las láminas metálicas, se procedió al proceso de inmersión y extracción a partir de los soles de TiO₂-N-F anteriormente preparados, utilizando la técnica dip-coating a una velocidad de 6 cm/min.

3.1.3 Tratamiento hidrotermal y térmico de las películas de TiO₂-N-F: Una vez obtenidas las películas en verde, éstas se llevaron a un tratamiento hidrotermal en una autoclave a condiciones constantes de temperatura y presión, 124°C y 17psi, respectivamente. Por su parte, el tiempo del tratamiento hidrotermal se varió entre 0 y 6 horas (ver Tabla 1), con el fin de evaluar el efecto de tal variable en la

incorporación de los elementos dopantes (N y F) en la estructura del TiO₂. Posteriormente, los fotoánodos se calcinaron a diferentes temperaturas para asegurar la adherencia de las películas sobre el sustrato. Para la etapa de calcinación posterior al tratamiento hidrotérmal, se empleó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a la temperatura de interés (ver Tabla 1), la cual se mantuvo durante 1 hora.

Tabla 1. Diseño experimental utilizado para la obtención de fotoánodos de TiO₂-N-F

Variable	Niveles de estudio			
Tiempo tratamiento hidrotérmal (h)	0	2	4	6
Temperatura de sinterización (°C)	300	400	500	

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS OBTENIDAS

3.2.1 Determinación de la morfología, composición, mojabilidad y propiedades ópticas de los fotocatalizadores: Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evaluó la morfología de las películas empleando un microscopio marca FEI QUANTA FEG 650. La caracterización estructural de los catalizadores se realizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FT-IR), para lo cual se utilizó un difractómetro marca BRUKER modelo D8, y un espectrómetro NICOLET is50 marca Thermo Scientific a una resolución de 4 cm⁻¹, 32 scans y una velocidad del interferómetro de 0,4147 cms⁻¹, respectivamente. El grado de mojabilidad de las películas se determinó con

medidas de ángulo de contacto, empleando un equipo marca Dataphysics modelo OCA 1SEC; 24-36 VDC 3A. Finalmente, las propiedades foto-físicas (absorción de luz y energías de banda prohibida) se evaluaron por espectrofotometría UV-Vis de reflectancia difusa en un espectrofotómetro marca SHIMADZU UV-2401PC UV-VIS, y con la ayuda de la función modificada de Kubelka-Munk se calcularon los valores de ancho de banda prohibida (Anexo A).

3.3 DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO

3.3.1 Ensayos de degradación empleando los fotoánodos de TiO₂-N-F: La actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible de los catalizadores desarrollados se evaluó mediante ensayos de oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo en solución acuosa, con una concentración de 5 ppm y 0.1 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte. Se empleó una celda convencional para dos electrodos, el electrodo de trabajo fue el fotoánodo TiO₂-N-F con un área geométrica de 4 cm² y el contraelectrodo una lámina de acero inoxidable sin recubrir de la misma área del fotoánodo, imponiendo un potencial constante de 2 V. El seguimiento de la concentración del colorante en el tiempo se llevó a cabo por espectrofotometría UV-Vis, en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10S.

3.3.2 Ensayos de degradación del colorante naranja de metilo (NM) con fotoánodos de TiO₂, TiO₂-N y TiO₂-F: Con el objetivo de evaluar el efecto de los elementos dopantes (N y F) en el TiO₂, también se llevaron a cabo ensayos de degradación fotoelectrocatalítica del NM con fotoánodos de TiO₂ puro (sin ningún agente dopante), TiO₂-N (dopado con trietilamina) y TiO₂-F (modificado solo con fluoruro de amonio). El protocolo de obtención de estos fotoánodos fue el mismo que el de las películas de TiO₂-N-F, exceptuando la adición de fluoruro de amonio para el TiO₂-N, de trietilamina para el TiO₂-F y de los agentes dopantes para el TiO₂ puro. Los valores de tiempo hidrotérmico y de temperatura de calcinación

fueron los utilizados para el fotoánodo de TiO₂-N-F con mayor actividad fotoelectrocatalítica, de acuerdo con los resultados encontrados previamente.

3.3.3 Ensayos de potencial a circuito abierto: Estos experimentos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, como electrodos de trabajos se utilizaron los fotoánodos de TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-F y TiO₂-NF, con un área geométrica de 4 cm², se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) dentro de un capilar de Luggin y como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de alta pureza. Adicionalmente, se preparó una solución con una concentración de 5 ppm de naranja de metilo y 0.1 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte. Esta caracterización electroquímica se realizó con el objetivo de observar las diferentes respuestas del fotopotencial generado al iluminar el electrodo y seguidamente desiluminarlo, lo que permite dilucidar las propiedades semiconductoras de las películas y los posibles estados localizados dentro del band-gap, que son consecuencia del codopaje.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

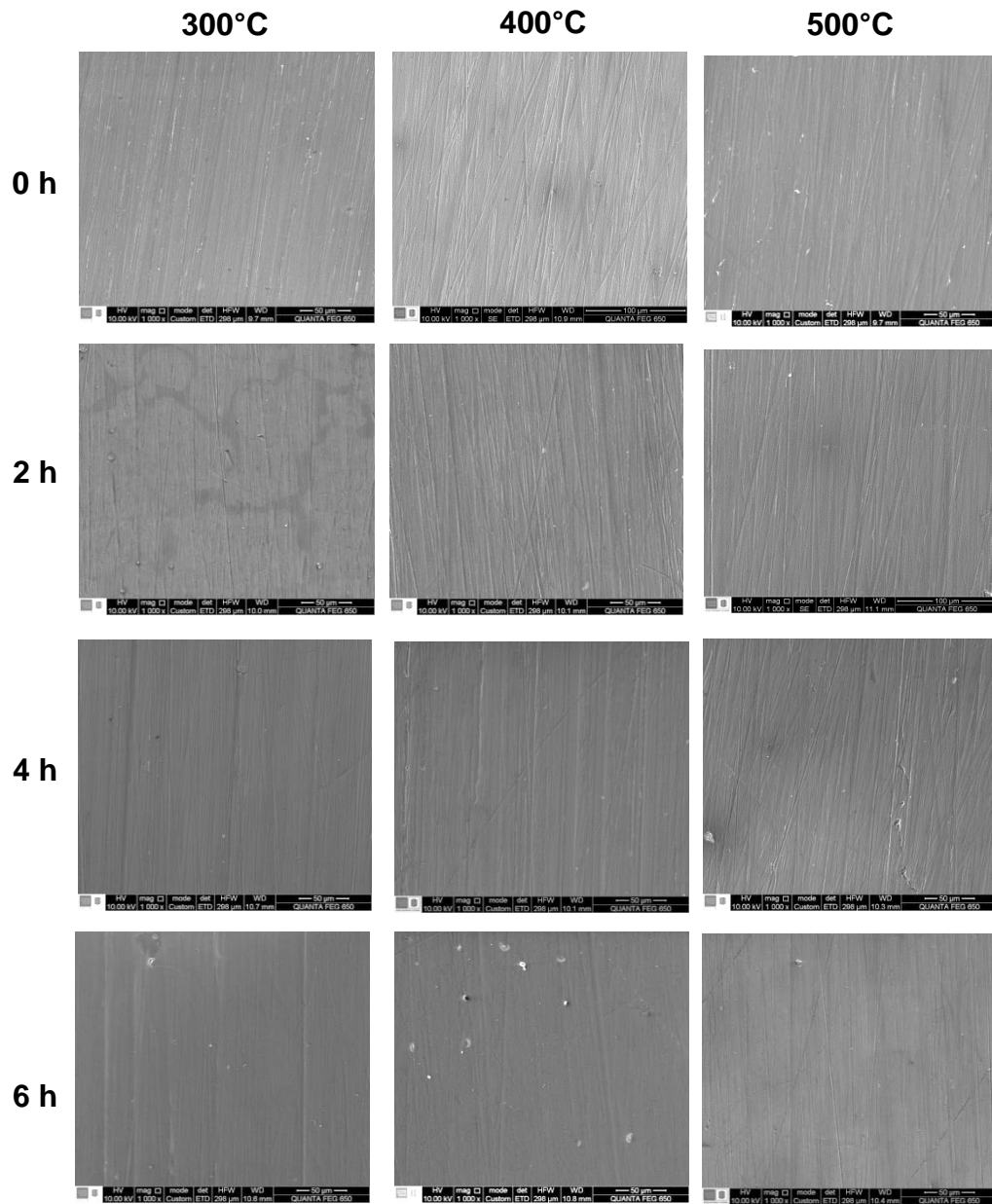
En esta sección se presentan y analizan los resultados relacionados con el efecto de las variables de preparación de los fotoánodos (tiempo de tratamiento hidrotérmal y temperatura de calcinación) en la degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo (NM). Tal estudio es complementado por la caracterización morfológica, fisicoquímica, óptica y electroquímica de las películas semiconductoras obtenidas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-N-F

4.1.1 Análisis morfológico por SEM de las películas sintetizadas: En la Figura 4 se comparan las micrografías SEM de 12 películas de TiO₂-N-F, obtenidas bajo diferentes condiciones de tiempo de tratamiento hidrotérmal (0, 2, 4 y 6 horas) y calcinadas a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C). Todos los catalizadores presentan una morfología homogénea, una contextura compacta y uniforme sin presencia importante de grietas. La homogeneidad de las películas implica buena adherencia al sustrato y optimización en las propiedades del semiconductor sobre todo el sustrato metálico, lo cual hace que la utilización de los fotoánodos sea más eficiente.

4.1.2 Mojabilidad de las películas de TiO₂-N-F: En la Figura 5 se observan las mediciones de ángulos de contacto de cada una de las películas sometidas a determinado tiempo de tratamiento hidrotérmal y temperatura de calcinación. Se encontró que el mayor grado de mojabilidad se presentó en los recubrimientos calcinados a 500°C. A medida que la temperatura fue disminuyendo, las películas se hicieron menos hidrofílicas, probablemente por la presencia de sustancias carbonáceas a más bajas temperaturas, que podrían favorecer la hidrofobicidad [30].

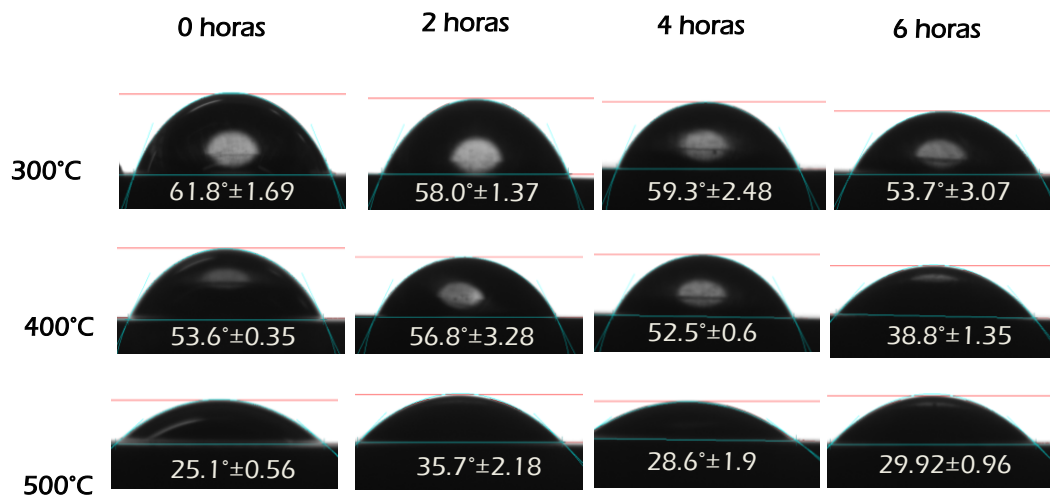
Figura 4. Micrografías SEM para los fotoánodos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal y temperaturas de calcinación. (1000 X)



La elevada afinidad por las moléculas de agua en la superficie del semiconductor se relaciona directamente con la capacidad de adsorción de iones hidroxilo que ocurre en los catalizadores modificados con elementos muy electronegativos

como el flúor [30], lo que conlleva a un mayor número de iones hidroxilo absorbidos en comparación al TiO_2 puro. Por lo tanto, los semiconductores dopados con flúor favorecen los procesos indirectos de oxidación (formación de radicales superoxidantes como el OH^*) que permiten la fotooxidación de los compuestos contaminantes [30]. Los valores reportados corresponden a un promedio de tres mediciones sobre los diferentes fotoánodos. El tiempo de TH no tiene un efecto significativo sobre la mojabilidad.

Figura 5. Fotografías de la toma de mediciones del ángulo de contacto para cada uno de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$



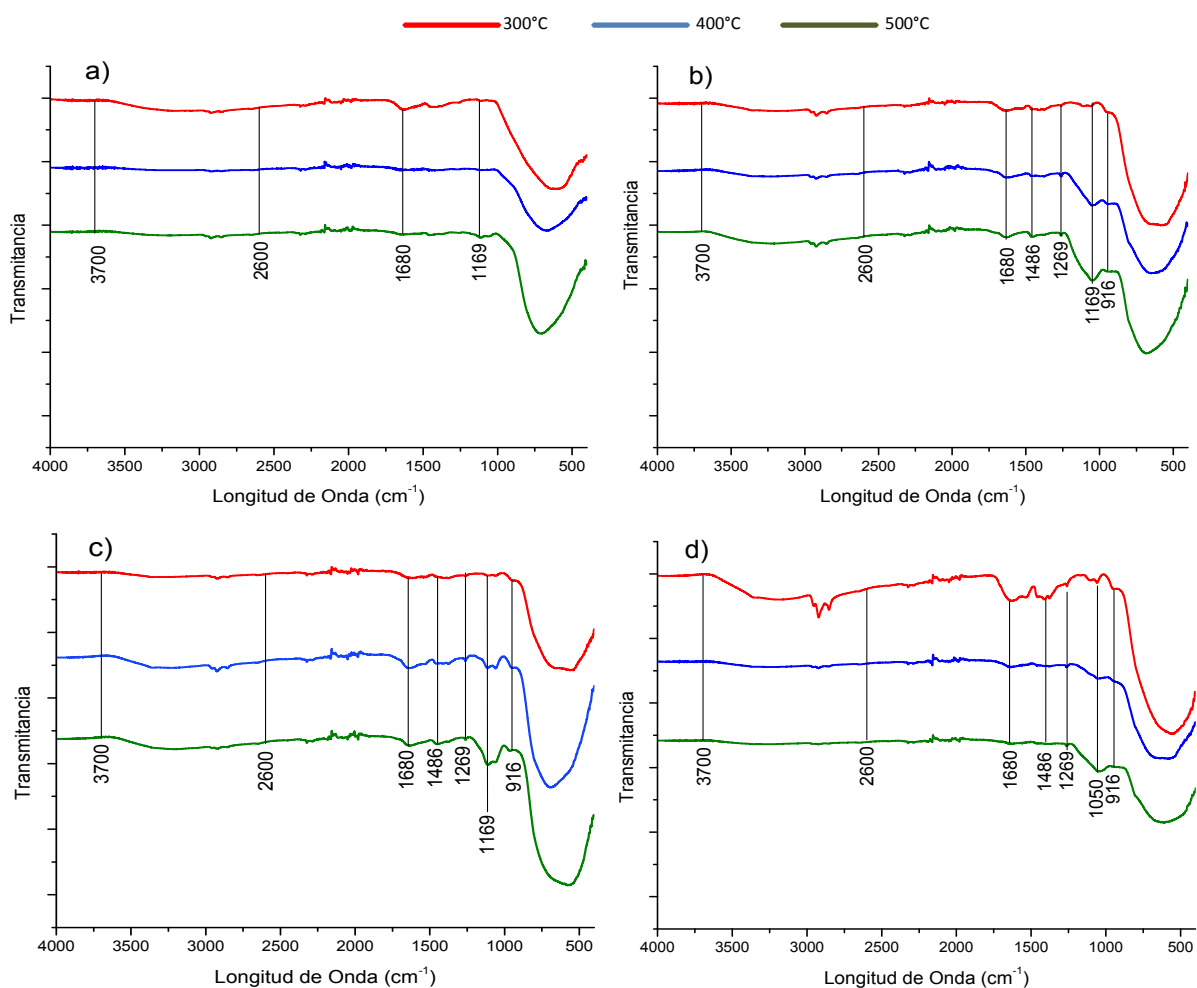
4.1.3 Espectroscopia infrarroja FTIR (ATR): En la Figura 6 se muestran los espectros FTIR en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR), de los catalizadores sometidos a diferentes temperaturas de calcinación (300°C, 400°C y 500°C), con un tiempo previo de tratamiento hidrotérmico (TH) de 0, 2, 4 y 6 horas. En todos los espectros se observa una amplia banda de absorción en la región de 400-847 cm^{-1} , la cual es asignada a la tensión del enlace Ti-O-Ti [31]. Un pico débil se presenta en 916 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace Ti-F es atribuida a

las distorsiones de los octaedros TiO_6 por efecto del dopaje con flúor sustitucional [31]. Este pico solo se encuentra en aquellas películas que tienen TH, en donde los átomos de flúor se han incorporado con éxito a la red cristalina del TiO_2 , demostrándose así la necesidad de dicho tratamiento para favorecer el dopaje del semiconductor [32].

Por su parte, la señal comprendida en 1680 corresponde a la vibración de los protones de agua adsorbida [33]. Las señales que se encuentran en 1269 y 1169 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones del enlace C-O [33], que puede estar asociado a la acetil acetona (AcAc) presente en la preparación de los soles precursores del TiO_2 y el grupo C-C proveniente de los residuos de las especies carbonáceas, respectivamente. La banda entre 3700 y 2600 cm^{-1} corresponde a los estiramientos del grupos $-\text{OH}$. Este grupo ha sido importante en las películas de TiO_2 codopadas, debido a que un aumento en la cantidad de estas especies puede ser asociado a procesos de oxidación, mejorados por el mayor número de formación de radicales OH^* de manera indirecta en el proceso fotoelectrocatalítico [30].

También es evidente que para 2, 4 y 6 horas de tratamiento hidrotérmal se resalta la señal en 1486 cm^{-1} , asociada al enlace Ti-O-N [34], lo que puede deberse a una mayor incorporación de N dentro de la estructura del óxido de titanio, este comportamiento también fue observado por Castellanos y Rey [5], en este caso emplearon solamente trietilamina como precursor del N y se encontró que por debajo de 400°C éste permanecía dentro del TiO_2 . Los enlaces relacionados al N y F tienen una mayor intensidad con el aumento del tiempo del tratamiento hidrotérmal, lo que confirma la hipótesis de que el dopaje se favorece con el tratamiento hidrotérmal previo a la calcinación por efecto de la presión a baja temperatura [33].

Figura 6. Espectros FTIR obtenidos de las películas TiO₂-N-F a diferentes temperaturas de calcinación a un mismo tiempo de tratamiento hidrotérmal: a) 0 horas, b) 2 horas, c) 4 horas y d) 6 horas.



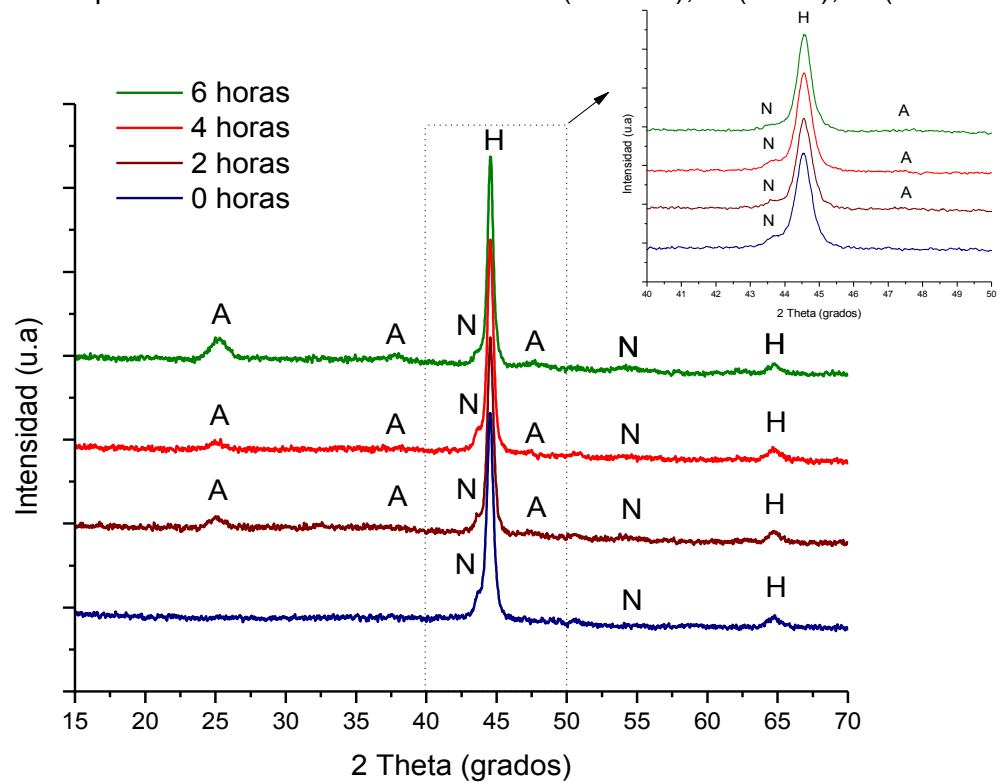
Los espectros FTIR-ATR de la muestra tratada térmicamente a 400°C revelan una pequeña disminución de las especies carbonáceas (C-C) y del enlace Ti-O-N. Por otra parte, la señal relacionada al flúor en la red del TiO₂ es más definida en un tiempo de TH de 4 horas (Figura 6c). De lo anterior es posible afirmar que estas condiciones intermedias de síntesis (400°C y 4 h) podrían ser las más adecuadas para el codopaje del TiO₂. Finalmente, en todos los espectros tomados a diferentes tiempos de TH, los picos asignados al flúor (Ti-F) y el N se hacen más débiles (916 y 1486 cm⁻¹, respectivamente) con el incremento de la temperatura,

hasta ser casi indetectables en 500°C. En 400°C, aún es posible observar estos picos, lo que indicaría que bajo estas condiciones aún se tienen los dos elementos (N y F) dentro de la estructura de TiO₂.

4.1.4 Difracción de rayos X: En la Figura 7 se muestran los resultados de difracción de rayos X de los fotoánodos calcinados a 400°C con diferentes tiempos de TH. Es claro que sin TH la película presentó carácter amorfo. A medida que se someten las películas a tiempos de TH más prolongados (más de 2 h), aumenta la cristalinidad de las películas, lo que se evidencia en la aparición de los picos característicos de la fase anatasa encontrados en 2θ : 25.41°, 37,91° y 48.01°, correspondientes a los plano de reflexión (101), (004) y (200) respectivamente[8]. El tratamiento hidrotérmal favorece la cristalización de fases que se obtienen típicamente a temperaturas más elevadas [25], debido a las condiciones de presión aplicadas a temperaturas que no superan los 150°C que permiten la cristalización uniforme de la fase anatasa del TiO₂.

Además de las señales de la fase anatasa del TiO₂, es posible identificar un pico muy intenso en 44.5° atribuido al Fe del sustrato (acero inoxidable AISI 304), que sirvió como soporte de los recubrimientos de TiO₂. Esta señal de gran intensidad comparada con la del óxido, es característico en este tipo de películas delgadas, con espesores cercanos a los 200 nm, como se encontró en un trabajo de grado paralelo a esta investigación [35].

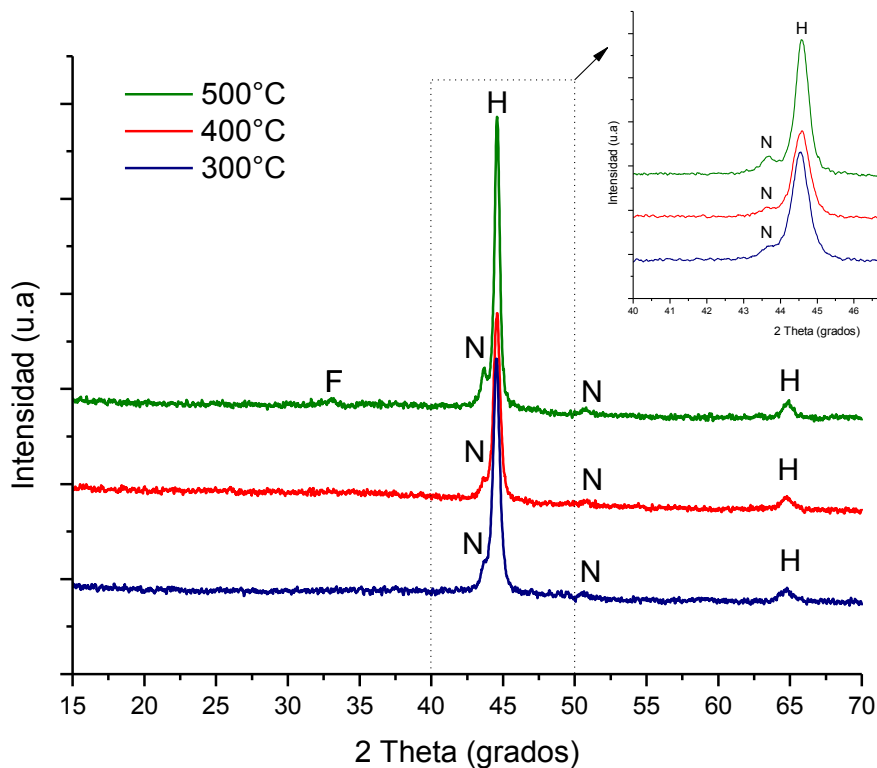
Figura 7. Difractogramas de rayos X de las películas de TiO₂-N-F calcinados a 400°C en los diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal: A (anatasa), H (hierro), N (Nitruro de hierro)



Otra característica importante observada en los patrones de difracción de rayos X es la aparición de la fase asociada al nitruro de hierro (FeN). Lo que asegura la incorporación de nitrógeno en el sustrato de acero inoxidable como consecuencia del proceso hidrotérmal y el tratamiento térmico final. A pesar de que el nitruro de hierro no posee propiedades semiconductoras, se ha demostrado que posee gran resistencia a la corrosión y al desgaste, lo que podría optimizar el uso de este tipo de películas, debido a que el sustrato tendría un mejor rendimiento frente a la corrosión o fotocorrosión y al desgaste que puede presentarse al estar expuesto a flujos constantes de los líquidos contaminantes.

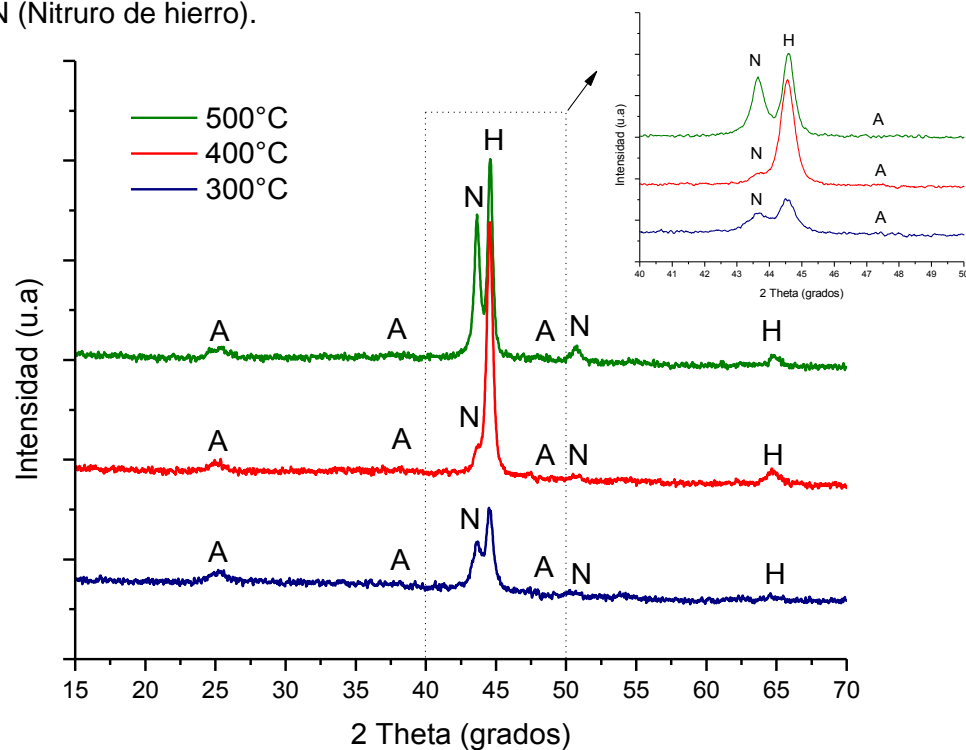
En la Figura 8 se muestran los difractogramas de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ sin TH, calcinados a diferentes temperaturas. Se confirma que a 0 horas de TH, la película sintetizada es prácticamente amorfa, sin importar el incremento de la temperatura de calcinación. A 500°C de calcinación se encuentra un pico asignado a la hematita en $2\Theta = 33^\circ$, resultado de la oxidación del hierro a causa de la elevada temperatura del tratamiento, que favorece la formación de este compuesto negativo para el proceso fotoelectrocatalítico, debido a la barrera adicional que impondría para los procesos de transferencia de carga en la interfase sustrato-película. Por tal razón, es recomendable evitar la formación de este óxido de hierro, empleando temperaturas de calcinación más bajas.

Figura 8. Difractogramas de rayos X de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ obtenidas sin tratamiento hidrotérmal y calcinadas a diferentes temperaturas: F (hematita), H (hierro), N (Nitruro de hierro)



En la Figura 9 se observan las películas sintetizadas durante 4 h de TH y diferentes temperaturas de calcinación posterior. Los resultados muestran comportamientos similares y la aparición de la fase anatasa, hierro y nitruro de hierro. Sin embargo, la señal más importante del FeN en 43.7° es más intensa en las muestras calcinadas a 300 y 500°C en comparación a la de 400°C (ver inserto de la Figura 7) lo que genera cierta preocupación, debido a que esta fase a pesar de proporcionar buenas propiedades químicas y mecánicas al sustrato puede actuar como barrera y aumentar la pasividad del soporte, generando consecuencias negativas para el procesos fotoelectrocatalítico. Por esta razón, de los resultados de DRX obtenidos puede inferirse que 4 h y 400°C serían las condiciones de síntesis más recomendables en la elaboración de los recubrimientos semiconductores.

Figura 9. Difractogramas de rayos X de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ sometidas a 4 horas de tratamiento hidrotérmal en diferentes temperaturas de calcinación: A (anatasa), H (hierro) y N (Nitruro de hierro).



4.1.5 Espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa: La actividad fotoelectrocatalítica de un semiconductor está fuertemente relacionada con sus propiedades ópticas, en otras palabras con la separación energética entre la banda de conducción y la banda de valencia (band gap) [36]. En la Figura 10 se presentan los espectros UV-Vis con reflectancia difusa obtenidos en las películas sintetizadas, las curvas que relacionan la absorbancia con la longitud de onda permiten hacer una estimación del band gap de cada una de las muestras empleando la función modificada de Kubelka Munk (Anexo A).

En la figura 10 (a), (b) y (c), se observa en cada uno de los fotoánodos evaluados, una fuerte absorción de luz en el rango visible ($\lambda > 400$ nm) a medida que se aumenta la temperatura de calcinación de 300 a 500°C. Esto puede estar relacionado con la incorporación de los agentes dopantes en la red del TiO₂, que favorece la modificación de la estructura de bandas, permitiendo de este modo la disminución del band-gap (E_g) y el aumento de los pares electrón-hueco bajo luz visible, lo cual ha sido demostrado en investigaciones anteriores que mencionan el efecto sinérgico del N y F en el mejoramiento de la absorción de luz visible [7].

Los valores estimados por la función Kubelka Munk (Tabla 2), revelan que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación a 500°C, la energía del band-gap disminuye, por el efecto de uno de los elementos dopantes, el flúor, debido a que el nitrógeno se elimina de la estructura del óxido con el incremento de la temperatura como se demostró en los análisis de infrarrojo. La poca cristalinidad de los materiales sintetizados sin TH hizo que no fuera posible calcular el band gap de estas muestras. Estos resultados también se ajustan a los obtenidos por espectroscopia infrarroja en donde no se observaron las señales características de las películas ni la estructura cristalina esperada (anatasa) en los patrones de difracción de rayos X. Lo que perjudica en gran medida la actividad fotoelectrocatalítica.

Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis (Reflectancia difusa) del TiO₂-N-F a diferentes temperaturas de calcinación en un mismo tiempo de tratamiento hidrotérmal: a) 2 horas, b) 4 horas y c) 6 horas

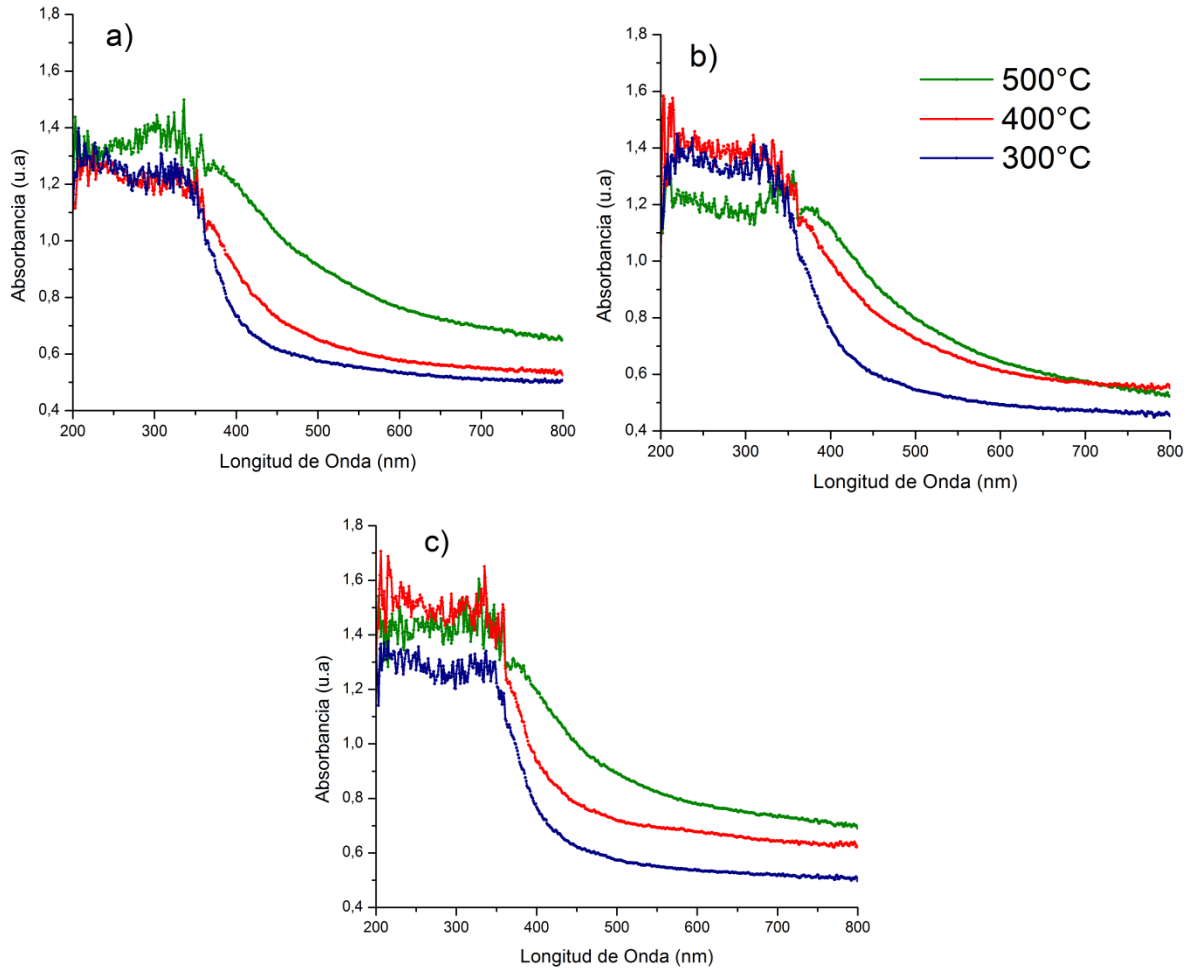


Tabla 2. Energía de banda prohibida (eV)

Temperatura	Eg(eV)		
	2 Horas	4 Horas	6 Horas
300°C	3.08	3.02	3.1
400°C	2.94	2.96	3.04
500°C	2.85	2.9	2.82

4.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ MEDIANTE PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO (NM)

En la Figura 11 se presentan las curvas cinéticas del proceso fotoelectroquímico de oxidación de naranja de metilo ajustadas exponencialmente por la ecuación $C=C_0e^{-kt}$. Las constantes cinéticas (k) fueron obtenidas mediante regresión lineal, a partir de las curvas $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo (Anexo B)

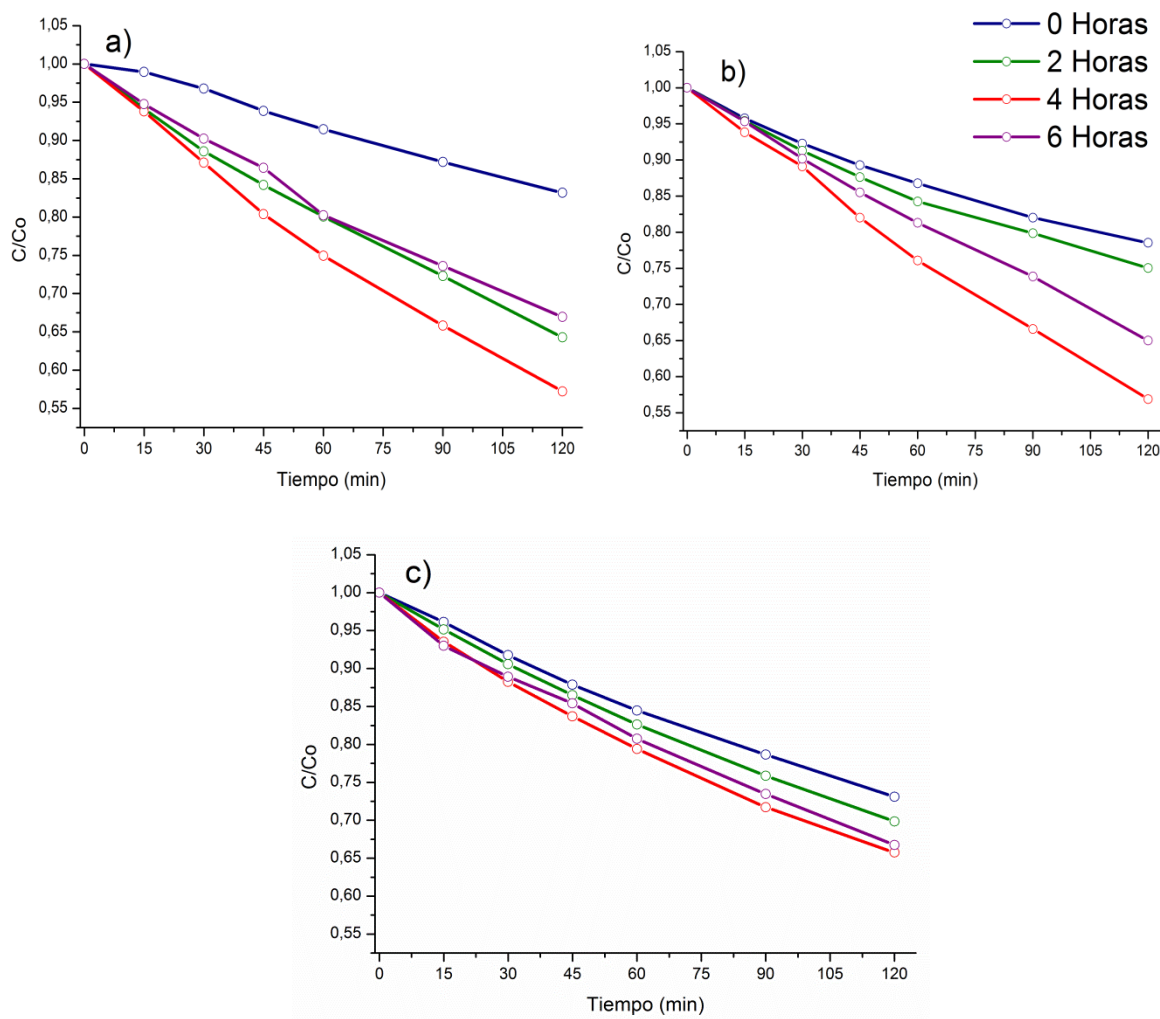
Se puede observar que al cabo de 120 min de reacción, los mayores valores de remoción del colorante sobre las películas calcinadas a 300, 400 y 500°C ocurrieron con los fotoánodos sometidos a un tiempo de TH de 4 horas (Ver Tabla 3), lo que ratifica finalmente lo que se ha venido demostrando con las demás técnicas de caracterización, cuatro horas de TH es la condición más favorable para la elaboración de películas con alta actividad en los procesos fotoelectrocatalíticos. La mayor cinética de reacción corresponde al fotoánodo calcinado a 400°C, su constante cinética (k) fue de $4.72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con una degradación del 43.2%. El fotoánodo calcinado a 300°C también presenta una cinética de reacción elevada ($k= 4.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) con una degradación del 42.8 %. La película calcinada a 500°C y 4 horas de tiempo de TH alcanzó tan sólo un 34.3% de degradación. De acuerdo a estos resultados se concluye que el tiempo de TH ideal para que los catalizadores sean más fotoactivos en la degradación de NM, es de 4 horas con una temperatura de calcinación de 400°C.

En condiciones más elevadas de calcinación y TH se encuentra un efecto negativo en la degradación del colorante, probablemente por la formación de óxido de hierro y nitruro de hierro que podría aumentar la pasividad del soporte, generando consecuencias negativas para los procesos de transferencia de carga.

Tabla 3. Valor porcentual de remoción del colorante con su respectiva constante cinética de cada uno de los fotoánodos sintetizados.

	0 horas		2 horas		4 horas		6 horas	
	%	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	%	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	%	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	%	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})
300°C	16.9	1.6	35.8	3.62	42.8	4.67	33	3.37
400°C	21.5	2.0	25	2.36	43.2	4.72	35	3.55
500°C	27	2.62	30	3.0	34.3	3.47	33.3	3.3

Figura 11. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal a igual temperatura sobre la degradación de naranja de metilo, curvas cinéticas: a) 300°C, b) 400°C y c) 500°C



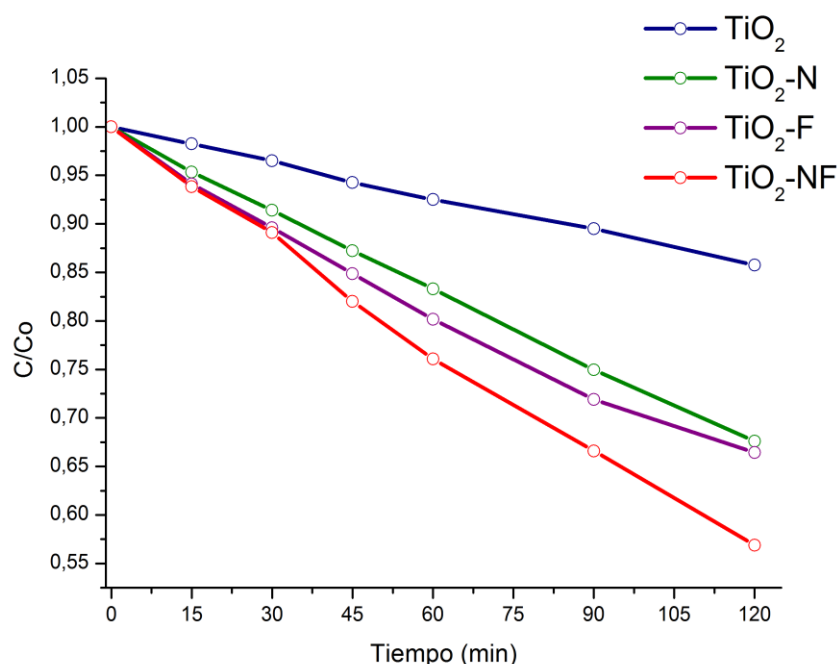
Otro aspecto que contribuye a esta menor degradación se dilucidó con los resultados de espectroscopia infrarroja (eliminación del nitrógeno a altas temperaturas).

Finalmente, una vez establecidas las condiciones de síntesis más adecuadas (4 horas tratamiento hidrotermal y 400°C de calcinación), se prepararon películas de TiO₂, TiO₂-N y TiO₂-F (sin agregar agentes dopantes, agregando sólo trietilamina y sólo fluoruro de amonio, respectivamente) bajo los mismos parámetros de elaboración que el TiO₂-NF, en el siguiente apartado se comparan los resultados de degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo y de mediciones de potencial a circuito.

4.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-F Y TiO₂-N-F MEDIANTE PRUEBAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO (NM)

En la Figura 12, las curvas cinéticas del fotoánodo de TiO₂-N-F (mejor condición: 4 horas – 400°C) se comparan con los otros tres catalizadores de interés: TiO₂, TiO₂-N y TiO₂-F. La degradación de NM bajo luz visible del TiO₂ puro fue tan solo de 14.3 %. Teniendo en cuenta que el TiO₂ solo puede ser activado bajo luz UV, se puede inferir que para este caso la pequeña degradación del colorante es producida por defectos de síntesis como las vacancias de oxígeno que pueden modificar la banda de conducción y de esta manera extender la absorción de luz del TiO₂ a radiación menos energética como la visible. El dopaje del TiO₂ con nitrógeno o flúor mejora la respuesta del catalizador, alcanzándose 32.6 y 33.6 % de degradación del colorante, respectivamente.

Figura 12. Degradación fotoelectrocatalítica de NM empleando fotoánodos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-F}$ y $\text{TiO}_2\text{-N-F}$



El flúor es muy importante como agente dopante, gracias a que su inserción en la red del TiO_2 mejora notablemente su actividad fotoelectrocatalítica y la absorción de luz visible [7, 37] incluso en condiciones elevadas de síntesis (6 h y 500°C). El TiO_2 codopado con flúor y nitrógeno presenta grandes resultados en el aumento de la actividad fotoelectrocatalítica en comparación al TiO_2 dopado con N o F. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el momento indican que el nitrógeno es un elemento muy sensible a la temperatura, y que la disminución de la brecha energética entre las bandas, se debe principalmente al flúor que prevalece en la estructura generando la disminución del band gap a temperaturas en donde se desaparece el nitrógeno (500°C). Una manera experimental que permite dilucidar la modificación que sufre la banda de conducción del semiconductor consiste en la utilización de técnicas electroquímicas como el potencial a circuito abierto. Por tal razón, esta última parte de la experimentación consistió en la evaluación del cambio del potencial en la oscuridad y bajo iluminación en los cuatro tipos de

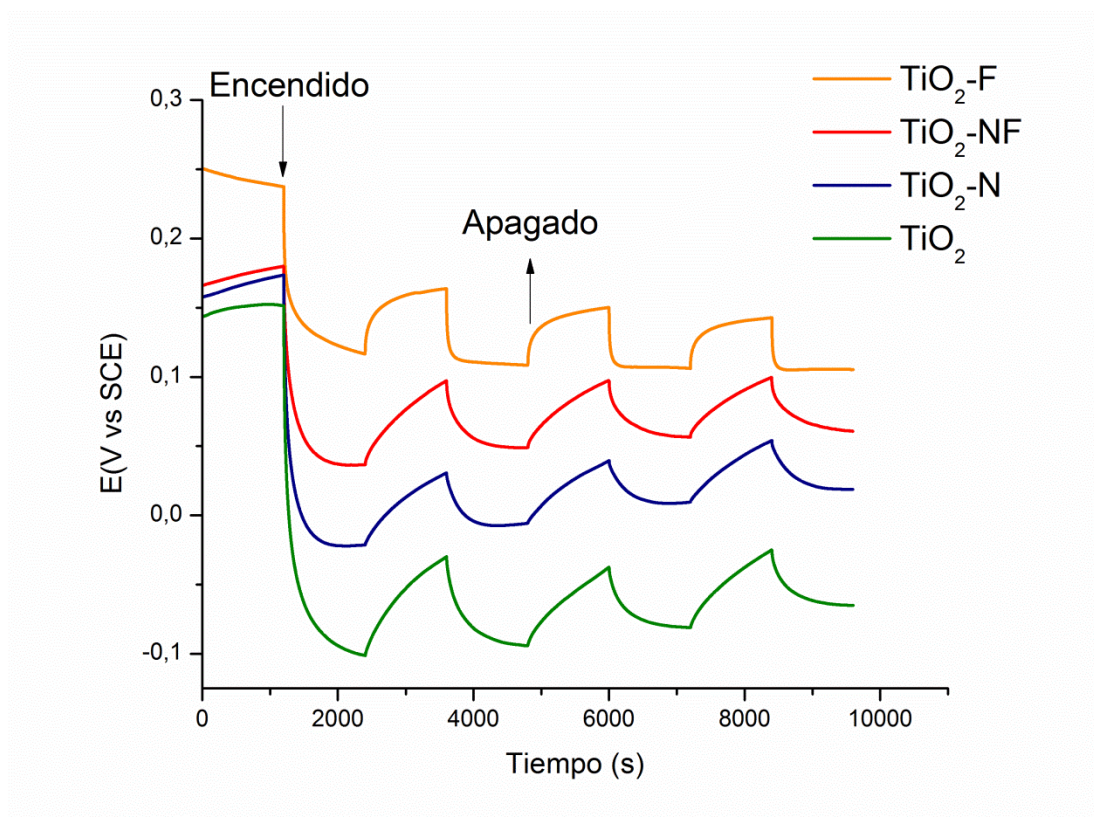
óxidos sintetizados con diferente tipo de dopante (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-F}$ y $\text{TiO}_2\text{-N-F}$).

4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-F}$ Y $\text{TiO}_2\text{-N-F}$

El potencial a circuito abierto (OCP) es una medida de energía en la interfase electrodo/solución cuando no hay circulación de corriente por el circuito externo de la celda. Este proceso es de gran utilidad ya que permite estudiar los fenómenos que ocurren a corriente cero, como la adsorción de especies químicas, el intercambio iónico y las características de la banda de conducción del semiconductor [38]. Cuando se ilumina un electrodo semiconductor, si la energía de los fotones es suficiente para generar pares electrón-hueco (e^-h^+), se tiene la posibilidad de registrar los cambios en el potencial al iluminar y al suspender la iluminación de la celda de trabajo, estas variaciones que se reflejan hacia potenciales más negativos en la iluminación, son características de los semiconductores tipo n como el TiO_2 .

En la Figura 13 se comparan las variaciones del OCP de los fotoánodos al ser expuestos a ciclos de iluminación-oscuridad. Se observa que cuando se iluminan los fotoánodos, la variación del fotopotencial hacia valores más negativos es más rápida en las películas de $\text{TiO}_2\text{-F}$, esta tendencia también se cumple en el proceso de recuperación del potencial en la oscuridad. Lo anterior pone en evidencia el hecho de que en el material modificado sólo con fluoruro de amonio (precursor del F) no existen estados localizados por debajo de la banda de conducción, que interfieran y hagan más lentos los cambios del potencial [38].

Figura 13. Variación del OCP con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación de la mejor condición de la película $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ comparada con los otros fotoánodos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-F}$ en contacto con la solución de NM.



Por otra parte, las películas modificadas con Trietilamina (precursor del N) y el TiO_2 puro presentan recuperaciones y caídas de potencial más lentas, representadas por pendientes más pequeñas al momento de cambiar las condiciones de iluminación. Este fenómeno puede asociarse a la aparición de estados localizados por debajo de la banda de conducción que pueden atrapar los electrones fotogenerados, generando una acumulación de cargas negativas que se transfieren al conductor electrónico (soporte) más lentamente [38].

El TiO_2 puro presenta un comportamiento similar a los elementos dopados con N, lo que podría explicar los resultados cinéticos que anteriormente indicaron hasta un 14 % de degradación bajo luz visible, este fenómeno posiblemente es debido a la generación de defectos por debajo de la banda de conducción que son comunes en la síntesis de materiales por sol-gel.

El nitrógeno mejora la respuesta fotoelectroquímica notablemente, y ahora es posible aclarar el efecto que tiene sobre los catalizadores, se puede pensar que el nitrógeno es responsable en buena parte del aumento de la actividad fotoelectrocatalítica, debido a que los estados localizados que genera por debajo de la banda de conducción pueden actuar como trampas de electrones y de este modo logran disminuir los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [9], que en combinación a la aplicación externa del potencial permitiría una mayor flujo electrónico hacia el cátodo y la generación de más radicales OH^* en el fotoánodo que aumenten la oxidación del contaminante a tratar.

5. CONCLUSIONES

Del estudio de síntesis de los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$, se concluye que las mejores condiciones para obtener un fotoánodo activo fotoelectrocatalíticamente bajo luz visible son: un tiempo previo de tratamiento hidrotermal de 4 horas y una posterior calcinación a 400°C .

Para obtener fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ con óptimas propiedades fotoelectrocatalíticas es necesario implementar previamente un tratamiento hidrotermal, el cual favorece la cristalización de la fase anatasa, que presenta la mayor fotoactividad del TiO_2 . Las películas que se sometieron directamente a diferentes temperaturas de calcinación, presentaron una estructura amorfa que afecta negativamente los procesos fotoelectrocatalíticos.

El desarrollo de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ de 4 horas de TH y 400°C de calcinación, permitió la síntesis de fotocatalizadores con una elevada actividad fotoelectrocatalítica, mediante el dopaje con nitrógeno y flúor en comparación a aquellos que solamente están dopados con nitrógeno o flúor, revelándose así el efecto sinérgico que ambos elementos producen en el TiO_2 sobre la fotooxidación del colorante naranja de metilo (NM). En conclusión, la caracterización estructural reveló que el flúor altera únicamente la posición de la banda de valencia (disminución del bandgap) y los resultados electroquímicos indicaron que el nitrógeno modifica los estados superficiales localizados cerca de la banda de conducción, lo cual contribuye también a la fotoactividad de estos materiales bajo luz visible.

6. RECOMENDACIONES

Ampliar el estudio de las caracterizaciones electroquímicas utilizando técnicas que permitan desarrollar condiciones más adecuadas para llevar a cabo el proceso fotoelectrocatalítico, como cronoamperometría, voltamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de mejorar los procesos electroquímicos, aumentando la comprensión del efecto codopante entre el nitrógeno y flúor.

Para obtener una mejor caracterización de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ es indispensable contar con equipos más avanzados, especialmente el espectroscopio fotoelectrónico de rayos X (XPS), con el fin de identificar como estos agentes dopantes, nitrógeno y flúor se encuentran en el TiO_2 .

Se recomienda hacer estos estudios fotoelectrocatalíticos del $\text{TiO}_2\text{-N-F}$, sobre otros sustratos, ya sea el mismo titanio, platino o vidrio conductor para así mirar el efecto que ejercen estos materiales en las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$. El uso de electrodos de titanio con una superficie nanoestructurada tubular es una alternativa eficiente.

CITAS

[1] DOMÈNECH Xavier, JARDIN Wilson Y LITTER Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. [en línea]. Plataforma solar de Almería. [Almería, España] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Disponible en Internet: <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>

[2] SAKTHIVEL, S., *et al.* A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental. [online] 22 March 2006. Vol. 63 [Cited: 12 Agosto 2015] P. 31-40 Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[3] LI, Xiaohong., *et al.* Visible light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol. Journal of Environmental Sciences. [online] November 2011. Vol. 23 [cited: 12 Agosto 2015] P. 1919-1924. . Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[4] TÉLLEZ, Angela. DÍAZ, Fabian. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Tesis de pregrado Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, 2010

[5] CASTELLANOS, Edgar. REY, Martha. Obtención de fotoánodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. Tesis de pregrado Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2012.

[6] CUSPOCA, John. PÁEZ, Yeimy. Evaluación del efecto del flúor como co-dopante del TiO₂-N en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. Tesis de pregrado Ingeniería Metalurgica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalurgica, 2014.

[7] ASAHI, Ryoji., *et al.* Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical Reviews*. [online] 12 September 2014. Vol. 114 [cited: 12 Agosto 2015] P 9824-9852. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications

[8] XIAOHUI, Li. SHOUXIN, Liu. Characterization of Visible Light Response N-F Codoped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Acid Catalyzed Hydrolysis. *Acta Physico-Chimica Sinica*. [online] November 2008. Vol. 24 [cited: 12 agosto 2015] P. 2019-2024. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[9] SATO, Shinri. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light región, *Chemical Physics Letters*. [online] 3 January 1986. Vol. 123 [cited: 12 Agosto 2015] P. 126-128. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[10] CHEN, Xiaobo. MAO, Samuel., *Titanium Dioxide Nanomateriales: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. American Chemical Society [online] 23 June 2007. Vol. 107 [cited: 12 Agosto 2015] P. 2891-2959. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications.

[11] NRIAGU, Jerome. PACYNA, Jozef. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. [online] 12 May 1988. Vol. 333 [cited: 12 Agosto 2015] P. 134-139.

[12] OSMA, Jenny. TOBO, Alix. Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de $\text{Hg}^{(+2)}$ en soluciones cianuradas utilizando fotoánodo de TiO_2 soportado en acero inoxidable AISI 304. Tesis de pregrado Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, 2010.

[13] MONLLOR, Damián. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Tesis Doctoral. Madrid. Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. 2010.

[14] GARCIA, Guilherme. TASSO, Thaís. BOLDRIN, María. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. Intech. [online]. Researchgate. Profile Thais Tasso Guaraldo. [Sao Paulo, Brasil] Sao Paulo State University June 2014. Cap. 10 P 271-319. Disponible en Internet: http://www.researchgate.net/profile/Thais_Tasso_Guaraldo/publication/263010270_Enhancement_of_Photoelectrocatalysis_Efficiency_by_Using_Nanostructured_Electrodes/links/0c960539897a7b2155000000.pdf

[15] ZUOLI, He., *et al.* Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Nitrogen Fluorine Codoped TiO_2 Nanobelts Prepared by Solvothermal Synthesis. ACS Applied Materials & Interfaces. [online] 30 November 2012. Vol. 4 [cited: 12 Agosto 2015] P. 6816-6826 Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications.

[16] BLESA Miguel. A, Eliminación de Contaminantes por fotocátalisis Heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para la aplicación ambiental y ópticas, 2004, Red CYTED VIII-G.

- [17] GRAHAM, Thomas. Diccionario Oxford-Complutense. "Coloide" Vol.1. P. 159. Madrid, España. 1ra Edición. 1999
- [18] ROY, Rustum. Diphasic ceramic composites via a sol-gel method. Materials letters. [online] February 1984. Vol.2, p. 145, 1956. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct
- [19] LAZARO, Vicente. MATEU, Ana. REIG, Yolanda. "Procesos de obtención de nanomateriales," Nanotecnología aplicada a la cerámica, no. 1, pp.28-34, Nov. 2009.
- [20] RAMIREZ, María. HUIRACHE, Rafael. ESPINOZA, Guillermo. HERNANDEZ, Genoveva. "Estado del arte del proceso sol-gel en México. Ciencia ergo sum. Vol. 17. Universidad autónoma del Estado de México. Julio-Octubre 2010. P. 183-188
- [21] LAWRENCE Livermore National Laboratory, "Novel materials from Solgel chemistry," Science and technology review, 2005.
- [22] FERNÁNDEZ, A. GUZMÁN, A. Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel. Trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca (Colombia). pp. 19 (2007).
- [23] MIGUÉLEZ, Emilio and ALARIO, Miguel. Materiales inorgánicos bajo presión. Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2002. 98(2): p. 5-15. Disponible en internet: <file:///C:/Users/usuario/Downloads/Dialnet-MaterialesInorganicosBajoPresion-870883.pdf>
- [24] MESA RUEDA, José Luis. Síntesis hidrotermal. [en línea]. José Luis Mesa Rueda: Programa del master interuniversitario de nuevos materiales. [País Vasco, España] Universidad del País Vasco, 2012. [Citado: 9 junio 2015]

Disponible en Internet:
http://joseluismesarueda.com/documents/TEMA_3_006.pdf

[25] BYRAPAA, K. and YOSHIMURA, M. Handbook of hydrothermal technology. New York, Norwich: : William Andrew Publishing. 2001.

[26] CANDAL, Roberto. RODRIGUEZ, Juan. COLÓN, Gerardo. GELOVER, Silvia. SANTOS, Elena. JIMENEZ, Antonio. BLESA, Miguel. Materiales para fotocatalisis y Electrofotocatalisis. Cap. 7 p. 152 [en línea]. Plataforma solar de Almería. [Almería, España] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Disponible en Internet:
<https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/13cap07.pdf>

[27] ASAH, Ryoji., *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science. [online] 13 July 2001. Vol. 293 [cited: 12 Agosto 2015] P. 269-271.

[28] OJEDA, María. BIZARRO, Monserrat. CAMPERO, Antonio. Evaluation of the structural, optical and photocatalytic properties of nitrogen-fluorine co-doped TiO₂ thin films. Journal Sol-gel Science and Technology. [online: 13 August 2011]. Vol. 60 [cited: 12 Agosto 2015] P. 108-115. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos Springer

[29] FUJISHIMA, Akira. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. [online] 1972. Vol. 238 [cited: 12 agosto 2015] P. 37-38.

[30] QING-CHI, Xu., *et al.* Transparent visible light activated C–N–F-codoped TiO₂ films for self-cleaning applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. [online] 25 February 2010. Vol. 210 [cited: 12 Agosto 2015] P. 181-187. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[31] YINHUA, Jing., *et al.* Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres. *Applied Surface Science*. [online] 15 May 2013. Vol. 273 [cited: 12 Agosto 2015] P. 448-456. . Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[32] YAN, Lv., *et al.* Preparation N–F-codoped TiO₂ nanorod array by liquid phase deposition as visible light photocatalyst. *Materials Research Bulletin*. [online] March 2011. Vol. 46 [cited: 12 agosto 2015] P. 361-365. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[33] QI, Wang., *et al.* Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. *Langmuir*. [online] 14 June 2008. Vol. 24 [cited: 12 Agosto 2015] P. 7338–7345. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications

[34] LI, Hui., *et al.* A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol–gel method. *Applied Surface Science*. [online] July 2015. Vol. 344 [cited: 12 Agosto 2015] P. 112-118. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[35] CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2015

[36] WEI-MIN, Liu., *et al.* Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol–gel process. *WEAR*.

[online] July 2003. Vol. 254 [cited: 12 Agosto 2015] P. 994-1000 . Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

[37] JIAGUO, Yu. GAOPENG, Dai. BEI, Cheng. Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films. The Journal of Physical Chemistry. [online] 22 October 2010. Vol. 114 [cited: 12 Agosto 2015] P. 19378-19385. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications.

[38] BARD, Allen J. FAULKNER, Larry R. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2 ed. New York. John Wiley & Sons, Inc. 2001.

BIBLIOGRAFIA

ASAHI, Ryoji., *et al.* Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical Reviews*. [online] 12 September 2014. Vol. 114 [cited: 12 Agosto 2015] P 9824-9852. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications

BARD, Allen J. FAULKNER, Larry R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2ed. New York. John Wiley & Sons, Inc. 2001.

CASTELLANOS LEAL, Edgar Leonardo. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de investigación Magíster en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2015

DOMÈNECH Xavier, JARDIN Wilson Y LITTER Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. [en línea]. Plataforma solar de Almería. [Almería, España] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Disponible en Internet: <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>

JIAGUO, Yu. GAOPENG, Dai. BEI, Cheng. Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films. *The Journal of Physical Chemistry*. [online] 22 October 2010. Vol. 114 [cited: 12 Agosto 2015] P. 19378-19385. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ACS Publications.

LI, Hui., *et al.* A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method. *Applied Surface Science*. [online] July 2015. Vol. 344 [cited: 12 Agosto 2015] P. 112-118. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

XIAOHUI, Li. SHOUXIN, Liu. Characterization of Visible Light Response N-F Codoped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Acid Catalyzed Hydrolysis. *Acta Physico-Chimica Sinica*. [online] November 2008. Vol. 24 [cited: 12 agosto 2015] P. 2019-2024. Disponible en Biblioteca UIS: Base de datos ELSEVIER/ Science Direct

ANEXOS

ANEXO A. FUNCIÓN MODIFICADA DE KUBELKA-MUNK PARA OBTENER LAS CURVAS F(R) VS ENERGÍA

Fórmulas para calcular la energía BAND-GAP

1. Convertir la longitud de onda en nm (λ_{nm}) a m (λ_m):

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

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

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

$$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

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

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

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

4. Corregir el porcentaje de reflectancia:

SES-99-010=99% Reflectancia

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

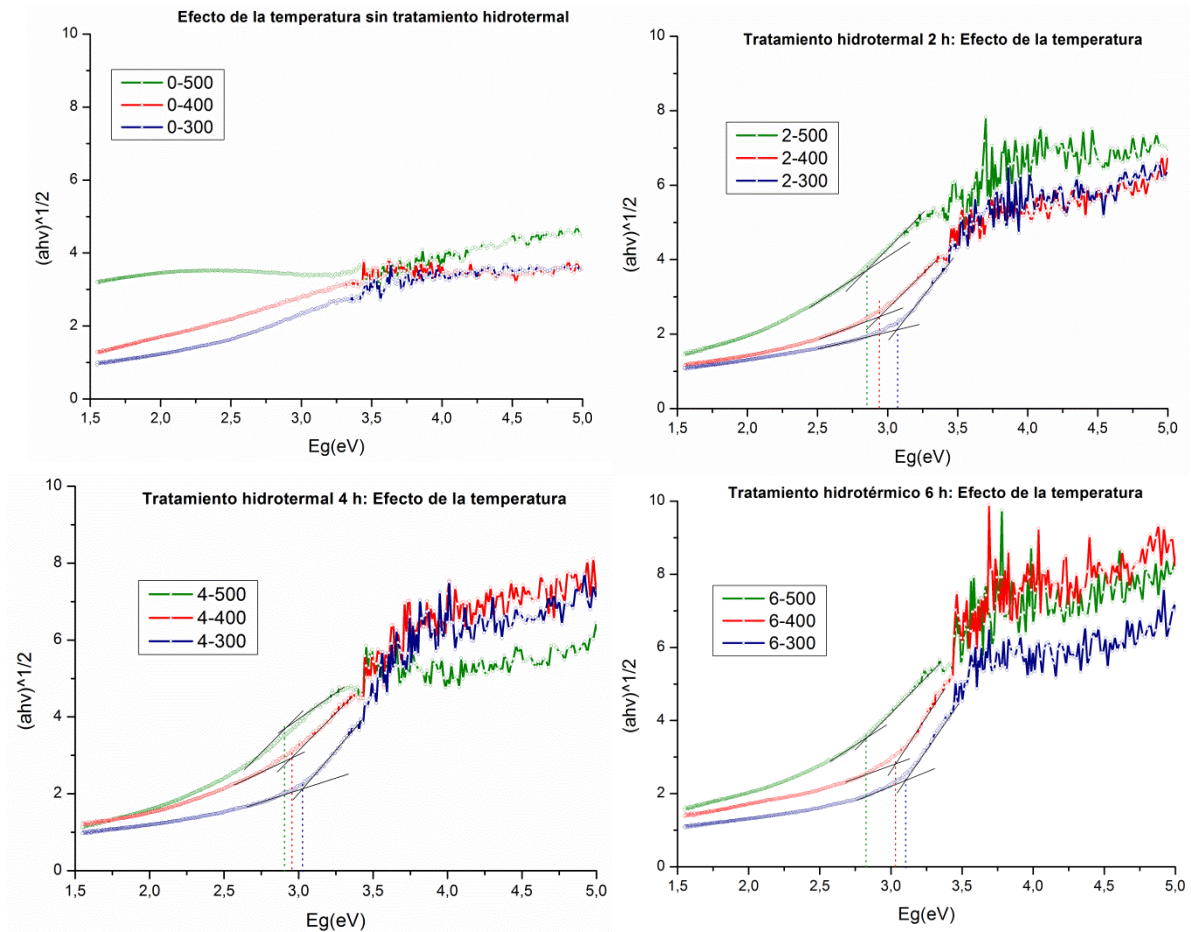
5. Aplicar la función Kubleka-Munk (F(R))

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

6. Graficar la functionKubelka-Munk Vs la energía de excitación de luz

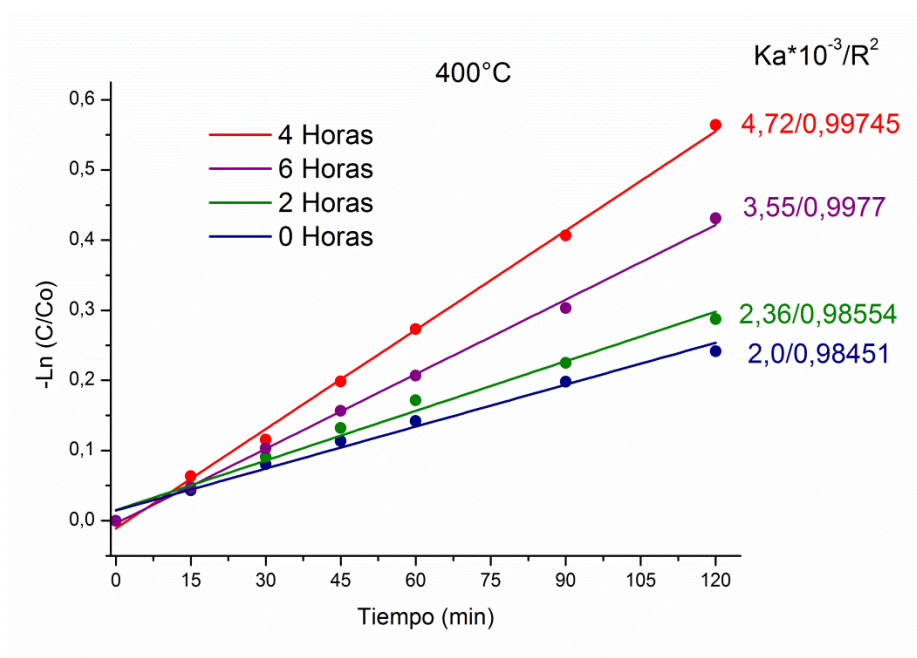
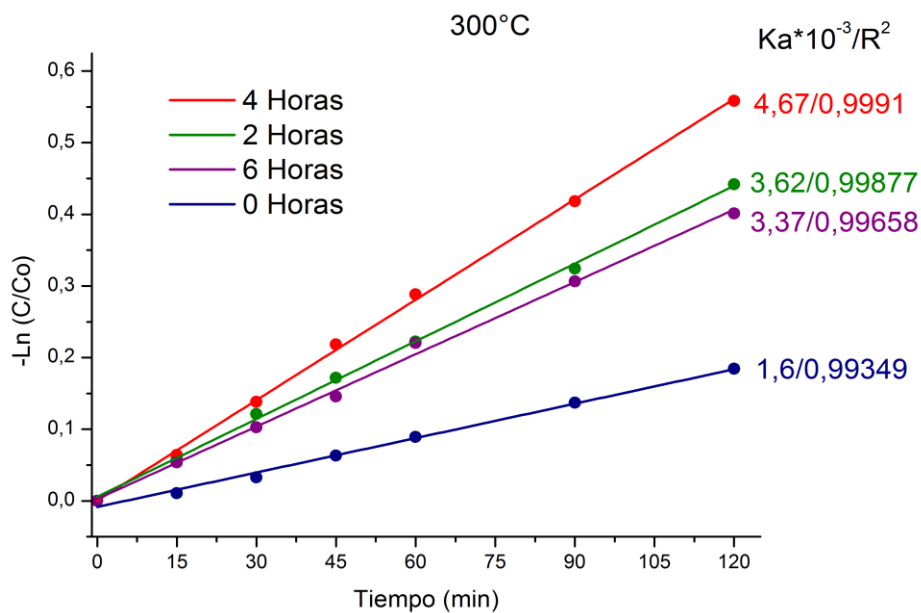
$$F(R(\infty)) \propto E^n \text{ Vs. } E$$

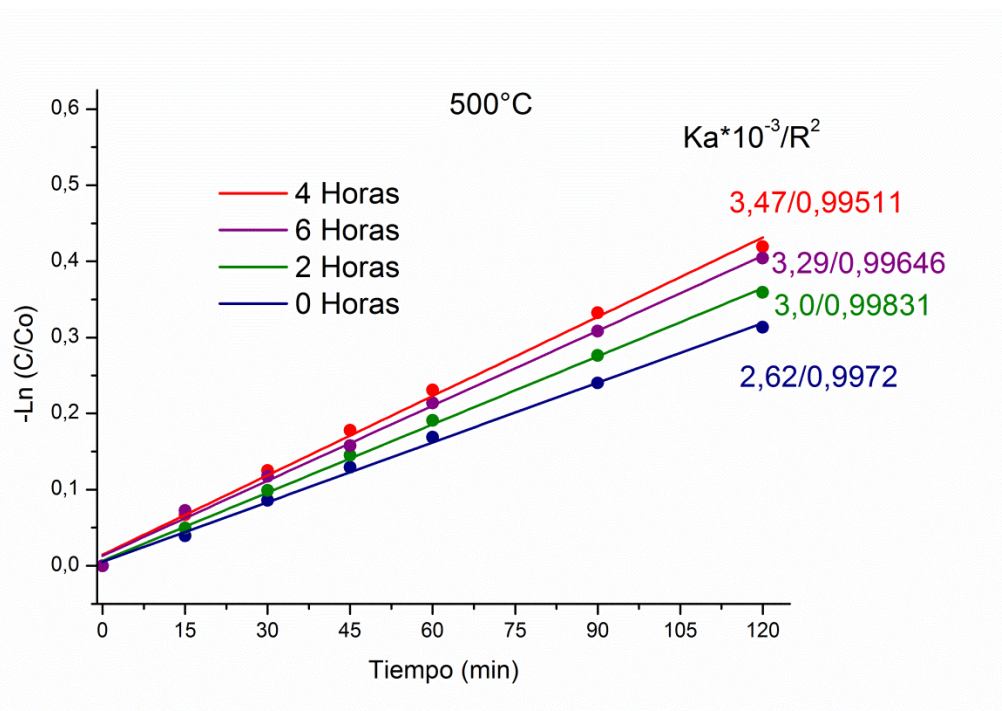
Donde: $n = \frac{1}{2}$ Es la Transmisión directa



ANEXO B. LINEALIZACIÓN DE LAS CURVAS CINÉTICAS PARA LA FOTOELECTROOXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO

1. Efecto de la temperatura





2. Diferentes agentes dopantes

