

**DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO SOBRE
NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂-N**

**MARÍA CAMILA LIZARAZO VARGAS
LUDY MAGALY ORDUZ ZAMBRANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO SOBRE
NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂-N**

**MARIA CAMILA LIZARAZO VARGAS
LUDY MAGALY ORDUZ ZAMBRANO**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico**

Directores

Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

**Dr. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA
CICATA, IPN, México**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2016**

DEDICATORIAS

A Dios, por estar siempre conmigo, por ser quien me da la fuerza para seguir adelante en cada uno de los momentos difíciles de mi vida y cumplir todas mis metas.

A mis queridos padres, Luis y Yolanda, por brindarme todo su amor incondicional, por inculcarme siempre buenos valores para ser mejor persona, quienes me han motivado a darlo todo, porque gracias a su esfuerzo puedo culminar este sueño.

A mis hermanos, Javier, Jaime, Fabián y Mario quienes me han brindado todo su amor y apoyo, por ser las personas que siempre han creído en mí.

A mi novio, Camilo, por estar siempre a mi lado, por alegrar cada uno de mis días. Gracias por la ayuda en el transcurso de toda mi carrera por brindarme todos sus conocimientos y querer que cada día sea mejor persona.

A todas las personas que hicieron parte de este proceso.

Gracias.

María Camila Lizarazo Vargas.

A Dios por darme la vida, por permitirme estudiar esta carrera y por darme la sabiduría y la fortaleza necesaria para hacer las cosas acertadamente, estar siempre fuerte y perseverante ante las adversidades y así culminar con éxito este trabajo.

A mis padres por el todo el apoyo que me han brindado constantemente, por ser mi respaldo y mi guía en todas las circunstancias de la vida, por creer en mí y darme su inmenso amor.

A mis hermanas por ser mis mejores amigas, instructoras e incesantes compañeras en la realización de esta obra, por sus palabras de aliento y sus valiosas enseñanzas.

De igual forma, a toda la familia UIS, a mis directivos, docentes y compañeros que hicieron parte de mi proceso de formación personal y profesional, a aquellos que invirtieron su tiempo, sus conocimientos y sus mejores deseos en la construcción y realización de este trabajo, como fruto de toda mi carrera universitaria.

Ludy Magaly Orduz Zambrano

AGRADECIMIENTOS

A nuestros directores la Dra. Elcy María Córdoba Tuta y el Dr. Próspero Acevedo Peña, por permitirnos trabajar a su lado, por su acompañamiento, enseñanzas y acertadas indicaciones a lo largo de este proceso. .

A los ingenieros Edgar Leonardo Castellanos y Jhon Harrison Sierra por brindarnos su apoyo y conocimiento por estar siempre dispuestos con la mejor actitud para ayudarnos en cada una de las etapas de este proyecto.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por acoger el marco de nuestro proyecto y permitirnos realizarlo en las mejores condiciones posibles.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguara (PTG), por su ayuda en la caracterización de los polvos por Difracción de rayos X.

Al Laboratorio de Espectroscopia – del PTG por su colaboración en los análisis Raman de los polvos sintetizados.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarnos educación de calidad, por lo cual podremos ser excelentes profesionales.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	18
2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	18
2.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	19
2.3 DOPAJE DEL TiO ₂ CON NITRÓGENO	20
2.4 NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	20
2.5 ACOPLAMIENTO DE LOS MWCNT AL TIO ₂ -N	21
3. OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVO GENERAL	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1 SÍNTESIS DE LOS NANOCOMPUESTOS TiO ₂ -N/MWCNT	23
4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FOTO-FISÍCAS, MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES DE LOS FOTOCATALIZADORES	24
4.3 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NARANJA DE METILO (NM)	25
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
5.1. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES	26
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	26

5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	26
5.2.2. Área superficial (BET)	28
5.2.3 Difracción de Rayos X	28
5.2.4 Análisis por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	30
5.2.5. Espectroscopía Raman	31
5.2.6. Espectroscopía UV-VIS	33
5.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NARANJA DE METILO (NM)	34
6. CONCLUSIONES	37
7. RECOMENDACIONES	38
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	39
BIBLIOGRAFÍA	43
ANEXOS	47

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Propiedades superficiales de los polvos fotocatalizadores obtenidas del análisis BET	28
Tabla 2. Tamaño promedio del cristalito	30

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del óxido de titanio	19
Figura 2. Procedimiento para la obtención de los soles TiO ₂ -N/1% MWCNT, TiO ₂ -N/ 5 % MWCNT, TiO ₂ -N/ 10% MWCNT	23
Figura 3. Polvos fotocatalizadores obtenidos	26
Figura 4. Imágenes SEM de a) MWNTC, b) TiO ₂ -N/1%MWCNT c) TiO ₂ -N/5%MWCNT, d) TiO ₂ -N/10 %MWCNT.	27
Figura 5. Patrones de difracción de Rayos X para los fotocatalizadores	29
Figura 6. Espectroscopia FTIR para los diferentes fotocatalizadores	31
Figura 7. Espectros Raman de los polvos sintetizados. Los espectros se dividen en diferentes secciones en los que se muestran los principales modos de vibración de los materiales.	32
Figura 8. Espectros UV-VIS para los diferentes fotocatalizadores a) Reflectancia difusa UV-VIS b) Energía del Band Gap.	33
Figura 9. Espectros uv-vis del NM durante la fotocatalisis en presencia de TiO ₂ -N.	35
Figura 10. Degradación de la solución del NM en función del tiempo, en presencia de TiO ₂ (k =1.17x10 ⁻² min ⁻¹), TiO ₂ -N (k = 2.77x10 ⁻² min ⁻¹), TiO ₂ -N/1%MWCNT (k = 1.42x10 ⁻² min ⁻¹), TiO ₂ -N/5%MWCNT (k = 1.7x10 ⁻² min ⁻¹), TiO ₂ -N/10%MWCNT (k = 9.0x10 ⁻³ min ⁻¹) con una concentración de (1000mg/L) (pH=6,5)	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO A. Analisis BET de los fotocatalizadores	47
ANEXO B. Curva de calibración naranja de metilo	48
ANEXO C. Regresión lineal de las curvas – $\ln(C/CO)$ vs Tiempo	48

RESUMEN

TÍTULO: DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO SOBRE NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/TiO₂-N.*

AUTORES: LIZARAZO VARGAS, María Camila, ORDUZ ZAMBRANO, Ludy Magaly**

PALABRAS CLAVES: FOTOCATÁLISIS, SOL-GEL, TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO, DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO, MWCNT, LUZ VISIBLE.

DESCRIPCIÓN: Estudios anteriores revelan que el dopaje del TiO₂ con nitrógeno genera una mayor actividad fotocatalítica en soluciones contaminadas bajo luz visible; no obstante, la actividad del semiconductor puede ser mejorada, al acoplarlo con otro material que propicie la separación de los pares electrón-hueco, disminuyendo así su recombinación dentro del TiO₂. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente proyecto de investigación, a nivel de pregrado, se propuso sintetizar nanocompuestos de nanotubos de carbono/TiO₂-N y evaluar su respuesta bajo luz visible en el proceso de oxidación fotocatalítica del Naranja de metilo(NM). Para ello se emplearon soles de TiO₂ modificados con trietilamina (T) y Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) previamente dispersos en baño de ultrasonido, que posteriormente, fueron sometidos a un tratamiento hidrotérmico y una calcinación a 400°C. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas composicionalmente (FTIR-PAS, RAMAN), cristalográficamente (DRX), foto-físicamente (UV-VIS) y estructuralmente (SEM), el área superficial de los polvos se caracterizaron usando análisis BET. Entre los compuestos TiO₂-N /MWCNT, el porcentaje en peso de los MWCNT óptimo se encontró entre el 1% y 5% con una constante de degradación $k = 1.42 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ y $k = 1.7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, ningún compuesto superó la actividad fotocatalítica del TiO₂-N; por lo que se propone una caracterización exhaustiva utilizando XPS y técnicas electroquímicas, para comprender el comportamiento encontrado.

*Trabajo de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Directores: CÓRDOBA TUTA, Elcy María. ACEVEDO PEÑA, Próspero.

ABSTRACT

TÍTULO: PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF METHYL ORANGE ON CARBON NANOTUBES/TiO₂-N NANOCOMPOSITES.*

AUTHORS: LIZARAZO VARGAS, María Camila, ORDUZ ZAMBRANO, Ludy Magaly**

KEYWORDS: PHOTOCATALYSIS, SOL-GEL, HYDROTHERMAL TREATMENT, METHYL ORANGE DEGRADATION, MWCNT, VISIBLE LIGHT.

DESCRIPTION: Previous studies reveal that nitrogen doping on TiO₂ generates a higher photocatalytic activity in contaminated solutions under visible light; however, the semiconductor activity can be improved, by coupling it with other material that propitiates separation of the electron-hole pair, decreasing their recombination into TiO₂. According to the above, in this thesis, it was proposed to synthesize carbon nanotubes/TiO₂-N nanocomposites and evaluate their answer under visible light in the photocatalytic oxidation process of the methyl orange (NM). For this purpose, it was employed TiO₂ sols modified with triethylamine (T) and multiple wall carbon nanotubes (MWCNT) previously dispersed in an ultrasonic bath, subsequently put under a hydrothermal treatment and calcination at 400°C. The synthesized samples were characterized compositionally (FTIR-PAS, RAMAN), crystallographically (DRX), photo-physically (UV-Vis) and structurally (SEM), the surface area of the powders were characterized using analysis BET. Among TiO₂-N/MWCNT compounds, the optimal weight percentage of MWCNT was found between 1% and 5% with a degradation constant $k = 1.7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ and $k = 1.7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, respectively. However, no compounds improve the photocatalytic activity of TiO₂-N; in consequence, an exhaustive characterization using XPS and electrochemical techniques is purposed, in order to understand the behavior found.

*Trabajo de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Directores: CÓRDOBA TUTA, Elcy María. ACEVEDO PEÑA, Próspero.

INTRODUCCIÓN

Hoy día, una de las mayores preocupaciones para la sociedad es el aumento de la contaminación de los recursos hídricos y la escasez de agua que esto genera, problemas causado por la descarga doméstica e industrial de desechos contaminados a las fuentes hídricas y el medio ambiente que las rodea.

Dentro de los residuos industriales generados actualmente, aquellos que contienen colorantes han adquirido especial atención por sus características tóxicas, peligrosas y por el hecho de que tales contaminantes son considerados persistentes, dado que no son fácilmente biodegradables [1].

La necesidad por conservar el medio ambiente ha llevado a que se empleen diversas estrategias para el manejo y control de sustancias contaminantes en el agua y el medio ambiente. Existen diferentes procesos químicos y físicos usados para degradar colorantes tales como ozonización, procesos fotoquímicos, oxidación por hipoclorito de sodio, oxidación electroquímica, adsorción con carbón activado, tratamiento biológico, Fenton, ultrafiltración, entre otros. Este tipo de procesos pese a tener un alto grado de remoción presentan desventajas de altos costos operacionales y generación de nuevos residuos [2].

Una de las tecnologías que resulta favorable en comparación con las limitaciones que presentan las técnicas para la descontaminación de aguas con colorantes, es la degradación fotocatalítica [3]. Esta técnica está, basada en el uso de un semiconductor con amplia banda prohibida (band-gap), que al ser iluminado con fotones con igual o mayor energía del band-gap, se genera el par electrón-hueco proveyendo las especies oxidantes (hueco) y reductoras (electrón) que causan la mineralización de los contaminantes [4]. El óxido de titanio posee excelentes propiedades fotocatalíticas bajo luz UV, y debido a su estabilidad química, no toxicidad y bajo costo se ha convertido en el material más usado en la remoción fotocatalítica de contaminantes [5].

Para viabilizar económicamente los procesos fotocatalíticos es necesario diseñar fotocatalizadores capaces de aprovechar la luz solar; ya que, solo del 3 al 5 % de la radiación solar pertenece a la región UV (en la que es fotoactivo el TiO_2), mientras que el 45% corresponde a la región visible [6]. En respuesta a la necesidad de lograr que el TiO_2 absorba luz visible surgió su dopaje con elementos metálicos o no metálicos [7].

Estudios anteriores revelan que el dopaje del TiO_2 con nitrógeno genera una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes empleando luz visible, por la existencia de un efecto sinérgico del elemento dopante que promueve la absorción de luz visible y que facilita la eficiencia de separación de los pares electrón-hueco fotogenerados [8].

Recientemente, ha surgido otra estrategia para mejorar la respuesta del TiO_2 [9], lo cual consiste en acoplarle otros semiconductores o materiales de carbono, lo que favorece la separación espacial de los portadores de carga, disminuyendo la recombinación. Teniendo en cuenta lo anterior, el alcance del presente proyecto fue sintetizar compuestos de nanotubos de carbono/ TiO_2 -N y evaluar su respuesta bajo luz visible en el proceso de oxidación fotocatalítica del Naranja de Metilo (NM). La hipótesis detrás de esta propuesta, es que los nanotubos de carbono de pared múltiple actuarán como captadores de electrones; es decir, los electrones fotogenerados se transferirán a los nanotubos de carbono de pared múltiple, disminuyendo la probabilidad del proceso de recombinación. Adicionalmente, se espera que la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple en la nanoestructura incremente el área superficial específica, lo que conlleva a aumentar el número de sitios activos para la adsorción, en la superficie de los nanocompuestos TiO_2 /nanotubos de carbono de pared múltiple, de los contaminantes, contribuyendo a la mejora en la actividad fotocatalítica del TiO_2 [9].

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

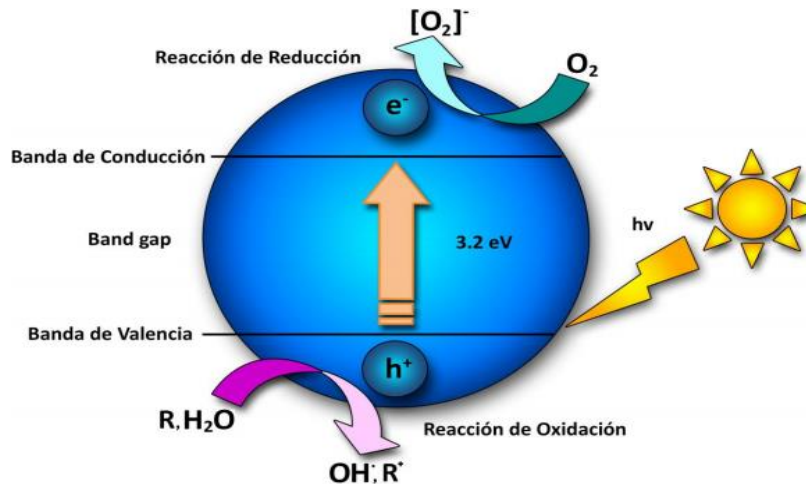
La fotocatalisis heterogénea es una técnica de oxidación avanzada, que utiliza energía radiante y un catalizador (normalmente dióxido de titanio, TiO_2) para la purificación de soluciones acuosas contaminadas. Normalmente la energía utilizada tiene una longitud de onda menor a 400 nanómetros (luz UV) [4].

Las etapas que tienen lugar durante el proceso de fotocatalisis heterogénea son:

- I. Adsorción de los reactivos (aceptores y donadores).
- II. Reacciones redox superficiales fotoactivadas.
- III. Desorción de productos.

En la Figura 1 se ilustra un proceso fotocatalítico; cuando el catalizador (TiO_2) es iluminado con fotones de energía igual o superior a la energía del "Gap" (diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción), se produce una absorción de dichos fotones por parte del catalizador. Como consecuencia, se produce una excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando en aquella huecos libres, con carga positiva. Así se habla de pares electrón-hueco. La carga positiva generada en la banda de valencia podrá intervenir en procesos de oxidación, mientras que la carga negativa resultante en la banda de conducción, participará en procesos de reducción. La principal aplicación de la fotocatalisis heterogénea es la destrucción de contaminantes presentes en aguas, debido al alto poder oxidante que presentan los huecos fotogenerados [10].

Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del óxido de titanio [11].



2.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Algunas de las ventajas de la fotocatalisis frente a los métodos convencionales son:

- Facilita la transformación química de una amplia gama de sustancias contaminantes.
- El consumo de energía es considerablemente menor al demandado por otros métodos de tratamiento.
- Desde la perspectiva ambiental, es un tratamiento viable con bajos impactos negativos.
- Los costos asociados al tratamiento son menores al de otros sistemas convencionales [12].

Sin embargo, una de las principales limitaciones de la fotocatalisis heterogénea de TiO_2 es la dificultad para absorber la luz visible. El fotocatalizador de TiO_2 sólo absorbe la luz ultravioleta, que representa el 3.4% del total de la radiación solar que llega a la superficie terrestre. Por esta razón, la búsqueda de materiales a

base de TiO_2 con respuesta a luz visible, ha sido eje central de diversas investigaciones en los últimos años [13].

2.3 DOPAJE DEL TiO_2 CON NITRÓGENO

El dopaje del TiO_2 con distintos elementos (metálicos y no metálicos) es hoy en día, la estrategia más comúnmente empleada para disminuir el band gap del óxido, y así aprovechar una mayor parte del espectro solar (región de luz visible) [8]. El dopaje con N ha recibido gran atención debido a su favorable efecto en la actividad del TiO_2 . La inserción de los átomos de N en TiO_2 produce estados localizados en el espacio del band gap, justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando TiO_2 dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados, generado por el N, a la banda de conducción del TiO_2 [14]. Lo cual provoca una disminución del ancho del band gap, produciendo mayor aprovechamiento de la luz visible, el cual es atribuido a la combinación de los estados N 2p y O 2p permitiendo la excitación del catalizador bajo luz visible [7].

2.4 NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura consta de varias capas laminadas de grafeno enrolladas concéntricamente, en donde cada átomo de carbón está unido a otros tres mediante hibridación sp^2 .

El uso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en fotocátalisis heterogénea despierta un interés especial, ya que se cree que pueden aumentar la eficiencia de los fotocatalizadores por tres aspectos. Primero, la extensa área superficial de este material ($200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$) aumenta el área superficial de un material compuesto MWCNT/semiconductor, aumentando así el número de sitios

activos. Segundo, los (MWCNT) presentan alta conductividad eléctrica, y gran capacidad de almacenar carga. Esta propiedad sugiere que los electrones fotogenerados en el catalizador pueden ser transferidos al MWCNT, favoreciendo así la separación de cargas. En este sentido, se espera que los MWCNT presenten mayor capacidad de captación de electrones. Tercero, los MWCNT podrían modificar el band gap o actuar como fotosensibilizadores, por lo que se ha sugerido que pudieran absorber fotones en el espectro visible e intervenir en los procesos de óxido-reducción que se llevan a cabo durante la remoción fotocatalítica de contaminantes [15].

2.5 ACOPLAMIENTO DE LOS MWCNT AL TiO₂-N

Estudios realizados por diferentes autores han reportado que la adición de MWCNT al TiO₂ produce un aumento en la absorción del TiO₂ bajo luz visible, como también entre otros aspectos ayudan a reducir la recombinación del par electrón- hueco aumentando la actividad fotocatalítica [16][17], de esta manera varios estudios se han centrado en la preparación de compuestos de nanotubos de carbono / TiO₂ [9], por lo que el mecanismo fotocatalítico propone que cuando el TiO₂ absorbe luz y genera el par electrón-hueco, el electrón pasa a los MWCNT, para reaccionar sobre su superficie con el oxígeno presente en el electrolito, y los huecos quedan sobre el TiO₂ para reaccionar con el contaminante. De esta manera hay una separación espacial de los portadores de carga, y así, una disminución en la recombinación, mejorando la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por tanto, para el sistema TiO₂ es de esperarse un aumento de la actividad fotocatalítica se atribuye al efecto combinado de una mayor absorción de la luz visible y una efectiva separación de carga [18].

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la capacidad fotocatalítica de nanocompuestos de nanotubos de carbono/TiO₂-N para la degradación de naranja de metilo.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obtener nanocompuestos de MWCNT/TiO₂-N mediante la combinación de los procesos sol-gel e hidrotérmico partiendo de diferentes proporciones de nanotubos de carbono.
- Evaluar la actividad fotocatalítica bajo luz visible de los nanocompuestos mediante pruebas de foto-oxidación de naranja de metilo.

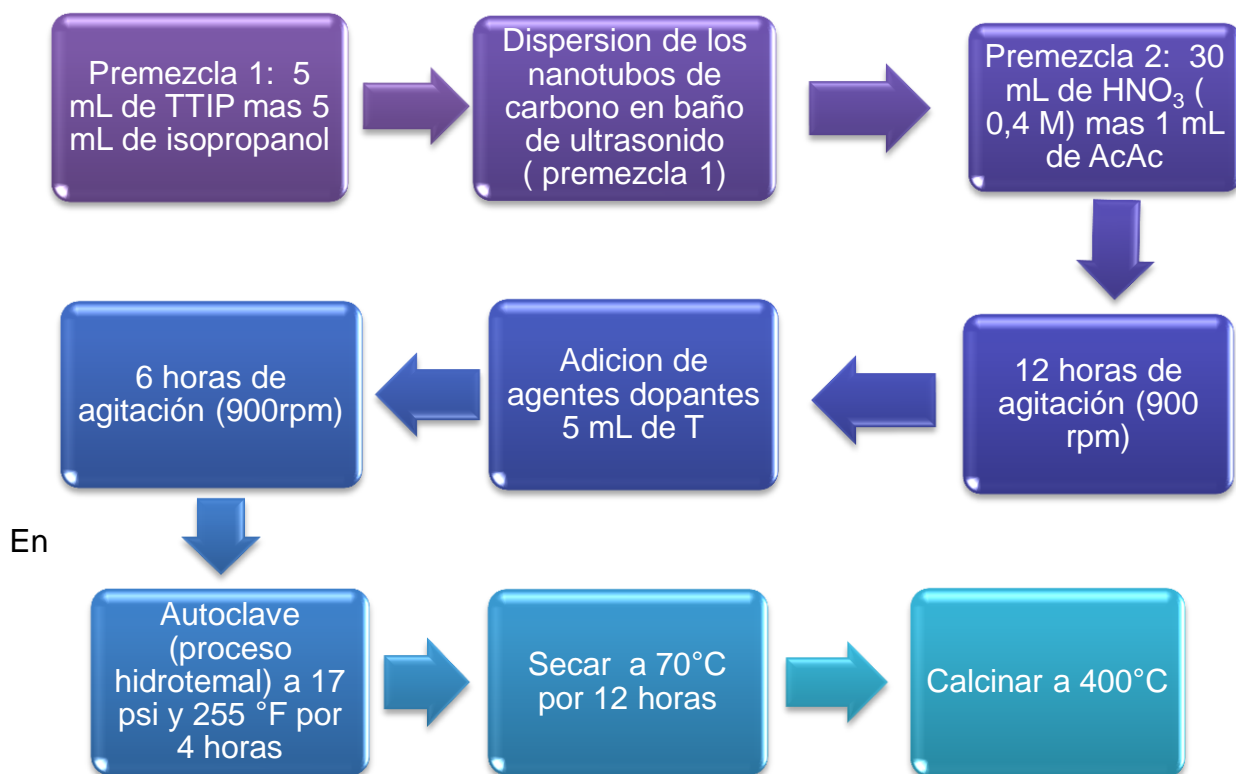
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La experimentación del proyecto se dividió en tres etapas, las cuales se explican a continuación.

4.1 SÍNTESIS DE LOS NANOCOMPUESTOS $\text{TiO}_2\text{-N}$ /MWCNT.

Se obtuvieron polvos TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%$ MWCNT, $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%$ MWCNT y $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%$ MWCNT. El procedimiento utilizado para la obtención de los nanocompuestos $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{MWCNT}$ se resume en la Figura 2 y se detalla a continuación.

Figura 2. Procedimiento para la obtención de los soles $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%$ MWCNT, $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%$ MWCNT, $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%$ MWCNT.



primer lugar se preparó el sol $\text{TiO}_2\text{-N}$, para lo cual se siguió parcialmente el procedimiento desarrollado en una investigación previa [6], en la cual se obtuvieron polvos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ con alta actividad fotocatalítica bajo luz visible. El procedimiento se inicia con la preparación de dos premezclas, la primera está compuesta por el precursor de TiO_2 (tetraisopropóxido de titanio, TTIP), del cual se adiciono 5 mL y 5 mL de isopropanol, mientras que la segunda consiste de una solución de ácido nítrico al 0,4M y 1mL de acetil - acetona (AcAc). A la primera premezcla se le adicionó la cantidad necesaria de los MWCNT (sintetizados en el laboratorio de nanocarbones y óxidos metálicos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, México) previamente dispersados en isopropanol, en un baño de ultrasonido durante 7 horas. Luego de la mezcla de las dos premezclas se adiciono 5mL del agente dopante (triethylamina), y se somete a una etapa de agitación durante 6 horas para así obtener el sol estable $\text{TiO}_2\text{-N/MWCNT}$. Los polvos del $\text{TiO}_2\text{-N}$ se obtuvieron eliminando el paso de adición de MWCNT a la sol, mientras que para obtener TiO_2 también se omitió la adición del agente dopante (triethylamina).

Los soles y suspensiones sol/MWCNT fueron tratados hidrotérmicamente a 17 psi por 4 horas en el autoclave y así favorecer el dopaje del TiO_2 con nitrógeno [19]. Posterior a este tratamiento el producto obtenido se secó a 70 °C durante 12 horas, y finalmente calcinando durante 1 hora a 400°C.

4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FOTO-FISÍCAS, MORFOLÓGICAS Y COMPOSICIONALES DE LOS FOTOCATALIZADORES.

Las técnicas de caracterización empleadas son de tipo espectroscópico y microscópico, en tal sentido, la morfología se evaluó mediante el uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo. La composición de los fotocatalizadores se determinó usando las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman. La técnica de Espectroscopía UV-visible fue usada para determinar la energía de la banda prohibida (band gap) de los fotocatalizadores,

las cuales se estimaron usando la ecuación de Kulbelka Munk. El área superficial fue medida por análisis BET.

4.3 OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO (NM).

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó mediante la oxidación fotocatalítica, de una solución con 5 ppm de Naranja de Metilo, durante 1 hora, usando una concentración de fotocatalizador en polvo de (1000mg/L).

La fuente de luz visible fue una lámpara de halogenuro metálico de 150 W (Phillips). Se utilizó un reactor cilíndrico con capacidad de 100 mL, usando un volumen de 60 mL para el NM, ubicado a una distancia de 10 cm desde la pared del reactor a la lámpara de luz visible.

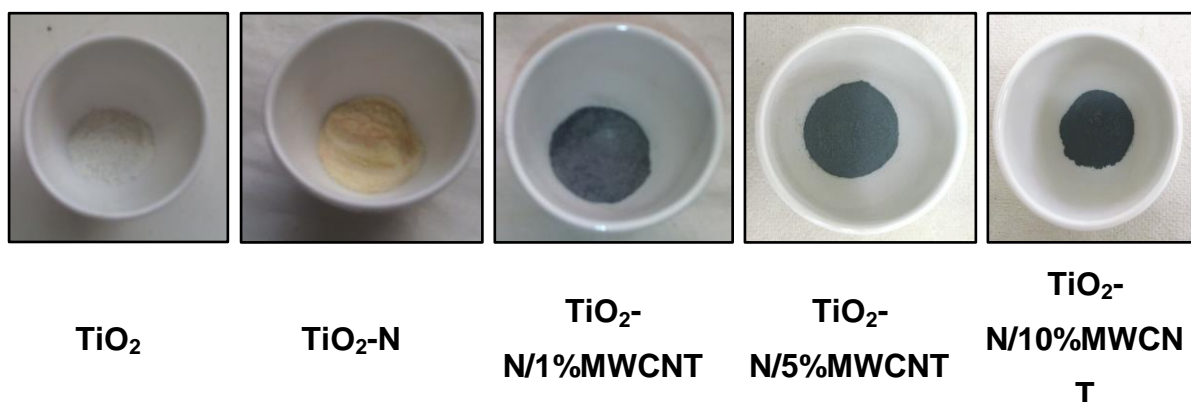
Durante las pruebas fotocatalíticas, la suspensión NM con los fotocatalizadores se mantuvo bajo agitación magnética y burbujeo de aire, con el propósito de aumentar la cinética de la reacción y minimizar el fenómeno de recombinación electrón – hueco [8]. La concentración del colorante a diferentes tiempos de reacción se determinó midiendo el cambio en absorbancia del colorante, obtenida del espectro UV-VIS a 464 nm. Adicionalmente, se realizaron las respectivas curvas de calibración, para poder estimar la concentración del colorante de las medidas de absorbancia. Previo a las pruebas de degradación, las suspensiones se agitaron en la oscuridad por 20 min en un baño de ultrasonido, con el fin de permitir la adsorción del NM en la superficie del fotocatalizador; posteriormente, se iluminó con luz visible usando una lámpara Phillips de 150W. Se tomaron alícuotas de 4mL las cuales fueron separadas de los fotocatalizadores por filtración a través de un filtro de jeringa (millipore) de 0.45 μm . Cada 15 min se midió el espectro de absorción y se siguió la degradación, con la variación en el máximo de absorbancia.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES.

Los fotocatalizadores obtenidos presentaron una serie de tonalidades que van desde blanco y amarillo hasta un gris oscuro, como se muestra en la Figura 3. Algunas investigaciones [20] han reportado que el cambio de color de blanco a amarillo es característico del dopaje del TiO₂ con nitrógeno, como también se afirma que se debe a la adsorción de especies nitrogenadas en la superficie del fotocatalizador. Por otra parte, el color gris de los compuestos TiO₂-N/MWCNT se debe a la adición de los MWCNT, los cuales van cambiando a una tonalidad más oscura al aumentar las cargas de los MWCNT.

Figura 3. Polvos fotocatalizadores obtenidos.

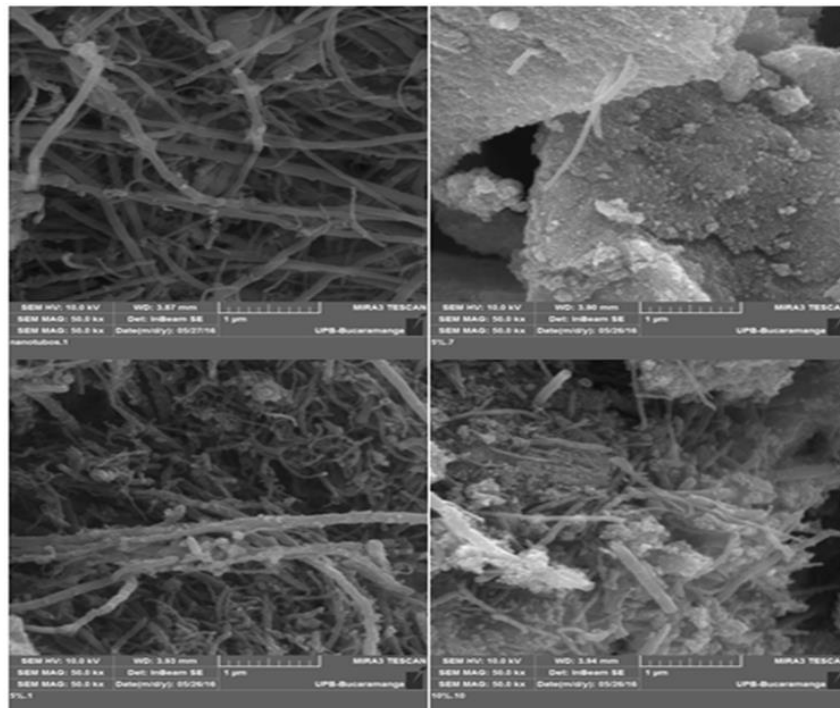


5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.

5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido. En la figura 4 se muestran las imágenes obtenidas para los diferentes fotocatalizadores. En la (Figura 4a) se muestra la estructura característica de los MWCNT los cuales presentan un diámetro de aproximadamente 60nm a 150nm. Las micrografías de SEM revelaron que en los compuestos de TiO₂-N/1%MWCNT (Figura 4b) se forman grandes

aglomerados de TiO_2 , dentro de los cuales se pueden diferenciar los MWCNT. Esta imagen, comprueba que a pesar de no haber un crecimiento uniforme del TiO_2 sobre la superficie de los nanotubos, estos materiales sí se encuentran en contacto directo, lo que es de vital importancia para lograr una interacción entre los dos materiales en las pruebas fotocatalíticas. En la (Figura 4c), correspondiente al $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$ se observan pequeños aglomerados de TiO_2 medianamente distribuidos en la superficie de los nanotubos, formando una coraza alrededor de ellos. Por otra parte, en la (Figura 4d) se observa mayor dispersión del TiO_2 , evitando la formación de una estructura homogénea, pues en las paredes del $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWNTC}$ se muestra una superficie más corrugada y con agregados de TiO_2 más grandes. La composición de los compuestos de nanotubos de carbono y $\text{TiO}_2\text{-N}$, que resultó en el material más uniforme, es el $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWNTC}$.

Figura 4. Imágenes SEM de a) MWNTC, b) $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%\text{MWCNT}$, c) $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$, d) $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$.



5.2.2 Área superficial (BET). En la Tabla 1 se muestran los valores del área superficial específica obtenidos del análisis BET, Las isothermas de adsorción se encuentran en el Anexo A. Los resultados revelan un efecto favorable de la trietilamina en las propiedades texturales de los polvos, obteniéndose los mayores valores de área superficial específica cuando el TiO_2 es modificado con este agente. En contraste, al incorporar los nanotubos de carbono y a medida que su concentración aumenta del 1% al 10%, el área superficial específica disminuye. Las modificaciones generadas por la incorporación de MWCNT en el sol podrían afectar negativamente los procesos fotocatalíticos, debido a que éste es un proceso altamente dependiente del área superficial del semiconductor [21].

Tabla 1. Propiedades superficiales de los polvos fotocatalizadores obtenidas del análisis BET

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m^2g^{-1})
TiO_2	103.2
$\text{TiO}_2\text{-N}$	173.1
$\text{TiO}_2\text{-N}/1\%\text{MWCNT}$	157.6
$\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$	154.1
$\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$	94.97

5.2.3 Difracción de Rayos X. Los patrones de difracción de los compuestos sintetizados son presentados en la Figura 5, en los cuales se muestra que la fase anatasa del TiO_2 puro está presente tanto en los compuestos como en el $\text{TiO}_2\text{-N}$. El tamaño promedio del cristal de anatasa, en los compuestos de TiO_2 (Tabla 2), se calculó empleando la ecuación de Scherrer, basado en el ancho del pico a

altura media del pico más intenso, que para el caso particular de la anatasa se presenta a $\sim 25.3^\circ$ (101) [9]. El dopaje del TiO_2 con N ocasionó un leve incremento en el tamaño de cristalito de la anatasa, pasando de 6.8 nm para óxido puro a 9.3 nm para el $\text{TiO}_2\text{-N}$. Al incorporar los MWCNT, el tamaño del cristal aumentó para el $\text{TiO}_2\text{-N/1%MWCNT}$, el cual presenta un tamaño de 9.7 nm. Por otra parte, el $\text{TiO}_2\text{-N/5%MWCNT}$ y $\text{TiO}_2\text{-N/10%MWCNT}$ presentan tamaños menores y similares, 8.6 nm y 8.5 nm, respectivamente. De estos resultados se concluye que la incorporación de los MWCNT afecta ligeramente el tamaño de los cristalitos de anatasa, que parecen estar controlado por la modificación con N; además, la presencia de estos no modifica la fase cristalina presente en el material, factor que determina su desempeño fotocatalítico [22].

Figura 5. Patrones de difracción de Rayos X para los fotocatalizadores.

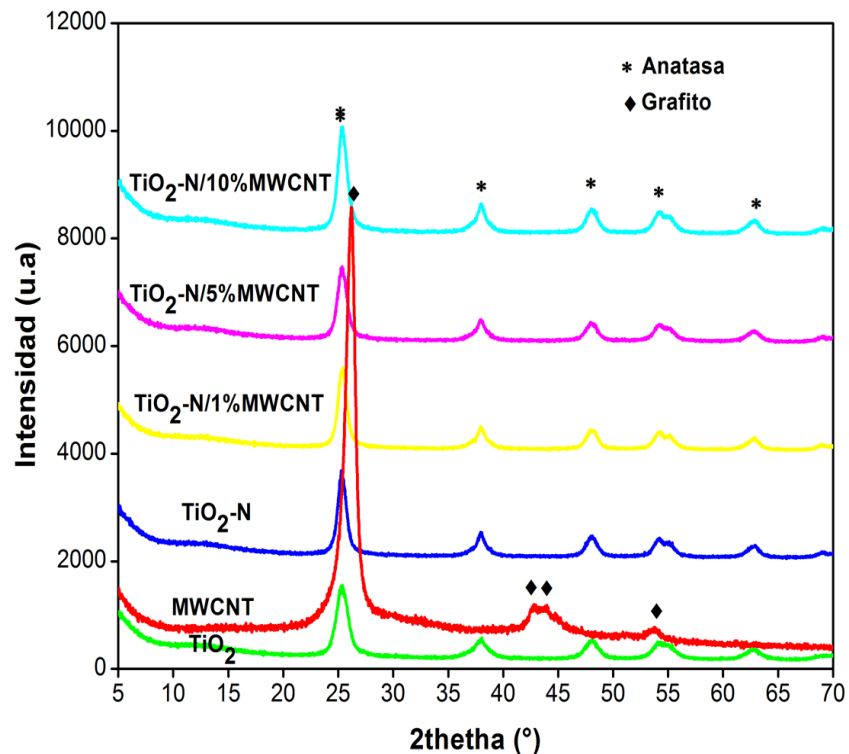
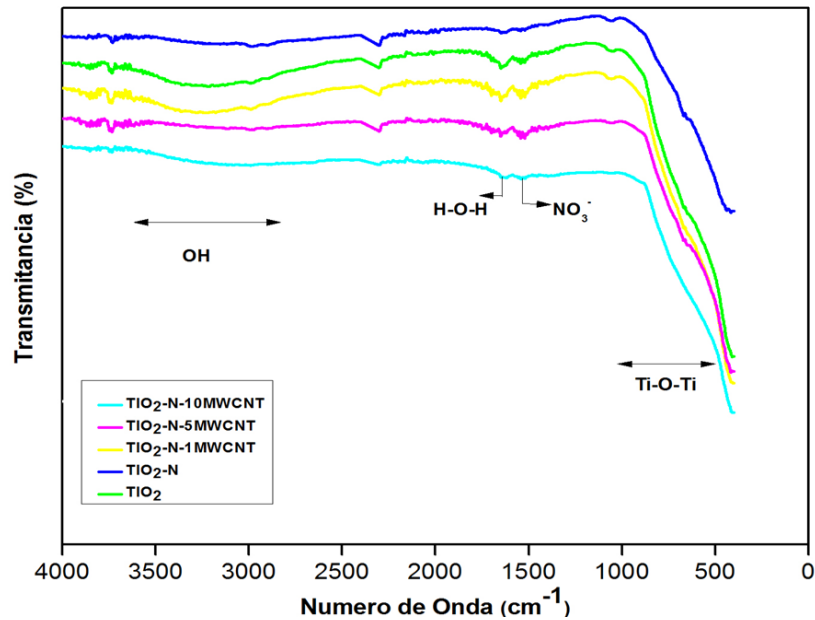


Tabla 2. Tamaño promedio del cristalito.

MUESTRA	TAMAÑO DEL CRISTALITO (nm)
TiO ₂	6.8
TiO ₂ -N	9.3
TiO ₂ -N/1%MWCNT	9.7
TiO ₂ -N/5%MWCNT	8.6
TiO ₂ -N/10%MWCNT	8.5

5.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. En la Figura 6, Se comparan los espectros FTIR obtenidos para los diferentes fotocatalizadores. La banda que se observa aproximadamente entre 3600-2700 cm⁻¹ es atribuida al estiramiento de los grupos OH presentes en la superficie del TiO₂ y de agua adsorbida, la capacidad del fotocatalizador para adsorber la humedad es esencial para la generación de los radicales de hidroxilo durante la fotocatalisis [9]. Se observa que las bandas son más pronunciadas en las muestras de TiO₂ y TiO₂-N/%MWCNT, debido al comportamiento hidrofílico de éstas. La banda observada entre 1600-1700 cm⁻¹ corresponde al modo de flexión H-O-H del agua adsorbida en el óxido, y otra banda que va desde 1000 cm⁻¹ y baja hasta 400 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones del enlace Ti-O-Ti [7]. El pico de nitritos / nitratos aparece en 1550 cm⁻¹ que apoya la incorporación de nitrógeno [9]. Por otra parte se observa un pico en aproximadamente 1100 cm⁻¹ causado por una distorsión en la red del óxido debido a la síntesis, o la incorporación del elemento dopante [9].

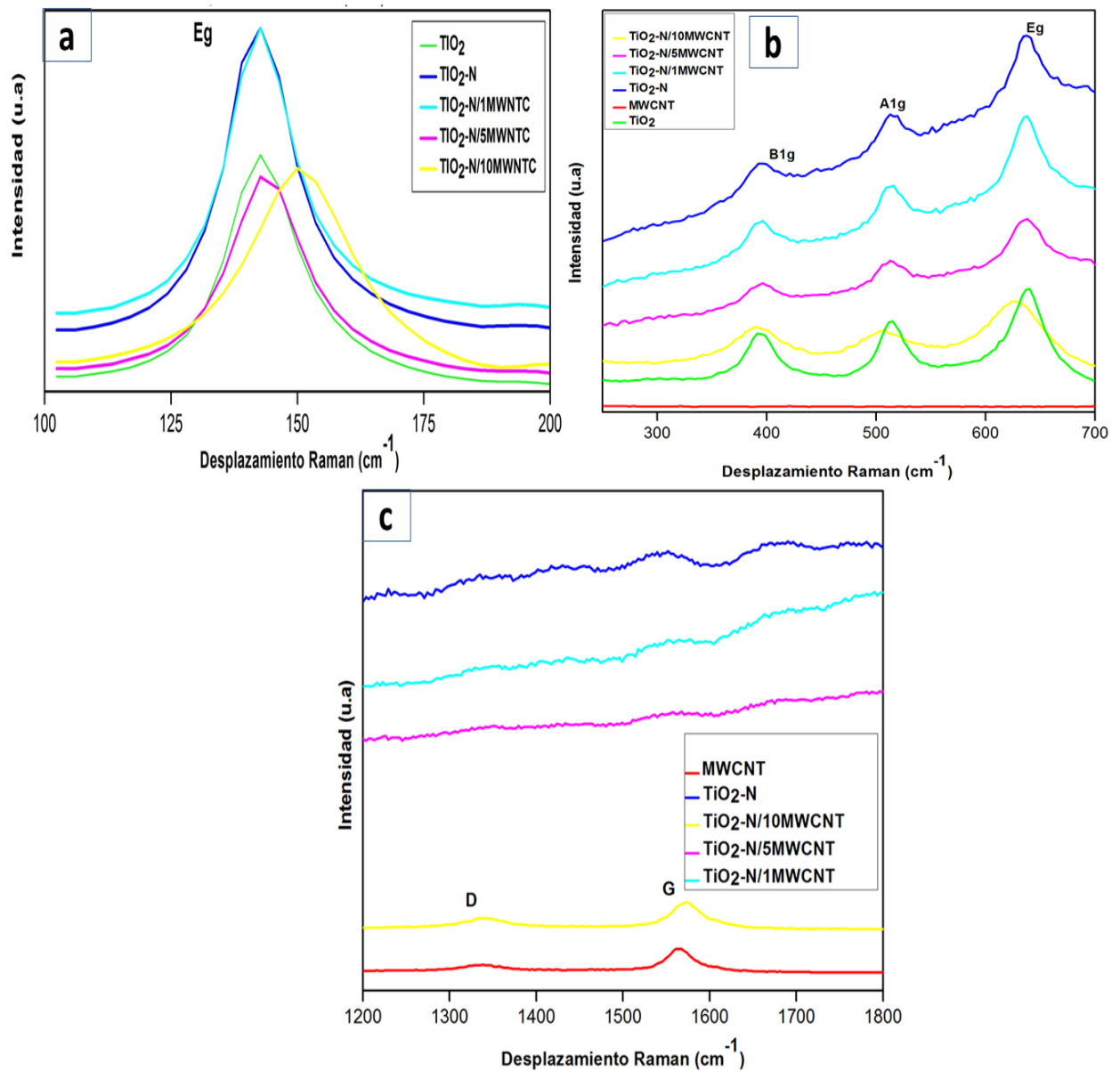
Figura 6. Espectro FTIR para los diferentes fotocatalizadores



5.2.5 Espectroscopía Raman. Los espectros Raman de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 7, a 150 cm^{-1} (E_g) $B1g$ (396 cm^{-1}), $A1g$ (513 cm^{-1}) y E_g (638 cm^{-1}) se observan los pico principal de la fase anatasa para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%\text{MWCNT}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$ y $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$. En presencia del N o los MWCNT, los modos vibracionales se desplazan según la naturaleza del agente modificador. La intensidad de los picos disminuyen con cantidades crecientes de MWCNT en los compuestos; sin embargo, a excepción del compuestos del 10% de MWCNT, no se observaron las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1600 cm^{-1}) características de los MWCNT; posiblemente porque este nanocompuesto es el de mayor contenido de MWCNT. En el espectro Raman de los MWCNT se observan dos picos intensos (D y G), el pico a D (1350 cm^{-1}) se atribuye a la distorsión en la red de grafito o defectos en los MWCNT. La banda G (1600 cm^{-1}) es debida a la vibración tangencial de los átomos de carbono. El cambio en las bandas D y G del $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$ en comparación con los MWCNT indica una interacción entre el $\text{TiO}_2\text{-N}$ y los MWCNT, que puede ser el

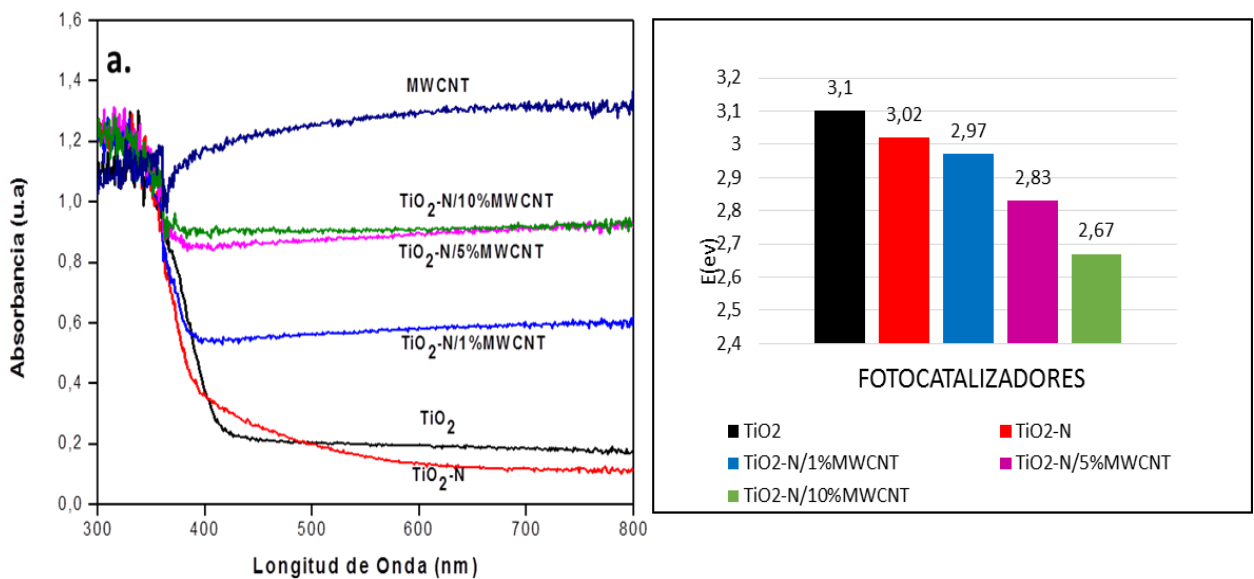
resultado de enlaces (T-O-C) entre el TiO_2 y el carbono presente en los MWCNT [23].

Figura 7. Espectros Raman de los polvos sintetizados. Los espectros se dividen en diferentes secciones en los que se muestran los principales modos de vibración de los materiales.



5.2.6 Espectroscopía UV-VIS. En la Figura 8(a) se muestran los espectros UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores preparados por el método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. En la Figura 8(b) se presenta la estimación del band-gap de los fotocatalizadores sintetizados mediante la función modificada de Kubelka-Munk. Los valores de energía del band-gap para el TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/1\% \text{MWCNT}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/5\% \text{MWCNT}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/10\% \text{MWCNT}$ fueron: 3.15, 3.07, 2.97, 2.83, 2.67 eV respectivamente. El dopaje con nitrógeno llevó a un incremento de la absorción de luz a una longitud de onda mayor a 400nm (región visible), dado que el dopaje con nitrógeno promueve la formación de estados localizados dentro del band gap por encima de la banda de valencia del TiO_2 . La disminución de la energía del band gap puede atribuirse a la introducción de un nuevo nivel de energía de carbono en el intervalo de banda de TiO_2 por el contacto directo de la superficie de los MWCNT y el $\text{TiO}_2\text{-N}$ [24].

Figura 8. Espectros UV-VIS para los diferentes fotocatalizadores a) Reflectancia difusa UV-VIS b) Energía del Band Gap.



5.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NARANJA DE METILO (NM).

La degradación del NM se midió siguiendo el cambio en absorbancia del colorante, obtenido del espectro UV-VIS a 464nm. Adicionalmente, se realizaron las respectivas curvas de calibración.

En la Figura 9 se muestra la variación típica observada, en el espectro de absorción del NM con el tiempo de reacción, durante la prueba fotocatalítica. El pico principal es observado a 464 nm el cual es característico del NM, disminuye gradualmente con el tiempo de iluminación, indicando la descolorización.

En la figura 10 se muestran las curvas de degradación para la concentración de fotocatalizador de 1000mg/L. Se obtuvo, a los 60 minutos de iniciado el experimento una degradación de 84%, 52%, 60%, 67% y 42% para los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-N}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%\text{MWCNT}$, $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$ y $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$, respectivamente. La disminución en la actividad fotocatalítica de los compuestos, con respecto al $\text{TiO}_2\text{-N}$, puede estar relacionada con el área superficial específica mostrada en la tabla 2, pues a mayor área superficial en los compuestos mayor actividad fotocatalítica.

Se muestra en la figura 10 que el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-N}$ expone mayor eficiencia en la degradación fotocatalítica, mientras que la actividad disminuye para los compuestos modificados MWCNT. A pesar de que se espera que los MWCNT contribuyan a una efectiva separación de carga.

En la Figura 10 se observó que se logró un mayor grado de descolorización para el $\text{TiO}_2\text{-N}/5\%\text{MWCNT}$ y para $\text{TiO}_2\text{-N}/1\%\text{MWCNT}$ y la más baja para $\text{TiO}_2\text{-N}/10\%\text{MWCNT}$. Este resultado se puede atribuir a que la velocidad de degradación disminuye con porcentajes de masa de MWCNT altos, iguales o mayores al 10% en peso, asociado a una rápida recombinación del par electrón hueco para contenidos crecientes de MWCNT en compuesto de TiO_2 [25]. Esto

puede atribuirse a lo reportado por Djokic y col [9], en el cual se menciona que a mayores cargas de MWCNT se conduce a un bloqueo de los sitios activos en la superficie del $\text{TiO}_2\text{-N}$, reduciendo las interacciones de los fotones con estos sitios, lo cual causa un decremento de la actividad fotocatalítica por la menor área superficial disponible, provocada por la aglomeración. Por otra parte, estos valores de degradación también pueden verse afectados por la realización del tratamiento hidrotérmico para favorecer el dopaje con nitrógeno, afectando la formación de una estructura más homogénea, o tipo core-shell, en los nanocompuestos.

La reducción en la eficiencia de degradación de los compuestos con altas cantidades de MWCNT también podría explicarse por la aglomeración del $\text{TiO}_2\text{-N}$ sobre los MWCNT como se muestra en las imágenes SEM (ver Figura 6), esta aglomeración podría atribuirse a la adsorción de partículas de dióxido de titanio sobre la capa de TiO_2 ya formada sobre los MWCNT [25], como también por el recubrimiento no homogéneo del $\text{TiO}_2\text{-N}$ sobre la superficie de los MWCNT afectando directamente el proceso de degradación. Sin embargo, una caracterización más profunda es necesaria para entender el por qué los nanotubos de carbono actuaron de manera adversa a la esperada.

Figura 9. Espectros uv-vis del NM durante la fotocatalisis en presencia de $\text{TiO}_2\text{-N}$.

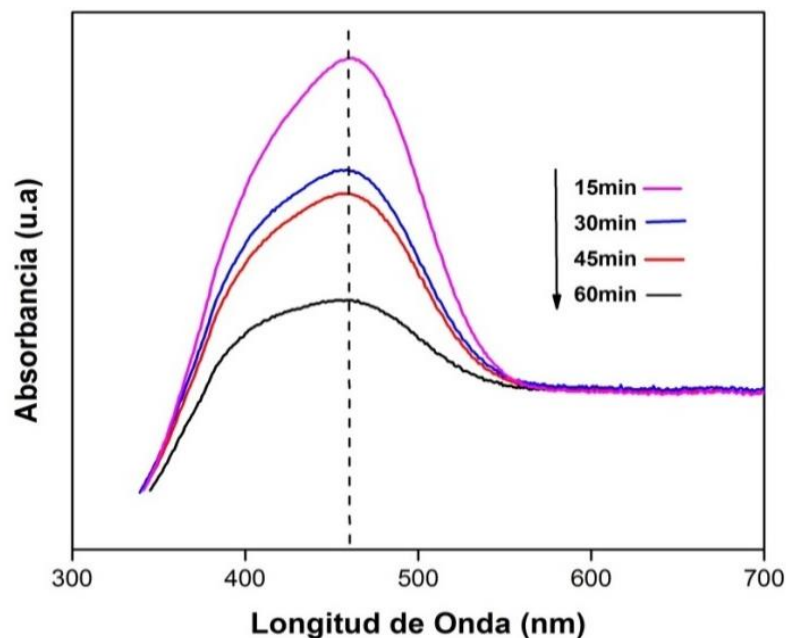
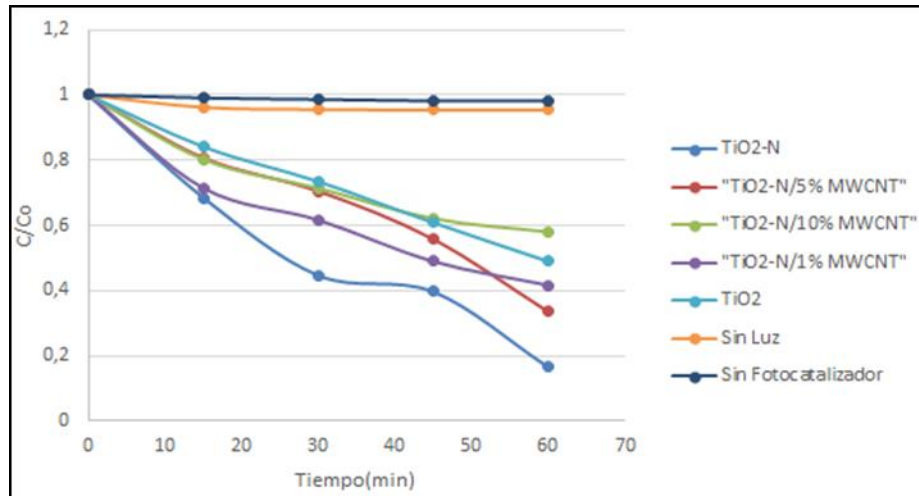


Figura 10. Degradación de la solución del NM en función del tiempo, en presencia de TiO_2 ($k = 1.17 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$), $\text{TiO}_2\text{-N}$ ($k = 2.77 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$), $\text{TiO}_2\text{-N}/1\% \text{MWCNT}$ ($k = 1.42 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$), $\text{TiO}_2\text{-N}/5\% \text{MWCNT}$ ($k = 1.7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$), $\text{TiO}_2\text{-N}/10\% \text{MWCNT}$ ($k = 9.0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$) con una concentración de (1000mg/L) (pH=6,5).



6. CONCLUSIONES

El análisis por microscopía electrónica de barrido puso en evidencia que el procedimiento utilizado para la obtención de los nanocompuestos $\text{TiO}_2\text{-N/MWCNT}$, específicamente el tratamiento hidrotérmal que favorece el dopaje del TiO_2 con nitrógeno, no conlleva a la formación de estructuras “core-shell”, sino a la formación de aglomerados con baja área superficial.

Contrario a lo esperado, la actividad fotocatalítica de los compuestos $\text{TiO}_2\text{-N/MWCNT}$ desarrollados es menor que la del $\text{TiO}_2\text{-N}$, lo cual puede deberse a la menor área superficial de los materiales compuestos, producto de la aglomeración de partículas de MWCNT y $\text{TiO}_2\text{-N}$ generada durante el tratamiento hidrotérmal.

La gran disminución del área superficial del fotocatalizador, por efecto de la aglomeración de las partículas de MWCNT y $\text{TiO}_2\text{-N}$, impidió comprobar la hipótesis de que la incorporación de los nanotubos de carbono al $\text{TiO}_2\text{-N}$ favorece la separación espacial de los portadores de carga, lo que se debería traducir en una mayor actividad fotocatalítica.

7. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de complementar el presente trabajo de investigación y continuar con futuras investigaciones en el área de fotocatalisis, se recomiendan lo siguiente:

Modificar el método de síntesis de los nanocompuestos, de tal forma que se incorporen de una manera más adecuada los MWCNT en el $\text{TiO}_2\text{-N}$, tal como una estructura “core-shell” que favorezca las características del fotocatalizador. Tales modificaciones deberían incluir la exploración de otros agentes dopantes y precursores del TiO_2 en el sol, de tal forma que no se requiera el tratamiento hidrotérmico para la incorporación del nitrógeno en la estructura del TiO_2 .

Profundizar en la caracterización de los compuestos del TiO_2 modificados con MWCNT mediante una técnica analítica más avanzada como Microscopía de Transmisión de Electrones TEM, con el fin de identificar la morfología del TiO_2 sobre los MWCNT.

Caracterizar a fondo este tipo de polvos aplicando técnicas electroquímicas con el fin de aumentar la comprensión de los mecanismos involucrados en el efecto dopante del N y la modificación con los MWCNT.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIVAR, María del Carmen., VILASECA, María. CRESPI, Martí. Biodegradabilidad, toxicidad y acumulación del colorante ácido azul omevacromo. En: Salmo Gairdneri *BOL Intextar*. 1988. vol. 93. no. p. 55-70.
- [2] GARZON JIMENEZ, Rossana. Cinética de degradación de colorantes de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana webber var. Azul. Proyecto de pregrado microbiólogo industrial. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá 2009.
- [3] GIL PAVAS Edison. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: Revista Universidad EAFIT. 2012. vol. 38. no. p. 59-64.
- [4] DOMENECH Xavier., JARDIN Wilson., LITTER Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap. 2001. vol. 1. no. p. 22-24.
- [5] POMONI, K., VOMVAS, A., TRAPALIS, C. Dark conductivity and transient photoconductivity of nanocrystalline undoped and N-doped TiO₂ sol-gel thin films. En: Thin Solid Films. 2008. vol. 516. no. p. 1271-1278.
- [6] TÉLLEZ Angela., DÍAZ Fabián. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Proyecto de pregrado Ingeniería química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Bucaramanga 2010.
- [7] CUSPOCA Jhon., PÁEZ Yeimy. Evaluación del efecto del flúor como co-dopante de TiO₂-n en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. Proyecto de pregrado Ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Bucaramanga 2013.

- [8] CASTELLANOS Leonardo. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalítico bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro (Tesis maestría). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Bucaramanga 2015.
- [9] VELJKO djokić., et al. The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. En: Ceramics International. 2014. vol. 40. no. p. 4009-4018.
- [10] RIVAS María Jesús., ROMÁN José., COSME María Luisa. Nanotubos de carbono: aplicaciones, introducción (julio, 2007). Disponible en: <http://www.madrid.org/bvirtual/BVCM001809.pdf>.
- [11] MARINAS Alberto. Catálisis heterogénea y química verde. En: Anales de Química. 2007. vol. 103. no. p. 30-37.
- [12] AGUIRRE Cristian., CORREA Juan Carlos. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Proyecto de pregrado de química industrial. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnológica. (2014).
- [13] CARVAJAL Juan Sebastian. Heterogeneous photocatalysis for the abatement of anionic surfactants in waste water. En: Producción más limpia. 2011. vol. 6. no. p. 92–107.
- [14] BLACK Ashley. Síntesis, Caracterización Y Ensayos Cinéticos Del Nanocomposite RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt En La Producción Fotocatalítica De Combustibles Solares Bajo Iluminación UV Y VIS. En: RECERCAT. 2016. vol. 1. no.p.42.
- [15] GARCÍA Josué Daniel. Síntesis de Estructuras Mesoporosas de NyTi_{1-x}CexO₂-y y su Actividad Fotocatalítica en la Degradación de Lignina. Tesis de

maestría, ingeniería ambiental. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. (2012).

[16] ZHAO Wx, et al. Sunlight photocatalytic activity of CdS modified TiO₂ loaded on activated carbon fibers. En: Applied Surface Science. 2010. vol. 256. no. p. 3493-3498.

[17] OUYANG Ke, Xie Shan. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. En: Ceramics International. 2013. vol 39. no. p. 7531–7536.

[18] MAMBA Gcina, YANGKOU Xavier, KUMAR Ajay. Photocatalytic degradation of the diazo dye naphthol blue black in water using MWCNT/Gd, N, S-TiO₂ nanocomposites under simulated solar light. En: Journal of Environmental Sciences. 2015. vol. 33. no. p. 219-228

[19] CHAO Chen, et al. Preparation, characterization and visible-light activity of carbon modified TiO₂ with two kinds of carbonaceous species. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. vol. 314. no. p. 35-41.

[20] CHRISTOPHE Cantau, et al. N-doped TiO₂ by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2010. vol. 216. no. p. 201-20.

[21] SHU Ye, WON Chun. Demonstration of enhanced the photocatalytic effect with PTSE₂ and TiO₂ treated large area graphene obtained by CVD method. En: Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. vol. 48. no. p. 106-114.

[22] YONGYU Li, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. vol. 334. no. p. 116-122.

[23] NADIR Abbas, et al. Inexpensive sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-TiO₂ hybrids for high performance antibacterial materials. En: Materials Science and Engineering C. 2016. vol. 68. no. p. 780–788.

[24] Tada H., Kiyonaga T., Naya S. Diseño racional y aplicaciones de los sistemas de reacción altamente eficientes fotocatalizada de titanio de nanopartículas cargadas (IV) de dióxido de metal noble. En: Chem. Soc. Rev. 2009. vol. 38. no. p. 1849.

[25] WANG Hui, WANG Hui-Long, WEN-FENG Jiang. La degradación fotocatalítica solar de 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC) utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) TiO₂ fotocatalizadores compuestas. En: Chemosphere. 2009. vol. 75. no. p. 1105-11.

BIBLIOGRAFÍA

AGUIRRE Cristian., CORREA Juan Carlos. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Proyecto de pregrado de química industrial. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnológica. (2014).

BLACK Ashley. Síntesis, Caracterización Y Ensayos Cinéticos Del Nanocomposite $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ En La Producción Fotocatalítica De Combustibles Solares Bajo Iluminación UV Y VIS. En: RECERCAT. 2016. vol. 1. no.p.42.

CARVAJAL Juan Sebastian. Heterogeneous photocatalysis for the abatement of anionic surfactants in waste water. En: Producción más limpia. 2011. vol. 6. no. p. 92–107.

CASTELLANOS Leonardo. Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalítico bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro (Tesis maestría).Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Bucaramanga 2015.

CHAO Chen, et al. Preparation, characterization and visible-light activity of carbon modified TiO_2 with two kinds of carbonaceous species. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. vol. 314. no. p. 35-41.

CHRISTOPHE Cantau, et al. N-doped TiO_2 by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2010. vol. 216. no. p. 201-20.

CUSPOCA Jhon., PÁEZ Yeimy. Evaluación del efecto del flúor como co-dopante $\text{TiO}_2\text{-n}$ en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. Proyecto de pregrado Ingeniería metalúrgica.

Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Bucaramanga 2013.

DOMENECH Xavier., JARDIN Wilson., LITTER Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, cap. 2001. vol. 1. no. p. 22-24.

GARCÍA Josué Daniel. Síntesis de Estructuras Mesoporosas de $NyTi_{1-x}CexO_2$ -y y su Actividad Fotocatalítica en la Degradación de Lignina. Tesis de maestría, ingeniería ambiental. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. (2012).

GARZON JIMENEZ, Rossana. Cinética de degradación de colorantes de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana webber var. Azul. Proyecto de pregrado microbiólogo industrial. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogota 2009.

GIL PAVAS Edison. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: Revista Universidad EAFIT. 2012. vol. 38. no. p. 59-64.

MAMBA Gcina, YANGKOU Xavier, KUMAR Ajay. Photocatalytic degradation of the diazo dye naphthol blue black in water using MWCNT/Gd, N, S-TiO₂ nanocomposites under simulated solar light. En: Journal of Environmental Sciences. 2015. vol. 33. no. p. 219-228

MARINAS Alberto. Catálisis heterogénea y química verde. En: Anales de Química. 2007. vol. 103. no. p. 30-37.

NADIR Abbas, et al. Inexpensive sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-TiO₂ hybrids for high performance antibacterial materials. En: Materials Science and Engineering C. 2016. vol. 68. no. p. 780–788.

OUYANG Ke, Xie Shan. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. En: *Ceramics International*. 2013. vol 39. no. p. 7531–7536.

POMONI, K., VOMVAS, A., TRAPALIS, C. Dark conductivity and transient photoconductivity of nanocrystalline undoped and N-doped TiO₂ sol- gel thin films. En: *Thin Solid Films*. 2008. vol. 516. no. p. 1271-1278.

RIVAR, María del Carmen., VILASECA, María. CRESPI, Martí. Biodegradabilidad, toxicidad y acumulación del colorante ácido azul omegacromo. En: *Salmo Gairdneri BOL Intextar*. 1988. vol. 93. no. p. 55-70.

RIVAS María Jesús., ROMÁN José., COSME María Luisa. Nanotubos de carbono: aplicaciones, introducción (julio, 2007). Disponible en: <http://www.madrid.org/bvirtual/BVCM001809.pdf>.

SHU Ye, WON Chun. Demonstration of enhanced the photocatalytic effect with PTSE₂ and TiO₂ treated large area graphene obtained by CVD method. En: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. vol. 48. no. p. 106-114.

TADA H., KIYONAGA T., NAYA S. Diseño racional y aplicaciones de los sistemas de reacción altamente eficientes fotocatalizada de titanio de nanopartículas cargadas (IV) de dióxido de metal noble. En: *Chem. Soc. Rev.* 2009. vol. 38. no. p. 1849.

TÉLLEZ Angela., DÍAZ Fabián. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Proyecto de pregrado Ingeniería química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Físicoquímicas. Bucaramanga 2010.

VELJKO djokić., et al. The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. En: *Ceramics International*. 2014. vol. 40. no. p. 4009-4018.

WANG Hui, WANG Hui-Long, WEN-FENG Jiang. La degradación fotocatalítica solar de 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC) utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) TiO₂ fotocatalizadores compuestas. En: Chemosphere. 2009. vol. 75. no. p. 1105-11.

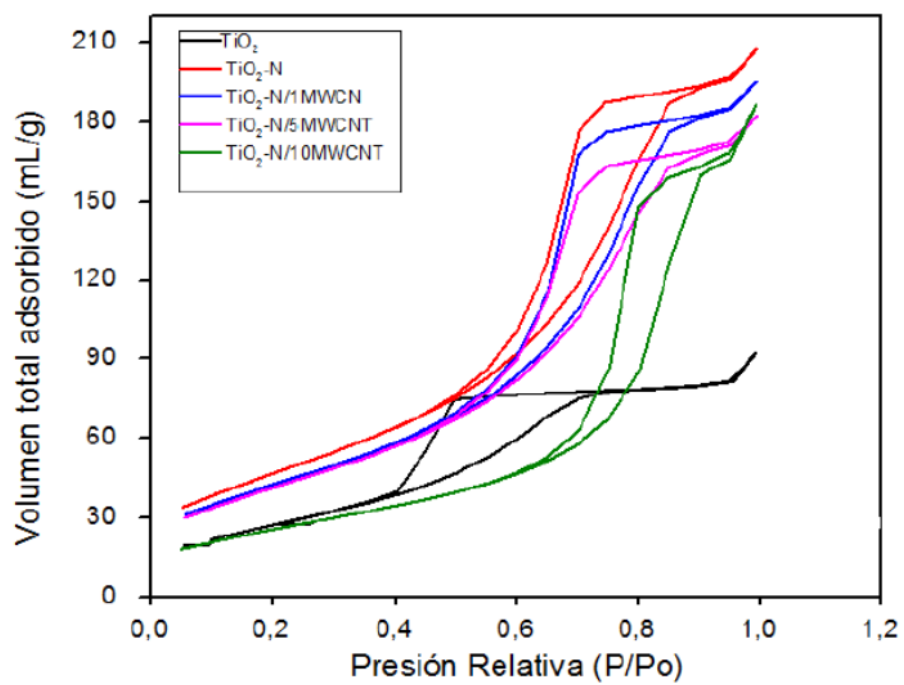
YONGYU Li, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. vol. 334. no. p. 116-122.

ZHAO Wx, et al. Sunlight photocatalytic activity of CdS modified TiO₂ loaded on activated carbon fibers. En: Applied Surface Science. 2010. vol. 256. no. p. 3493-3498.

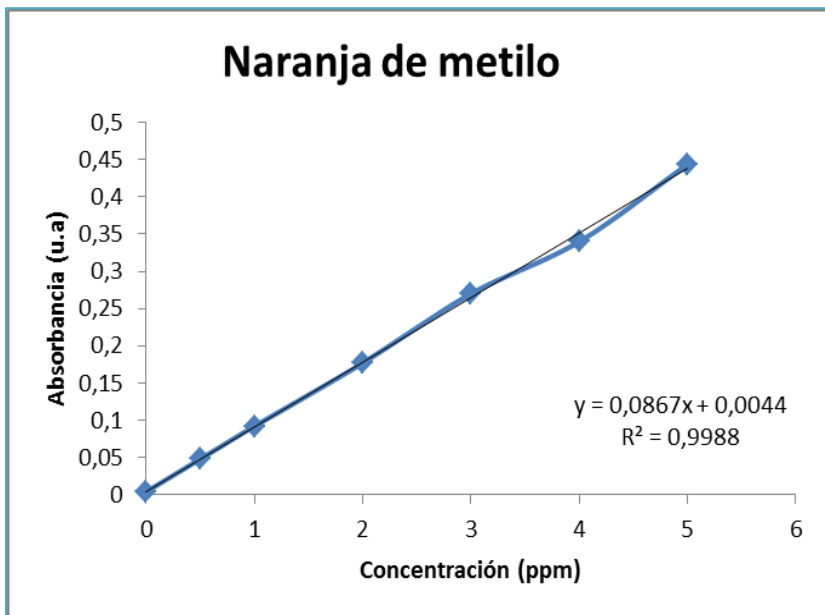
ANEXOS

ANEXO A. Análisis BET de los fotocatalizadores

Isotermas de adsorción

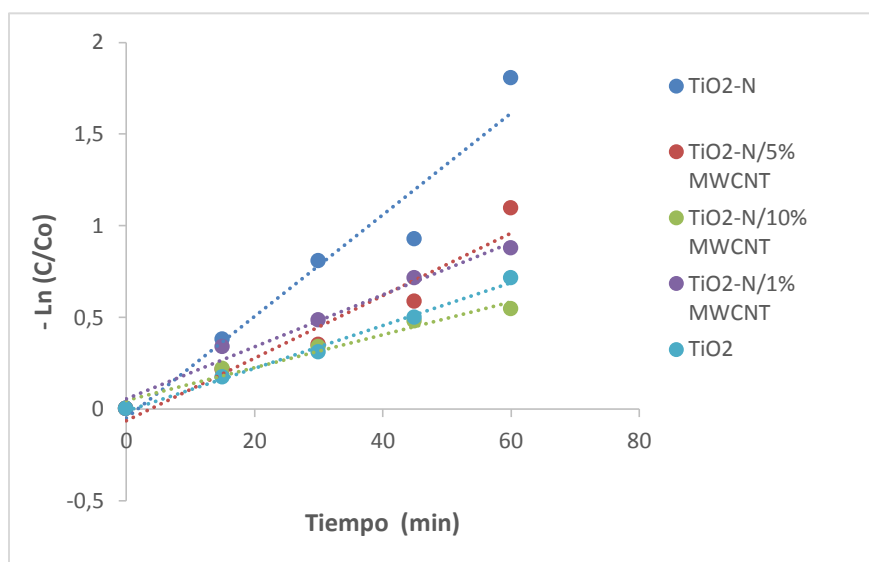


ANEXO B. Curva de calibración naranja de metilo



Curva de Calibración Naranja de Metilo Ph=6,54	
Ppm	Abs
5	0,444
4	0,34
3	0,27
2	0,177
1	0,092
0,5	0,048
0	0

ANEXO C. Regresión lineal de las curvas – Ln(C/Co) vs tiempo



	K(min ⁻¹)
TiO ₂ -N	$2.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
TiO ₂ -N/5% MWCNT	$1.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
TiO ₂ -N/1% MWCNT	$1.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
TiO ₂	$1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
TiO ₂ -N/10% MWCNT	$9.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$