

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL FLÚOR COMO CO-DOPANTE DEL TiO_2 -N EN EL
PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO BAJO LUZ VISIBLE DE REDUCCIÓN DE
MERCURIO Y OXIDACIÓN DE CIANURO**

**JHONN MAURICIO CUSPOCA DELGADO
YEIMY LILIANA PÁEZ BUITRAGO**

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

2013

**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**

**JHONN MAURICIO CUSPOCA DELGADO
YEIMY LILIANA PÁEZ BUITRAGO**

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

**DIRECTORA:
Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA
CODIRECTOR:
Mg. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA**

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

2013

DEDICATORIA

Dedico este logro a Dios, padre celestial, por haberme permitido alcanzar este triunfo.

A mi madre Isabel, por su entrega, comprensión y amor incondicional. A mi padre Luis por su cariño, confianza y apoyo constante.

A mi hermano T.E. Manuel Cuspoca “MINOTAURO” por convertirse en la luz que ha guiado mi camino desde que di mis primeros pasos y ser la persona a quien más he admirado por su integralidad y heroísmo; Manuel, tu entrega, sacrificio y coraje son la base de mi inspiración, tus enseñanzas y cariño infinito han dejado en mi corazón una huella indeleble que trasciende tu ausencia. Gloria sobre el Horizonte.

A mi hermano Juan Camilo por darme una razón más para seguir adelante; Camilo tu ternura y alegría me han llenado de esperanza. A mis abuelos, tíos, primos y demás familiares por creer siempre en mí.

A mi compañera Yeimy por su cariño, aprecio. A mis amigos y compañeros Susana, Lizeth, Edwing, Julián, Diego, Katherine, Nelson, María, Angel y a todos aquellos que no alcanzo a mencionar, gracias por su amistad, acompañamiento y buenos momentos.

A todas y cada una de las personas que me acompañaron a lo largo de este camino.

Con cariño y aprecio

Jhonn Mauricio

“Esfuézate y anímate; no temas, ni tengas miedo, porque, Yo el Señor tu Dios es el que va contigo; no te dejaré, ni te desampararé”. Dt 31.6

*A mi padre celestial porque sin él este triunfo no sería. Por llevarme de la mano y respaldarme a lo largo de mi carrera, porque aun en los momentos difíciles sentí su amor, por bendecirme inmensamente con mis padres **William Alberto Páez** y **Diva Yaneth Buitrago**, ya que fueron mi apoyo constante, animándome a seguir aun cuando sentía que las fuerzas se me acababan.*

*A Leo y Sebas, siempre alegrándose por mis triunfos, a mis abuelos **Jorge, Bárbara, Isidro y Marina**, tíos y primos porque aun en la distancia nunca dejaron de llamarme ni de preocuparse porque siempre estuviera bien.*

*A mi compañero y amigo **Jhonn Mauricio** por su apoyo y dedicación de la mano de Dios hicimos posible lo imposible, te quiero!*

*A mis amigos **ASUNCIÓN** que bendición contar con ustedes, mejor grupo de estudio no pude tener.*

Ya todas y cada una de las personas que hicieron posible este logro por acompañarme en este camino.

YEIMY PÁEZ...

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Nuestra directora de proyecto, Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su acompañamiento, entrega y acertada orientación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Nuestro co-director de proyecto, Mg. Próspero Acevedo Peña, por su valioso apoyo y tutoría adecuada, aportando todos sus conocimientos y experiencia en las diferentes etapas de este proyecto.

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

Los grupos GIMBA y GIMAT por facilitar instalaciones y equipos para llevar a cabo la investigación.

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

A los técnicos Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Domingo, Yury López por la colaboración prestada a lo largo de este proyecto.

A los ingenieros y estudiantes metalúrgicos Leonardo Castellanos, Diego Hernández, Guillermo Farfán, Dario Santos, Harrison Sierra, Oscar Bravo, Floren Ardila, Silvia Fuentes, Shardaine, Neil Pánqueva, Albert Albarracín, Andrés Lizarazo Andrés Cruz, Juan Serrano por su colaboración y compañía.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	Pág.
2.	OBJETIVOS	21
2.1.	OBJETIVO GENERAL	21
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3.	MARCO TEÓRICO	22
3.1	FOTOCATÁLISIS	22
3.2	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	22
3.3	ELECTRÓLISIS FOTOASISTIDA (FOTOELECTROCATÁLISIS)	24
3.4	SÍNTESIS DE TiO₂ POR EL PROCESO SOL-GEL	25
3.4.1.	Dióxido de titanio (TiO₂)	25
3.4.2.	Proceso sol-gel	25
3.4.3.	TiO₂ soportado	28
4.	METODOLOGÍA	30
4.1.	ETAPA 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	30
4.2.	ETAPA 2: PREPARACIÓN DE PELÍCULAS Y POLVOS DE TiO₂-N-F	30
4.3.	ETAPA 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	32
4.4.	ETAPA 4: PRUEBAS FOTOELECTROCATALÍTICAS DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO	33
4.5.	ETAPA 5: PRUEBAS FOTOELECTROCATALÍTICAS DE REDUCCIÓN DE MERCURIO Y OXIDACIÓN DE CIANURO	34
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
5.1.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO₂-N-F MEDIANTE PRUEBAS DE NARANJA DE METILO	36
5.1.1.	Efecto de la temperatura de calcinación de los fotoánodos	36
5.1.2.	Efecto del flúor como co-dopante del TiO₂-N	36

5.2.	EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO₂-N-F EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE MERCURIO (II)	60
6.	CONCLUSIONES	64
7.	RECOMENDACIONES	65
8.	BIBLIOGRAFÍA	
9.	ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables y Niveles de estudio en la preparación de fotoánodos de TiO ₂ - N-F.	32
Tabla 2. Condiciones de trabajo de los ensayos fotoelectrolíticos.	35
Tabla 3. Análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en los fotocatalizadores en polvo de TiO ₂ -N-F con diferentes relaciones.	48
Tabla 4. Tamaño del cristalito calculado a partir de la ecuación de Scherrer para los polvos de TiO ₂ -N-F (1,5).	54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea.	23
Figura 2. Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal).	24
Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.	29
Figura 4. Termograma del xerogel de TiO ₂ -N-F.	37
Figura 5. Fotografías y análisis EDS de los fotocatalizadores en polvo de TiO ₂ -N-F calcinados: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.	38
Figura 6. Espectros FTIR obtenidos a partir de polvos de TiO ₂ -N-F sinterizados a diferentes temperaturas.	40
Figura 7. Espectros de absorción UV-Vis de los polvos tratados térmicamente a diferentes temperaturas. a) Reflectancia difusa UV-Vis. b) Energía de banda prohibida (eV).	41
Figura 8. Micrografías SEM para los fotoánodos calcinados a: 300, 400 y 500°C.	42
Figura 9. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la degradación de naranja de metilo.	43
Figura 10. Variación del OCP con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación de las películas fotocatalizadoras sinterizadas a diferentes temperaturas.	45
Figura 11. Fotografías y espectros EDS de los fotocatalizadores en polvo de TiO ₂ -N-F con diferentes relaciones Ti:F.	47
Figura 12. Espectros FTIR obtenidos para polvos de TiO ₂ -N-F con diferentes relaciones Ti:F.	49
Figura 13. Comparación de los espectros FTIR obtenidos de para los polvos de TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F y TiO ₂ -N-F.	50
Figura 14. Reflectancia difusa UV-Vis. b) Energía de banda prohibida (eV).	51

Figura 15.	Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores más representativos, calcinados a 400°C.	53
Figura 16.	Imágenes SEM de los fotoánodos: TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -F, TiO ₂ -N-F.	55
Figura 17.	Efecto de la relación molar Ti/F en la degradación fotoelectrolítica de NM, yel TiO ₂ , TiO ₂ -N y TiO ₂ -F, curvas cinéticas.	56
Figura 18.	Variación del OCP para las películas de TiO ₂ -N-F con diferentes relaciones Ti:F y para los fotoánodos de TiO ₂ , TiO ₂ -N y TiO ₂ -F.	58
Figura 19.	Porcentajes de remoción de mercurio (II) mediante fotoelectrocátalisis (FEC) con el tiempo, en soluciones con 546 ppm de CN ⁻ para dos concentraciones de Hg (II).	60
Figura 20.	Análisis morfológico a 400 aumentos de los depósitos de mercurio sobre acero AISI 304: a) 1 hora b) 3 horas c) 5 horas.	61
Figura 21.	Porcentajes de fotooxidación de cianuro mediante fotoelectrocátalisis (FEC) en soluciones con 546 ppm de CN ⁻ para dos concentraciones de Hg (II) a diferentes tiempos.	62

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Reactivos y equipos utilizados.	74
ANEXO B. Función modificada de Kubelka-Munk para obtener las curvas $f(r)$ vs Energía.	75
ANEXO C. Curvas para obtener la energía band gap.	76
ANEXO D. Transformación lineal de la concentración relativa de naranja de metilo.	77
ANEXO E. Linealización de las curvas cinéticas para la fotoelectrooxidación de naranja de metilo.	78
ANEXO F. Efecto de los dopantes en la coloración de los fotocatalizadores en polvo.	79
ANEXO G. Montaje experimental para la remoción de cianuro y mercurio.	80
ANEXO H. Ecuación de Scherrer para obtener el tamaño del cristalito.	80

RESUMEN

TÍTULO: Evaluación del efecto del flúor como codopante del TiO₂-N en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro*.

AUTORES: CUSPOCA DELGADO Jhonn Mauricio, PÁEZ BUITRAGO Yeimy Liliana**

PALABRAS CLAVES: Fotoelectrocatalisis, fotoánodos, TiO₂-N-F, co-dopaje.

DESCRIPCIÓN: El objetivo de este proyecto fue evaluar el efecto del flúor como codopante del TiO₂-N en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro. Por tanto, el desarrollo experimental del proyecto se dividió en dos etapas: Obtención de las condiciones más adecuadas para la síntesis de los fotoánodos y polvos de TiO₂-N-F y la evaluación de tales fotoánodos en proceso de remoción fotoelectrocatalítica de cianuro y mercurio en soluciones sintéticas. En la primera etapa se estudiaron las variables: relación molar titanio-flúor (Ti:F) y temperatura de calcinación. Los polvos obtenidos se caracterizaron por DRX, y espectroscopias EDS, FTIR y UV-vis. La actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos se evaluó en una celda de dos electrodos mediante degradación de naranja de metilo y bajo iluminación de luz visible, se estableció un potencial de 2,0 V. Los fotoánodos con mayor actividad fotoelectrocatalítica se obtuvieron empleando una relación molar Ti:F 1:1.5 y temperatura de calcinación de 400°C. Utilizando tal fotoánodo en el proceso fotoelectrocatalítico de remoción de cianuro y mercurio, se logró la oxidación del 71,42% de CN⁻ y la reducción del 76,26% de Hg (II), presentes en una solución sintética, con concentración de 546 ppm de CN⁻ y 250 ppm de Hg (II); comprobándose así la efectividad de los fotoánodos de TiO₂-N-F en tal sistema.

Los resultados evidenciaron un efecto sinérgico del dopaje conjunto del TiO₂ con nitrógeno y flúor, comprobándose que el aumento de la actividad fotoelectrocatalítica del del TiO₂ -N-F está relacionada con el aumento de la cristalinidad y mayor retención del nitrógeno durante la sinterización.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de Materiales. Directora: Dra. CÓRDOBA TUTA, Elcy María. Codirector: M. Ing. ACEVEDO PEÑA, Próspero.

ABSTRACT

TITLE: Evaluation of the effect of fluoride as co-dopant of TiO₂-N in photoelectrocatalytic process under visible light in mercury reduction and oxidation of cyanide *.

AUTHORS: CUSPOCA DELGADO Jhonn Mauricio, PÁEZ BUITRAGO Yeimy Liliana**

KEY WORDS: Electrophotocatalysis, N-F-TiO₂ photoanodes, co-doping.

DESCRIPTION: The objective of this project was evaluate the effect of fluoride as co-dopant in the TiO₂-N photoelectrocatalytic process under visible light in reduction and oxidation of mercury cyanide. Therefore, the experimental development of the project was divided into two stages: the first getting the most suitable for the synthesis of powders and photoanodes of TiO₂-NF and evaluation of this photoanodes in the removal photoelectrocatalytic process of cyanide and mercury in synthetic solutions . In the first stage the variables studied were: titanium molar ratio fluorine (Ti: F) and the calcining temperature. The powders obtained were characterized by XRD and EDS, FTIR and UV-vis spectroscopy. The photoelectrocatalytic activity of the photoanodes was evaluated with methyl orange degradation in a two electrode cell using and under visible light illumination, established a potential of 2.0 V. The photoanodes with better photoelectrocatalytic activity were obtained using a molar ratio Ti: F 1:1.5 and calcination temperature of 400°C. Utilizing this photoanode in the photoelectrocatalytic process of removal of cyanide and mercury, the oxidation achieved were 71.42% CN⁻ and reduction of 76.26% for Hg (II), present in a synthetic solution with concentration of 546 ppm of CN⁻ and 250 ppm for Hg (II); tested the effectiveness photoanodes of TiO₂ -N-F in this system.

The results showed a synergistic effect together by doping of the TiO₂ with nitrogen and fluorine, where the improvement effect on the activity of co-doping with fluorine is related to an increase of the crystallinity and greater retention of nitrogen during sintering.

* Project of degree.

** Faculty of Physicochemical Engineering, Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: M.Ing. ACEVEDO PEÑA, Próspero

1. INTRODUCCIÓN

El acceso al agua potable ha sido declarado un derecho humano por las Naciones Unidas, sin embargo, el problema de la falta de este vital recurso en cantidad y calidad es una preocupación mundial. Es así que los habitantes de ciertas regiones utilizan aguas de ríos, vertientes y pozos con un elevado grado de contaminación, ocasionando problemas sociales, económicos y de salud [1]. El origen de tal problemática es el vertimiento de sustancias tóxicas a las fuentes hídricas, producto de las diversas actividades económicas (industria, agricultura, servicios etc.), lo cual altera así la composición y las características naturales de las aguas tanto superficiales como subterráneas.

En los últimos años, el auge de la minería aurífera ha causado un aumento en la contaminación del agua a través de la descarga de desechos contaminados con cianuro y mercurio a diferentes cuencas y subcuencas hídricas, tal como ocurre en los municipios de Vetas y California (Santander). En dicha zona, la explotación y el beneficio de minerales auroargentíferos desencadena el vertimiento directo de efluentes líquidos y sólidos con las mencionadas especies contaminantes a las quebradas Angosturas, Páez, La Baja, El Volcán, El Salado y el río Vetas, tales fuentes hídricas drenan sus aguas al río Suratá, que abastece en un porcentaje importante el acueducto de la ciudad de Bucaramanga [2].

El impacto ambiental generado por la contaminación del agua en el distrito minero de Vetas y California ha sido monitoreado en los últimos años por autoridades ambientales, encontrando en las diferentes quebradas, concentraciones de CN^- y Hg tan altas como 2 ppm y 5 ppb, respectivamente. Tales valores son elevados si se comparan con los límites máximos permitidos según la norma colombiana para aguas [Decreto 1594 de 1.984] (0,2 ppb para mercurio y 2 ppm para cianuro) [3]. La solución a esta problemática ambiental pasa por el desarrollo de tecnologías eficientes y viables económicamente para la limpieza de los vertidos mineros, en los cuales las concentraciones de cianuro y mercurio son aún mayores a las de las quebradas

aledañas a las zonas mineras. Aunque existen varias alternativas para el tratamiento de tales vertidos, como precipitación química, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y biodegradación, tales procesos presentan desventajas como altos costos y generación de otros contaminantes. Por tanto se necesita encontrar una tecnología que sobrepase tales problemas.

En este sentido una alternativa sería la fotocatalisis heterogénea [4], ya que esta tecnología a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [5]. Brindando también la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, otorgándole un importante y significativo valor medioambiental [6-7].

Sin embargo este proceso presenta inconvenientes tales como la incorporación de una etapa de separación del catalizador (TiO_2 particulado), la existencia simultánea de las zonas anódicas y catódicas sobre la superficie del mismo y la elevada velocidad en los procesos de recombinación del par hueco-electrón [8]. Adicionalmente el alto valor de band gap que presenta el dióxido de titanio (3.20 eV) restringe su uso al rango de luz UV (longitud de onda de 400 a 700 nm), lo cual es un inconveniente dado que sólo un 4% de la radiación solar corresponde a la luz UV, desaprovechándose así la luz visible, la cual comprende cerca del 43% de la radiación solar [9].

Para mejorar el comportamiento del fotocatalizador frente a la luz visible, se ha propuesto la modificación de la estructura de dióxido de titanio dopando con elementos metálicos y no metálicos; siendo el nitrógeno el elemento más promisorio para dicho dopaje [10]. Por otro lado, los procesos fotocatalíticos de reducción de iones metálicos no son eficientes, dado que al no estar separadas las zonas anódicas y catódicas, el metal se deposita sobre la superficie del catalizador, disminuyendo así la cinética del proceso. Por tal motivo resulta más conveniente el proceso fotoelectrocatalítico o de electrolisis foto-asistida, donde el ánodo se transforma en fotoánodo, y consiste de un conductor recubierto con una película del catalizador.

Teniendo en cuenta lo anterior el grupo GIMBA de la UIS ha llevado a cabo varias investigaciones enfocados al dopaje del TiO_2 con nitrógeno y a la remoción de Hg y CN^- por fotoelectrólisis [11,32,66]. Aunque los resultados han demostrado la viabilidad del proceso y el favorable efecto dopante del nitrógeno en el catalizador, se necesitan mayores esfuerzos investigativos para aumentar la respuesta fotoelectrocatalítica de los ánodos de $\text{TiO}_2\text{-N}$.

En este sentido, algunas investigaciones, indican que el codopaje del TiO_2 con flúor y nitrógeno genera una mayor fotoactividad bajo luz visible que con el dopaje simple con nitrógeno [14]. Aunque el efecto del flúor no está del todo claro, la influencia positiva atribuida al codopaje con flúor hace referencia principalmente a una mayor cristalinidad del TiO_2 [15], la generación de vacancias de oxígeno logrando un mayor número de sitios activos [16], y la inhibición de la recombinación del par electrón hueco [17]. Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto se pretendió abordar el tema del codopaje con flúor de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N}$, con el fin de aumentar la respuesta fotoelectrocatalítica de los fotoánodos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del flúor como codopante del $\text{TiO}_2\text{-N}$ en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro, presentes en vertidos mineros.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar una metodología para la obtención de películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ soportadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, mediante el proceso sol-gel y la técnica dip-coating.
- Caracterizar física, química, térmica y foto-físicamente las películas fotocatalizadoras obtenidas.
- Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible de los fotoánodos y su dependencia con las principales variables de preparación del catalizador mediante pruebas de fotooxidación de naranja de metilo.
- Evaluar la eficiencia del fotoánodo con mayor actividad fotoelectrocatalítica en el proceso de reducción fotoelectrolítica de Hg (II) de soluciones cianuradas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. FOTOCATÁLISIS:

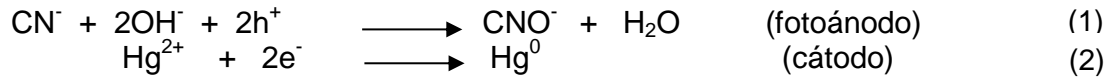
La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción. Mediante el uso de los catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros elementos de desecho de las reacciones convencionales, y los catalizadores pueden ser recuperados del medio de reacción, disminuyendo el consumo energético del proceso donde se apliquen [18]. Se define la fotocatalisis como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador; tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador [19].

3.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA:

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, y hace referencia al uso de un sólido semiconductor que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. El catalizador debe poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos [18].

Una de las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o aire, utilizando un semiconductor (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3) sensible a la luz como catalizador. Las foto reacciones transcurren en la superficie del catalizador [19] (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido), siendo particularmente las reacciones de interés

para esta investigación la de oxidación de CN^- (ec.1) y la de reducción de Hg(II) (ec. 2).



En el caso de los procesos donde interviene un sólido semiconductor, el mecanismo de fotorreacción (reacciones 3, 4 y 5) comienza cuando un semiconductor del tipo calcogenuro (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZnO_2 , CeO_2 , etc., o sulfuros como CdS , ZnS), es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción.

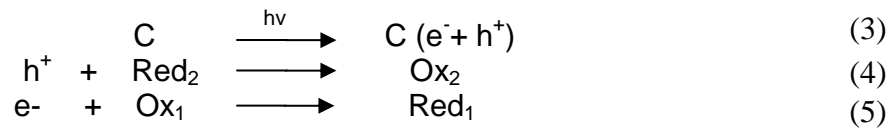
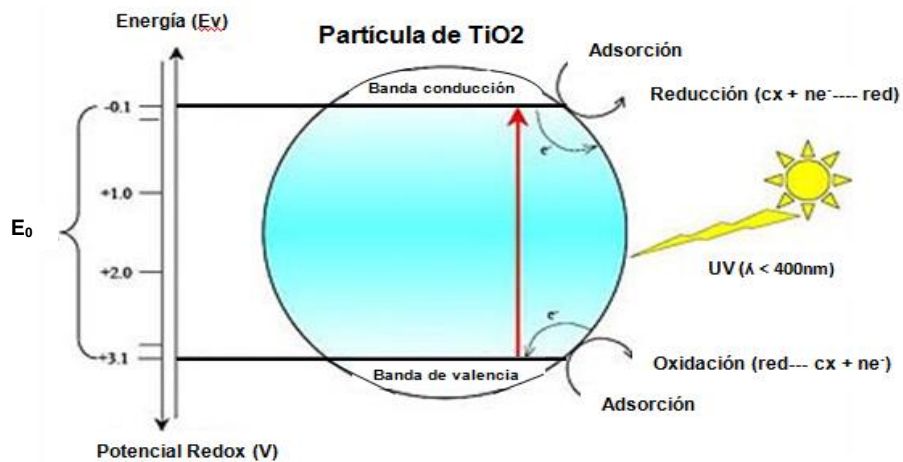


Figura 1. Esquema del mecanismo Indirecto de la Fotocatálisis Heterogénea



Fuente: Malato S. Solar Detoxification, chapter 4, Edition of UNESCO, 2002.

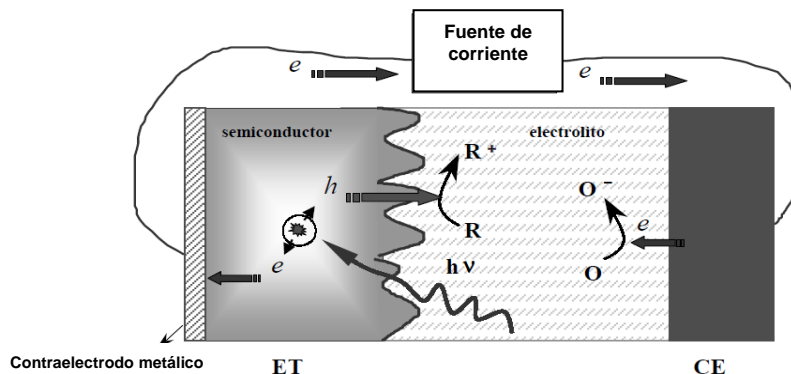
En esta situación, tiene lugar la absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco (e^- y h^+), los cuales se disocian en foto-

electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. El mecanismo simplificado del semiconductor en la fotocatalisis heterogénea se muestra en la Figura 1 [20].

3.3. ELECTRÓLISIS FOTOASISTIDA (FOTOELECTROCATÁLISIS)

Conceptualmente, la aplicación de un campo eléctrico es una manera de aumentar la separación espacial de portadores de carga, de forma tal que los electrones sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en otro electrodo, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2. De este modo, la reacción de reducción ocurre con una energía de activación menor (en términos electroquímicos, con un menor sobrepotencial) [21]; consecuentemente, la velocidad de fotooxidación aumenta. Al iluminar el electrodo, se genera un flujo adicional de electrones a través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento en la concentración de electrones en la banda de conducción. El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfase semiconductor / electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y recuperar la máxima energía eléctrica o química [21].

Figura 2. Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal).



Fuente: A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia.

3.4. SÍNTESIS DE TiO₂ POR EL PROCESO SOL-GEL

3.4.1. Dióxido de Titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es un material cerámico polimórfico. Sus estructuras cristalinas más comunes son brookita, anatasa y rutilo, aunque existen otras de baja temperatura como la β -TiO₂ monoclinica. Para aplicaciones como en la fotocatalisis, el TiO₂ ha sido una perspectiva prometedora dentro del proceso de purificación ambiental, donde el potencial fotocatalítico se sustenta en la presencia de pares hueco-electrón, los cuales presentan un alto poder de oxidación y reducción. La respuesta espectral del TiO₂ sólo es activa en la región ultravioleta cercana, debido a que el ancho de banda (band gap) se encuentra entre 3.00-3.20 eV, según su estructura cristalina rutilo o anatasa, respectivamente. Por tal motivo, el TiO₂ sólo 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 $\lambda = 400$ nm.

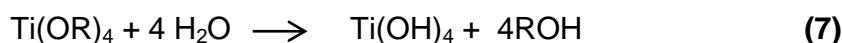
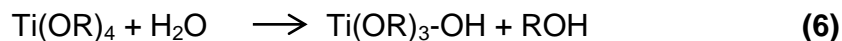
3.4.2. Proceso Sol - gel

Se conoce como proceso sol-gel a la ruta química que permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden desarrollar nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, etc.), además de poder doparlos con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, tales como la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc. Este proceso consiste en el cambio de estado de un sistema en forma líquida, llamado sol, que se caracteriza por ser una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño muy pequeño, de tal modo que pueden permanecer suspendidas por movimiento browniano, a una fase sólida denominada gel [22].

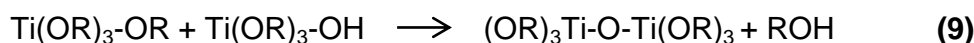
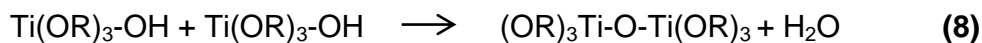
- **El sol**

Es una suspensión coloidal de partículas sólidas (diámetros de 1-100 nm), en un líquido, en donde al ser la fase dispersa tan pequeña, las fuerzas gravitacionales son nulas y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, como la atracción de van der Waals y las cargas de superficie, por lo cual las partículas exhiben movimiento browniano quedando en suspensión [23]. Generalmente, el sol se obtiene por medio de una mezcla de partículas coloidales en medio acuoso a un pH que previene la precipitación a partir de un precursor alcóxido líquido, de la forma $M(OR)_n$, donde M (Ti) y R es el grupo alquí (CH₃, C₂H₅, o C₃H₇) [18]. Dentro de las etapas más relevantes que se llevan a cabo en la formación de sol se encuentran:

a) Hidrólisis: Los precursores de tipo metal alcóxido son los más empleados en la preparación de soles porque reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción es conocida como hidrólisis del precursor, y puede ser parcial (ec.6) ó completa (ec.7), dependiendo de la cantidad de agua:



b) Condensación: Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante reacciones de condensación así:



En la condensación se libera una pequeña molécula que puede ser agua o alcohol y se da lugar a la formación de uniones Ti-O-Ti. Las reacciones continúan hasta construir largas cadenas por medio del proceso de polimerización, conduciendo a la formación del gel.

- **El gel**

Un gel es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas que atrapan una fase líquida continua, la continuidad de la estructura sólida confiere elasticidad al gel, donde los enlaces son constituidos mediante fuerzas de van der Waals [23,18].

En síntesis el proceso sol-gel consiste en el proceso de transformación de un sistema en estado de suspensión coloidal (sol) a un estado donde se tienen largas cadenas poliméricas que atrapan la fase líquida (gel). El proceso de síntesis de materiales cerámicos por la técnica sol-gel, es seguido con el tratamiento térmico del gel, el cual consiste de dos etapas:

a) Secado: El secado consiste en la eliminación de disolventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. Estos son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($\leq 100^{\circ}\text{C}$) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con residuos orgánicos. En esta etapa de secado, algunas especies químicas pueden ser añadidas a la solución con la finalidad de alcanzar la reacción, tal como sería un catalizador, un aditivo estabilizante o un agente químico para el control de secado.

El secado por evaporación bajo condiciones normales incrementa la presión capilar que causa la disminución de la red del gel. El resultado es un gel seco llamado xerogel (xero significa seco), el cual es algunas veces reducido en volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el gel húmedo original. Durante el secado el líquido es removido de la red porosa interconectada.

b) Calcinación-Densificación: Mediante un tratamiento térmico a temperaturas moderadas ocurre la densificación de un gel poroso. La eliminación de los compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente al sistema ocurre en la etapa inicial de la densificación entre los 270 y 400°C . Posteriormente ocurre una siguiente etapa, que se presenta desde los 400°C hasta temperaturas $> 700^{\circ}\text{C}$.

- **Dopaje del TiO₂ con nitrógeno y flúor**

En la síntesis de semiconductores, se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un conductor puro (también referido como intrínseco), con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas, las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductor a dopar [24]. Como ya se ha mencionado una de las especies dopantes más ampliamente investigadas es el nitrógeno, cuyo efecto principal radica en la disminución del ancho de banda prohibida band-gap lo cual permite que el dióxido de titanio así modificado (TiO₂-N) pueda ser fotoactivo bajo luz visible [25, 26]. No obstante un determinado foto catalizador puede ser modificado conjuntamente por más de una especie, para el presente proyecto, nitrógeno y flúor, buscando un efecto sinérgico entre tales especies para mejorar la repuesta fotoelectrocatalítica.

Algunos autores han reportado el incremento de la actividad fotocatalítica del TiO₂-N mediante la incorporación de flúor, empleando diferentes precursores de este elemento, como es el caso del NH₄F [27]. Entre los posibles mecanismos mediante los cuales el flúor conlleva al mejoramiento de las propiedades del fotocatalizador, cabe mencionar: el aumento del grado de cristalinidad en el material [15], aumento de la formación de grupos hidroxilo libres que mejoran la eficiencia fotocatalítica del material [16], así como la inhibición de la recombinación del par electrón hueco [17]. Por otro lado algunos investigadores atribuyen el efecto sinérgico del codopaje con nitrógeno y flúor a la creación de vacancias de oxígeno, un incremento en la acidez superficial y un incremento en los iones Ti⁺³ [28].

3.4.3. TiO₂ soportado

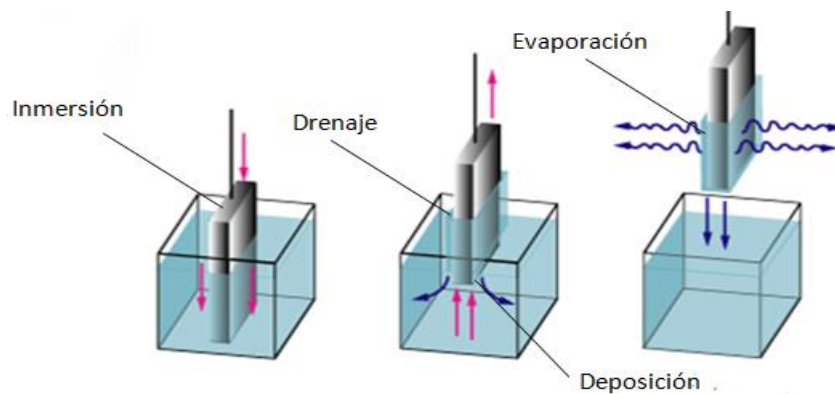
En diversas aplicaciones para fotocatálisis, especialmente en tratamiento de gases y fotocatálisis asistida por potencial (electrofotocatálisis) el uso de TiO₂ en polvo implica incorporar etapas de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Para la eliminación de la etapa de separación se utiliza TiO₂ soportado sobre sustratos fijos. Aunque se han empleado una amplia gama de materiales como sustratos para soportar TiO₂, los más estudiados y utilizados se

basan en SiO_2 , tanto en la forma de vidrios como sílice fundida o cuarzo [29]. No obstante metales como el titanio, aluminio y el acero inoxidable han sido empleados pues son soportes atractivos, entre otras, por su bajo costo y la versatilidad que presentan para armar fotoelectrodos y reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas [24].

- **Técnica dip-coating**

Para la aplicación del sol sobre el sustrato, existen diferentes métodos que permiten hacerlo en forma controlada, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas. En la técnica dip-coating se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada [24]. El proceso consta de cuatro etapas principales como se puede ver en la Figura 3.

Figura 3. Etapas del proceso Dip-coating inmersión, deposición, drenaje y evaporación



Fuente: ahk Clean-dip

La capa depositada debe secarse con el fin de eliminar los solventes y, finalmente, lograr la obtención del recubrimiento del material cerámico con estructura amorfa. Las propiedades finales del recubrimiento se obtienen luego de someterlo a tratamientos térmicos adecuados, en los cuales se eliminan los residuos de precursores, solventes y reactivos, además de promover la cristalización de las fases cerámicas.

4. METODOLOGÍA

Las diferentes etapas planteadas para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo de investigación fueron:

4.1. ETAPA 1. CONSULTA BIBLIOGRÁFICA

Se examinó en la literatura especializada, (libros, artículos y artículos recientes de revistas nacionales e internacionales, así como en bases de datos) los temas de interés en esta investigación. Dicha información soportó la discusión de resultados.

4.2. ETAPA 2. PREPARACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO_2 -N-F MEDIANTE LOS PROCESOS SOL-GEL E HIDROTÉRMICO Y LA TÉCNICA DIP- COATING

Las actividades contempladas en esta etapa de la investigación fueron:

4.2.1. Obtención de soles de TiO_2 -N-F

Se siguió el procedimiento desarrollado en investigaciones anteriores [10, 11], en la cual se obtuvieron soles de TiO_2 -N. No obstante, fue necesario realizar algunas modificaciones debido al efecto que tuvo la adición del segundo precursor del agente dopante (NH_4F). La metodología se inició con la preparación de dos pre-mezclas:

Premezcla A: 30 mL de ácido nítrico (0.2M) y 4 mL de acetil-acetona (AcAc).

Premezcla B: 5mL de tetraisopropóxido de titanio, TTIP (precursor de TiO_2) y 5mL de isopropanol (solvente).

La premezcla A se agitó durante 25 minutos seguido por la adición de la premezcla B, agitada anteriormente durante 5 minutos. Esta nueva mezcla (C) se mantuvo bajo agitación constante (900 rpm) durante 12 horas, posterior esto se adicionaron las especies dopantes, a través de los precursores trietilamina (TEA) y fluoruro de Amonio (NH_4F), con una diferencia en su adición de 5 minutos. Finalmente se

procedió con la agitación durante 12 horas (900 rpm), para así obtener el sol de TiO₂-N-F.

4.2.2. Obtención de películas de TiO₂-N-F sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304

Inicialmente, los sustratos de acero inoxidable 304, con un área de 3.6 cm² (2cm de ancho por 1.8 cm de largo), se desbastaron con papel abrasivo de SiC partiendo de la lija 180 hasta la 400. Luego, se limpiaron en un baño ultrasónico con acetona y etanol y se secaron con flujo de aire a temperatura ambiente. Posteriormente, se soportaron las películas del fotocatalizador obtenidas, a partir de los soles de TiO₂-N-F preparados, mediante la técnica dip-coating usando un equipo inmersor de velocidad variable. La velocidad de inmersión y extracción del sustrato en el sol fue de 6 cm/min.

4.2.3. Tratamiento hidrotérmico de las películas de TiO₂-N-F

Las películas fueron tratadas hidrotérmicamente en un autoclave a condiciones de temperatura y presión de 124°C y 17psi respectivamente, durante 4 horas, con el fin de favorecer la incorporación de los elementos dopantes (N y F) en las estructura del TiO₂.

4.2.4. Secado y calcinación de las películas

Los fotoánodos fueron secados en estufa a una temperatura de 60° durante 3 horas. A continuación se calcinaron en mufla a diferentes temperaturas (300, 400, 500° C) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de sostenimiento a dichas temperaturas de una hora.

Las variables que se evaluaron en esta etapa del fueron: temperatura de calcinación del catalizador y la relación Ti:F. Los niveles de estudio de cada variable se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables y Niveles de estudio en la preparación de fotoánodos de TiO₂-N-F

Variable	Niveles de estudio			
Relación molar Ti:F	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5
Temperatura de sinterización °C	300	400	500	

Fuente: Autores

4.2.5. Obtención de catalizadores en polvo.

Teniendo en cuenta que para la caracterización de los catalizadores por algunas técnicas, tales como DRX, ATG, espectroscopias FTIR y Uv-VIS, se requería material en polvo, además de las películas, se obtuvieron también xerogeles a partir de los diferentes soles previamente preparados. Para la obtención de dichos xerogeles, los soles se sometieron a tratamiento hidrotérmico, se secaron y calcinaron bajo las mismas condiciones de las películas explicadas en el apartado anterior.

4.3. ETAPA 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SEMICONDUCTORES.

4.3.1. Determinación de la morfología, estabilidad térmica, composición y propiedades ópticas de los catalizadores

La morfología de las películas fue evaluada mediante microscopias óptica y electrónica de barrido (SEM). A manera informativa, se determinó la presencia de nitrógeno y flúor en los catalizadores en polvo mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS), se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo Quanta FEG 650.

Las fases cristalinas presentes se determinaron con ayuda de la técnica de difracción de rayos X (DRX), el equipo utilizado fue un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo ADVANCE de Geometría DaVinci, el cual opera en un rango de medición de

muestras entre 3.5 y 70 grados 2θ , 30kV y 15 mA; tipo de barrido a pasos con filtro de Ni.

El cambio de masa de los xerogeles al aumentar la temperatura (análisis termogravimétrico), se evaluó con un analizador térmico (TA instruments, modelo Q10). Los análisis fueron realizados en una atmosfera oxidante (aire) a una velocidad de calentamiento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los grupos funcionales presentes en los diferentes catalizadores se evaluaron mediante la técnica de espectroscopia infrarroja (FTIR). Para tales análisis se empleó un espectrómetro IR marca Bruker modelo 200.

Finalmente, las propiedades foto-físicas de los catalizadores se evaluaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (absorción de luz UV-vis), con ayuda de un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard 8453. A partir de los espectros de absorción UV-vis, y con ayuda de la función modificada de Kubelka-Munk (Anexo B), se calcularon los valores de ancho de banda prohibida.

4.4. ETAPA 4 PRUEBAS FOTOELECTROCATALÍTICAS EN NARANJA DE METILO.

4.4.1. Oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo

La evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible de las películas desarrolladas se realizó mediante ensayos de oxidación fotoelectrolítica de naranja de metilo, de la siguiente forma:

Inicialmente se preparó una solución acuosa, con una concentración de 5 ppm de naranja de metilo, posterior a esto se realizó el montaje con un sistema de agitación magnética y burbujeo de aire con el propósito de aumentar la cinética de la reacción y minimizar el fenómeno de recombinación electrón – hueco. Se utilizó un vaso de

precipitado, con capacidad de 60 mL, de esta forma se impuso una diferencia de potencial de 2V entre los electrodos (con un área expuesta de 3.6 cm² tanto en el ánodo como en el cátodo, los cuales se aislaron con esmalte transparente y cinta teflón) durante 2 horas y en presencia de luz visible por medio de una lámpara tubo REF. MHN 842 marca PHILIPS, 150w.

Los ensayos se llevaron a cabo durante 2 horas, por colorimetría, se hizo un seguimiento de la degradación del colorante cada 15 minutos durante la primera hora y la segunda hora cada 30 minutos.

4.4.2. Ensayos de potencial a circuito abierto

Conjuntamente a los ensayos de degradación del colorante, se realizaron pruebas de OCP (Open Circuit Potential), con el fin de obtener información sobre los potenciales fotogenerados al irradiar las películas del catalizador con luz visible. Para esto se empleó de un potencióstato/galvanostato ZRE (Gamry Instruments referencia 600). Las pruebas se llevaron a cabo mediante una celda de dos electrodos. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) conectado con un capilar de Luggin. La solución para esta caracterización se preparó con agua desionizada, con concentraciones del electrolito (Na₂SO₄) y de naranja de metilo de 0,1 M y 5 ppm, respectivamente. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de 3,6 cm².

4.5. ETAPA 5. PRUEBAS ELECTROFOTOCATALÍTICAS DE REDUCCIÓN DE MERCURIO Y OXIDACIÓN DE CIANURO.

En esta etapa se llevaron a cabo las pruebas de remoción fotoelectrolítica de Hg (II) y cianuro, desde soluciones artificiales. El ánodo utilizado fue la película de TiO₂-N-F con mejor comportamiento en las pruebas de degradación de metil naranja. Las soluciones de mercurio y cianuro se prepararon a partir de cloruro de mercurio (II), cianuro de potasio y como electrolito soporte se utilizó sulfato de potasio 0.1M.

La degradación fotoelectrolítica, se llevó a cabo en una celda de dos compartimentos, separados por un puente salino de KCl (3M) (Anexo G), con un contenido de 30 mL de la solución cianurada con mercurio, así como los dos electrodos: fotoánodo de TiO₂-N-F con un área de 3.6 cm² y cátodo de acero inoxidable AISI 304 de igual área; dado el incremento en la fotodegradación de compuestos orgánicos sobre partículas de TiO₂ en presencia de oxígeno, el compartimiento anódico fue burbujeadado con aire; por su parte, en el compartimiento catódico se burbujeo con nitrógeno para evitar la redisolución del mercurio metálico [32, 66] y que el oxígeno se reduzca sobre el electrodo, disminuyendo la reducción de los iones Hg (II). Teniendo en cuenta que el hierro no forma amalgama con el mercurio, el acero AISI 304 fue seleccionado como cátodo, basados en anteriores trabajos [11]. Se hizo uso de la misma lámpara usada en los ensayos de remoción de NM, imponiendo también una diferencia de potencial de 2 voltios entre electrodos, teniendo en cuanto los resultados reportados en investigaciones previas [11, 13].

En esta etapa del proyecto se evaluaron dos variables: la concentración de Hg (II) y del tiempo de remoción fotoelectrolítica de mercurio y cianuro. En la Tabla 2 se presentan las condiciones y variables del proceso. Para cuantificar la remoción de mercurio se hizo uso de la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AA), mientras que para calcular la cantidad de cianuro libre antes y después de los ensayos fue determinado por titulación con AgNO₃.

Tabla 2. Condiciones de trabajo de los ensayos fotoelectrolíticos de remoción de Hg y CN⁻.

Variable	Niveles
Concentración de Hg(II) (ppm)	150,250
Tiempo(h)	1,3,5
Concentración de cianuro (ppm)	546
Voltaje (V)	2
pH	11

Fuente: Autores

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se presenta y discute el efecto de las variables de preparación de los fotoánodos (temperatura de calcinación y relación molar Ti:F) en la degradación de naranja de metilo (NM), conjuntamente con la caracterización foto-física, morfológica, composicional, química y fotoelectroquímica de las películas semiconductoras obtenidas. Así mismo se exponen también los resultados de la reducción fotoelectrolítica de Hg (II) en soluciones cianuradas empleando el fotoánodo con mayor actividad electrofotocatalítica en la oxidación de NM.

5.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS FOTOÁNODOS DE TiO_2 -N-F MEDIANTE PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO.

5.1.1. Efecto de la temperatura de calcinación de los fotoánodos.

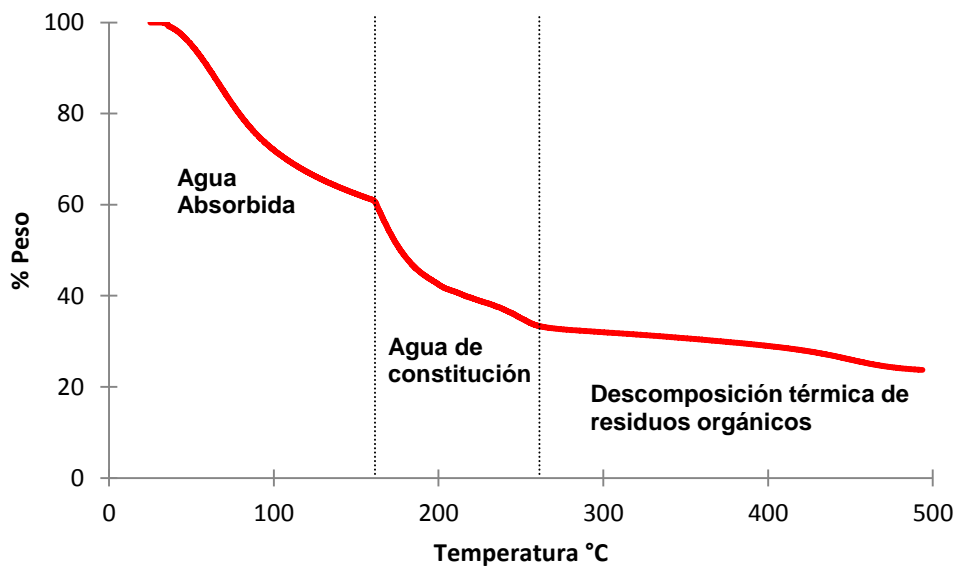
Para este primer estudio se obtuvieron los catalizadores, tanto en polvos como películas, a partir del sol de TiO_2 -N-F preparado bajo las condiciones especificadas en el apartado metodológico, con una misma relación de reactivos (relación molar Ti:N:F de 1:2,2:0,25) y bajo las mismas condiciones del tratamiento hidrotérmal (tiempo, temperatura y presión de 4 horas, 125°C y 17 psi, respectivamente). Las películas y polvos así obtenidos se calcinaron a diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C) para su posterior caracterización.

- **Análisis térmico del xerogel de TiO_2 -N-F**

En la Figura 4 se presenta el termograma del xerogel de TiO_2 -N-F, obtenido por el secado del sol a 60°C. En el termograma se pueden diferenciar tres zonas: la primera, en el rango de temperatura entre 40°C y 160°C, corresponde a una rápida pérdida de peso (40%), relacionada con procesos de desorción y secado [12], en la segunda zona (entre 160 y 280°C) ocurre la eliminación del agua estructural, causando así una pérdida de peso de aproximadamente 25%. Finalmente, en la tercera zona, entre 280

y 500°C, se evidencia una disminución del 14% en el peso de la muestra, atribuida a la descomposición térmica de compuestos orgánicos y especies nitrogenadas y fluoradas absorbidas en la superficie del catalizador.

Figura 4. Termograma del xerogel de TiO₂-N-F.

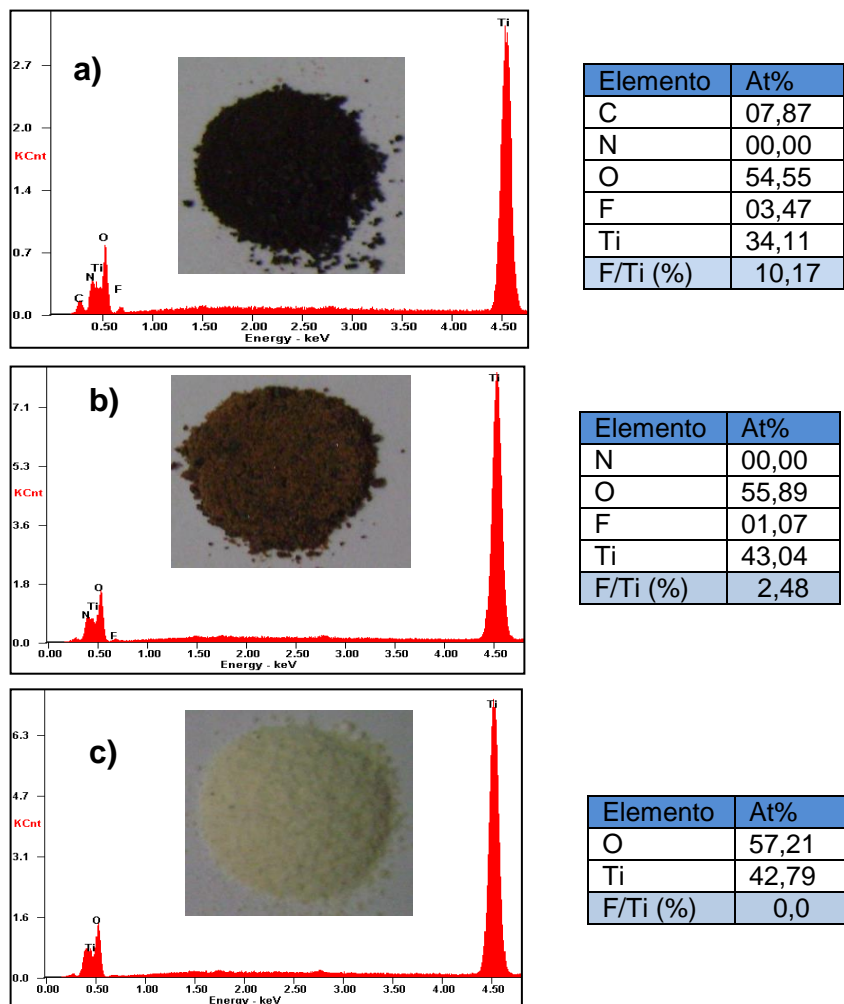


Fuente: Autores

- **Características físicas y químicas de los catalizadores en polvo.**

En la Figura 5 se presentan las fotografías de los catalizadores en polvo, junto con sus espectros EDS y la composición elemental semi-cuantitativa obtenida a partir de tales espectros. Es evidente el cambio de coloración debido al aumento de la temperatura de calcinación, pasándose de un color marrón oscuro a 300°C a un naranja a 400°C, hasta una coloración amarillo pálido a 500°C. La coloración oscura de las dos primeras muestras es debida al exceso de especies carbonáceas aportadas por los precursores orgánicos (TEA y AcAc). Por su parte, la coloración amarillo pálido de la muestra calcinada a 500°C es característica del TiO₂ dopado con nitrógeno [35]. De aquí se infiere que a 500°C se eliminan todas, o la mayor parte, de las especies carbonáceas, pero se mantiene en alguna medida el nitrógeno.

Figura 5. Fotografías y análisis EDS de los fotocatalizadores en polvo de TiO₂-N-F calcinados: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C



Fuente: Autores

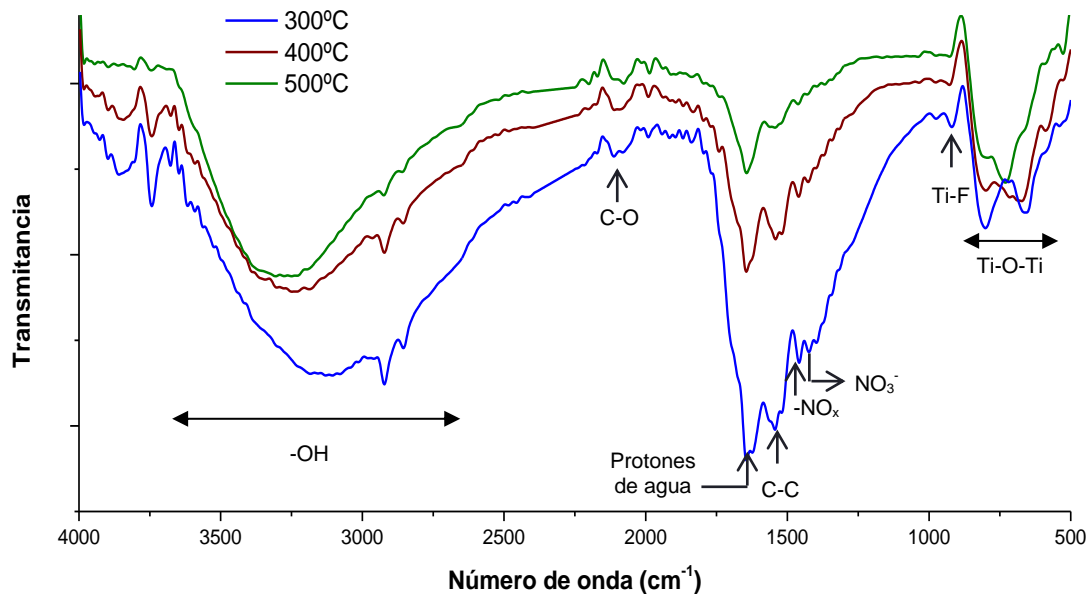
Los espectros EDS concuerdan con lo inferido de las fotografías de los catalizadores. Se observa que la intensidad de los elementos volátiles (C, N y F) disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación. En tal sentido, el contenido atómico de carbono en el catalizador a 300°C es cercano al 8%, disminuyendo a valores incuantificables a las mayores temperaturas. Por su parte el contenido atómico del flúor con respecto al titanio (F/Ti), disminuye de 10,17% a 2,48% al aumentar la

temperatura de 300 a 400°C, mientras que a 500°C se ha volatilizado completamente el elemento codopante. Con respecto al nitrógeno, aunque los espectros evidencian la presencia de dicho elemento, éste no pudo ser cuantificado por esta técnica, dado el solapamiento de la banda del titanio con la del nitrógeno.

- **Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

En la Figura 6 se muestran los espectros FTIR de los fotocatalizadores tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Los espectros obtenidos presentan las bandas de absorción características de este tipo de catalizador: se aprecia la banda a 3700-2600 cm^{-1} , correspondiente a los estiramientos de los grupos hidroxilo -OH [35], así como la banda comprendida a 1800-1580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de los protones del agua absorbida [36] y otra banda que se extiende entre 871 y 470 cm^{-1} atribuida a la tensión del enlace Ti-O-Ti [37].

Figura 6. Espectros FTIR obtenidos a partir de polvos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ sinterizados a diferentes temperaturas



Fuente: Autores

También se observan otras bandas relacionadas con los reactivos de síntesis, más específicamente al agente quelante (AcAc) y al dopante (TEA); en donde las bandas encontradas a longitudes de onda de 2156 cm^{-1} y 2035 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones del grupo C-O en modo simétrico, que puede estar asociado al enlace AcAc-TiO₂ [38], mientras que la banda entre 1580 y 1500 cm^{-1} relacionada a los grupos C-C [39] estarían presente como residuo del proceso de carburación. Por su parte, el pico a 1458 cm^{-1} producido por el $-\text{NO}_x$ (-Ti-O-N-Ti-) indicando algunos átomos de nitrógeno en el TiO₂ existen en la forma $-\text{NO}_x$ [31], indicando la incorporación de nitrógeno en el TiO₂ [41]. Adicionalmente, el pico débil a 930 cm^{-1} es atribuido a la vibración del enlace Ti-F, lo cual implica igualmente que los átomos de flúor se han incorporado a la red cristalina del TiO₂ [42].

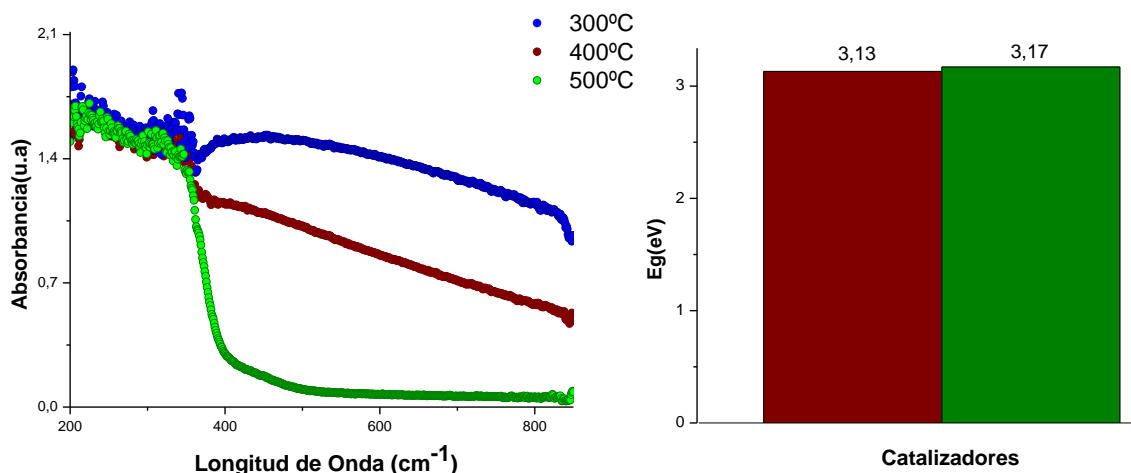
Por otro lado, el pico a 1380 cm^{-1} se debe a la presencia de nitratos, los cuales son adicionados con el HNO₃ durante la acidificación en la síntesis de los soles [43]. Es importante anotar que al comparar los espectros se evidencia una disminución en la intensidad de los picos con el aumento de la temperatura, lo cual implica que las diferentes especies se estarían volatilizándose del material a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, en total concordancia con las discusiones previas. En conclusión, a medida que sube la temperatura se eliminan las especies carbonáceas (C-C), nitrogenadas (Ti-N), el agua absorbida y el flúor codopante (Ti-F).

- **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)**

En la Figura 7(a) se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los fotocatalizadores de TiO₂-N-F calcinados a las diferentes temperaturas. Se observa que aunque los tres fotocatalizadores absorben luz en el rango visible ($\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$), tal absorción disminuye marcadamente al aumentar la temperatura de calcinación de 300 a 500°C . Lo anterior estaría relacionado, con la eliminación del nitrógeno y las especies carbonáceas al aumentar la temperatura, ya que el nitrógeno es el principal responsable de la disminución del band-gap (E_g) y del aumento de la actividad fotocatalítica bajo luz visible [35]; mientras que las especies carbonáceas

(oscuras), aunque inducen una gran absorción de luz visible sobre la superficie del fotocatalizador [30], también disminuyen la cantidad de los fotones de luz visible que interactúan directamente con el TiO_2 para generar pares electrón-hueco, disipando dicha energía en otra forma, posiblemente calor [44].

Figura 7. Espectros de absorción UV-Vis de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ tratados térmicamente a diferentes temperaturas. a) Reflectancia difusa UV-Vis. b) Energía de banda prohibida (eV).



Fuente: Autores

En la Figura 7(b) se comparan los valores de energía de banda prohibida (E_g) para los catalizadores calcinados a 400 y 500°C, obtenidos por medio de la función modificada de Kubelka- Munk (Anexo B). Para el fotocatalizador calcinado a 300°C no fue posible el cálculo de su E_g , debido a que su gran absorción de luz visible (coloración marrón oscura), producto del exceso de material carbonáceo, limita el uso del método empleado.

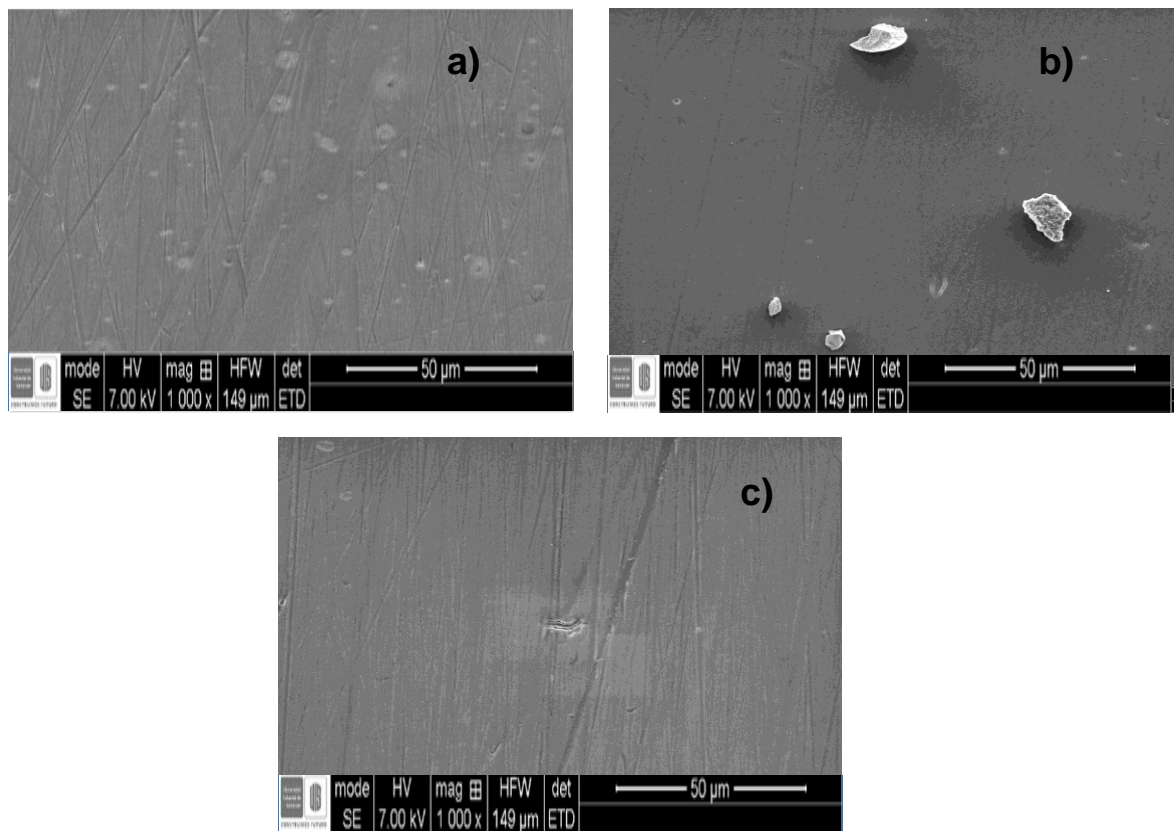
Teniendo en cuenta que la energía de banda prohibida para el TiO_2 (anatasa) es de 3,2 eV, se puede concluir que la presencia de los dopantes (N y F) conlleva a la disminución del E_g . No obstante es evidente que el aumento de la temperatura de calcinación del $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ de 400 a 500°C es desfavorable para sus propiedades fotocatalíticas, dado que el E_g aumenta de 3,13 a 3,17 eV. Estos resultados están en

concordancia con los resultados antes discutidos, en el sentido de que al aumentar la temperatura se promueve la eliminación de los elementos volátiles (incluyendo los dopantes: N y F).

- **Análisis morfológico por microscopía SEM de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$**

En la Figura 8 se comparan las micrografías SEM de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ calcinadas a diferentes temperaturas. Se observa que las tres películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ sinterizados a 300°C, 400°C y 500°C, presentan una morfología homogénea y una contextura compacta, lisa y uniforme sin la presencia de microgrietas o zonas descubiertas. La homogeneidad de la película implica buena adherencia de las películas al sustrato, lo cual es requisito básico para el uso de los fotoánodos.

Figura 8. Micrografías SEM para los fotoánodos calcinados a: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.

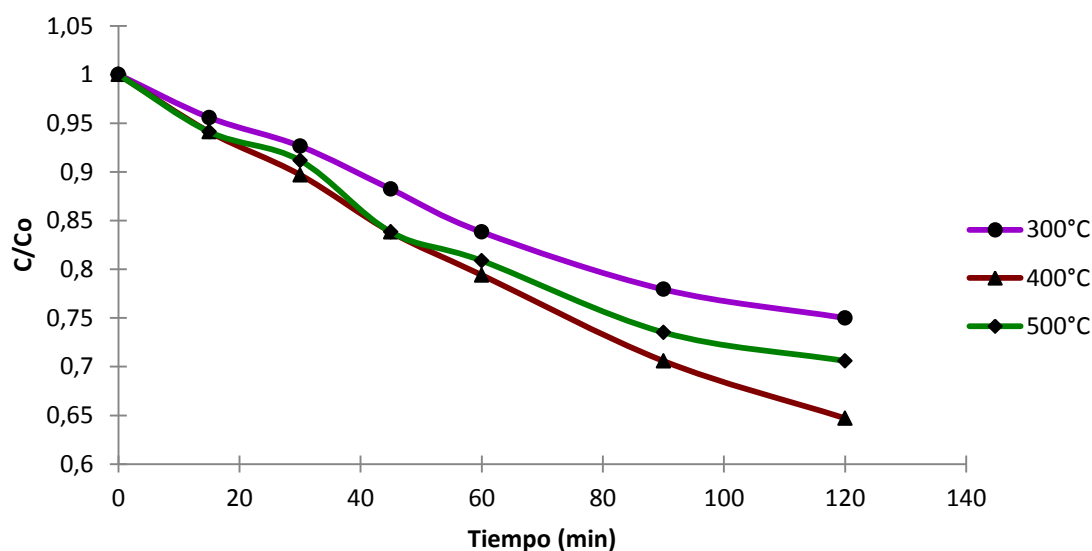


Fuente: Autores

- **Evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica de las películas de TiO₂-N-F mediante pruebas de oxidación de naranja de metilo.**

En la Figura 9 se presentan las curvas cinéticas del proceso de (FEC) de naranja de metilo, las cuales pueden ser representadas por la función exponencial $C=C_0e^{-kt}$ (ver anexo D). Las constantes cinéticas (k) fueron obtenidas mediante regresión lineal, a partir de las curvas $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo (Anexo E).

Figura 9. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la degradación de naranja de metilo, curvas cinéticas.



Fuente: Autores

Al cabo de 120 min de reacción, los valores de remoción del colorante fueron 25,0%, 35,3% y 29,4% para los fotoánodos sinterizados a 300°C, 400°C y 500°C respectivamente. De acuerdo con lo anterior, la mayor cinética de reacción la presentó la película calcinada a 400°C, pues su constante cinética (k) fue la mayor de todas ($3,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$); mientras que los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C y 500°C presentaron constantes de menor magnitud, $2,6 \times 10^{-3}$ y $3,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Lo antes mencionado indica, que un aumento de temperatura de 300 a 400°C incrementa la actividad fotoelectrocatalítica del semiconductor, debido

probablemente a la mayor cristalinidad del material [40] y a la eliminación de excesos de material carbonáceo absorbidos sobre la superficie del fotocatalizador [45]. No obstante un mayor incremento de la temperatura (de 400 a 500°C), conduce a una disminución en la actividad fotoelectrocatalítica por la excesiva eliminación de las especies dopantes, (nitrógeno y flúor), responsables del mejoramiento de las propiedades fotoelectrocatalíticas del TiO₂ [46].

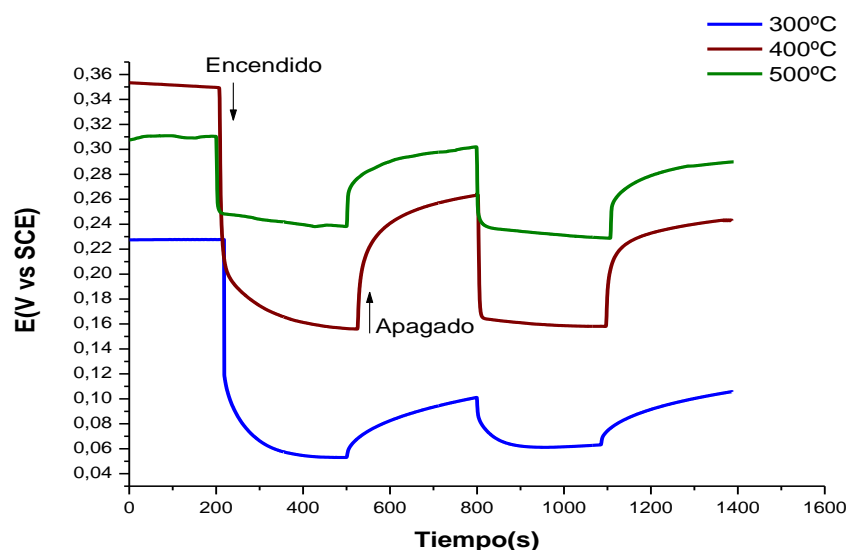
- **Ensayos de potencial a circuito abierto**

Mediante estos ensayos se pudo realizar una caracterización fotoelectroquímica preliminar de las películas, la cual aportó información importante relacionada con el comportamiento fotocatalítico de las películas semiconductoras [12]. En la Figura 10 se presenta el efecto de la iluminación sobre la variación del potencial a circuito abierto (OCP) con el tiempo, para los diferentes fotoánodos estudiados. Al iluminar el fotoánodo se generan pares electrón-hueco, e⁻-h⁺, dentro del material y como el electrodo se encuentra en circuito abierto, los e⁻ y h⁺ se acumulan dentro del semiconductor, reflejándose como una variación del OCP hacia valores más negativos, lo cual es característico de los semiconductores *tipo n* [12, 32]. Cuando es establecido el equilibrio entre la generación y recombinación de las especies e⁻ y h⁺, el OCP se mantiene constante hasta que se deja de iluminar el electrodo [47].

En la Figura 10 se observa que cuando se ilumina el fotoánodo la variación del fotopotencial hacia valores más negativos es rápida, aunque la magnitud del cambio para la película calcinada a 500°C es menor, indicando que cuando se calcina a esta temperatura el fotocatalizador responde lentamente cuando se ilumina bajo luz visible y su capacidad para generar pares electrón-hueco es limitada, ya que la cantidad de fotones con la energía para generar el par disminuye, relacionado ésto con la disminución de las especies dopantes, nitrógeno y flúor. Por otro lado, cuando se interrumpe la iluminación (luz apagada), la velocidad con la que el fotopotencial regresa a su valor en la oscuridad (relajación del fotopotencial) es mayor para los fotánodos calcinados a 400° y 500°C, mostrando que aumenta la cinética del consumo

de electrones gracias a un aumento de estados superficiales vacíos (huecos atrapados) cuya movilidad podría estar incrementada por la mejora en el grado de cristalinidad con la temperatura, elevando la velocidad de los procesos de recombinación del par electrón-hueco [45].

Figura 10. Variación de OCP con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación de las películas fotocatalizadoras sinterizadas a diferentes temperaturas en contacto con solución de NM.



Fuente: Autores

Los resultados permiten proponer que el incremento en la actividad fotocatalítica presentada por los fotoánodos tratados térmicamente a 400°C, parece estar relacionada con la disminución de los defectos y especies que pueden disminuir la generación y movilidad del par electrón-hueco. Por su parte, el incremento hasta 500°C provocó la disminución de la actividad, debido al incremento del band-gap, por lo que se necesita iluminar con fotones con mayor energía (luz Ultra-Violeta).

Siendo evidente que los resultados obtenidos en los ensayos de remoción de NM y la caracterización fotoelectroquímica, están estrechamente relacionados con lo encontrado en los espectros UV-Vis, FTIR y EDS, en conjunto, se seleccionó 400°C

como la temperatura más adecuada para la sinterización de los fotoánodos. Definida esta variable, para el siguiente estudio (evaluación del efecto del flúor como codopante del $\text{TiO}_2\text{-N}$) se empleó dicha temperatura para la preparación de los fotocatalizadores.

5.1.2. Efecto del flúor como codopante del $\text{TiO}_2\text{-N}$

Para el estudio de esta segunda variable, se llevó a cabo la síntesis de fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ con diferentes relaciones molares de titanio-flúor (Ti:F), ver Tabla 1, todos calcinados a 400°C . La concentración de nitrógeno también se mantuvo constante (relación molar Ti:N de 1:2,2). Así mismo se sintetizaron xerogeles y películas sin agregar NH_4F (precursor de flúor), y sin adicionar TEA (precursor de nitrógeno) obteniendo fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ y $\text{TiO}_2\text{-F}$ respectivamente, con el fin de estudiar el efecto de las dos especies dopantes. Igualmente se sinterizaron catalizadores de TiO_2 (sin dopantes), con el fin de tener un blanco de comparación.

- **Características físicas y químicas de los catalizadores en polvo.**

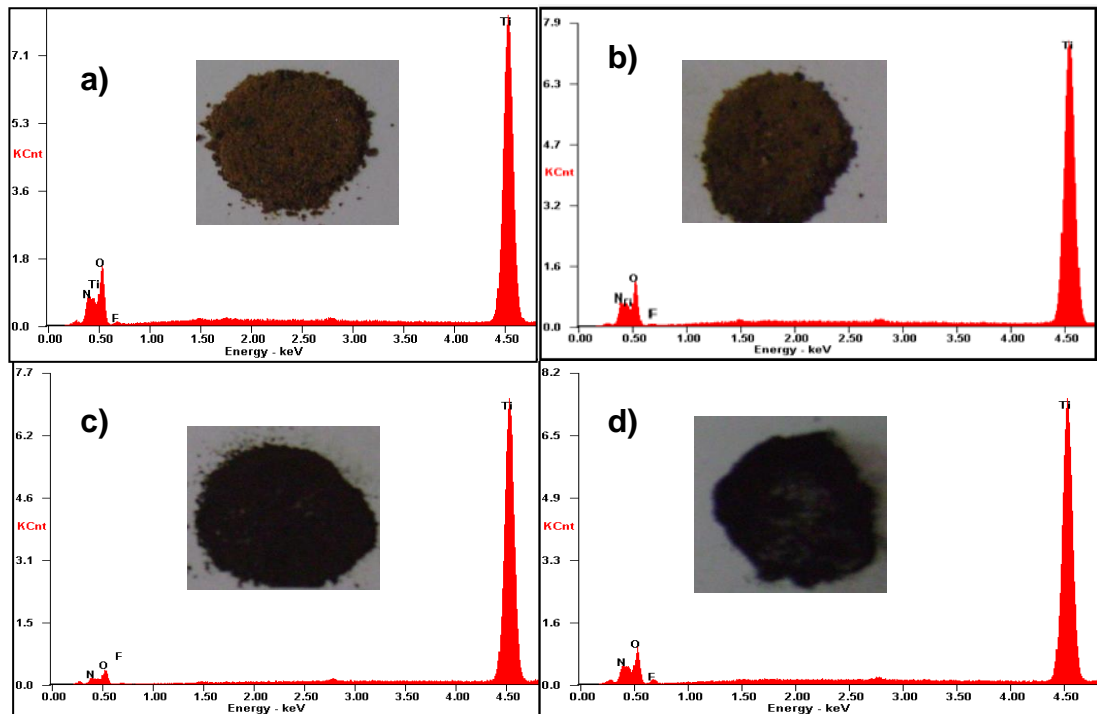
En el Anexo F se puede apreciar la diferencia en la coloración de los catalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ y $\text{TiO}_2\text{-N-F}$. El TiO_2 presenta la coloración blanca característica del semiconductor intrínseco (sin dopar); por otro lado, se ratifica que el dopaje con nitrógeno le da una coloración amarillenta al TiO_2 , mientras que el flúor le confiere una coloración grisácea al material.

En la Figura 11 se muestra las fotografías y los espectros EDS de los fotocatalizadores en polvo de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$, desarrollados con las diferentes relaciones Ti:F. Se observa que al incrementar el contenido de flúor en el fotocatalizador la coloración del mismo toma una tonalidad cada vez más oscura, pasando de naranja a un naranja oscuro hasta llegar a un marrón oscuro.

La composición semi-cuantitativa obtenida a partir de los espectros EDS se resume en la tabla 3. Se observa que el % atómico del flúor en el catalizador aumenta a medida que se aumenta la adición de dicho elemento en el sol precursor, llegándose a un valor cercano al 3,7% para el catalizador preparado con la relación molar Ti:F de 1:1,50.

Por otro lado, los microanálisis EDS (tabla 3), revelan un comportamiento inesperado para el nitrógeno, dado que el contenido de dicho elemento dopante en el catalizador aumenta con el incremento de la concentración del codopante (F), alcanzándose una concentración atómica de nitrógeno superior al 9% para el catalizador con mayor contenido de flúor.

Figura 11. Fotografías y espectros EDS de los fotocatalizadores en polvo de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ con diferentes relaciones Ti:F: a) 1:0,25 b) 1:0,50 c) 1:1,0 d) 1:1,5



Fuente: Autores

Relacionando las cantidades atómicas de los dopantes con el titanio, se obtiene que esta aumenta de 2,5 a 30% aproximadamente, al aumentar la relación Ti:F en el sol de 1:0,25 a 1:1,50. Estos resultados demuestran que la mayor parte de los elementos dopantes, son eliminados durante el tratamiento térmico de los catalizadores.

Este efecto del flúor, de favorecer la retención del nitrógeno, consolida la hipótesis de algunos investigadores [48] de que dicho elemento refuerza los enlaces químicos del nitrógeno con el titanio, debido a que inhibe la absorción de humectantes en la superficie, por causa de su baja polaridad.

Tabla 3. Análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en los fotocatalizadores en polvo de TiO₂-N-F con diferentes relaciones de Ti:F.

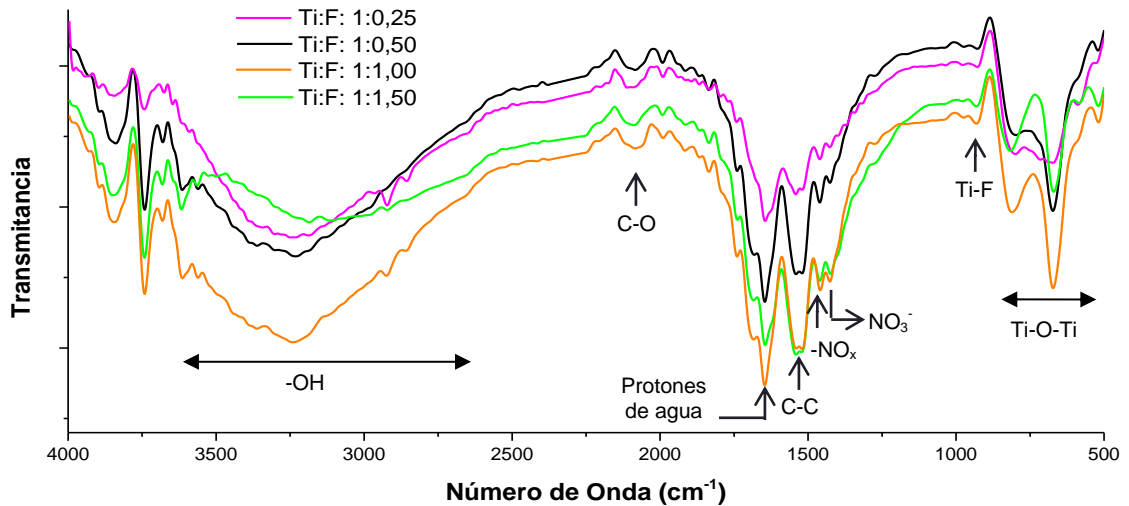
% Atómico de elementos					Relación [F+N]/ [Ti]
Relación Ti:F	Titanio [Ti]	Oxígeno [O]	Nitrógeno [N]	Flúor [F]	
1:0,25	43,04	55,89	0	1,07	2,48
1:0,50	32,55	66,14	0	1,31	4,02
1:1,00	63,55	29,79	5,05	1,61	10,47
1:1,50	44,66	42,14	9,51	3,69	29,57

Fuente: Autores

- **Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

En la Figura 12 se muestran los espectros infrarrojos (FTIR) obtenidos para cada uno de los fotocatalizadores elaborados a las diferentes relaciones estudiadas. En las señales conseguidas con la espectroscopia infrarroja se observa de nuevo las bandas normales relacionadas con estiramientos de los grupos –OH (entre 3700-2600 cm⁻¹), los protones del agua absorbida (de 1800 hasta 1580 cm⁻¹), y los enlaces Ti-O-Ti (871 a 470 cm⁻¹).

Figura 12. Espectros FTIR para polvos (TiO₂-N-F) con diferentes relaciones (Ti:F).



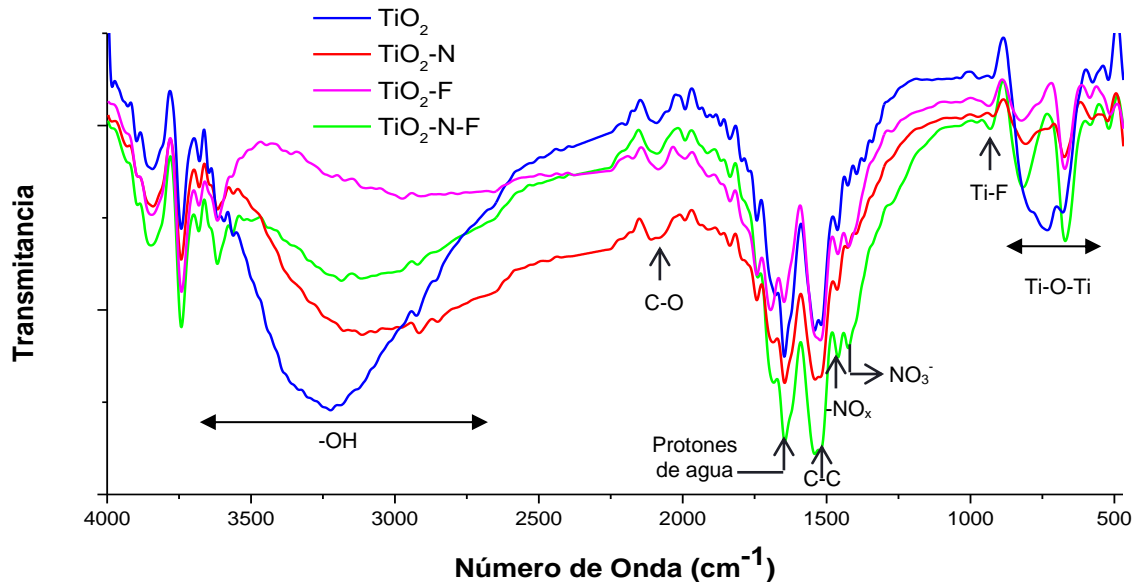
Fuente: Autores

De manera general se registra un leve aumento en la intensidad de la mayoría de la señales al aumentar el contenido de flúor en el material; sin embargo, no se observan modificaciones importantes en los espectros. No obstante, al relacionar la intensidad de las mayores bandas de los espectros (relacionadas con los grupos hidroxilo, -OH, y los protones del agua), resulta evidente una disminución relativa de la banda del grupo hidroxilo a medida que se aumenta el contenido de flúor figura 13. Tal resultado indicaría el reemplazo parcial de dicho grupo (-OH) por el ión fluoruro; lo cual tiene sentido teniendo en cuenta que el tamaño de los dos aniones es parecido (radios iónicos de 1,35 Å y 1,33 Å para OH⁻ y F⁻, respectivamente [30]).

Es importante destacar que la señal del pico concerniente al enlace Ti-N, está prácticamente ausente en los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂-F; debido a que estos materiales fueron sintetizados sin adiciones de TEA. Otro aspecto relevante con respecto a este enlace es la intensidad presentada en la correspondiente señal por el material co-dopado (Ti:F: 1:1,50), lo cual estaría relacionado con que el flúor estaría

incrementando la estabilidad del N dentro del material y por tanto aumenta la señal asociada al enlace Ti-N, concordando con lo discutido en el apartado anterior, acerca del análisis semicuantitativo de los fotocatalizadores.

Figura 13. Comparación espectros FTIR obtenidos en polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-F}$ y $\text{TiO}_2\text{-N-F}$.



Fuente: Autores

Respecto al dopaje con flúor, cabe resaltar que el pico concerniente al enlace Ti-F está ausente en los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-N}$, sustentando que evidentemente este pico es prueba de la inserción del flúor en la red del TiO_2 . Sin embargo, es interesante la disminución en la intensidad de la banda relacionada con los grupos hidroxilo (-OH) con la presencia en cantidades importantes de flúor, lo cual pone de manifiesto, una modificación superficial simultánea, en donde la adsorción de flúor se estaría llevando a cabo por remplazo isomórfico con los citados grupos, teniendo en cuenta que el grupo -OH y el ión flúor poseen dimensiones similares [49].

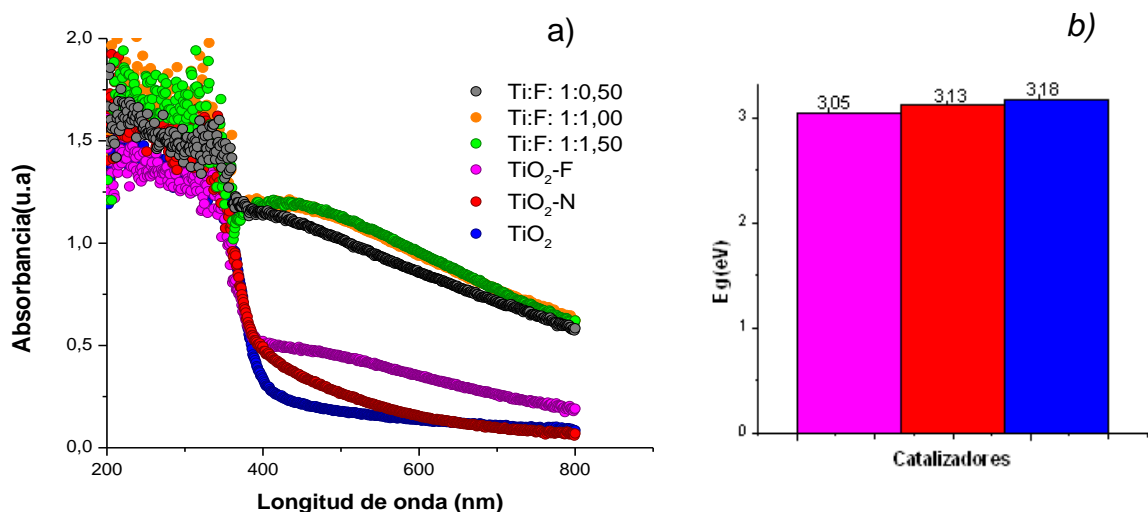
Adicionalmente, se observa que la banda atribuida al enlace Ti-O-Ti (entre 871 y 470 cm^{-1}), en donde en realidad se presentan una serie de picos asociados a diferentes modos vibracionales del enlace Ti-O, es modificada sustancialmente por la presencia

de las especies dopantes, salvo el pico a 560 cm^{-1} (vibración $\mu_4\text{-O-Ti}$) debido a que el enlace $\mu_4\text{-O}$ se encuentra fuertemente incorporado en la estructura del TiO_2 y por tanto es menos accesible a ser alterado por otras especies [50].

- **Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS)**

Para evaluar el efecto de los dopantes en la absorción de luz visible del catalizador, en la Figura 14 se comparan los espectros UV-vis y los E_g de los polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ con diferentes cantidades de flúor con los del TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ y $\text{TiO}_2\text{-F}$. Como se esperaba, el TiO_2 , no presentó absorción importante en el rango visible (3.18 eV), en coherencia con lo reportado en la literatura para este material [35].

Figura 14. Espectros de absorción UV-Vis del TiO_2 sin dopar y dopado con N y/o F: a) Reflectancia difusa UV-Vis. y b) Energía de banda prohibida (eV).



Fuente: Autores.

Por otro lado, en concordancia con otros autores que han abordado el tema del dopaje con nitrógeno, se evidencia para el fotocatalizador ($\text{TiO}_2\text{-N}$) una disminución en el band gap (3,13 eV) y un consecuente aumento en la absorción de luz [51]. Con respecto al efecto que el dopaje con flúor ejerce en las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 , aunque varios investigadores en el tema señalan que el flúor poco aporta a la absorción de luz en el visible y a la disminución del E_g del TiO_2 [51,

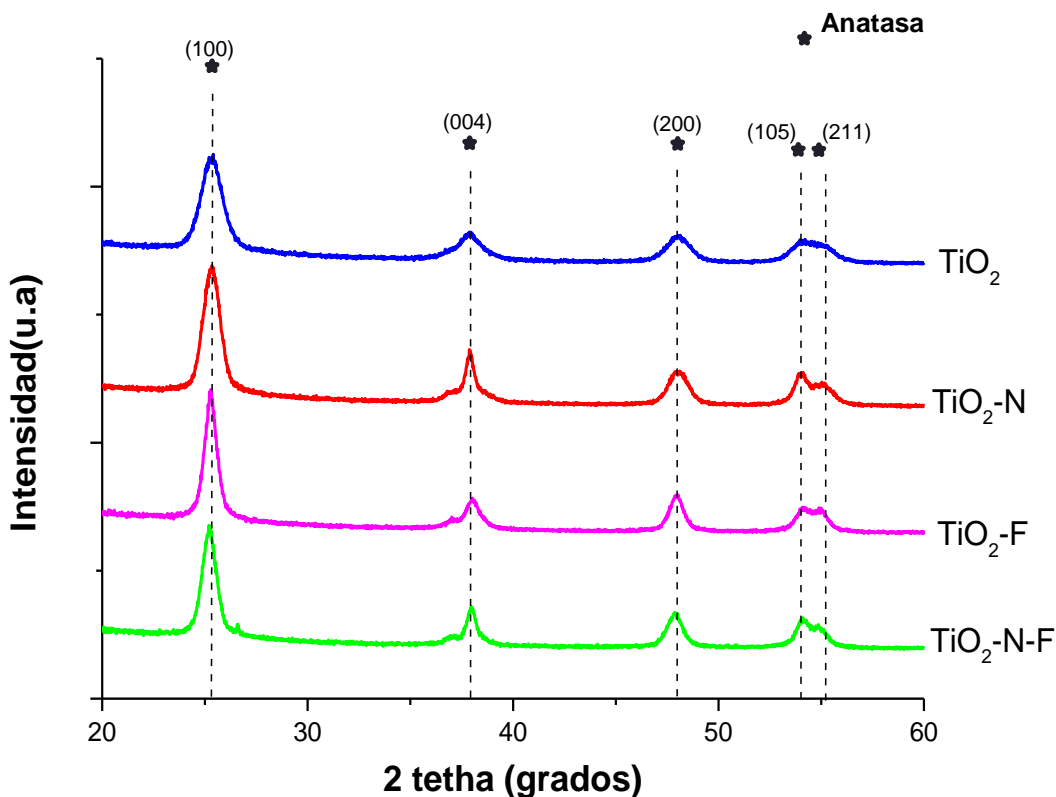
52] los resultados del presente proyecto evidenciaron una mayor absorción para el TiO₂ dopado con flúor (TiO₂-F) que para el dopado con nitrógeno (TiO₂-N), además que el TiO₂-F presenta un menor valor de E_g (3.05 eV).

De acuerdo con algunos autores este efecto podría estar relacionado con diversos mecanismos tales como: la generación de vacancias de oxígeno superficiales inducidas por el flúor, las cuales incrementan la respuesta bajo luz visible [53], y que el flúor convierte el Ti⁺⁴ a Ti⁺³ por compensación de cargas, y que a su vez la presencia del Ti⁺³ pueda reducir la velocidad de recombinación del par electrón hueco, aumentando la actividad fotocatalítica bajo luz visible [54]. En cuanto a los espectros de los catalizadores co-dopados, es evidente la coloración oscura, ello impidió la determinación de las energías de banda prohibida.

- **Efecto de los codopantes (N y F) en la cristalinidad del TiO₂**

En la Figura 15, se comparan los difractogramas de los cuatro tipos de catalizadores (TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-F y TiO₂-N-F (1:1,5)). Se observa que la anatasa es la única fase cristalina presente en todos los catalizadores. El pico ubicado a $2\theta = 25,3^\circ$ corresponde al plano de reflexión (101), mientras que los picos a $38,0^\circ$, $48,0^\circ$, $53,9^\circ$ y $55,6^\circ$ corresponden a los planos de reflexión (004), (200), (105) y (211) respectivamente, todos característicos de la fase anatasa [58]. El pico presente a 25.3° nos puede brindar información acerca del grado de cristalinidad de los materiales sintetizados; el pico obtenido para el TiO₂ es un pico ancho, indicando un bajo grado de cristalinidad de la muestra, y un pequeño tamaño del cristalito. El dopaje con N incrementó el tamaño del pico, pero presenta un ancho similar. Por su parte, la modificación con F llevó a la formación de un pico más fino, evidenciando que la presencia de este elemento mejora la cristalinidad del TiO₂, como se ha informado en la literatura [15]. Estas observaciones son sustentadas mediante la determinación del tamaño del cristalito para las muestras, obtenido mediante la ecuación de Scherrer (Anexo H).

Figura 15. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores más representativos, calcinados a 400°C.



Fuente: Autores.

Aunque no se esperaban mayores cambios con relación a los parámetros de red de la celda unitaria, debido a que el radio iónico del ión flúor es muy similar a los de los átomos de oxígeno sustitucional del TiO₂ [55], se observa, que el tamaño del cristalito es duplicado por efecto del dopaje con flúor, pasando de 5,41 nm (TiO₂) a 10,94 nm para el TiO₂-F, lo cual es debido a que el ión flúor reemplaza los grupos OH que sirven como puentes entre los octaedros TiO₆ del dióxido de titanio amorfo, facilitando la deshidratación durante la cristalización, aumentando así la cristalinidad del material [56]. Por su parte, el nitrógeno no modifica la cristalinidad del TiO₂ de manera importante [63], encontrándose un tamaño del cristalito de 5,84nm para el TiO₂-N.

Para el caso del TiO₂-N-F el tamaño del cristalito fue 8,85 nm, es decir, un valor menor que para el catalizador TiO₂-F, pero mayor que para el TiO₂-N.

Tabla 4. Tamaño del cristalito calculado a partir de la ecuación de Scherrer para los diferentes catalizadores.

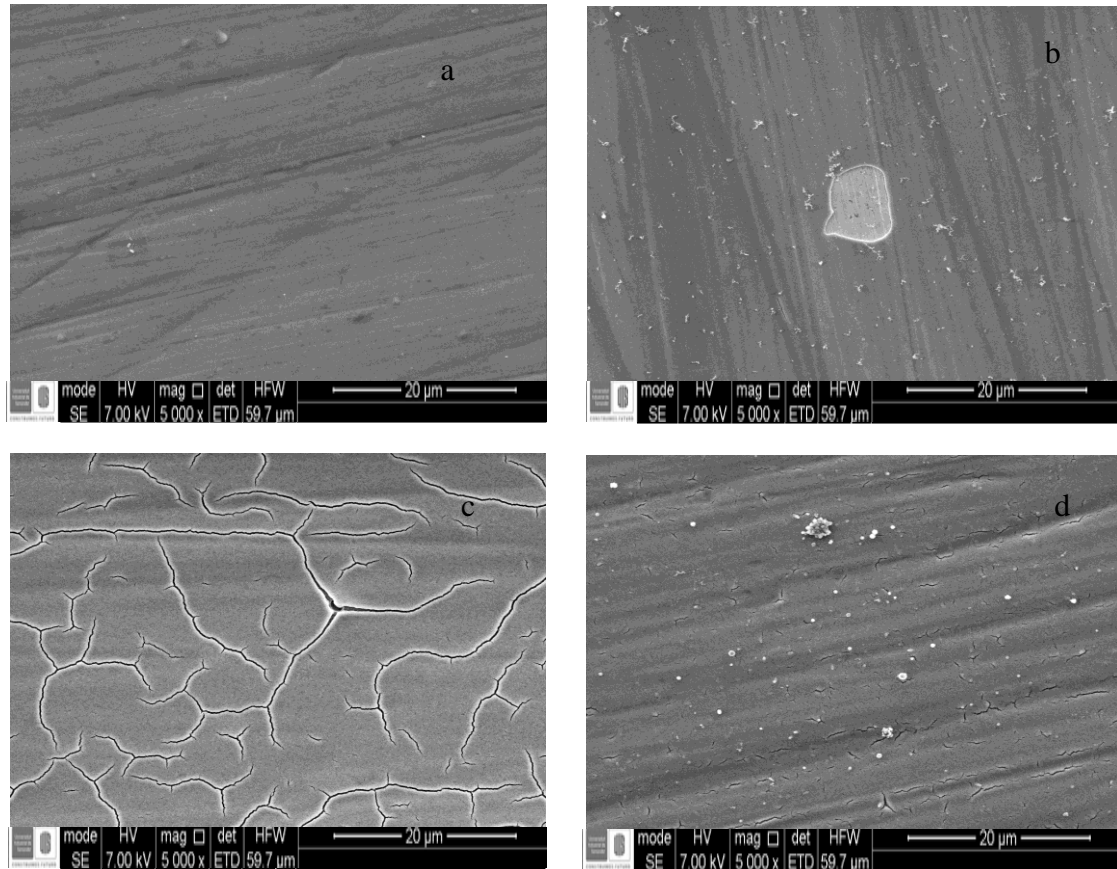
Fotocatalizador	TiO ₂	TiO ₂ -N	TiO ₂ -N-F	TiO ₂ -F
Tamaño del Cristalito (nm)	5,41	5,84	8,85	10,94

Fuente: Autores.

- **Análisis morfológico de los fotoánodos por SEM**

En la Figura 16 se comparan las micrografías de los fotoánodos de TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-F y TiO₂-N-F (con relación molar Ti:F más alta (1:5)). Se observan diferencias morfológicas entre los distintos fotoánodos, encontrando que las películas de TiO₂ y TiO₂-N fueron homogéneas, libres de grietas y muy delgadas, esto último es deducido por la nitidez de las líneas de desbaste del sustrato. Por otra parte, la película con nitrógeno presenta sobre su superficie partículas precipitadas desde el sol, lo cual puede indicar un cierto grado de inestabilidad de este último. Por su parte, el recubrimiento de TiO₂-F es agrietado, debido al mayor espesor causado por el aumento de la viscosidad del sol de TiO₂-F, producto del favorecimiento en la polimerización por efecto del ion flúor [57]. Finalmente, en el recubrimiento de TiO₂ dopado con (N y F), se observa una morfología combinada entre la del TiO₂-N y el TiO₂-F, es decir es una película relativamente homogénea, con presencia de microgrietas y precipitados.

Figura 16. Imágenes SEM de los fotoánodos: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-N}$, c) $\text{TiO}_2\text{-F}$ d) $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ (Ti:F: 1:5)



Fuente: Autores

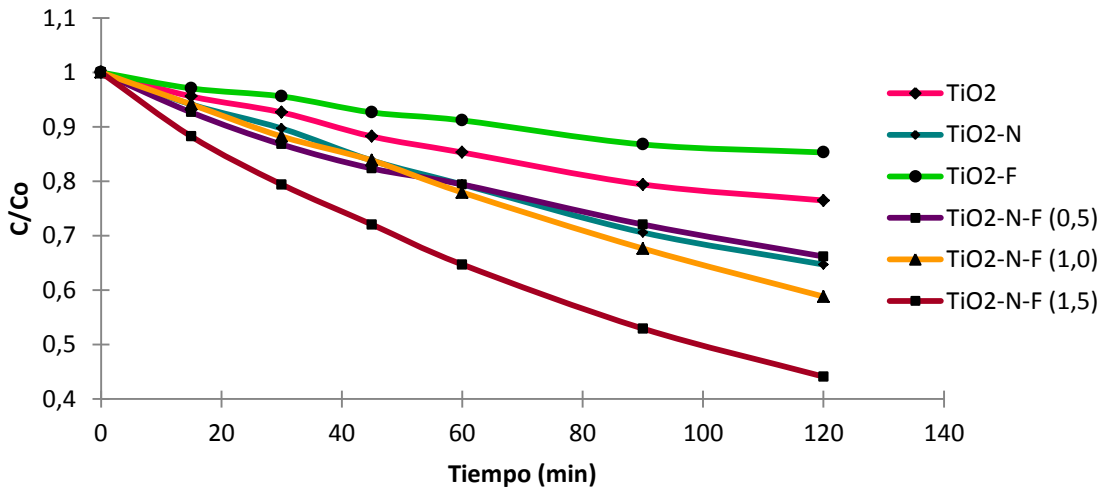
- **Evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible de las películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ mediante pruebas de oxidación de naranja de metilo.**

En la Figura 17, las curvas cinéticas de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ (con diferentes contenidos de F) son comparados con los otros catalizadores de interés: TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ y $\text{TiO}_2\text{-F}$. En primer lugar, la degradación de NM con TiO_2 bajo luz visible fue de 23,5%. El dopaje sólo con nitrógeno mejoró la respuesta del catalizador a 35,3% de degradación del colorante, lo cual está en concordancia con su mayor absorción de luz visible y la disminución de la E_g (figura 14). No obstante el dopaje del catalizador

sólo con flúor tuvo un efecto desfavorable, alcanzándose una menor degradación del contaminante (14,7%) que con el TiO_2 , y esto a pesar que la caracterización óptica de los fotoánodos demostró que el $\text{TiO}_2\text{-F}$ tiene mayor absorción de luz visible y menor ancho de banda prohibida que el TiO_2 y el $\text{TiO}_2\text{-N}$. Resultados parecidos han sido obtenidos por otros autores [58, 59], y pueden explicarse por el hecho de que el flúor inhibe el mecanismo de transferencia de carga directa y favorece el mecanismo de transferencia indirecta. Teniendo en cuenta que mediante ambos mecanismos se lleva a cabo la degradación del naranja de metilo [60], es de esperarse que al inhibirse uno de los mecanismos de remoción del colorante, el porcentaje de remoción global de NM disminuya.

Por otro lado el codopaje del TiO_2 con N y F sí fue efectivo para mejorar el proceso de degradación del colorante. No obstante es evidente que se requiere de una relación de F con respecto al TiO_2 (en el sol precursor) superior a 0,5, dado que a esta concentración la respuesta obtenida es prácticamente igual a la del $\text{TiO}_2\text{-N}$. Por su parte, con el aumento del flúor codopante a 1,0 y 1,5, la degradación de NM aumentó hasta 41,2% y 55,9% respectivamente.

Figura 17 Efecto de la relación molar Ti:F en la degradación fotoelectrolítica de NM y, y el TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ y $\text{TiO}_2\text{-F}$, curvas cinéticas.



Fuente: Autores

De acuerdo con las linealizaciones de las curvas cinéticas (anexo E), la constante cinética de la reacción es mayor cuando se emplea como fotoánodo el TiO₂-N-F (1,5) ($7,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) que al emplear el TiO₂-N ($3,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Cabe anotar que el TiO₂ degradó al naranja de metilo por efecto del voltaje aplicado que conlleva a una degradación del colorante aunque no se esperaba mayor remoción del contaminante debido a que el TiO₂ presenta baja actividad fotocatalítica bajo luz visible.

Los estudios concernientes al dopaje con flúor y/o fluoración superficial del TiO₂, indican que son múltiples las razones por las cuales este elemento incrementa la actividad fotoelectrocatalítica del TiO₂. En la literatura se reporta el mejoramiento de la acidez superficial [56], la formación de vacancias de oxígeno [61], así como la creación de nuevos sitios activos y una mayor formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) libres, los cuales son responsables de la descomposición de muchos contaminantes orgánicos [62].

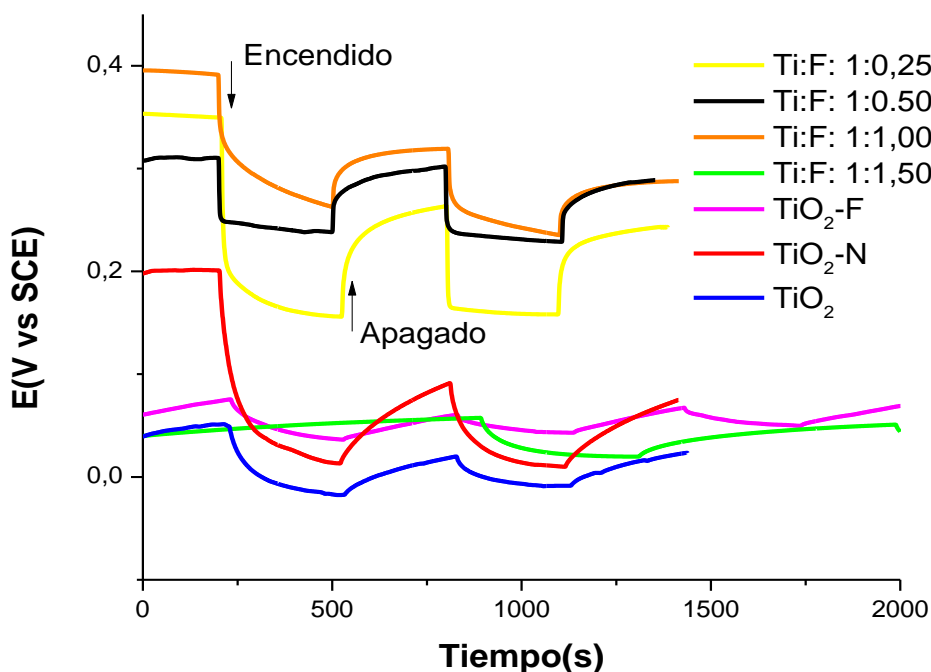
Adicionalmente, el aporte del nitrógeno en la actividad fotoelectrolítica del material es de gran importancia ya que con su inserción (dopaje) en la red del TiO₂ mejora notablemente la absorción de luz visible, incrementando el número de fotones que toman parte en las reacciones fotocatalíticas [63, 64], lo cual se evidenció en la caracterización mediante espectroscopía Uv-Vis.

Así pues, el codopaje con nitrógeno y flúor presenta un efecto sinérgico que permite el aumento de la actividad fotoelectrolítica con respecto al TiO₂ respecto al TiO₂-N y al TiO₂-F individualmente, teniendo en cuenta el incremento de la actividad bajo luz visible gracias al aporte del dopaje con nitrógeno conjuntamente con una serie de mejoras en las propiedades fotocatalíticas atribuidas al dopaje con flúor.

- **Ensayos de potencial a circuito abierto**

El efecto de la relación Ti:F en la variación del OCP con el tiempo se presenta en la Figura 18. Nuevamente, todos los fotocatalizadores presentan el comportamiento característico del semiconductor *tipo n*. La película de TiO₂ presenta un desarrollo de fotopotencial lento cuando se ilumina el sistema y así mismo, una relajación o recuperación lenta cuando se apaga la lámpara. En contraste, cuando el TiO₂ es dopado con nitrógeno (TiO₂-N), la respuesta mejora notablemente, tanto bajo la luz visible como en la oscuridad, lo cual confirma que el nitrógeno es responsable en buena parte del aumento de la actividad de la fotoelectrocatalítica, debido a que absorbe fotones de menor energía, que el TiO₂ sin modificar.

Figura 18. Variación del OCP para las películas TiO₂ con diferentes relaciones Ti:F y los fotoánodos TiO₂, TiO₂-N y TiO₂-F en contacto con NM.



Fuente: Autores

Por otra parte, cuando se analizan las relaciones Ti:F 1:0,25, 1:0,50 y 1:1,50, se observa que al aumentar el contenido de flúor en el semiconductor, la respuesta, al encender y apagar la lámpara se hace cada vez más lenta, lo cual es más evidente para la relación 1:1,5. Si se comparan con la respuesta obtenida para el material TiO₂-F, se podría decir que al bajar la relación Ti:F el comportamiento del material es más parecido al del TiO₂-N, pero al incrementar esta relación, su comportamiento tiende a ser similar al del TiO₂-F. Esto podría estar relacionado con el hecho de que el dopaje con flúor, favorece la formación vacancias de oxígeno y/o la generación de especies Ti⁺³, que alteran la respuesta fotoelectroquímica del material [28].

Otra hipótesis estaría relacionada con la modificación superficial del catalizador [65], según la cual la fisisorción de F sobre la superficie del TiO₂, reduce la velocidad de transferencia interfacial de electrones debido a que estos son retenidos fuertemente en el semiconductor a causa de la elevada electronegatividad del flúor, por tal razón la variación del fotopotencial no sería evidente cuando el material fotosensible contiene cantidades importantes de ión F⁻, ya que al quedar los electrones atrapados en el material se reduce al máximo la transferencia de estos con el electrolito; por tanto la variación de la energía interfacial medida en el ensayo de OCP se ve reducida.

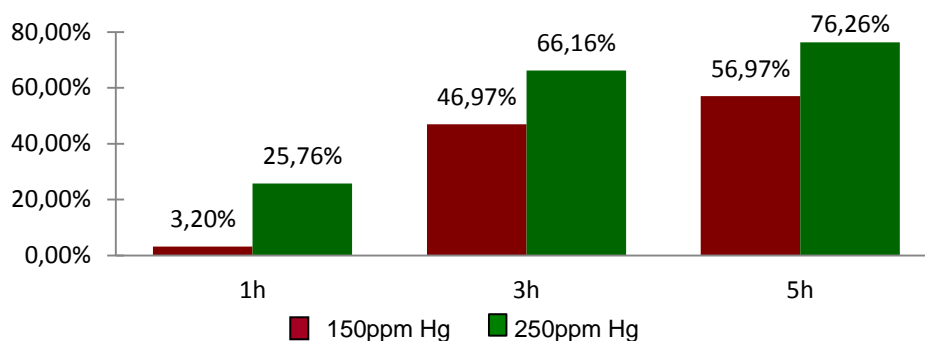
Sin embargo cuando se aplica una diferencia de potencial en conjunto con el proceso fotocatalítico (FEC), es notable una mejor respuesta bajo la luz visible, ya que al quedar mayor cantidad de electrones acumulados en el semiconductor, el potencial aplicado facilita la transferencia de estos al conductor metálico (sustrato acero AISI 304), generando que dichos electrones actúen de una forma más eficiente en la reducción de las especies contaminantes.

5.2. EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE TiO₂-N-F EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE MERCURIO (II)

Con esta parte final de la investigación se pretendió comprobar el funcionamiento de los fotoánodos de TiO₂-N-F en el proceso de remoción fotoelectrocatalítica de cianuro y mercurio (II), con el fin último de ser usados en los reactores fotoelectrocatalíticos que el grupo GIMBA está construyendo. Para tal fin los fotoánodos empleados fueron aquellos que tuvieron mayor actividad fotoelectrocatalítica en la degradación de NM, es decir las películas de TiO₂-N-F con relación molar en el sol de 1:1,5.

La Figura 19 muestra los porcentajes de remoción de mercurio (II) a diferentes tiempos de degradación, mediante FEC, (imponiendo un potencial de 2,0 V); para dos concentraciones de Hg (II) (150 ppm y 250 ppm), con una misma concentración inicial de cianuro libre (546 ppm). Se encuentra, como era de esperarse, que la reducción del contaminante incrementa con el aumento del tiempo de la prueba. Adicionalmente, se observa que al incrementar la concentración de mercurio (II), de 150ppm a 250 ppm, se incrementa la cantidad mercurio removido, de 56,97% a 76,26%.

Figura 19. Porcentajes de remoción de mercurio (II) mediante fotoelectrocatalisis FEC con el tiempo, en soluciones con 546 ppm de CN⁻ para dos concentraciones de Hg (II) .

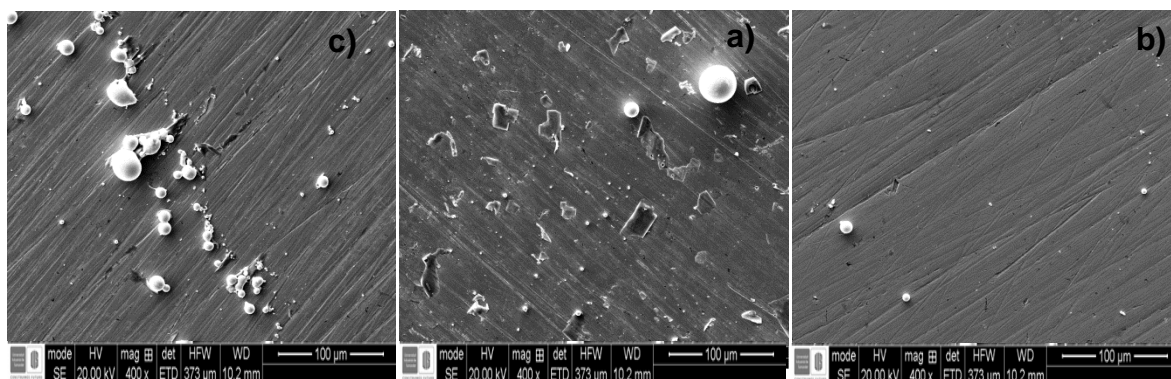


Fuente: Autores.

Lo anterior puede estar relacionado con el hecho de que al existir mayor cantidad de mercurio (II), específicamente, en forma de cianocomplejos de Hg (II) [66], una mayor carga iónica, estaría presente y se estaría mejorando la conductividad iónica, resultando esto en una menor caída óhmica que permite un mejor aprovechamiento del potencial impuesto, llevando finalmente a electrodepositar una mayor cantidad de mercurio metálico.

Con el fin de comprobar que efectivamente se llevó a cabo la reducción de mercurio (II) a mercurio metálico, se llevó a cabo un análisis morfológico mediante SEM a una muestra representativa del cátodo de acero luego de llevar a cabo la fotoelectrólisis. En la Figura 20, se observa la micrografía del depósito de mercurio sobre el cátodo, indicando que evidentemente el mercurio no forma amalgama sobre el acero debido a la morfología esférica del depósito [11, 66] (con tamaños menores a $1\mu\text{m}$ y hasta de $50\mu\text{m}$). Así mismo, se evidencia como al aumentar el tiempo del ensayo, disminuye la cantidad de mercurio depositado en el cátodo, debido a que las gotas de mercurio al alcanzar un radio crítico caen al electrolito del compartimento catódico por efecto de la gravedad, lo cual fue observado una vez terminados los correspondientes ensayos fotoelectrocatalíticos.

Figura 20. Análisis morfológico a 400 aumentos de los depósitos de mercurio sobre acero AISI 304. a) 1 hora b) 3 horas c) 5 horas.

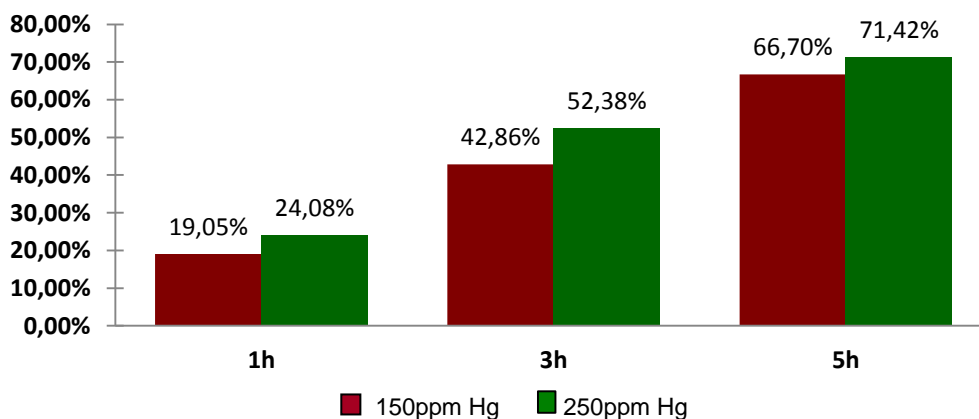


Fuente: Autores.

En cuanto a las oxidación fotoelectrolítica de cianuro (Figura 21), se encontraron resultados similares a los de la reducción de mercurio, es decir que al aumentar el tiempo del ensayo, se incrementa la cantidad de cianuro degradado, alcanzando un 66,70% y 71,42% de remoción de cianuro luego de 5 horas, para las soluciones con 150 y 250 ppm de Hg (II), respectivamente.

Así mismo, de la figura anterior se puede inferir, que con el progreso del tiempo, es mayor la velocidad de degradación de cianuro libre para la concentración más alta de Hg (II), pues para tal concentración (250 ppm), se obtienen mayores porcentajes de degradación de remoción de CN^- , en todos los tiempos de ensayo. Esto está ligado a los resultados obtenidos en la Figura 19, donde como ya se mencionó, se evidenció una mayor remoción del contaminante metálico al haber mayor concentración inicial de mercurio (II), y teniendo en cuenta que debe existir una relación estequiométrica entre el mercurio reducido y el cianuro oxidado, es de esperarse una mayor remoción de cianuro para la solución de 250 ppm de Hg (II).

Figura 21. Porcentajes de fotooxidación de cianuro mediante fotoelectrocatalisis (FEC) en soluciones con 546 ppm de CN^- para dos concentraciones de Hg (II) a diferentes tiempos.



Fuente: Autores

Los resultados aquí reportados indican que el fotánodo de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ presenta el buen funcionamiento del proceso de degradación fotoelectroquímica de las especies

contaminantes Hg (II) y CN⁻, pues al finalizar los ensayos a una concentración inicial de 250 ppm de mercurio (II) y 546 ppm de cianuro libre, se alcanzan unos porcentajes de remoción de 76,26% y 71,25% respectivamente, los cuales son más altos que los obtenidos al emplear como fotoánodos películas de TiO₂-N, cuyos porcentajes de remoción fueron 44,2% para mercurio y 18,2% para cianuro, información proveniente de estudios anteriores realizados bajo condiciones similares [11]. Se demuestra entonces, que la adición del flúor al TiO₂, en conjunto con el dopaje con nitrógeno, mejora las propiedades del semiconductor como fotoelectrocatalizador y por tanto lleva a un mejor comportamiento del mismo en los procesos fotoelectrocatalíticos.

Finalmente, es importante señalar que con el presente trabajo se pretendía comprobar si el codopaje del TiO₂-N con flúor realmente mejora la respuesta fotoelectrocatalítica del catalizador, así como desarrollar una metodología adecuada para su síntesis. No obstante, es importante seguir profundizando en la comprensión de los mecanismos involucrados en el funcionamiento del codopaje del TiO₂, esto con miras a lograr un mayor aprovechamiento de las características fotoelectroquímicas del TiO₂-N-F.

6. CONCLUSIONES

Se desarrollaron fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ con elevada actividad fotoelectrolítica bajo luz visible con respecto al dióxido de titanio y al TiO_2 dopado con nitrógeno, evidenciando un efecto sinérgico mediante el dopaje conjunto con nitrógeno y flúor.

Aunque los mecanismos por los cuales el flúor aumento la actividad fotoelectrocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-N}$ son complejos, los resultados del presente proyecto permitieron identificar dos de ellos: aumento de la cristalinidad y una mayor retención del nitrógeno durante la sinterización.

A partir de la metodología desarrollada en este proyecto (combinación de las técnicas sol-gel, tratamiento hidrotérmal y dip-coating) se pudieron sintetizar películas de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ empleando como precursores de Ti, N, F, tetraisopropóxido de titanio, trietilamina y fluoruro de amonio.

Se pudo establecer que las condiciones más adecuadas para la síntesis de fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ teniendo en cuenta las variables estudiadas son relación molar Ti:F de 1:1,5 y temperatura de calcinación de 400°C .

Con las pruebas de degradación en los procesos fotoelectrocatalíticos simultáneos de oxidación de CN^- y reducción de Hg (II) se comprobó la efectividad de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ en dicho sistema.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda profundizar en la caracterización de los fotoánodos de $\text{TiO}_2\text{-N-F}$ mediante técnicas analíticas más avanzadas como espectroscopía RAMAN y XPS con el fin de identificar la forma como el nitrógeno y el flúor modifican el TiO_2 .

Se recomienda complementar la caracterización electroquímica aplicando técnicas que permitan determinar condiciones más adecuadas para llevar a cabo el proceso fotoelectrocatalítico, como voltamperometría, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica con el fin de optimizar los procesos electroquímicos y aumentar la comprensión de los mecanismos involucrados en el efecto codopante del flúor.

Teniendo en cuenta que uno de los posibles mecanismos involucrados en la modificación del $\text{TiO}_2\text{-N}$ con flúor está relacionado con la variación de la acidez y del potencial Z, se sugiere comprobar dicha teoría a partir de mediciones de dicho potencial con los diferentes catalizadores estudiados.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] "Colombia Minera Por Naturaleza" en: "Mundo Minero". Junio / Julio de 2012 año 2 – No 005 Colombia, p. 36

[2] UPME, Formulación de una iniciativa de producción más limpia dirigido al sector de los metales preciosos en pequeña escala en Colombia para ser implementado a través de los centros ambientales mineros u otros instrumentos técnicos. Medellín. 2006. Disponible en la red: www.upme.gov.co/Docs/Mineria/1865.pdf.

[3] **WOLFF, CARREÑO E.** Proyecto río Suratá: Líneas de acción para reducir contaminación proveniente de la minería aurífera en vetas y californias (Departamento de Santander, Colombia), Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (26-28 de septiembre de 2001: Perú). Página Internet, 2006, p. 11.

[4] **BLANCO J, MALATO S, ESTRADA C, BANDALA E, GELOVER S Y LEAL T.** Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea. Disponible en la red: www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap03.pdf

[5] **BLANCO J, MALATO S, BAHNEMANN D, BOCKELMAN D, WEICHHREBE D, CARMONA F. y MARTÍNEZ F.** Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).

[6] **Ollis D,** Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy,. Kluwer Academic Publishers (1991) p593-622

[7] **BLANCO J. y MALATO S,** ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.

[8] CHEN X, SHEN S, GUO L, y MAO S, “Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation”, Chem. Rev. 110 [11] (2010).p 6503-6570

[9] CALATAYUD D, RODRÍGUEZ M, GALLEGO B, FERNÁNDEZ-HEVIA D, JARDIEL T, Preparación de materiales fotocatalizadores basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Dopados con Metales de Transición. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 51. (2012). p.55-60.

[10] TÉLLEZ A., DÍAZ F, Síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Proyecto de pregrado Ingeniería Química Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.2010.

[11] CASTELLANOS E, REY M, Obtención de fotoánodos de N- TiO_2 con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio. Proyecto de pregrado Ingeniería Metalúrgica Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2012.

[12] GONZÁLEZ N, PÉREZ C, Efecto de las variables de preparación de fotoánodos de TiO_2 -N sobre su actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de naranja de metilo. Proyecto de pregrado Ingeniería Química Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2012.

[13] OSMA J, TOBO, A, Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg (II) en soluciones cianuradas utilizando fotoánodo de TiO_2 soportado en acero inoxidable AISI 304. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010.

[14] S. LIVRAGHI, K. ELGHNIJI, A. CZOSKA, C. PAGANINI, E. GIAMELLO, Ksibi M, 2009. Nitrogen-doped and nitrogen–fluorinecodoped titanium dioxide. Nature and concentration of the photoactive species and their role in determining the photocatalytic activity under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205(2-3): p.93–97.

[15] LI D, OHASHI N, HISHITA S, KOLODIAZHNYI T, H. HANEDA, *Solid State Chem.* 178 (2005) p. 3293–3302.

[16] XIE Y, LI Y, ZHAO X, MOL J. *Catal. A, Chem.* 277 (2007) p. 119–126.

[17] FUJISHIMA A, HONDA K, “Electrochemical photolysis of water at a sesemiconductor electrode”. *Nature*, vol. 238 (1972), p. 7-38.

[18] CAREY J, LAWRENCE J, Y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16(6), (1976). p. 697-701

[19] F. SN, B. AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J Am Chem Soc* 1977; 99:p. 303-304.

[20] Malato S, *Procesos de oxidación ava Solar Detoxification*, chapter 4, Edition of UNESCO, 2002.

[21] BILMES S, CANDAL J, ARANCIBIA A, LOEB B. y RODRÍGUEZ J, *Fotocatálisis asistida por potencial*, disponible en:
<http://horus.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/14cap08.pdf>

[22] Castañeda J, *Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel*, Centro Universitario de Los lagos, Universidad de Guadalajara, disponible en:
<http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>.

[23] **C. BRINKER and S.W, SCHERER**, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, 1990. 3-11 p.

[24] **J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil , A. Jimenez, A. Blesa**. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis Disponible en la red:
[www. cena.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf](http://www.cena.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf)

[25] **SATO S**. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region, Chem. Phys. Lett. (1986) p.126-128.

[26] **R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI, Y. TAGA**. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science 293 (2001). p. 269-271.

[27] **OJEDA M, BIZARRO M, CAMPERO A**. Evaluation of the estructural, optical and photocatalytic properties of nitrogen-fluorine co-doped TiO₂ thin films.

[28] **YU J, W. HO, Z. JIANG, L. ZHANG**, Chem. Master. 14 (2002) 3808

[29] **P. WANG, T. ZHOU, R. WANG, T. LIM**. Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation (2011).

[30] **FRONDEL C**. Crystal Habit Variation in Sodium Fluoride. Editado por Massachusetts Institute of Technology, Department of Geology. Cambridge, Massachusetts (USA), 1939.

[31] **D. Huang, S. Liao, S Quan, L. Liu. He, J. Wan, W. Zhou**, Syntesis and characterization of visible light responsive N-TiO₂ mixed crystal by a modified hydrothermal process, Journal of Non-Crystalline solids, Vol 3.54 (2008), p 3965-3972.

[32] **F. ARDILA, S. FUENTES**, Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de oxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂.

Universidad Industrial de Santander, escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, Bucaramanga (2012).

[33] CHIANG. K, AMAL .R, TRAN, J. MOL. Catal 2003, 193, 285-297.

[34] NRIAGU, J. PACYNA J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature. Vol. 333. (1988). p. 134-139

[35] KOBAYAKAWA, MURAKAMI, SATO. Visible-length active N-doped TiO₂ prepared by heating titanium hydroxide and urea (2004).

[36] D. WANG, L. XIAO, Q. LUO, X. LI, J. AN, Y. DUAN. Highly efficient light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300oC. J. H. Mat. Vol 192 (2011).p. 150-159.

[37] T. LOPEZ, R. GOMEZ, E. SANCHEZ, F. TZOMPANTZI y L. VERA, J. Sol-Gel Sci. Technol. Vols %1de % 22295-99 (2001) .pp. 95-99, 2001.

[38] X. ZHOU, F. PENG, H. WANG, H. YU y J. YANG, «Preparation of nitrogen doped TiO₂ photocatalyst by oxidation of titanium nitride with H₂O₂. » Materials Research Bulletin, vol. 46, p. 840-844, 2011.

[39] E MUNIZ, M. GOES, J. J. SILVA, J. VARELA, E. JOANNI, R. PARRA, P. BUENO. Synhtesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. C. int. Vol 37(2010), p. 1017-1024.

[40] Y. YOKOSUKA, K. OKI, H. NISHIKIORI, Y. TATSUMI, N. TANAKA, T. FUJII. Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. R. CH. INT.Vol 35 (2009), p. 43-53.

[41] X. Chen, Y. Lou, A. Samia, C. Burda, L. Gole, Adv. Mater 15 (2005) 41.

[42] **H. CHENG, J. MA, Z. ZHAO.** Hydrothermal preparation of uniform nanosized rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, vol 7, (1995) p663-671

[43] **K. YOON, J. NOH, C. KWON, M. MUHAMMED.** Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process. Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemoon-ku, Seoul 120-749, Republic of Korea. Research Center, TIOZ Co. Ltd., 775-4 Wonsi-dong, Ansan, Kyunggi-Do, Republic of Korea. Division of Materials Chemistry, Royal Institute of Technology, SE-10044 Stockholm, Sweden

[44] **P. WANG, T. ZHOU, R. WANG y T. T. LIM,** «Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation.» Elsevier Ltd, Vol. 45, pp. 5015-5026, 2011.

[45] **D. Monllor,** Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, Junio de 2010.

[46] **PELAEZ, P FALARAS, V. LIKODIMOS, A.G KONTOS,** *Appl. Catal.* Vol 99, (2010) p 378-387.

[47] **ACEVEDO P, GONZALEZ I, VASQUEZ G, MANRIQUEZ J,** «Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ SOBRE ITO.» *Quim. Nova*, vol 34, pp. 390-396, 2011.

[48] **Kharitono A, Kharitonova L.** Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 81, No. 3, pp. 451-471, 2009

- [49] **Zhijian LI, Shubo DENG, Xuening ZHANG, Wei ZHOU, Jun HUANG, Gang YU**, Removal of fluoride from water using titanium-based adsorbents, *Front Environ Enging* Vol 4, China 2010, p 4-14-420.
- [50] **Bin Li, Bi-Zhou Lin, Ou Zhang, Li-Mei Fu, Hong Liu, Yi-Lin Chen, Bi-Fen Gao**, Heterostructured Tin oxide-pillared tetratitanate with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol 386, China 2012, p1–8.
- [51] **D. HUANG, S. LIAO, JUN-MIN LIU, ZHI DANG, LESLIE PETRIK**. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method.
- [52] **H. YAMAKI, T. UMEBAYASHI, T. SUMITA, S. YAMAMOTO, M. MACKAWA, A. KAWASUSO, H. ITOH**, *Nucl. instrum. Methods Phys. Res. B* 306 (2003) 254-258.
- [53] **D. LI, N. OHASHI, T. KOLODIAZHNYI, H.HANEDA**, *J. Solid stated chem.* 178 (2005) 3293-3302.
- [54] **J.C. YU, W.K. HO, Z.T. JIANG, L.Z. ZHANG**, *Chem. master.* 14 (2002) 3808
- [55] **Yanling M, Chen J, Wang Y, Ding H and Shan Y**, *J. Mater Sci. Technol*, Vol 25 No 1, 2009.
- [56] **J. Yu, G. Dai, and B. Cheng**. Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films. *J. Phys. Chem. C.* (2010) vol 114. p 19378-19385.
- [57] **PELAEZ. M, FALARAS. P, LIKODIMOS. V, KONTOS. A, DE LA CRUZ. A, K. O'SHEA, D. DIONYSIOU**. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR.

[58] Huang. J, Cheuk W., Wu. Y, Frank S.C. Lee. Efficient visible light photocatalytic oxidation of NO on F- and N-codoped spherical TiO₂ synthesized via ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Nanomaterials. Vol 2012. (2012).

[59] Känig. U, Bielski. B, Sehested. K, Inorg. Chem, 1989, 28, 2717.

[60] He. Z, Que. W, Chen. J, Yin. X, Y. He. Photocatalytic degradation of methyl orange over nitrogen-fluorine codoped TiO₂ nanobets prepared by solvothermal synthesis, Applied materials and interfaces, China 2012.

[61] J.C. YU, W. HO K., Z.T. JIANG, ZHANG L., Chem. Master. 14 (2002) 3808

[62] D. LI, HANEDA, H. HISHITA, S. OHASHI, N. NITIN K. LABHSETWAR. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. Journal of Fluorine Chemistry, Vol 126, Enero 2005 p. 69-77.

[63] Wu, D. long, M. Cai, W. C. Chen, Yahui. Low temperature of hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ of photocatalist with high visible light activity. J. of Alloy and Comp. Vol 502 (2010). p. 289-29.

[64] FIJISHIMA, A, T.N. RAO, D. TRYK, J. Photochem. Photobiol.C 1(2000)1.

[65] PARK, CHOI, H, W, PHYS, J. CHEM. B 2004, 108, 4086-4093.

[66] BUSTAMANTE, J. Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minera aurífera. Trabajo de grado para Ingeniero metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2012.

9. ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS.

Reactivo	Fórmula Química	Especificaciones
Tetraisopropóxido de Titanio (IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Aldrich; 97%
2-propanol	CH ₃ CHOHCH ₃	Carlo Erba
Ácido Nítrico	HNO ₃	Carlo Erba 65%
Acetilacetona (AcAc)	CH ₃ COCH ₂ COH ₃	Aldrich; 99%
Naranja de Metilo	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Merck; 100%
Lámina de Acero	Inox. AISI 304	Calibre 18
Etanol industrial	C ₂ H ₆ O	Merck; 98,9%
Acetona	C ₃ H ₆ O	Merck; 99,9%
Trietilamina (TEA)	N (CH ₂ CH ₃) ₃	Merck; 99%
Fluoruro de Amonio	NH ₄ F	Merck, 95%
Cloruro de Mercurio	HgCl ₂	Carlo Erba 99,5%
Cianuro de Potasio	KCN	Merck,97%
Hidróxido de Potasio	KOH	Merck
Sulfato de Potasio	K ₂ SO ₄	Merck;99%
Nitrato de Plata	AgNO ₃	Merck;98%
Yoduro de Potasio	KI	Carlo Erba 99,5%

Equipo	Aplicación
Agitadores Magnéticos FM-008	Agitación de los soles
Dip-Coater- Lab. De Cerámicos	Aplicación de los recubrimientos de TiO ₂ -N-F
Baño de ultrasonido Elma E30H	Limpieza de los sustratos
Horno Modelo 0,8, serie 2094, Industrias Terrígeno	Calcinación de los recubrimientos y los polvos de TiO ₂ -N-F
Autoclave All-American Steam Pressure Sterilizer, 25X120V	Tratamiento hidrotermal de los soles y películas
Colorímetro SMART Lamotte	Seguimiento de la concentración de NM
Lámpara tubo REF. MHN 842 marca PHILIPS, 150w	Pruebas fotoelectrocatalíticas de NM y solución de mercurio cianurada
Fuente de poder regulada – Laboratorio GIMBA	Suministro de potencial

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

A continuación se muestran los pasos a seguir para calcular energía BAND-GAP

➡ Convertir la longitud de onda en nm a m:

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

➡ Mediante la ecuación de Plank y a partir de la longitud de onda encontrar las energías de Band-Gap.

$$E(eV) = h\nu = h \frac{c}{\lambda(m)} \quad h = 4.13566733(10) \times 10^{-15} eV \cdot s$$
$$c = 2,9979245810^8 \frac{m}{s}$$

➡ Pasar lo resultados de absorbancia a % de reflectancia

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

➡ Corregir porcentaje de reflectancia

SES-99-010=99% Reflectancia

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

➡ Aplicar la función Kubelka-Munk (F(R))

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

➡ Realizar la gráfica de la función Kubelka-Munk Vs la energía de excitación de luz

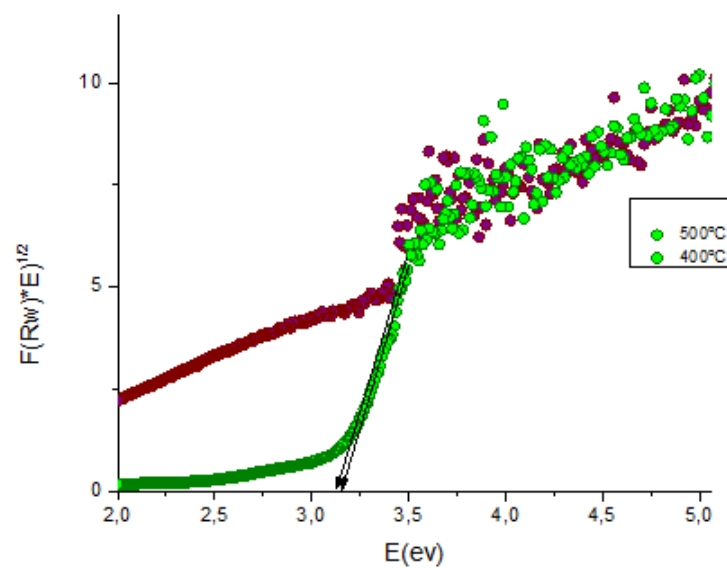
$$F(R(\infty)) \times E^n \text{ Vs. } E$$

Donde:

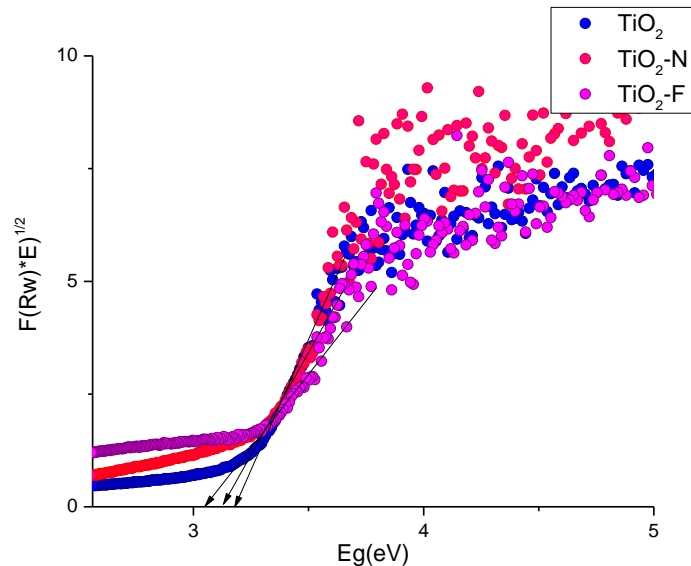
$$n = \frac{1}{2} \text{ Es la Transmisión directa}$$

ANEXO C. CURVAS PARA OBTENER LA ENERGÍA BAND GAP

1. Efecto de la temperatura de calcinación en el band gap de los fotoánodos.



2. Efecto de la relación Ti:F en el band gap de los fotoánodos.



ANEXO D. TRANSFORMACIÓN LINEAL DE LA CONCENTRACIÓN RELATIVA DE NARANJA DE METILO.

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

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

Dada la baja concentración de naranja de metilo, $KC_0 \leq 1$, el término del denominador KC_0 puede ser despreciado. Integrando la ecuación (1) con las condiciones iniciales para $C=C_0$ en $t = 0$ se tiene:

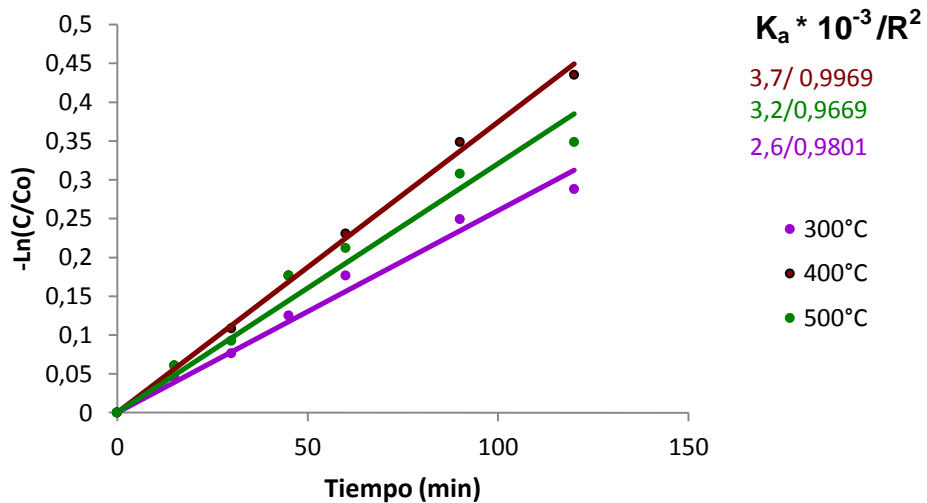
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_a t \quad (2)$$

Donde $K_a = k_r K$ es una constante aparente de primer orden. La gráfica de frente al tiempo representa una línea recta. La pendiente de regresión lineal es K_a .

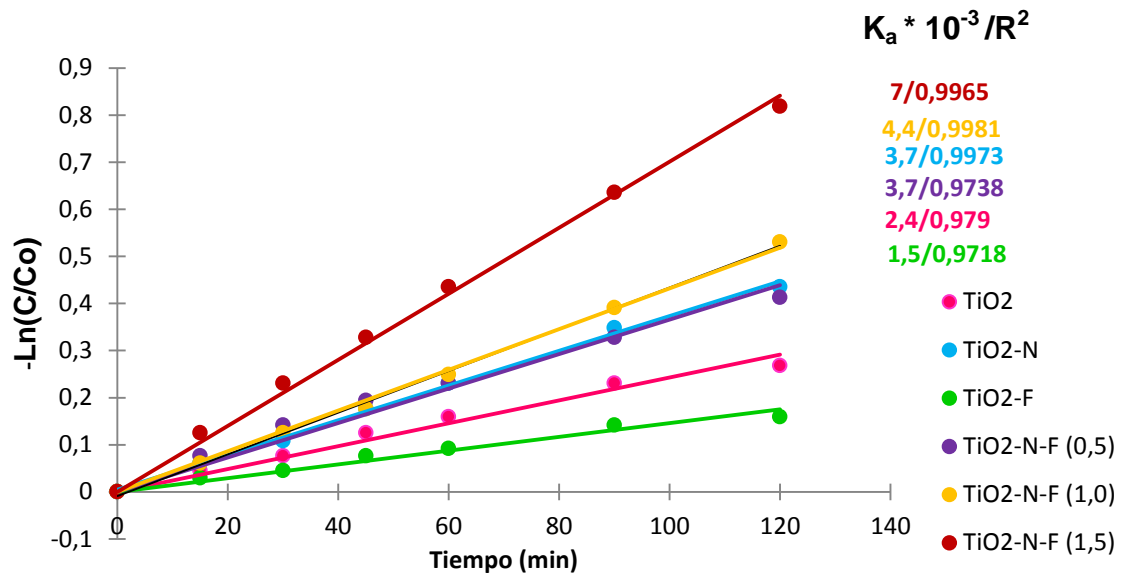
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_a} \quad (3)$$

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

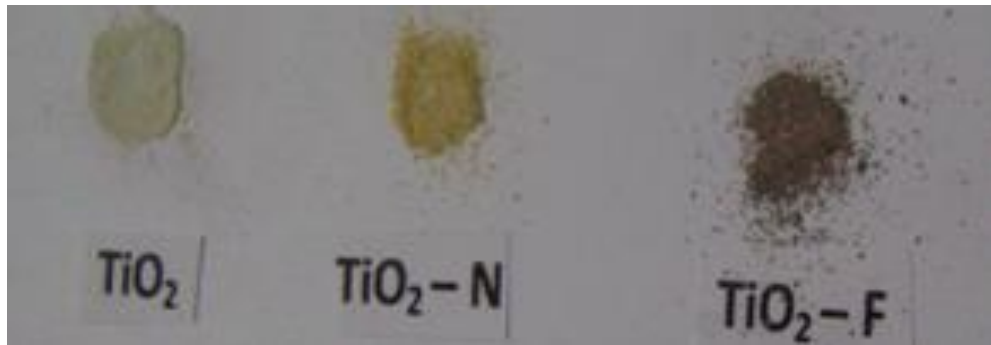
1. Efecto de la temperatura de calcinación



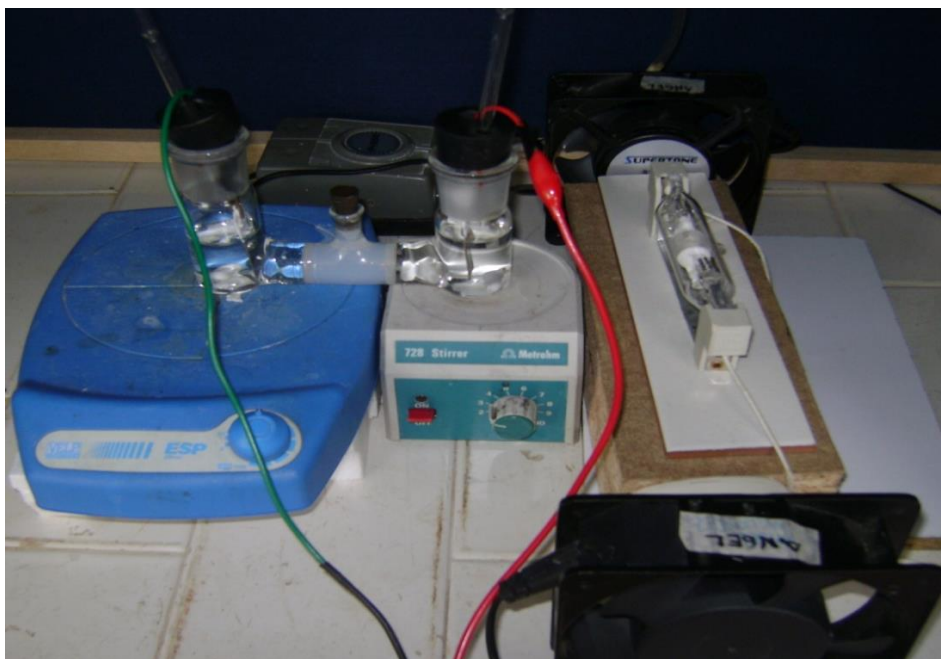
1. Efecto de la relación Ti:F



ANEXO F. EFECTO DE LOS DOPANTES EN LA COLORACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN POLVO



ANEXO G. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REMOCIÓN DE CIANURO Y MERCURIO.



ANEXO H. ECUACIÓN DE SCHERRER PARA OBTENER EL TAMAÑO DEL CRISTALITO

El tamaño del cristalito que compone una muestra policristalina puede ser calculado mediante la ecuación semi-empírica de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{b \cos \theta}$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (0,158 nm para $K_{\alpha 1}$ del Cu), b es la anchura a mitad de altura del pico seleccionado, k es un factor que generalmente se asume como 0,89 y θ el ángulo de difracción. Para este cálculo, se selecciona típicamente el pico más intenso del difractograma.