

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL
ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO A PARTIR DE UREA Y
NITRATO DE AMONIO PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REGIÓN DEL VISIBLE
DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

JUAN CARLOS CORREA ZAPATA

CRISTIAN DAVID AGUIRRE HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
2014

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL
ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO A PARTIR DE UREA Y
NITRATO DE AMONIO PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REGIÓN DEL VISIBLE
DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

TRABAJO DE GRADO

Requisito final para optar al título de Químico Industrial

DIRECTOR

Dr. HOOVER ALBEIRO VALENCIA SÁNCHEZ

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y ESTADO SÓLIDO (GIFES)

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
2014

NOTA DE ACEPTACIÓN:

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL
ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO A PARTIR DE UREA Y
NITRATO DE AMONIO PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REGIÓN DEL VISIBLE
DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

PRESENTADO POR:

JUAN CARLOS CORREA ZAPATA

CRISTIAN DAVID AGUIRRE HERNÁNDEZ

Los suscritos, director y jurado del presente trabajo de grado, una vez revisada la versión escrita y presenciando la sustentación oral, decidimos otorgar la nota de:

Con la connotación de: _____

Para constancia se firma a los diez (10) días del mes de junio del año 2014 en la ciudad de Pereira, Risaralda.

Director:

Hoover Albeiro Valencia Sánchez _____

Jurado:

Yenny Patricia Ávila Torres _____

“La investigación científica es indispensable para cualquier nación; investigar en catálisis es estratégico para cualquier país”.
Bernard Delmon

DEDICATORIA

A Dios por guiar mis pasos día a día y permitirme cumplir mis objetivos, por darme la fuerza de seguir adelante y el privilegio de celebrar mis triunfos rodeado de las personas más importantes en mi vida.

A mis padres, Gloria y Hernán, por emprender conmigo esta carrera y apoyarme en todos mis proyectos; gracias por enseñarme e inculcarme el amor por lo que hago y el respeto por mi profesión. Dios me bendijo con los mejores padres, este trabajo de investigación es de ustedes, los amo.

A toda mi familia, en especial a Juliana, Angela, Luz Dary, Julián y Abilio, gracias por estar siempre conmigo, en las buenas y en las malas, ustedes representan una parte muy importante en mi vida, los quiero mucho.

A todos los que hicieron parte de una u otra forma en mi formación universitaria, el esfuerzo y la dedicación son parte del éxito recogido.

Mil gracias a todos.
Juan Carlos Correa Zapata

A Dios, por armonizarme con su amor, por iluminarme y estar presente en mi vida, porque con su fuerza me ayuda a culminar con éxito mis anheladas metas.

A mis padres, por su infinito amor, paciencia y apoyo porque con su constante lucha se convierten en ejemplo de vida para mí, gran parte de lo que soy se lo debo a ellos... Mi amor y gratitud eternamente.

A mi familia, porque son lo mejor que tengo en la vida, son fuente de gran motivación, sin ellos mi existir carecería de sentido.

A mis amigos, porque a su lado descubrí el verdadero significado de las palabras apoyo e incondicionalidad. Los llevo en el alma.

Hoy solo quiero expresar la alegría que siento y darle gracias a la vida y a todos los que están en mi corazón.

Cristian David Aguirre Hernández

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director Dr. Hoover Albeiro Valencia Sánchez por confiar este trabajo de investigación a nosotros, por apoyarnos y guiarnos en la ejecución del mismo.

A la Dra. Yenny Patricia Ávila Torres por dedicar parte de su tiempo a nuestro trabajo de grado, a su vez, por ayudarnos desinteresadamente a realizar algunas de las pruebas de caracterización, su aporte y colaboración fueron de gran importancia para nosotros, gracias a usted le damos un valor agregado a nuestra tesis.

Al físico Lázaro Huerta Arcos profesor de la Universidad Nacional Autónoma de México y técnico académico asociado al Instituto de Investigaciones en Materiales por la colaboración en los análisis de caracterización de los sólidos sintetizados.

Gracias a todos.

Los autores

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	18
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
3. JUSTIFICACIÓN	21
4. ANTECEDENTES	22
5. OBJETIVOS.....	24
5.1. OBJETIVO GENERAL.....	24
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
6. MARCO TEÓRICO	25
6.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.	25
6.1.1. Generalidades.....	25
6.1.2. Mecanismos de la fotocatalisis heterogénea.....	25
6.1.2.1. Transferencias electrónicas.	25
6.1.2.2. Captura de portadores.	27
6.1.2.3. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	29
6.1.3. Variables que influyen en la fotocatalisis heterogénea.	30
6.1.3.1. Intensidad de la radiación.....	30
6.1.3.2. Potencial de iones hidronios (pH).	30
6.1.3.3. Temperatura.....	31
6.1.3.4. Presencia de oxígeno.	31
6.1.3.5. Adsorción.	31
6.1.3.6. Naturaleza y concentración del contaminante (colorante).....	32
6.1.3.7. Catalizador.	32
6.1.3.8. Diseño del reactor fotocatalítico.....	32
6.1.4. Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea.	33
6.1.4.1. Fotocatalisis de aguas residuales de la industria textil.	33
6.2. FOTOCATALIZADORES.	34
6.2.1. Características de los fotocatalizadores.....	35
6.2.1.1. Conceptos básicos de la semiconducción.	35

6.2.1.2. Factores que influyen en la capacidad catalítica de un semiconductor.	35
6.2.1.3. Efectos del dopaje sobre los semiconductores catalíticos.	36
6.2.1.3.2. Dopaje con iones no metálicos.	36
6.3. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS.	36
6.4. ÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR.	37
6.4.1. Generalidades.	37
6.4.2. Aumento en la eficiencia de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio.	40
6.4.2.1. Dopaje del óxido de titanio con nitrógeno.	40
6.4.3. Aplicaciones del óxido de titanio.	40
6.5. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS.	41
6.6.1. Naranja de metilo.	41
6.6. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.	43
6.6.1. Difracción de rayos X (DRX).	43
6.6.1.1. Generalidades.	43
6.6.1.2. Estado cristalino.	43
6.6.1.4. Métodos de difracción de rayos X.	44
6.6.1.4.1. Método del polvo cristalino.	45
6.6.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.	45
6.6.2.1. Generalidades.	45
6.6.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	46
6.6.3.1. Generalidades.	46
6.6.3.2. Características de los espectros XPS.	47
6.6.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.	47
6.6.4.1. Generalidades.	47
6.6.4.2. Características de los espectros de reflectancia difusa.	48
6.7. TÉCNICA UTILIZADA PARA EL SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO.	49
6.7.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).	49
6.7.1.1. Generalidades.	49

7. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
7.1. MATERIALES.....	51
7.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	51
7.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	51
7.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.	52
7.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	53
7.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.	54
7.3. INSTALACIÓN DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN.	54
7.4. TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA.....	56
8. METODOLOGÍA.....	57
8.1. DOPAJE DEL ÓXIDO DE TITANIO CON NITRÓGENO.....	57
8.1.1. Cálculos estequiométricos para realizar la síntesis del TiO_2-xNx	57
8.1.2. Síntesis del TiO_2-xNx	58
8.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.	59
8.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.....	60
8.3.1. Procedimiento para la degradación del naranja de metilo.....	60
8.3.1.1. Preparación de la solución madre de naranja de metilo (14 mg/L).	60
8.3.1.2. Ajuste del pH de la solución madre de naranja de metilo.....	60
8.3.1.3. Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante.....	60
8.3.1.4. Preparación de la curva de calibración.	60
8.3.1.5. Degradación del naranja de metilo.	61
8.3.1.5.1. Selección de las muestras de los sólidos sintetizados.	61
8.3.1.5.2. Condiciones de reacción.	61
8.3.1.5.3. Procedimiento experimental.	62
8.3.1.5.4. Determinación de la concentración del colorante durante el proceso de degradación.	62
8.3.1.5.5. Determinación del porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	62
8.3.1.5.6. Determinación del porcentaje de degradación del naranja de metilo.....	62

8.3.1.6. Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del naranja de metilo.	63
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
9.1. DOPAJE DEL ÓXIDO DE TITANIO CON NITRÓGENO.....	64
9.1.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.....	64
9.1.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	64
9.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.	66
9.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	66
9.2.1.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.	66
9.2.2. Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier.	68
9.2.2.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.	68
9.2.2.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	70
9.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	72
9.2.3.1. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	72
9.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRS).	74
9.2.4.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.	74
9.2.4.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	77
9.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.....	81
9.3.1. Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante.	81
9.3.2. Curva de calibración para el naranja de metilo a pH=2,5.	82
9.3.3. Degradación del naranja de metilo.....	83
9.3.3.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.	83
9.3.3.1.1. Rutilo no dopado.	84
9.3.3.1.2. Rutilo dopado rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	85
9.3.3.1.3. Rutilo dopado con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	86
9.3.3.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	88
9.3.3.2.1. Degussa P25 no dopada.	88

9.3.3.2.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	90
9.3.3.2.3. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	91
9.3.3.2.4. Degussa P25 dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	92
9.3.4. Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del naranja de metilo.	94
9.3.4.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.	94
9.3.4.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.	95
10. CONCLUSIONES	98
11. RECOMENDACIONES	100
12. BIBLIOGRAFÍA	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los sistemas cristalinos.	44
Tabla 2. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ y en la evaluación de su actividad fotocatalítica.	51
Tabla 3. Cantidades estequiométricas para el dopaje de la Degussa P25 o rutilo a partir de urea y nitrato de amonio como fuentes dopantes.	57
Tabla 4. Cantidades reales para el dopaje del rutilo con urea y nitrato de amonio como fuentes dopantes.	58
Tabla 5. Cantidades reales para el dopaje de la Degussa P25 con urea y nitrato de amonio como fuente dopantes.	58
Tabla 6. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del rutilo con nitrato de amonio.	64
Tabla 7. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del rutilo con urea.	64
Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio.	65
Tabla 9. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje de la Degussa P25 con urea.	65
Tabla 10. Muestras seleccionadas para posteriores análisis.	68
Tabla 11. Valores de la regresión lineal para la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	76
Tabla 12. Valores de la regresión lineal para la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	76
Tabla 13. Valores del band gap para cada muestra.	77
Tabla 14. Valores de la regresión lineal para las muestras dopadas con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2 y 0,8.	80
Tabla 15. Valores de la regresión lineal para las muestras dopadas con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,2 y 0,8.	80
Tabla 16. Valores del band gap para cada muestra.	81
Tabla 17. Longitud de onda de absorción del naranja de metilo a $\text{pH}=2,5$.	81
Tabla 18. Patrones para la curva de calibración del naranja de metilo.	82
Tabla 19. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del naranja de metilo.	83
Tabla 20. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo con rutilo no dopado.	84
Tabla 21. Concentración del naranja de metilo respecto al tiempo de degradación con rutilo no dopado.	84
Tabla 22. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje del rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	85
Tabla 23. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje del rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	85

Tabla 24. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	85
Tabla 25. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje del rutilo con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	86
Tabla 26. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje del rutilo con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	86
Tabla 27. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	86
Tabla 28. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo con Degussa P25 no dopada.	89
Tabla 29. Concentración del naranja de metilo respecto al tiempo de degradación con Degussa P25 no dopada.	89
Tabla 30. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	90
Tabla 31. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	90
Tabla 32. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	90
Tabla 33. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	91
Tabla 34. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	91
Tabla 35. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	91
Tabla 36. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	92
Tabla 37. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	92
Tabla 38. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.	92
Tabla 39. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,2.	95
Tabla 40. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con urea con proporción de nitrógeno 0,8.	95
Tabla 41. Valores de la distribución t student para el dopaje del rutilo.	95
Tabla 42. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,2.	96
Tabla 43. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,8.	96
Tabla 44. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con urea con proporción de nitrógeno 0,8.	96
Tabla 45. Valores de la distribución t student para el dopaje de la Degussa P25.	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del óxido de titanio en su fase cristalina rutilo.	19
Figura 2. Estructuras del nitrógeno sustitucional (a) y del intersticial (b).	23
Figura 3. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia.	34
Figura 4. Esquema de ubicación de bandas para un metal, un semiconductor y un aislante.	35
Figura 5. Esquema de las estructuras de las fases cristalinas (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.	37
Figura 6. Espectro de absorción ultravioleta visible de las fases cristalinas del óxido de titanio.	38
Figura 7. Estructura química del naranja de metilo.	42
Figura 8. Equilibrio ácido-base del naranja de metilo (NM).	42
Figura 9. Esquema del montaje del método del polvo cristalino.	45
Figura 10. Efectos de la radiación incidente sobre una muestra.	48
Figura 11. Esquema de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración.	49
Figura 12. Esquema del espectro electromagnético.	50
Figura 13. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.	52
Figura 14. Espectrómetro FT-IR Cary 360.	53
Figura 15. Espectrofotómetro VG-Microtech Multilab ESCA2000.	54
Figura 16. Espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-VIS-NIR.	54
Figura 17. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación del naranja de metilo (izquierda) y proceso de reacción llevado a cabo (derecha).	55
Figura 18. Reactor fotocatalítico construido y lámpara utilizada en la reacción de degradación del naranja de metilo.	55
Figura 19. Espectrofotómetro Genesys TM 20.	56
Figura 20. Diagrama de flujo de la síntesis del óxido de titanio (rutilo y Degussa P25) dopado con nitrógeno.	59
Figura 21. Patrones preparados para la curva de calibración del naranja de metilo a pH=2,5.	61
Figura 22. Difractogramas obtenidos para las muestras dopadas con nitrato de amonio y patrón de difracción de referencia [96-900-7532] TiO ₂ Rutile.	66
Figura 23. Difractogramas obtenidos para las muestras dopadas con urea y patrón de difracción de referencia [96-900-7532] TiO ₂ Rutile.	67
Figura 24. Espectros FTIR de la muestra dopada con nitrato de amonio y del rutilo sin dopar.	69

Figura 25. Espectros FTIR de la muestra dopada con urea y del rutilo sin dopar.	69
Figura 26. Espectros FTIR de la muestra dopada con nitrato de amonio y de la Degussa P25 sin dopar.	71
Figura 27. Espectros FTIR de la muestra dopada con urea y de la Degussa P25 sin dopar.	71
Figura 28. Perfiles XPS. Orbital Ti 2p 3/2 y Ti 2p 1/2 para: (a) proporción de nitrógeno dopante 0,2 (urea), (b) proporción de nitrógeno dopante 0,8 (urea), (c) proporción de nitrógeno dopante 0,2 (nitrato de amonio) y (d) proporción de nitrógeno dopante 0,8 (nitrato de amonio).	73
Figura 29. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	74
Figura 30. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	75
Figura 31. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	78
Figura 32. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	78
Figura 33. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,2.	79
Figura 34. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.	79
Figura 35. Barrido espectral de la solución madre de naranja de metilo a pH=2,5.	82
Figura 36. Curva de calibración del naranja de metilo.	83
Figura 37. Variación de la concentración del naranja de metilo por efecto de los sólidos sintetizados y no dopado.	87
Figura 38. Perfil de actividad fotocatalítica para el dopaje del rutilo.	87
Figura 39. Variación de la concentración del naranja de metilo por efecto de los sólidos sintetizados y no dopado.	93
Figura 40. Perfil de actividad fotocatalítica para el dopaje de la Degussa P25.	93

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron óxidos de titanio a partir de urea y nitrato de amonio como precursores del nitrógeno dopante. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRS). La actividad fotocatalítica de los mismos se evaluó en la degradación del naranja de metilo.

Mediante el método empleado se logró dopar la estructura del óxido de titanio (rutilo y Degussa P25) con nitrógeno, obteniéndose una única fase cristalina. Además, se determinó la fuente dopante más limpia (nitrato de amonio) y la proporción de nitrógeno (0,2) ideal para realizar el dopaje.

El óxido de titanio (Degussa P25) dopado con nitrato de amonio con proporción de 0,2 degradó el azo-colorante al 14,55% en 200 minutos de reacción. Las condiciones de operación utilizadas fueron: concentración de 6 mg/L del colorante, pH de la solución igual a 2,5 y concentración de fotocatalizador de 70 mg/100mL.

ABSTRACT

In the present investigation titanium oxides were synthesized from urea and ammonium nitrate as nitrogen dopant precursors. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The photocatalytic activity of the samples was measured by the degradation of the methyl orange.

By the method it was possible to dope the structure of titanium oxide (rutile and Degussa P25) with nitrogen to obtain a single crystalline phase. Furthermore, the dopant source cleaner (ammonium nitrate) and the proportion of nitrogen (0,2) ideal for doping were determined.

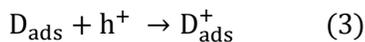
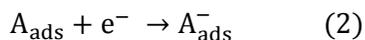
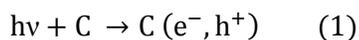
Titanium oxide (Degussa P25) doped with ammonium nitrate ratio of 0,2 degraded the azo-dye to 14,55% in 200 minutes of reaction. The operating conditions used were: concentration of 6 mg/L of dye solution at pH equal to 2,5 and concentration of 70 mg/100mL photocatalyst.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, por poseer propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de compuestos orgánicos [1-5]. Además de sus propiedades fotoconductoras, sus características texturales y estructurales, en conjunto con su cristalinidad, desempeñan un papel importante dentro de cualquier proceso catalítico, por ejemplo la catálisis de superficies [6,7]. Aparentemente la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas son inducidas por una deseable área superficial específica y en el caso del TiO_2 por su fase anatasa estabilizada [8].

El óxido de titanio es conocido como el mejor material fotocatalítico [9], sin embargo, para mejorar su eficiencia es deseable que su respuesta fotocatalítica se pueda mover de la región ultravioleta (UV) a la región visible, una región menos energética. En la actualidad ha sido demostrado que el TiO_2 presenta actividad fotocatalítica bajo luz visible mediante el dopaje con iones no metálicos tales como el carbono, azufre y nitrógeno [10,11].

Cuando un catalizador (C) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de separación entre las bandas de valencia y conducción, conocida como energía band gap ($E_{bg}=h\nu$), ocurre la absorción de estos fotones y la creación de pares electrón-hueco, según indica la figura 1. Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre la adsorción espontánea de aceptores (A_{ads}) y dadores (D_{ads}) de electrones y dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, pueda ocasionar la transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o desde las moléculas donantes [12-15].



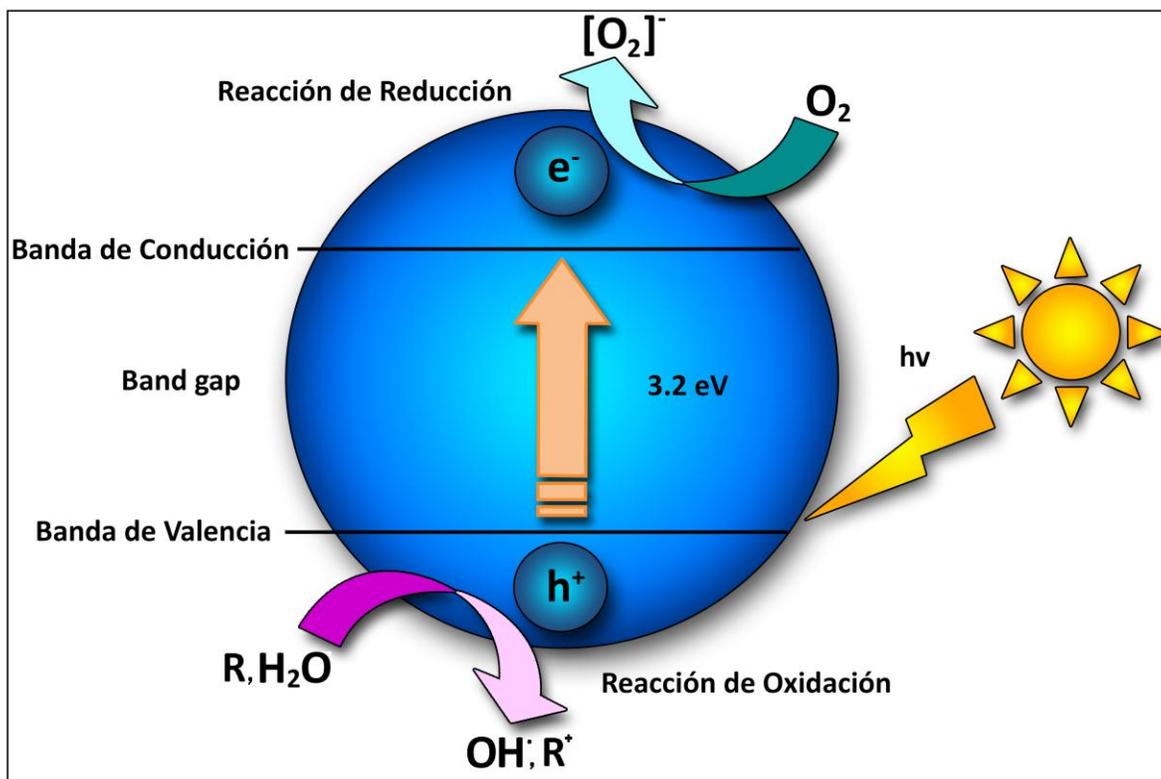


Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del óxido de titanio en su fase cristalina rutilo [16].

Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de fotoexcitación del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo [12-15].

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La degradación de compuestos orgánicos por fotocátalisis heterogénea es muy delimitada para longitudes de ondas pequeñas, por lo cual se hace necesario emplear nuevos métodos para aprovechar gran parte de la intensidad de la región visible producida por la radiación solar y ampliar el rango de trabajo para estas operaciones. En el presente trabajo de investigación se busca obtener un fotocatalizador dopado con urea o nitrato de amonio como fuentes de nitrógeno, con todas las propiedades y características necesarias para poder lograr dichas degradaciones sin perder su eficiencia comparado con otros métodos como la degradación oxidativa, y operar bajo condiciones más óptimas y económicas, como lo es el aprovechamiento de la luz solar como fuente de activación fotocatalítica.

3. JUSTIFICACIÓN

La degradación de compuestos orgánicos es de gran importancia para la solución en procesos industriales contaminantes; se han utilizado métodos como el proceso de degradación oxidativa, remoción de contaminantes orgánicos (colorantes azoicos), mineralización total de contaminantes orgánicos, entre otros. Sin embargo, estos métodos no son tan eficientes como se desea, lo cual hace posible la búsqueda y estudio de nuevas tecnologías encaminadas a la resolución de este problema como la utilización de la fotocatalisis con luz solar y un semiconductor (TiO_2) como catalizador para estas moléculas [17,18]. En este trabajo se sintetizó y caracterizó un fotocatalizador de titanio dopado con nitrógeno, con la finalidad de comparar sus propiedades fotocatalíticas utilizando como fuente de radiación la luz visible y se aplicará en la degradación del naranja de metilo, el cual fue escogido por facilidad y economía.

Una característica de los óxidos metálicos semiconductores, es que pueden excitarse con radiación de no muy alta energía, lo cual incrementa el interés por un posible aprovechamiento de la luz solar, en particular debido a la alta capacidad de producción de vacancias h^+ . Las vacancias pueden reaccionar con agua para producir radicales hidroxilo (OH^\cdot), especies con un alto carácter oxidativo. Ambos, huecos y radicales, son oxidantes muy poderosos que pueden ser usados para destruir la mayoría de los contaminantes orgánicos [17,18].

La fotoactividad del TiO_2 es bien conocida actualmente y hay diversas evidencias de su eficiencia para degradar moléculas contaminantes así como para disociar moléculas de agua, lo cual conduce a la producción de hidrógeno que podría ser usado como combustible limpio. El TiO_2 es un semiconductor cuya energía de separación de bandas es de 3,2 eV y 3,0 eV para sus fases cristalinas anatasa y rutilo, respectivamente. Esta energía corresponde a una $\lambda = 385$ nm. De esta manera, el TiO_2 puede aprovechar alrededor de un 5-8% la intensidad del espectro solar, la parte correspondiente a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm. De esta forma, para inducir procesos fotocatalíticos en el TiO_2 debe ser irradiado con luz ultravioleta que exceda esta energía [17,18].

Con el mecanismo de modificación de la anatasa dopada con nitrógeno (N-TiO_2) se puede afirmar que la sustitución con nitrógeno tiene estados aceptores poco profundos sobre el estado de valencia. En contraste, el TiO_2 dopado con nitrógeno intersticial ha aislado estados de impurezas en el medio del band gap. Estas impurezas de los niveles de energía son principalmente los estados de hibridación $2p$ para el nitrógeno y $2p$ para el oxígeno [19].

4. ANTECEDENTES

El dióxido de titanio (TiO_2) es un ejemplo de un semiconductor de tipo metal-óxido. Se ha estudiado y utilizado ampliamente como material fotocatalítico para la auto-limpieza, purificador de recubrimientos ambientales, espejo antiempañante y muchas otras aplicaciones [20].

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron la actividad fotocatalítica que poseía el dióxido de titanio en soluciones acuosas. Este hallazgo marcó el comienzo de una nueva era en la fotocatálisis heterogénea y propició intensos esfuerzos por parte de los grupos de investigación en estudiar sus propiedades y en encontrar métodos por los cuales esta actividad se viera mejorada. Los investigadores desde un principio y teniendo como argumento los experimentos y análisis previos que se realizaron, vieron la posibilidad de emplear este compuesto en la fotodegradación de contaminantes [21].

A finales de la década de los 80's comenzaron a desarrollarse estudios acerca de la siguiente generación de dióxido de titanio, el objetivo era producir un fotocatalizador activo bajo luz visible y UV, un semiconductor que pudiera absorber y hacer utilizable ambos espectros UV (290-400 nm) y visible (400-700 nm), de tal manera que la luz solar pudiera ser usada en la fotocatálisis con mayor eficiencia [22].

Se ha desarrollado una investigación intensa en la preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio dopado con impurezas no metálicas. Uno de los sistemas más prometedores y ampliamente investigados es el dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO_2 , oxinitruro), que muestra una actividad catalítica significativa en varias reacciones bajo radiación de luz visible [23].

Los primeros reportes de N-TiO_2 comenzaron a aparecer en los años 90's, aunque Sato en 1986 ya había evaluado el dopaje con nitrógeno [24]. Posteriormente se realizaron más estudios con nitrógeno, carbono y azufre. Finalmente en el año 2001, Asahi y colaboradores realizaron estudios de dopaje con aniones y reportaron que el N-TiO_2 era el catalizador necesario para producir materiales de TiO_2 de segunda generación fotoactivos en espectros mayores al ultravioleta [9,25].

Los reportes de Asahi y colaboradores (2001) han conducido a un debate sobre las causas que generan la actividad bajo el espectro visible y proponen que el dopaje con nitrógeno incrementa la fotoactividad reduciendo la brecha de banda [22].

Existen diferentes estrategias para incorporar el nitrógeno al dióxido de titanio que generan materiales con propiedades diferentes. Algunos sufren inestabilidad térmica y centros de recombinación; sin embargo, independientemente al método de preparación, aún el punto clave del debate concierne en la naturaleza y la localización en el sólido de las especies responsables de la fotoactividad bajo luz visible. Muchas especies que contienen nitrógeno se producen durante los tratamientos químicos conduciendo el material final de N-TiO₂ (ver figura 2) y el problema principal es caracterizar las especies presentes en el sistema y racionalizar el papel de cada una de ellas [23].

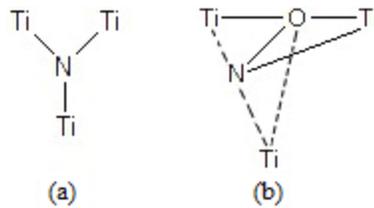


Figura 2. Estructuras del nitrógeno sustitucional (a) y del intersticial (b) [23].

Otro tema importante concierne a la estructura electrónica del material dopado y su modificación por radiación. Por un lado, algunos autores argumentan que la brecha entre las bandas es reducida por el desplazamiento de la banda de valencia; esto es el ancho de brecha del TiO₂ disminuye en la presencia del dopante. El término estrechamiento de banda utilizado por Asahi y colaboradores se refiere a un desplazamiento de la banda de valencia hacia la banda de conducción [26]. Se ha comprobado que el nitrógeno dopado en sitios sustitucionales del TiO₂ es indispensable para el estrechamiento de la brecha de banda y de la actividad fotocatalítica [25].

Como ya se ha mencionado, en el caso de TiO₂, la energía de band gap es 3,2 eV, y solo la radiación UV con una longitud de onda mayor o igual a 387 nm posee una energía igual o superior a este valor. El dopaje del dióxido de titanio modifica la energía de band gap y el proceso de recombinación hueco/electrón. Esta modificación tiene como objetivo la obtención de un catalizador capaz de usar una banda espectral mayor que la UV, que restringe la utilización a solo un 5% de la energía total disponible [27].

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

- Obtener, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio respecto al óxido de titanio no dopado (rutilo y Degussa P25).

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Dopar óxido de titanio (rutilo y Degussa P25) mediante urea y nitrato de amonio como fuentes de nitrógeno.
- Caracterizar el óxido de titanio dopado con urea y nitrato de amonio empleando las siguientes técnicas: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.
- Evaluar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con urea y nitrato de amonio en la degradación del naranja de metilo.
- Comparar los resultados obtenidos en la degradación del naranja de metilo con cada una de las fuentes dopantes y seleccionar cuál fuente y qué proporción de nitrógeno dopante es la mejor para llevar a cabo este proceso.

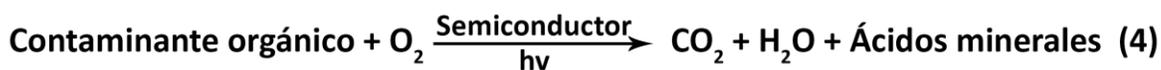
6. MARCO TEÓRICO

6.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

6.1.1. Generalidades.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato [28]. Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debida a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador que a su vez podrían ceder electrones al catalizador. El primer caso es el más común y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea [29].

Este proceso de fotodegradación basado en el uso de semiconductores contribuye a la formación de especies altamente oxidantes como lo es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual se encarga de mineralizar la materia orgánica hasta los productos deseados, dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) [30-32].



Este proceso es capaz de degradar los contaminantes hasta niveles de concentración aceptables según la legislación vigente para éstos. Además, la fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización de diversos compuestos orgánicos ya que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen muchos compuestos orgánicos [30-32].

6.1.2. Mecanismos de la fotocatalisis heterogénea.

6.1.2.1. Transferencias electrónicas.

Por definición, un semiconductor tiene una estructura de bandas caracterizada por una serie de niveles cerrados de energía, asociados a los enlaces covalentes que componen la red cristalina (banda de valencia) y una segunda serie espacialmente difusa de niveles, energéticamente similares, situados a mayor energía y asociados con la conducción en el macrocristal molecular (banda de conducción) [21].

La magnitud del band gap entre las poblaciones electrónicas de ambos niveles gobiernan el grado de población electrónica térmica de la banda de conducción (por lo tanto, la magnitud de la conductividad eléctrica de la partícula) en su estado intrínseco. El band gap también define la sensibilidad del semiconductor a la irradiación de una determinada longitud de onda [21].

La excitación con luz de una energía superior a la del band gap, promueve un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando así una vacante electrónica o hueco en la banda de valencia. La clásica imagen de un hueco es la de una vacancia electrónica altamente localizada en la red de la partícula semiconductor iluminada [21].

El electrón fotogenerado usualmente relaja térmicamente hasta cierto nivel, tanto la banda de conducción como en la de valencia pero no mucho más allá de un valor dado, ya que se crearía un desequilibrio entre electrones y huecos. Solo determinados “electrones calientes” pueden ser transferidos a través de la interfase del semiconductor a una velocidad competitiva con una relajación interna. Así, por ejemplo, los electrones de la banda de conducción generados entre cristales de TiO_2 por radiólisis de pulso o por excitación “flash” del semiconductor exhiben modelos de reactividad química que pueden ser monitoreados [33].

A diferencia de los metales, algunos semiconductores “estabilizan” los pares electrón-hueco. Esto asegura a los pares un tiempo de vida lo suficientemente largo como para permitir que estas especies participen en la transferencia electrónica interfacial. Además, la fotoexcitación genera usualmente pares e^-/h^+ equilibrados en los bordes de las bandas de conducción y valencia. Los componentes de estos pares activados cuando son transferidos a través de la interfaz heterogénea son capaces, respectivamente, de reducir y oxidar a un sustrato adsorbido [21].

Si un hueco alcanza la superficie del semiconductor puede reaccionar con un sustrato adsorbido por transferencia interfacial de electrones, siempre y cuando el adsorbato posea un potencial redox apropiado para permitir termodinámicamente la reacción. De este modo, un donante de electrones adsorbido puede ser oxidado por transferencia de un electrón a un hueco fotogenerado en la superficie y un aceptor adsorbido puede ser reducido por aceptación de un electrón desde la superficie. La captura de huecos genera radicales catiónicos $D^{+\bullet}$ y el de electrones radicales aniónicos $A^{\bullet-}$ [21].

Estos radicales iónicos pueden participar a través de diversos mecanismos [21]:

1. Pueden reaccionar consigo mismo o con otros adsorbatos.

2. Pueden volver a recombinarse por transferencia electrónica para formar estados excitados de algunos de los reactivos o perder la excitación energética por un camino diferente al de la irradiación.
3. Pueden difundirse desde la superficie del semiconductor y provocar reacciones químicas en el interior del volumen del disolvente.

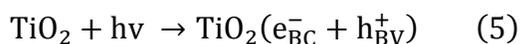
Si la velocidad de formación de radicales donantes D^{*+} es cinéticamente competitiva con la velocidad de retrotransferencia electrónica puede ocurrir una oxidación fotoinducida de alguna molécula con un potencial de oxidación menos positivo que el del semiconductor en el límite de su banda de valencia. Desde estas condiciones, la transferencia electrónica en la superficie iluminada está termodinámicamente permitida [21].

6.1.2.2. Captura de portadores.

Las partículas de semiconductores poseen generalmente sobre su superficie altas densidades de defectos puntuales, cuya naturaleza está en función del método de preparación utilizado [34]. Bajo iluminación, los portadores libres producidos son fácilmente capturados en estos puntos sufriendo su posterior recombinación [21].

A fin de que la fotocatalisis pueda ser químicamente productiva, los pares electrón-hueco formados deben ser “capturados”, es decir, debe evitarse su recombinación. Esto se puede llevar a cabo por la captura de un hueco de un electrón o de ambos. Por lo que se tendrán cambios fotoquímicos asociados con la captura de electrones y con la captura de huecos [21].

Un ejemplo de los cambios asociados con la captura de electrones se presenta en las partículas de TiO_2 en su forma de anatasa, donde los electrones fotogenerados son capturados en defectos estructurales que corresponden a la forma Ti^{4+} en la red cristalina [21]:



Los grupos hidroxilos localizados sobre la superficie del dióxido de titanio pueden ser considerados como trampas para los huecos de la banda de valencia. Químicamente este hueco atrapado puede ser considerado como un anión (O^-) superficial. Este proceso de captura de huecos en el TiO_2 es de menor importancia que el de captura electrónica. Mientras que la mayoría de los huecos capturados se recombinan en la banda de

conducción con los electrones capturados. Se ha sugerido, que una pequeña fracción de los grupos O^- sufren una dimerización en la superficie para formar peróxido de titanio [21].

Puesto que la recombinación de un par fotogenerado ocurre en el orden de nanosegundos, la velocidad de captura interfacial de portadores debe ser muy rápida, si se quiere llevar a cabo la conversión del electrón adsorbido en un electrón almacenado químicamente en un par redox. La velocidad requerida para la captura del portador debe ser más rápida que la de difusión. De esta manera, las especies que actúan como trampas deben estar preasociadas con la superficie antes de la llegada del fotón activador. En ocasiones, la presencia de “reactivos de sacrificio” puede ayudar a la captura de huecos ya que los electrones de la banda de conducción pueden ser transferidos más lentamente sin una excesiva recombinación electrón-hueco [35].

Debería hacerse notar también, que algunos disolventes pueden asimismo participar de la fotoactividad. En particular, cuando el disolvente es agua, la captura oxidativa de huecos $H-OH^-$ fragmentará el agua en un radical hidroxilo enlazado superficialmente y un protón adsorbido [21].

Las capturas electrónicas suprimen de manera análoga las recombinaciones electrón-hueco. Dado que la banda de conducción del TiO_2 es casi isoenergética con el potencial de reducción del oxígeno en disolventes inertes, la absorción del oxígeno sirve como una trampa para los electrones fotogenerados en la banda de conducción en algunas reacciones fotocatalíticas [36].

A menudo se ha encontrado que la actividad fotocatalítica es suprimida en ausencia de oxígeno, debido a la retrotransferencia electrónica desde las especies activas presentes a la superficie catalítica. La especie resultante, superóxido (O_2^-) es altamente reactiva y puede atacar en cualquier caso moléculas orgánicas o intermedios absorbidos, o después de la protonación puede proveer de otra fuente de radicales hidroxilos superficiales [21].

La dependencia de las reacciones con respecto a las concentraciones de oxígeno ha sido explicada por la implicación de la absorción y el agotamiento del oxígeno en oscuridad y bajo iluminación [37]. Existen también evidencias que algunos sustratos pueden actuar como trampas para los huecos fotogenerados, directamente o a través de radicales superficiales [21].

6.1.2.3. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

La preadsorción en una reacción de catálisis heterogénea puede ser representada a través del empleo de modelos cinéticos. Uno de estos modelos es el de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo asume que [21]:

1. En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Solo un sustrato puede unirse a cada punto superficial.
3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial.
4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de los puntos activos que se unen a los sustratos.

Con estas afirmaciones la cobertura superficial (θ) puede ser relacionada con la concentración inicial del sustrato C y la constante aparente de adsorción en el equilibrio K, mediante [21]:

$$\theta = \frac{KC}{(1 + KC)} \quad (1)$$

La velocidad de formación del producto se describe por la siguiente expresión, donde k es la constante aparente de reacción que ocurre en el lugar activo de la superficie fotocatalítica [21].

$$r_{L-H} = \frac{-dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (2)$$

La linealidad de la representación de $1/r_{L-H}$ frente a $1/C$ asegura casi siempre, la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood, donde $1/k$ es la ordenada en el origen y $1/kK$ la pendiente [21].

Aunque el modelo L-H evita la necesidad de una formulación matemática compleja de la superficie enlazante y por lo tanto, la necesidad de emplear parámetros no determinados experimentalmente tiene, no obstante, limitaciones inherentes. Para las reacciones que

implican una cierta competencia entre dos o más productos por un punto de adsorción se ha sugerido la expresión, donde i son las especies que compiten por un centro activo [21].

$$r_{L-H} = \frac{kKC}{[1 + KC + \sum K_i C_i]} \quad (3)$$

A pesar de que la preadsorción es un requerimiento necesario para la asunción del modelo de L-H, un amplio rango de reacciones pueden ser descritas en éstos términos aunque se parta de diferentes afinidades entre los sustratos y las superficies fotocatalíticas [21].

6.1.3. Variables que influyen en la fotocatalisis heterogénea.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalizado y son determinantes en la eficiencia global del proceso [38].

6.1.3.1. Intensidad de la radiación.

La intensidad de la radiación utilizada ha de ser suficiente para alcanzar todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares de carga. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos, con un comportamiento de orden 1, hasta un determinado valor de intensidad. A partir de este valor el orden parcial pasa de 1 a 0,5 debido a que el aprovechamiento de los fotones empieza a estar limitado por el fenómeno de recombinación de los electrones y huecos. A mayores intensidades de radiación se produce un nuevo cambio a orden cero que indica que el catalizador no puede generar más pares aun cuando aumente el flujo radiante [39].

6.1.3.2. Potencial de iones hidronios (pH).

Dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que afectan su comportamiento como adsorbente y, por tanto, a la eficiencia de contacto con las especies participantes en las reacciones. Por otro lado, en el caso de semiconductores de naturaleza anfótera como es el TiO_2 , su punto isoeléctrico está directamente relacionado con la tendencia a la floculación, con lo que una modificación del pH del medio condicionará el estado de agregación de sus partículas. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas, de mayor o menor accesibilidad para el catalizador [39], lo cual se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación [40].

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$) [40]. Al aumentar el pH en la fase acuosa el poder oxidante disminuye y el poder reductor se incrementa debido a la dependencia de los potenciales con la acidez del medio, esto puede afectar el proceso inhibiendo reacciones químicas determinadas [41].

6.1.3.3. Temperatura.

Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante en este sentido [39]. Sin embargo, cuando se aumenta la temperatura la solubilidad del oxígeno disuelto puede disminuir, por lo cual su disponibilidad en la reacción también lo hace. Se puede suponer que al existir un aumento en la temperatura los choques moleculares entre el contaminante y el semiconductor aumentan mejorando de esta manera la cinética de la reacción [41].

6.1.3.4. Presencia de oxígeno.

Las velocidades y la eficacia global en las degradaciones fotoasistidas de sustratos orgánicos pueden ser sustancialmente mejoradas en presencia de oxígeno o por la adición de diversas especies inorgánicas oxidantes como el peróxidisulfato, periodato o peróxidos. El efecto del oxígeno molecular se manifiesta en la captura de electrones desde la banda de conducción, evitando las recombinaciones de éstos con los huecos [21].

En el dióxido de titanio se ha comprobado que la forma cristalina rutilo posee menor fotoactividad que la anatasa (a pesar del hecho de que ambas formas son termodinámicamente capaces de reducir el O_2), esto ha sido explicado por la mayor velocidad de recombinación e^-/h^+ en el rutilo, dado que posee una menor capacidad para adsorber O_2 [21].

6.1.3.5. Adsorción.

La adsorción puede poseer una particular importancia ya que las reacciones que se dan en la fotocatalisis heterogénea pueden efectuarse en la interfase solución-superficie del semiconductor y ser promotoras de que el contaminante se descomponga en diferentes especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la disolución. Además del reactivo que se está tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador; podría ser el caso del disolvente, productos intermedios y finales de la reacción, o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio [36,42].

6.1.3.6. Naturaleza y concentración del contaminante (colorante).

El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados a la naturaleza del contaminante a degradar, ya que ésta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedios puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial [39].

La fotocatalisis heterogénea no es habitualmente una opción favorable si las concentraciones exceden el valor de 1000 mg/L a menos que se establezca un paso de dilución previo [40].

6.1.3.7. Catalizador.

El primer aspecto a considerar es la cantidad de catalizador utilizado, puesto que constituye la fuente de generación de los portadores de carga. Es evidente que la velocidad de una reacción fotocatalítica guardará una proporcionalidad directa con la concentración de catalizador [39]. Este comportamiento continúa hasta un valor límite de concentración, a partir del cual la velocidad se mantiene constante. Finalmente, a concentraciones muy altas de catalizador [43], los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación comienzan a hacerse significativos impidiendo la completa iluminación del sólido [39].

Para el TiO_2 , el intervalo de concentraciones óptimo para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones es entre 0,1 y 5,0 g/L [44].

Un fotocatalizador con una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna presenta características ventajosas para algunas aplicaciones. Normalmente, se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la fase cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a su mayor capacidad de adsorción del oxígeno molecular, sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas sólidas cristalizan de tal manera que presentan una amplia variedad de defectos superficiales modificando de forma importante su reactividad química [38].

6.1.3.8. Diseño del reactor fotocatalítico.

En la actualidad, la mayor parte de las instalaciones fotocatalíticas han sido diseñadas con fines de investigación para obtener datos cinéticos y mecánicos (modelos piloto) que puedan ser extrapolados al desarrollo de aplicaciones reales futuras [39]. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor juegan un papel importante en el resultado final

de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, la distribución de luz, entre otros, van a influir sobre el rendimiento final del proceso [40].

6.1.4. Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea pueden dividirse, a groso modo, en energéticas y medioambientales, es esta última la que ha acumulado un mayor esfuerzo a lo largo de los últimos 30 años. Una de las principales aplicaciones que más interés ha despertado en la comunidad científica es el tratamiento y purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 [45].

6.1.4.1. Fotocatalisis de aguas residuales de la industria textil.

La fotocatalisis con luz solar se presenta como una alternativa sencilla y económica para el tratamiento de aguas residuales coloreadas de efluentes de la industria textil. Por ejemplo, el uso de esta tecnología para degradar y mineralizar el colorante naranja reactivo 84 puede abrir una ruta alternativa a los procesos tradicionales de oxidación. La tecnología de degradación fotocatalítica basada en el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador y luz ultravioleta solar de baja energía (320-390 nm) es muy atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas [46,47].

La generalidad del método ha sido probada a nivel de laboratorio para hidrocarburos, compuestos orgánicos clorados y fosforados contenidos en pesticidas y herbicidas, colorantes y surfactantes. La descontaminación solar de aguas residuales con colorantes utilizados en la industria textil por medio de fotocatalizadores, evitará que a los recursos hídricos lleguen compuestos orgánicos de difícil degradación, muchos de ellos tóxicos, como es el caso de algunos colorantes. Esto permitirá que las plantas de potabilización capten aguas de más fácil tratamiento y que además la fauna y flora acuática corran menos peligro de extinción. Este tratamiento es una tecnología limpia que aprovecha la energía solar, no es contaminante, usa fotocatalizadores no contaminantes y no se originan subproductos tóxicos y lodos, por la mineralización de los compuestos orgánicos. Además, los fotocatalizadores se pueden recuperar y reutilizar nuevamente [48-51].

Otra posible aplicación consiste en la desinfección de aguas contaminadas que contienen microorganismos, tales como coliformes y estreptococos. La técnica puede reducir la cantidad de unidades formadoras de colonias (UFC) de ambos grupos en 3 órdenes de magnitud, con alrededor de 3 horas de irradiación. La luz solar también presenta una importante actividad bactericida pero esta es menor que la obtenida mediante la lámpara UV. Sin embargo, las características del proceso limitan la aplicabilidad de la técnica para

tratar grandes volúmenes de agua. No obstante, puede resultar muy importante para purificar agua en lugares remotos, con escasos recursos energéticos [52].

6.2. FOTOCATALIZADORES.

Entre los distintos catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), óxidos de hierro, trióxido de wolframio (WO_3) y sulfuro de zinc (ZnS). Estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar. Sin embargo, el material que ha mostrado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de las reacciones estudiadas es el TiO_2 ; a su vez, presenta otras características deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, baja toxicidad y bajo costo [53].

Por otro lado, tiene el inconveniente de su band gap, el cual corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe solo una pequeña parte del espectro solar. Por esta razón, se ha buscado métodos como el dopaje catiónico, aniónico, entre otros, para aumentar la eficiencia en la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio en la región del visible del espectro electromagnético [54].

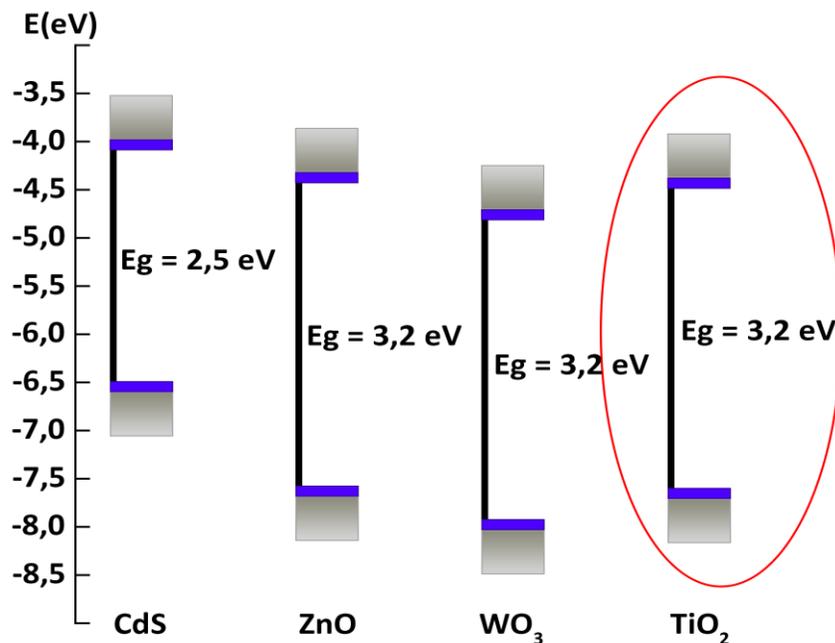


Figura 3. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia [55].

6.2.1. Características de los fotocatalizadores.

6.2.1.1. Conceptos básicos de la semiconducción.

Los semiconductores presentan una región vacía a diferencia de los metales, que tienen una continuidad en sus estados electrónicos y un band gap más estrecho que el de un aislante. Por lo tanto, esta situación permite que algunos electrones que se encuentran en la banda de valencia (ocupando la última capa del nivel energético de los átomos) se desplacen a la banda de conducción donde se encuentran los electrones libres, requiriendo solamente una pequeña cantidad de energía [16].

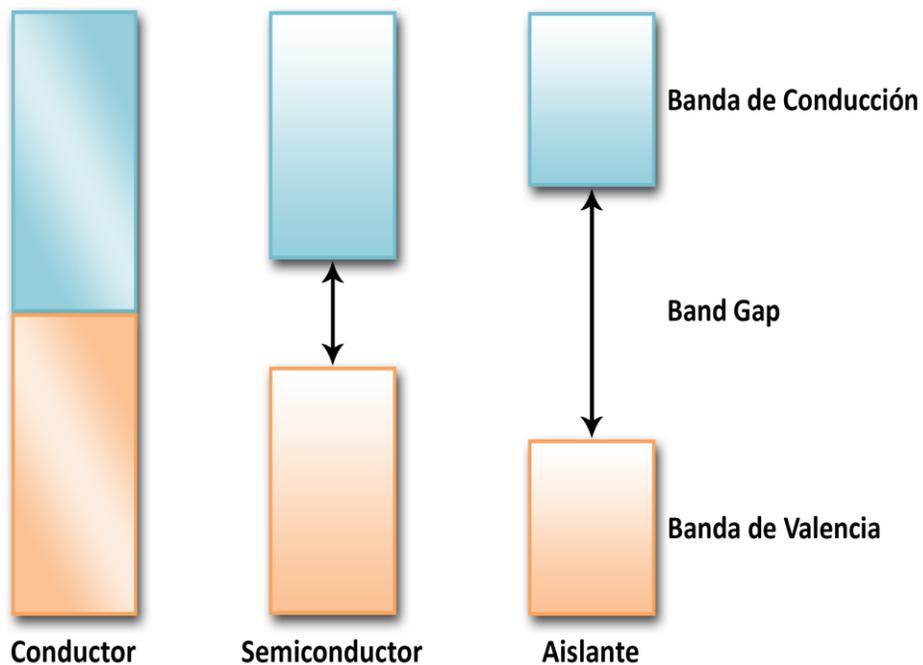


Figura 4. Esquema de ubicación de bandas para un metal, un semiconductor y un aislante [16].

6.2.1.2. Factores que influyen en la capacidad catalítica de un semiconductor.

Los semiconductores empleados en fotocatalisis se caracterizan de una manera general, porque sus conductividades son usualmente bajas y porque éstas aumentan drásticamente con la temperatura. La semiconductividad suele ser extrínseca, es decir, inducida por la acción de dopantes [21].

El catalizador desempeña un papel esencial en la eficacia de la fotoconversión, siendo importantes su composición química y su estructura con respecto a las etapas de proceso

involucradas, incluyendo la absorción y dispersión de la energía radiante y la adsorción del sustrato y compuestos derivados [21].

6.2.1.3. Efectos del dopaje sobre los semiconductores catalíticos.

6.2.1.3.2. Dopaje con iones no metálicos.

El dopaje con aniones (N, F, C, S, etc.) en el TiO₂ cristalino puede cambiar su foto-respuesta en el espectro del visible. A diferencia de los iones metálicos (cationes), los aniones son menos probables para formar centros de recombinación y por lo tanto, son más eficaces para mejorar la actividad fotocatalítica. Asahi y colaboradores determinaron el contenido de C, N, F, P y S para el dopaje sustitucional del O en el TiO₂ (anatasa). Se descubrió que la combinación de estados *p* del N con los estados *2p* del O podrían cambiar la banda de valencia (BV) hacia arriba para reducir la brecha de banda del TiO₂. Aunque el dopaje con azufre (S) había resultado en una reducción similar al del ancho de brecha, se reportó que el radio iónico del S era demasiado grande para ser incorporado en la red cristalina del TiO₂. Los dopantes carbono (C) y fósforo (P) demostraron ser menos efectivos ya que los estados introducidos eran tan profundos que los portadores de carga foto-generados eran con dificultad, transferidos a la superficie del catalizador [56]. El dopaje con nitrógeno parece ser más efectivo, generando la reducción del band gap del semiconductor, lo cual es atribuido a la combinación de los estados N *2p* y O *2p*, permitiendo la excitación del catalizador bajo luz visible [57].

6.3. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS.

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocátalisis se emplean lámparas como fuente de luz y de excitación del catalizador. Los aspectos abordados incluyen estudios específicos de la degradación de diversos contaminantes, la caracterización de nuevos catalizadores, incluyendo TiO₂ en sus variantes (impurificado con iones metálicos y no metálicos (dopaje), sensibilizado con tintas y colorantes, formas nanocristalinas, entre otras), así como la investigación sobre aspectos fundamentales de la fotocátalisis. Las lámparas más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros [40].

6.4. ÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR.

6.4.1. Generalidades.

El óxido de titanio se presenta en la naturaleza bajo tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo (ver figura 5), estas formas pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 . Las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. Las dos estructuras cristalinas (a) y (b) difieren por la configuración de ensamble de la cadena de octaedros y por la distorsión de cada octaedro. Cada ion de Ti^{4+} es rodeado por un octaedro de seis iones de O^{2-} . El octaedro del rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que el octaedro en la anatasa es significativamente más distorsionado, por lo tanto, su simetría es menor que la ortorrómbica. Por otro lado, las distancias Ti-Ti en la fase anatasa (0,379 y 0,304 nm) son mayores que en la fase rutilo (0,357 y 0,296 nm), mientras las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0,1934 y 0,1980 nm) que en la fase rutilo (0,1949 y 0,1980 nm). En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno), mientras en la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en la estructuras de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas del TiO_2 [55].

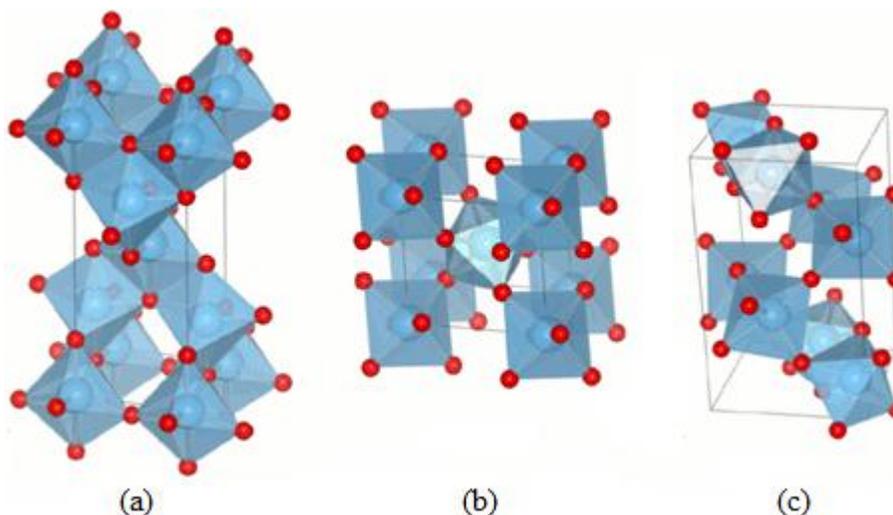


Figura 5. Esquema de las estructuras de las fases cristalinas (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita [58].

Las tres formas alotrópicas del TiO_2 pueden prepararse de manera artificial aunque solo el rutilo presenta una forma térmicamente estable. La transformación de anatasa a rutilo está

fuertemente influenciada por la temperatura y por algunas sustancias que pueden actuar como promotores o inhibidores de la transformación. La velocidad de transformación de la anatasa en rutilo adquiere un valor mensurable cerca de los 600 °C, aunque no se puede considerar este valor como el de la temperatura de transición. El cambio alotrópico efectuado no es reversible [21].

Las formas de rutilo y anatasa son las más importantes en fotocatalisis y a nivel comercial, pueden ser fácilmente distinguidas a través de medidas de difracción de rayos X. Estas dos formas tetragonales presentan también propiedades anisótropas (propiedades ópticas que varían con la orientación de los ejes cristalográficos con respecto al haz incidente). En la mayoría de las aplicaciones la distinción entre ejes deja de tener importancia en cuanto se presentan en forma de partículas policristalinas con los ejes orientados de manera aleatoria [21]. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica debido probablemente a un área específica superior, una diferencia de band gap o diferencia de tiempos de vida de los fotoportadores [58].

El band gap de la anatasa es de 3,2 eV que permite el uso de una gran variedad de lámparas comerciales como fuentes de excitación. La forma rutilo posee un band gap más pequeño, 3,0 eV [59,60], aunque su actividad fotocatalítica es relativamente menor [13]. En la figura 6 se muestran los espectros de absorción de las fases cristalinas del óxido de titanio.

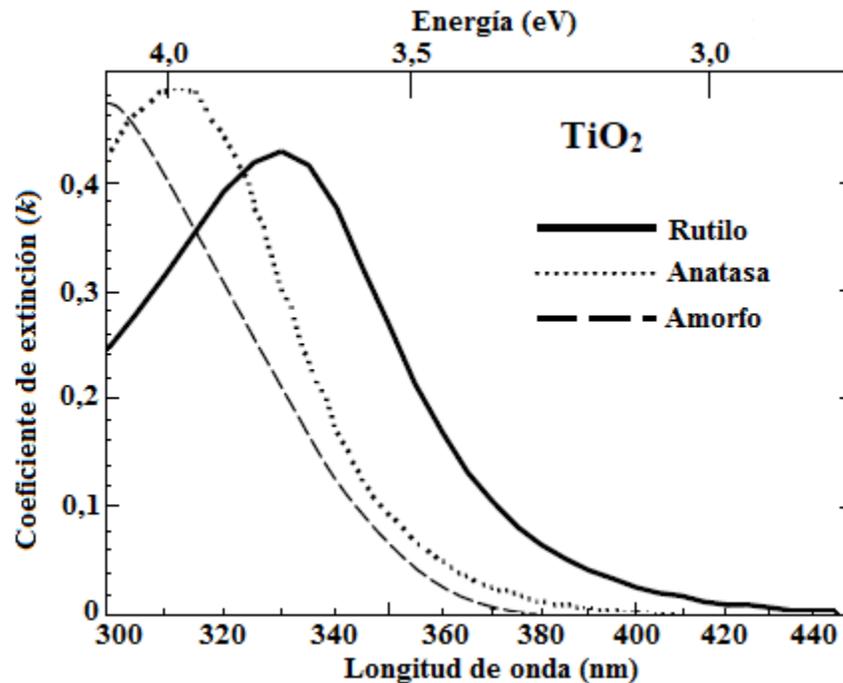


Figura 6. Espectro de absorción ultravioleta visible de las fases cristalinas del óxido de titanio [61].

El rutilo está dentro de la familia de los semiconductores puesto que su conductividad crece de manera importante con la temperatura y es muy sensible a las deficiencias de oxígeno en su red cristalina. El TiO_2 (rutilo) es térmicamente estable (punto de fusión de $1855\text{ }^\circ\text{C}$) y muy resistente a los ataques químicos. Cuando se calienta a altas temperaturas y vacío hay una leve pérdida de oxígeno que equivale a la formación de óxidos subestequiométricos $\text{TiO}_{1.97}$, presentando entonces un color azul marino que vuelve a ser blanco cuando se calienta de nuevo en presencia de aire (reoxidación) [21].

Así mismo, la utilización de nanopartículas cristalinas de dióxido de titanio consideradas en el campo de las decenas de los nanómetros o menores, ha adquirido un renovado interés en la última década. Desde el punto de vista de la fotocatalisis, la utilización de nanopartículas cristalinas aporta numerosas ventajas y prueba de ello es que varios de los dióxidos de titanio disponibles comercialmente, como el clásico P25 de la compañía alemana Degussa, están constituidos por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm, que forman agregados de cristales de alrededor de 700 nm y un área B.E.T de $48\text{ m}^2/\text{g}$ [62]. Esto es debido a que sus propiedades electrónicas y estructurales pueden ser diferentes de los sólidos con idéntica composición pero con dimensiones micrométricas. Una de las ventajas que presentan los materiales nanocristalinos es que por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones superficiales. Teniendo en cuenta que los sitios catalíticamente activos se encuentran en la superficie, esta característica convierte a los materiales nanoestructurados en atractivos desde el punto de vista de la catálisis [63].

Sin embargo, el aprovechamiento del espectro solar que alcanza la superficie terrestre es relativamente bajo por lo que existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico que afectan fundamentalmente a estos dos aspectos, entre las que destacan las que se resumen a continuación [64].

- Empleo de semiconductores acoplados: la iluminación de uno de los dos y las interacciones entre ellos aumentan la eficiencia en los procesos de separación de carga [65].
- Empleo de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos o de modificaciones a nivel superficial: tiene el objeto de separar las reacciones anódicas y catódicas disminuyendo así la velocidad del proceso de recombinación electrón-hueco [66].
- Modificación del semiconductor: para ampliar su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco.

Éstas incluyen el dopaje con heterocaciones o el empleo de sistemas de tamaño pequeños de cristal (por debajo de 10 a 15 nm) y deposición de un metal sobre la superficie de un semiconductor [67,68].

De entre estas tres estrategias, la última puede inducir modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor, con estabilización de fases activas, así como favorecer la presencia de defectos estructurales en la red provocados al introducir el heterocación o al modificar el tamaño de partícula cristalina. Estas modificaciones pueden proporcionar importantes mejoras del comportamiento fotocatalítico del material [69].

6.4.2. Aumento en la eficiencia de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio.

En el presente trabajo de investigación se analizó el aumento en la eficiencia de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio por medio del dopaje con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio como fuentes del nitrógeno dopante.

6.4.2.1. Dopaje del óxido de titanio con nitrógeno.

La inserción de átomos de nitrógeno en el TiO_2 produce estados localizados en el espacio del band gap, justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando el TiO_2 dopado con nitrógeno se expone a la luz visible los electrones son promovidos desde estos estados localizados hasta la banda de conducción [70].

El nitrógeno puede incorporarse dentro de la red cristalina de este óxido de forma sustitucional o intersticial, sin embargo, tras varios estudios se ha demostrado que el dopaje sustitucional es preferible al intersticial, ya que el nitrógeno sustituye parcialmente al oxígeno y debido al solapamiento entre los niveles $2p$ N y $2p$ O, se incrementa el ancho de banda de valencia y por ende se reduce el band gap [26].

6.4.3. Aplicaciones del óxido de titanio.

A parte de ser un excelente fotocatalizador, el óxido de titanio, al ser uno de los compuestos químicos más blancos que existen, se utiliza como pigmento blanco en pinturas, plásticos, papel, pasta de dientes y como colorante blanco en la industria alimentaria. Es una de las sustancias con un índice de refracción muy alto (2,4, al igual que el diamante) y por esta razón es muy opaco, lo que permite reflejar la luz visible e incluso la ultravioleta. El TiO_2 también absorbe la luz UV por lo que se utiliza como absorbentes de rayos UV en productos para bronceado, jabones, polvos cosméticos y cremas [71]. Una aplicación importante es en la descontaminación de agua en piscina y balnearios, torres de refrigeración y hospitales [58].

6.5. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS.

Las industrias textiles utilizan gran cantidad de agua la cual es contaminada por miles de compuestos que en su mayoría corresponden a colorantes. Todos estos compuestos en diferentes concentraciones permanecen en sus aguas residuales [38].

Entre los colorantes, los de tipo azoico son los más comunes (60-70%) y además, resultan difícilmente oxidables mediante procesos aeróbicos debido a que su solubilidad en agua es baja (esto resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula) [38].

Los procedimientos oxidativos usados son muy efectivos en la destrucción de cromóforos (conjunto de átomos de una molécula responsables de su coloración), que es uno de los parámetros principales que se tiene en cuenta antes de reutilizar el agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) no es alcanzada utilizando los procedimientos habituales de oxidación. La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes, entre los que más se han investigado son los de tipo azoico [38].

La mineralización de compuestos orgánicos depende de la especie a analizar y es relativamente sencillo degradar los átomos de carbono a dióxido de carbono (CO_2), pero ocurre más lentamente que la desaromatización de la molécula. Para moléculas cloradas, los iones cloruro (Cl^-) son fácilmente liberados a la solución y esto podría ser de interés en un proceso en el que la fotocatalisis estaría asociada a un sistema de depuración biológica que en general no es eficiente para compuestos clorados. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y se convierten en amonio (NH_4^+) y principalmente en nitratos (NO_3^-). Ambos iones son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación. En realidad, los iones NH_4^+ son fotodegradables siempre que el pH sea alcalino, ya que si el pH es ácido la superficie del titanio se carga positivamente y repele los cationes [31,40,72,73].

6.6.1. Naranja de metilo.

El naranja de metilo, conocido químicamente como 4-[4-(dimetil-amino)-fenil-azo)]-bencensulfonato de sodio, representado por la fórmula $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ es un compuesto estable y un típico representante de los azo-compuestos. Es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y además como un indicador ácido-base [74] (su intervalo de viraje es de naranja-rojizo a $\text{pH}= 3,1$ y naranja-amarillo a $\text{pH}= 4,4$). Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos [75].

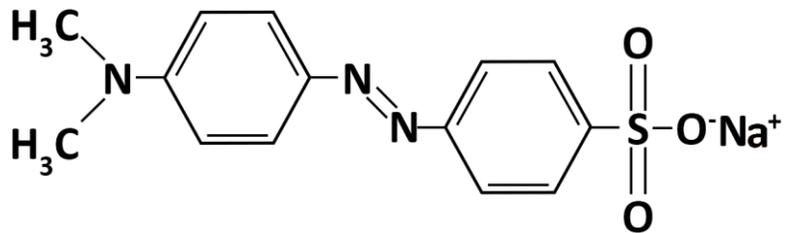


Figura 7. Estructura química del naranja de metilo [38].

La conjugación del grupo azo (-N=N-) con los dos anillos aromáticos hace que el compuesto absorba radiación visible y presente una coloración intensa. El grupo sulfonato (R-SO_3^-) presente en la molécula le permite solubilizarse en agua. La protonación en el grupo azo trae como consecuencia cambios en la coloración en el compuesto [38].

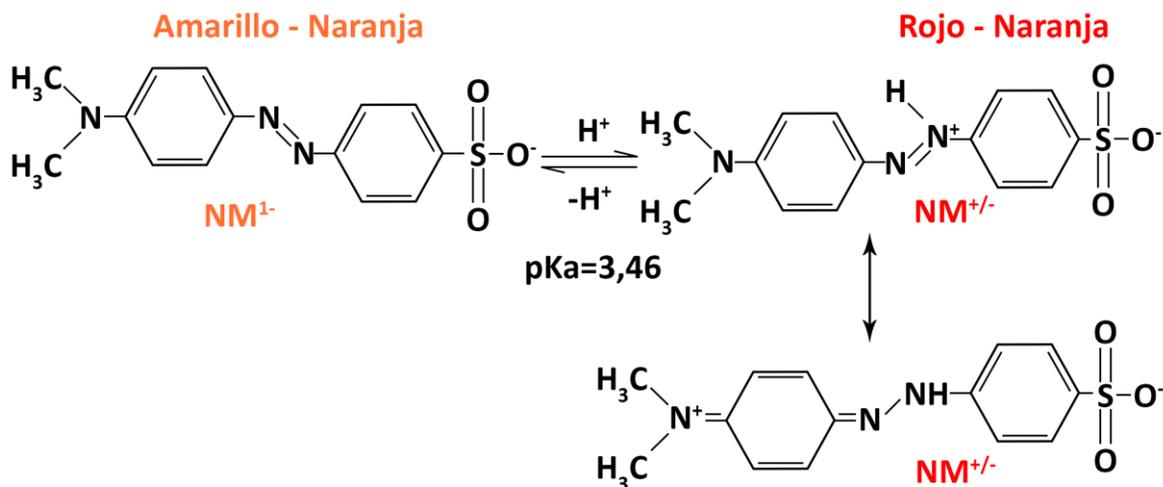


Figura 8. Equilibrio ácido-base del naranja de metilo (NM) [38].

Dichos cambios de coloración se ven expresados como un corrimiento ericrómico, en el máximo de absorción del naranja de metilo (a pH menores que el pKa). Lo anterior se debe a la redistribución electrónica en la superficie de la molécula que se estabiliza con las diferentes estructuras de resonancia, resultando con una mayor exposición de grupos cromóforos [76-78].

Numerosos estudios han observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). También, la mayoría de los estudios realizados acerca de la oxidación de azocompuestos utilizando TiO_2 como catalizador, consideran que el proceso de degradación fotocatalítica del naranja de metilo sigue una cinética de primer orden y se

ajusta al modelo cinético antes mencionado. Sin embargo, Junbo y colaboradores (2008) determinaron la existencia de dos regímenes cinéticos de reacción durante la degradación del naranja de metilo estudiada a baja y altas concentraciones de azo-colorante. Los resultados revelaron que la reacción de decoloración es de pseudo-primer orden cuando la concentración del reactivo es menor a 20 mg/L y que la reacción de decoloración es de orden cero cuando la concentración del reactivo es superior a 100 mg/L, mostrando que el modelo cinético no describe el modelo Langmuir-Hinshelwood [74].

6.6. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

6.6.1. Difracción de rayos X (DRX).

6.6.1.1. Generalidades.

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro DRX es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otros [79].

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado [80].

6.6.1.2. Estado cristalino.

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas [81].

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales [80]. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad [82].

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace atómico, del tamaño de los átomos (o iones) y la carga eléctrica de los iones en su caso. Existen siete sistemas cristalinos los cuales se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda (llamados constantes o parámetros de la celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclínico. La tabla 1 muestra las relaciones de los parámetros de red [81].

Sistema cristalino	Relaciones axiales y angulares	Figura representativa
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \Gamma$	Paralelepípedo general
Monoclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Paralelepípedo oblicuo
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Paralelepípedo rectangular
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \Gamma \neq 90^\circ$ (Ejes romboédricos)	Romboedro
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \Gamma = 120^\circ$ (Ejes hexagonales)	Prisma hexagonal
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Prisma rectangular
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \Gamma = 120^\circ$	Prisma hexagonal
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Cubo

Tabla 1. Clasificación de los sistemas cristalinos [81].

6.6.1.4. Métodos de difracción de rayos X.

En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, como lo son [83]:

- Método de Laüe.
- Método de movimiento o rotación total o parcial del cristal.
- Método del polvo.

En el presente trabajo se hará énfasis en el método del polvo cristalino ya que fue este el utilizado en la caracterización de los polvos obtenidos.

6.6.1.4.1. Método del polvo cristalino.

En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente la muestra localizada en la cámara de polvo generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición [84].

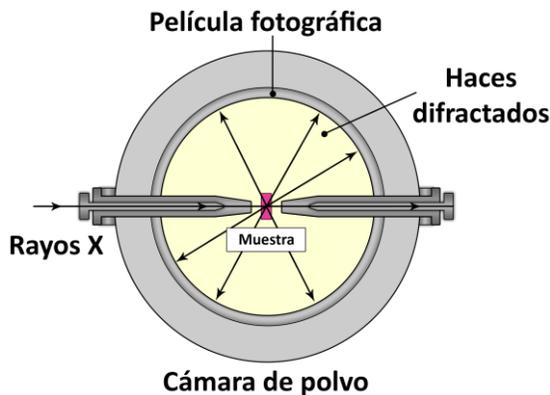


Figura 9. Esquema del montaje del método del polvo cristalino [84].

En la cámara de polvo un haz monocromático de rayos X pasa a través de un colimador dentro de un cilindro de metal en el centro del cual se encuentra la muestra de polvo. Los haces difractados al incidir sobre la muestra se registran en una delgada película fotográfica localizada en el interior de la pared del cilindro. Cuando el haz monocromático incide sobre la muestra se producen al mismo tiempo todas las difracciones posibles. Para cada conjunto de planos atómicos (hkl) con su característico espaciado d_{hkl} existen numerosas partículas con una orientación tal que forman el ángulo apropiado con respecto al rayo incidente [84].

6.6.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

6.6.2.1. Generalidades.

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar [85]. Según el fenómeno espectroscópico

que provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos dividir esta región en tres zonas: infrarrojo cercano, medio y lejano [86].

Según la estructura que presente la molécula (línea o angular) existen varios tipos fundamentales de vibración. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibración de tensión (cambian las longitudes de los enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos) [87]. Así mismo, las frecuencias de vibración dependerán de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos y las masas de los mismos. Cada uno de los modos normales de vibración está asociado a una variación de energía potencial y consecuentemente a un conjunto de niveles energéticos [88].

6.6.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

6.6.3.1. Generalidades.

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), también conocida por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es una de las principales técnicas de análisis superficial de materiales ya que permite obtener información sobre la composición elemental en la superficie de la muestra y además, sobre el estado químico de dichos elementos [89].

Su principio físico es muy similar al efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: *i*) que pueda atravesarlo sin interacción alguna, *ii*) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía y, *iii*) que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. El tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS [90].

El análisis de la superficie de un sólido se hace mediante la irradiación de la muestra con rayos X suaves monoenergéticos de energía $h\nu$. Estos fotones penetran del orden de 1-10 nm en el sólido, interactúan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico y que tienen una energía cinética según la ecuación [91]:

$$E = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (4)$$

Donde E_B es la energía de enlace y Φ_s es la función de trabajo del espectrofotómetro [91].

De una manera simplificada, la distribución de energía de los electrones foto-emitidos es igual a la distribución de energía de estado de los electrones en la superficie del sólido desplazada una cantidad de energía $h\nu$. No obstante, la probabilidad de que el fotón sea absorbido por los distintos estados electrónicos no es la misma. Se puede decir, que cualquier fotón cuya energía exceda la energía de la función trabajo del sólido ($h\nu > \phi$), puede ser utilizado para la espectroscopia fotoelectrónica. Con los valores medidos de E y por consiguiente los medidos de E_B , es posible identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material. Esta posibilidad, constituye la base para la espectrometría electrónica para análisis químico (ESCA) que, como se ha mencionado anteriormente, utiliza dos tipos de fuentes de radiaciones ionizantes, las radiaciones ligeras del ultravioleta y las radiaciones de rayos X. Las radiaciones ionizantes son radiaciones monocromáticas de la descarga de helio (He) con sus principales líneas de emisión de energía de 21,4 y 40,8 eV, para las transiciones de $2p \rightarrow 1s$, respectivamente [92].

Normalmente se utilizan los rayos X blandos [91] (rayos de mayor longitud de onda y menor energía, más cercanos a la banda ultravioleta [93]), de la línea $K\alpha$ del aluminio (Al) o del magnesio (Mg), con energías de 1486,6 y de 1253,6 eV, respectivamente [91].

A partir de la energía de enlace se puede determinar a qué elemento corresponde el pico e incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido que varía ligeramente su electronegatividad [91].

6.6.3.2. Características de los espectros XPS.

En un espectro de XPS se obtiene una gráfica donde se representa el número de electrones detectados en cada intervalo de energía respecto a su energía de enlace (*Binding energy*). La amplitud de estos picos está relacionada con la incertidumbre asociada a la fuente de energía. Para poder realizar análisis reproducibles es necesario disponer de una referencia para la energía de enlace. En gases, la energía de enlace se define como la energía que necesita un electrón en el vacío para ir al cero de potencial sin energía cinética. En sólidos se define como la energía para alcanzar el nivel de Fermi [91].

6.6.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.

6.6.4.1. Generalidades.

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se puede obtener

información sobre las posibles transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción en el sólido que se estudia a través de los espectros de absorción, y así poder determinar la energía correspondiente al band gap [94,95].

El principio en que se basa esta técnica es que cualquier radiación enfocada sobre una superficie puede ser, dependiendo de las características de la superficie, absorbida, directamente reflejada (reflexión especular), internamente reflejada o difundida en todas direcciones tras penetrar en alguna molécula y ser absorbida en parte por ésta. Este último efecto es la base de la espectroscopia de reflectancia difusa [96].

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra (ver figura 10), es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra [97].

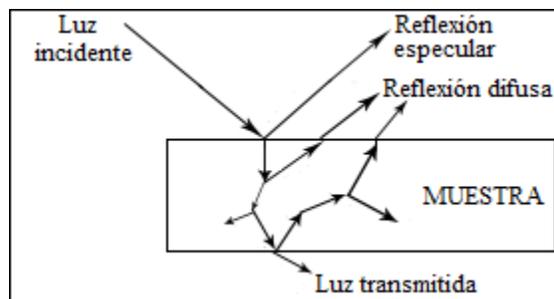


Figura 10. Efectos de la radiación incidente sobre una muestra [97].

6.6.4.2. Características de los espectros de reflectancia difusa.

En un espectro de reflectancia difusa la proporción de la luz dispersada a partir de una capa infinitamente gruesa y la luz dispersada a partir de una muestra de referencia no absorbente ideal se mide en función de la longitud de onda. La radiación dispersada, que emana de la muestra se recoge en una esfera de integración y se detecta. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 11 [98].

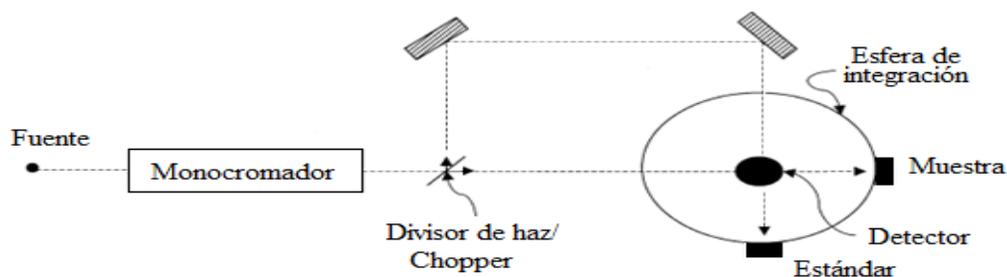


Figura 11. Esquema de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración [98].

6.7. TÉCNICA UTILIZADA PARA EL SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO.

6.7.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).

6.7.1.1. Generalidades.

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado; es decir, que origina que un electrón sea excitado del orbital de baja energía HOMO al de energía más alta LUMO, produciéndose transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos [99].

En este tipo de espectroscopia se suele hablar de longitudes de onda en el orden de 200 a 800 nm. De 100 a 200 nm es la región ultravioleta lejano, de 200 a 400 la de ultravioleta próximo y de 400 a 800 luz visible [100]. Siendo esta última la de mayor importancia en el presente trabajo.

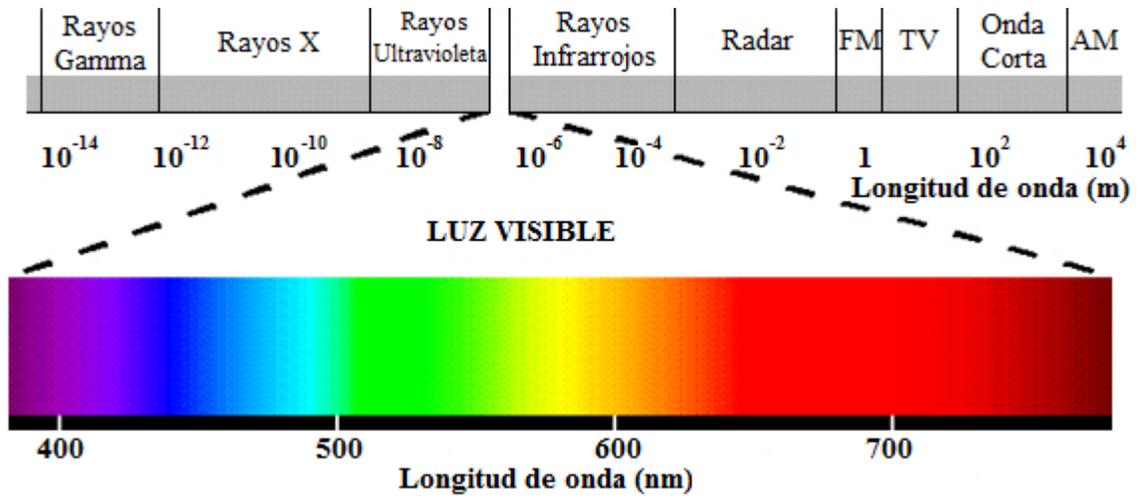


Figura 12. Esquema del espectro electromagnético [101].

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. MATERIALES.

A continuación se presentan las especificaciones para cada reactivo:

Reactivo	Grado de pureza (%)	Marca
Óxido de titanio (rutilo)	100	MERCK
Óxido de titanio (P25)	Anatasa:rutilo (80:20)	Degussa
Nitrato de amonio	99,8	Sigma-Aldrich
Urea	99,5	MERCK
Naranja de metilo	100	MERCK
Ácido sulfúrico	98	MERCK

Tabla 2. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ y en la evaluación de su actividad fotocatalítica.

7.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

7.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

Con la técnica de difracción de rayos X en polvo se determinó la cristalinidad de los materiales, evaluándose mediante la comparación de las intensidades de sus reflexiones principales con las de muestras de referencia en la base de datos cristalográficos PDF-2 (Powder Diffraction File) empleando el software Match 2.0.

Las medidas de las muestras del rutilo dopada con ambas fuentes de nitrógeno se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando un detector de centelleo (NaI), un tubo con ánodo de cobre (Cu), un monocromador de grafito a la entrada del detector y un filtro de nitrógeno para la línea $K\alpha$ del cobre. Estas mediciones se llevaron a cabo en la Universidad del Quindío.



Figura 13. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

Los difractogramas para las muestras se registraron en el intervalo de ángulos 2θ de $5-90^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 1 segundo.

7.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Con la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se identificó los grupos funcionales del sólido sintetizado y se confirmó el desplazamiento de las bandas de absorción de los enlaces Ti-O y Ti-N hacia la región del visible. Las medidas se llevaron a cabo en un espectrómetro FT-IR Cary 360 mediante el método pathlength_ATR. Los espectros se registraron en el intervalo de $650-4000\text{ cm}^{-1}$, se empleó una resolución de 4 cm^{-1} y se realizaron 120 barridos de muestra y 120 barridos de fondo. Estas mediciones se llevaron a cabo en la Universidad Tecnológica de Pereira.



Figura 14. Espectrómetro FT-IR Cary 360.

7.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Con la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se analizó la forma de interacción del nitrógeno con la superficie del óxido de titanio, así como la densidad de estados del sistema, ofreciendo una evidencia fundamental sobre el gap. Además se determinó la energía de enlace sobre los átomos en orbitales específicos. Este análisis químico se obtuvo usando un sistema de alto ultra vacío (UHV) de VG-Microtech Multilab ESCA2000, con una fuente de rayos X de aluminio $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) y un analizador CLAM4 MCD. El espectro de XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE), $E_0=50$ eV para espectros de inspección amplia y $E_0=20$ eV para espectros de alta resolución.

La posición en energía se calibró con el orbital de plata $3d^{5/2}$ en la posición de 368,20 eV, con una resolución FWHM de 1,10 eV: Au $4f^{7/2}$ de 84,00 eV y C 1s en 285,00 eV. Los espectros XPS se ajustaron con el software SDP v.4.1. Estas mediciones se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México.



Figura 15. Espectrofotómetro VG-Microtech Multilab ESCA2000.

7.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.

La información proporcionada en este análisis radica principalmente en la determinación del band gap de los sólidos obtenidos. Los espectros de absorción UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-VIS-NIR. Los espectros se registraron en el intervalo de 250-2500 nm (40000 a 4000 cm^{-1}). Las mediciones del espectro electrónico (reflectancia difusa) se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México.



Figura 16. Espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-VIS-NIR.

7.3. INSTALACIÓN DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo utilizando un reactor artesanal construido en el laboratorio del Grupo de Investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido (GIFES) de la Universidad Tecnológica de Pereira. Las dimensiones geométricas del reactor fueron

diseñadas para asegurar una máxima iluminación y concentración de la radiación en su interior, por esta razón se cubrió con papel de plata (papel aluminio, nombre comercial). Como fuente de radiación visible se empleó una lámpara TG-LED 036 Cricon (Cricon Corporation) de 50 W (4000 Lumens) ubicada en la parte superior del reactor. El reactor emplea dos agitadores magnéticos utilizados para suspender en cada uno el fotocatalizador en todo el volumen efectivo de reacción. La figura 17 muestra un esquema con las dimensiones del reactor y su proceso de funcionamiento, y en la figura 18 se observa el reactor construido y la lámpara empleada.

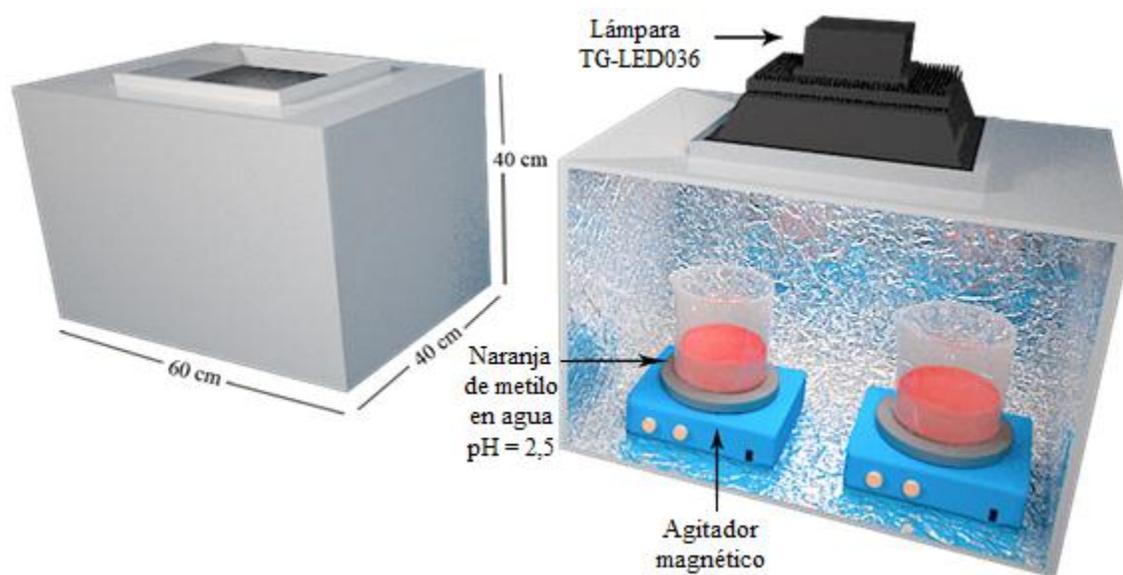


Figura 17. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación del naranja de metilo (izquierda) y proceso de reacción llevado a cabo (derecha).



Figura 18. Reactor fotocatalítico construido y lámpara utilizada en la reacción de degradación del naranja de metilo.

7.4. TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA.

Con la espectroscopia ultravioleta-visible se realizó el seguimiento de la degradación del naranja de metilo y se determinó el porcentaje de degradación del mismo empleando óxido de titanio dopado y óxido de titanio sin dopar a una misma longitud de onda.

Este análisis se efectuó en un espectrofotómetro Genesys™ 20 con un sistema óptico de rejilla de difracción de 1200 líneas/nm, lámpara de tungsteno halógena, detector CCD de 2048 elementos, exactitud de $\pm 2,0$ nm e interfaces estándar RS-232C y Centronica. Estas mediciones se realizaron en la Universidad Tecnológica de Pereira.



Figura 19. Espectrofotómetro Genesys™ 20.

8. METODOLOGÍA

8.1. DOPAJE DEL ÓXIDO DE TITANIO CON NITRÓGENO.

Se utilizó dos muestras diferentes de óxido de titanio. La primera fue TiO₂ Degussa P25 (80% anatasa y 20% rutilo) y la segunda una de sus fases cristalinas (rutilo), ambas se doparon a partir de urea y nitrato de amonio como fuentes del nitrógeno dopante; realizando los cálculos estequiométricos pertinentes para conocer la masa de los reactivos, teniendo en cuenta la proporción utilizada de agente dopante.

8.1.1. Cálculos estequiométricos para realizar la síntesis del TiO_{2-x}N_x.

Para el desarrollo de la síntesis de cada muestra se calculó la cantidad de nitrógeno dopante necesario para formar parte de la red cristalina del óxido de titanio una vez realizada la reacción y con el cual se tendrá una base para realizar un tratamiento de los resultados obtenidos para concluir qué tan eficiente es la degradación y qué proporción de agente dopante es la mejor para esta operación.

Se tomó como punto de partida para realizar los cálculos la formula molecular TiO_{2-x}N_x y como proporción de nitrógeno de cada agente dopante valores de 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8 respectivamente, para cada caso x tuvo un valor de 2-x. Las cantidades estequiométricas de los reactivos utilizados durante la síntesis para preparar un gramo de TiO_{2-x}N_x se muestran en la tabla 3.

Proporción de nitrógeno dopante	Óxido de titanio (Degussa P25 o rutilo) (g)	Urea (g)	Nitrato de amonio (g)
0,2	1,0050	0,0763	0,1018
0,4	1,0103	0,1535	0,2045
0,6	1,0154	0,2314	0,3084
0,8	1,0206	0,3101	0,4133

Tabla 3. Cantidades estequiométricas para el dopaje de la Degussa P25 o rutilo a partir de urea y nitrato de amonio como fuentes dopantes.

La síntesis de las dos sustancias se ejecutó por separado, es decir, el dopaje del rutilo se realizó con urea y con nitrato de amonio utilizando cada una de las proporciones de nitrógeno dopante mencionadas anteriormente, lo mismo aplica para el TiO₂ Degussa P25.

8.1.2. Síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$.

Para llevar a cabo la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ se propuso la siguiente metodología, con la cual se pretendía obtener dieciséis muestras del sólido dopado, ocho del dopaje del rutilo y ocho del dopaje de la Degussa P25. En cada uno de los procedimientos realizados se hizo reaccionar cantidades cercanas a las estequiométricas del material de partida (Degussa P25 o rutilo) (ver tablas 4 y 5) con urea y para el otro ensayo con nitrato de amonio.

Proporción de nitrógeno dopante	Óxido de titanio (rutilo) (g)	Urea (g)	Óxido de titanio (rutilo) (g)	Nitrato de amonio (g)
0,2	1,0048	0,0772	1,0006	0,1020
0,4	1,0112	0,1540	1,0115	0,2046
0,6	1,0157	0,2317	1,0158	0,3102
0,8	1,0207	0,3105	1,0203	0,4135

Tabla 4. Cantidades reales para el dopaje del rutilo con urea y nitrato de amonio como fuentes dopantes.

Proporción de nitrógeno dopante	Óxido de titanio (Degussa P25) (g)	Urea (g)	Óxido de titanio (Degussa P25) (g)	Nitrato de amonio (g)
0,2	1,0035	0,0797	1,0003	0,1065
0,4	1,0110	0,1144	1,0109	0,2145
0,6	1,0161	0,2350	1,0157	0,3049
0,8	1,0214	0,3104	1,0206	0,4140

Tabla 5. Cantidades reales para el dopaje de la Degussa P25 con urea y nitrato de amonio como fuente dopantes.

Primero se disolvió la cantidad necesaria de agente dopante en 10 mL de agua desionizada, luego se adicionó la cantidad de TiO_2 requerida para la reacción y así se formó una suspensión, la cual se agitó durante diez minutos con ayuda de una varilla de vidrio y por último con un agitador magnético bajo agitación constante a 700 rpm y temperatura ambiente por un tiempo de treinta minutos. Se utilizó un equipo de ultrasonido durante treinta minutos a una temperatura de 60 °C con el fin de fragmentar las partículas del TiO_2 y facilitar la inserción de los átomos de nitrógeno en la estructura cristalina de material de partida. Posteriormente, se colocaron las muestras en un horno para eliminar el agua en exceso a una temperatura menor a los 80 °C para evitar pérdidas del nitrógeno (N-TiO_2), este procedimiento duró aproximadamente cuatro horas.

Una vez realizado el proceso de evaporación se maceró el sólido sintetizado en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Por último, el polvo obtenido de cada una de las muestras se introdujo a una mufla en una cápsula de porcelana y se sometió a una

temperatura de 400 °C durante un periodo de diecisiete horas para su tratamiento térmico, con el fin de proporcionar al sólido final una buena estabilidad estructural frente a los tratamientos post-síntesis. Después de terminar el calentamiento cada uno de los polvos fue enfriado a temperatura ambiente y almacenado en un lugar limpio y seco. A estas muestras se les realizó pruebas de caracterización y se escogieron las más apropiadas para efectuar la evaluación de la actividad fotocatalítica de los mismos en la degradación del colorante escogido (naranja de metilo). En la figura 20 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$.

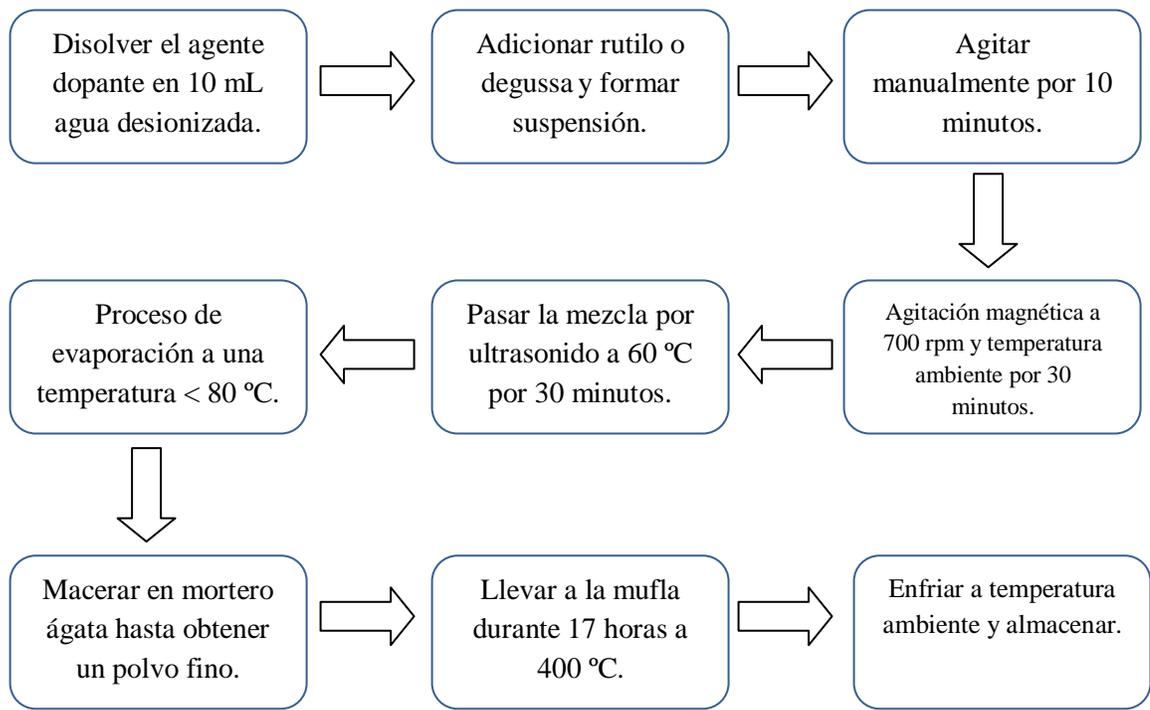


Figura 20. Diagrama de flujo de la síntesis del óxido de titanio (rutilo y Degussa P25) dopado con nitrógeno.

8.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

La caracterización de los compuestos obtenidos a lo largo de la presente investigación se llevó a cabo mediante diferentes técnicas, como: difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; con el fin de determinar en cada una de ellas las principales propiedades físico-químicas y estructurales de los sólidos sintetizados. Esta caracterización permite evaluar la influencia de las condiciones de síntesis empleadas para realizar este proceso, analizar la eficiencia de este fotocatalizador

en la degradación de moléculas orgánicas y predecir posibles aplicaciones de estos materiales dopados en un futuro.

8.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

La fotoactividad de los materiales sintetizados a lo largo del presente trabajo de investigación fue evaluada a través de la reacción de oxidación fotocatalítica del naranja de metilo en agua.

8.3.1. Procedimiento para la degradación del naranja de metilo.

8.3.1.1. Preparación de la solución madre de naranja de metilo (14 mg/L).

Se preparó una solución de naranja de metilo con una concentración de 14 mg/L pesando 14 mg del colorante y transfiriéndolos a un matraz aforado de 1 L, se agregó agua desionizada para disolver la muestra y completar el aforo.

8.3.1.2. Ajuste del pH de la solución madre de naranja de metilo.

Teniendo en cuenta las variables que influyen en la fotocatalisis heterogénea (descritas en el marco teórico, numeral 6.1.3) se ajustó el pH de la solución preparada en el numeral 8.3.1.1 a un valor de 2,5 agregando una gota de ácido sulfúrico concentrado y midiendo en un pH-metro.

8.3.1.3. Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante.

Se tomó una alícuota de la solución resultante del ajuste realizado en el numeral 8.3.1.2 y se realizó un barrido espectral entre 400 y 800 nm, seleccionando la longitud de onda en la cual hay mayor absorción de radiación por parte de las moléculas del naranja de metilo.

8.3.1.4. Preparación de la curva de calibración.

Se prepararon patrones de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 mg/L a partir de la solución resultante del ajuste realizado en el numeral 8.3.1.2. Las alícuotas tomadas de esta solución se transfirieron a matraces aforados de 50 mL y se completó el aforo con agua desionizada, se realizó nuevamente un ajuste de pH a 2,5 agregando una gota de ácido sulfúrico concentrado y midiendo en un pH-metro. Posteriormente, se midió la absorbancia de cada patrón a la longitud de onda determinada en el numeral 8.3.1.3 y se representó

gráficamente; de esta gráfica se obtuvo la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados.



Figura 21. Patrones preparados para la curva de calibración del naranja de metilo a pH=2,5.

8.3.1.5. Degradación del naranja de metilo.

8.3.1.5.1. Selección de las muestras de los sólidos sintetizados.

La selección de las muestras de los sólidos sintetizados con las que se realizó la degradación del colorante en estudio se hizo con base en los resultados obtenidos en el numeral 7.2.1.

8.3.1.5.2. Condiciones de reacción.

La concentración inicial teórica de la solución de naranja de metilo fue de 6 mg/L con un valor de pH igual a 2,5 y la concentración de fotocatalizador utilizada en cada ensayo fue de 0,07g/0,1L resultado de la conversión de 0,7g/L, la cual por antecedentes se conoce como la mejor concentración de fotocatalizador para llevar a cabo reacciones de este tipo. Se realizó cada análisis por triplicado.

8.3.1.5.3. Procedimiento experimental.

Para cada análisis se tomó un volumen de 0,1 L de solución de naranja de metilo de concentración inicial teórica de 6 ppm y se transfirió a un vaso de precipitados, se agregó 0,07 g del fotocatalizador y se llevó al reactor artesanal. Antes de iniciar la reacción fotocatalítica se agitó la suspensión con ayuda de un agitador magnético para tratar de homogenizar y propiciar el equilibrio para favorecer la adsorción fotocatalizador-colorante durante un periodo de 20 minutos en ausencia de luz. Después de la etapa de adsorción se encendió la lámpara de luz visible para dar inicio a la reacción fotocatalítica y se tomó como tiempo cero de reacción, manteniendo la agitación constante durante todo el ensayo.

Para el seguimiento del proceso se tomó una alícuota de 5 mL de muestra con una jeringa genérica cada 20 minutos durante un periodo de 200 minutos. El fotocatalizador se separó de la alícuota de reacción mediante un filtro Fisherbrand con diámetro de poro de 0,22 μm con el fin de realizar la medición sin interferencias. Las muestras filtradas se depositaron en celdas equivalentes de plástico y se midieron por espectroscopia ultravioleta-visible, calibrando el equipo con el blanco (agua desionizada) a cero.

8.3.1.5.4. Determinación de la concentración del colorante durante el proceso de degradación.

La concentración inicial real y final del colorante se determinaron con los respectivos valores de absorbancia utilizando la ecuación obtenida de la recta de la curva de calibración preparada en el numeral 8.3.1.4.

8.3.1.5.5. Determinación del porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

El porcentaje de adsorción del fotocatalizador se determinó relacionando la concentración inicial del colorante (C_{ic}) y la concentración inicial del colorante en la reacción (C_{ir}). Cabe aclarar que este porcentaje de adsorción es a un tiempo determinado de agitación sin presencia de luz.

$$\text{Porcentaje adsorción} = \frac{C_{ic} - C_{ir}}{C_{ic}} \times 100 \quad (5)$$

8.3.1.5.6. Determinación del porcentaje de degradación del naranja de metilo.

El porcentaje de degradación del colorante en estudio se realizó relacionando la concentración inicial del colorante en la reacción (C_{ir}) y la concentración de cada alícuota en su respectivo tiempo (C_a).

$$\text{Porcentaje degradación} = \frac{C_{ir} - C_a}{C_{ir}} \times 100 \quad (6)$$

8.3.1.6. Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del naranja de metilo.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del naranja de metilo se realizó empleando el software SPSS 15.0. Con éste se calculó la media, mediana, desviación estándar, varianza y se planteó una hipótesis nula y una hipótesis alterna con un intervalo de confianza del 95%.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. DOPAJE DEL ÓXIDO DE TITANIO CON NITRÓGENO.

Se obtuvo un total de dieciséis muestras, ocho del dopaje del rutilo y ocho del dopaje de la Degussa P25 empleando la síntesis propuesta en el apartado 7.1.2. En esta parte se determinó el rendimiento de la síntesis para cada muestra y la influencia del grado de dopaje (cantidad de nitrógeno dopante) en las propiedades organolépticas del sólido final.

9.1.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la síntesis para el dopaje del rutilo con las dos fuentes precursoras del nitrógeno dopante utilizadas.

Rutilo dopado con nitrato de amonio		
Proporción de nitrógeno dopante	Masa del sólido obtenido (g)	Rendimiento (%)
0,2	0,8105	81,05
0,4	0,8620	86,20
0,6	0,8857	88,57
0,8	0,9188	91,88

Tabla 6. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del rutilo con nitrato de amonio.

Rutilo dopado con urea		
Proporción de nitrógeno dopante	Masa del sólido obtenido (g)	Rendimiento (%)
0,2	0,9866	98,66
0,4	0,9090	90,90
0,6	0,9625	96,25
0,8	0,9207	92,07

Tabla 7. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del rutilo con urea.

9.1.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

En las tablas 8 y 9 se presentan los resultados obtenidos en la síntesis del dopaje de la Degussa P25 con cada una de las fuentes dopantes empleadas.

Degussa P25 dopada con nitrato de amonio		
Proporción de nitrógeno dopante	Masa del sólido obtenido (g)	Rendimiento (%)
0,2	0,9203	92,03
0,4	0,9161	91,61
0,6	0,8961	89,61
0,8	0,9318	93,18

Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio.

Degussa P25 dopada con urea		
Proporción de nitrógeno dopante	Masa del sólido obtenido (g)	Rendimiento (%)
0,2	0,9275	92,75
0,4	0,8453	84,53
0,6	0,8714	87,14
0,8	0,9482	94,82

Tabla 9. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje de la Degussa P25 con urea.

Los porcentajes de rendimiento de todas las muestras sintetizadas se calcularon aplicando la ecuación 7.

$$\text{Porcentaje rendimiento} = \frac{\text{masa sólido obtenido}}{\text{masa teórica (1g)}} \times 100 \quad (7)$$

Se observa que todos los porcentajes de rendimiento están en el intervalo de 81,05 a 98,66 lo cual indica que la metodología propuesta para llevar a cabo la síntesis del dopaje tanto del rutilo como de la Degussa P25 presenta una eficiencia alta y se puede considerar un método efectivo para realizar procedimientos de este tipo, teniendo en cuenta que ninguna reacción química tiene rendimientos del 100%. La pérdida de masa del sólido que se presentó en cada una de las muestras puede ser producto de la eliminación del agua unida de manera fuerte a la red inorgánica del TiO₂ y a la calcinación de materia orgánica o inorgánica durante la parte final del procedimiento, ya que se empleó un compuesto orgánico (urea) y un compuesto inorgánico (nitrato de amonio) como precursores del nitrógeno dopante.

La influencia del grado de dopaje (proporción de nitrógeno dopante) en cada una de las muestras se ve reflejado en el cambio de color de los sólidos, ya que al aumentar la proporción de nitrógeno dopante se pasa de un color blanco a un color amarillo pálido. Aunque este cambio ha sido reportado por otros autores como característico del N-TiO₂,

estudios previos permiten afirmar que la coloración amarilla de las muestras obtenidas no es garantía de haber logrado un dopaje efectivo del catalizador. La coloración puede deberse a la adsorción de especies nitrogenadas en la superficie del catalizador y no al dopaje propiamente dicho [102].

9.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

9.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

9.2.1.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

Las figuras 22 y 23 muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras sintetizadas a partir de nitrato de amonio y urea con su respectiva proporción de nitrógeno dopante. Los diagramas de DRX del dopaje del rutilo fueron comparados con el patrón de difracción [96-900-7532] TiO_2 Rutile de la base de datos cristalográficos PDF-2.

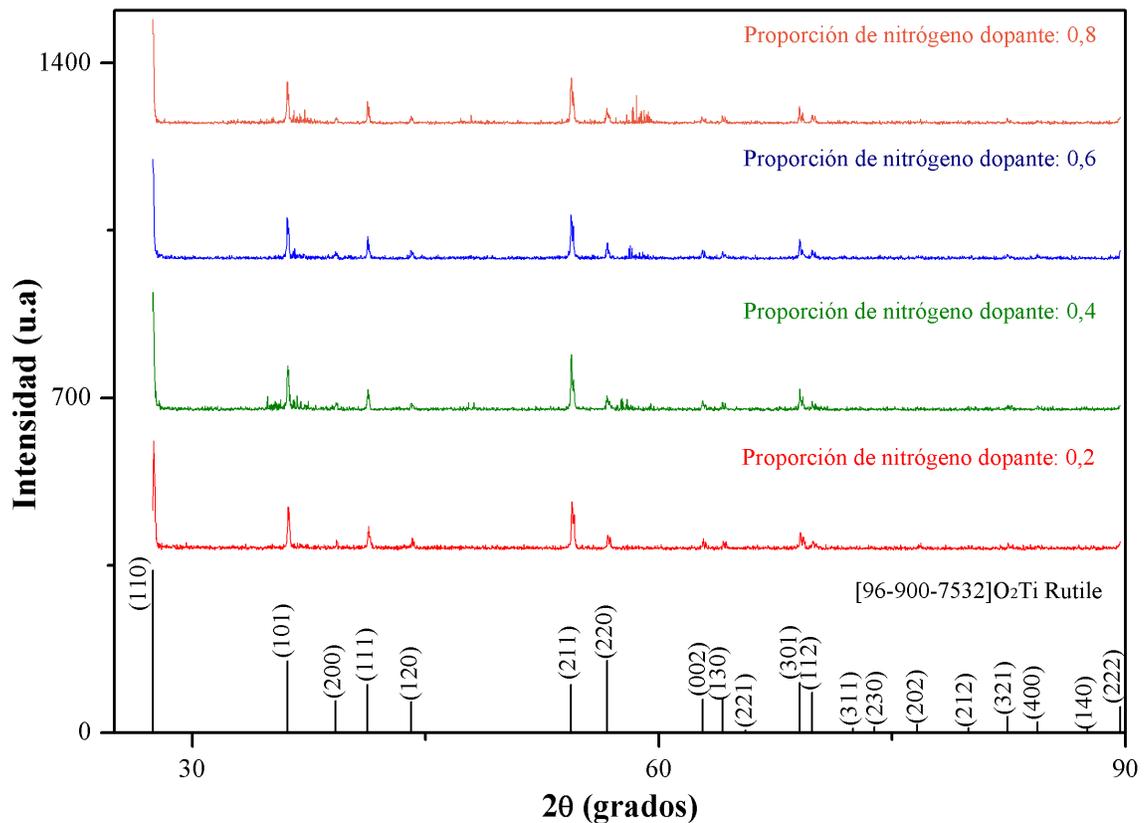


Figura 22. Difractogramas obtenidos para las muestras dopadas con nitrato de amonio y patrón de difracción de referencia [96-900-7532] TiO_2 Rutile.

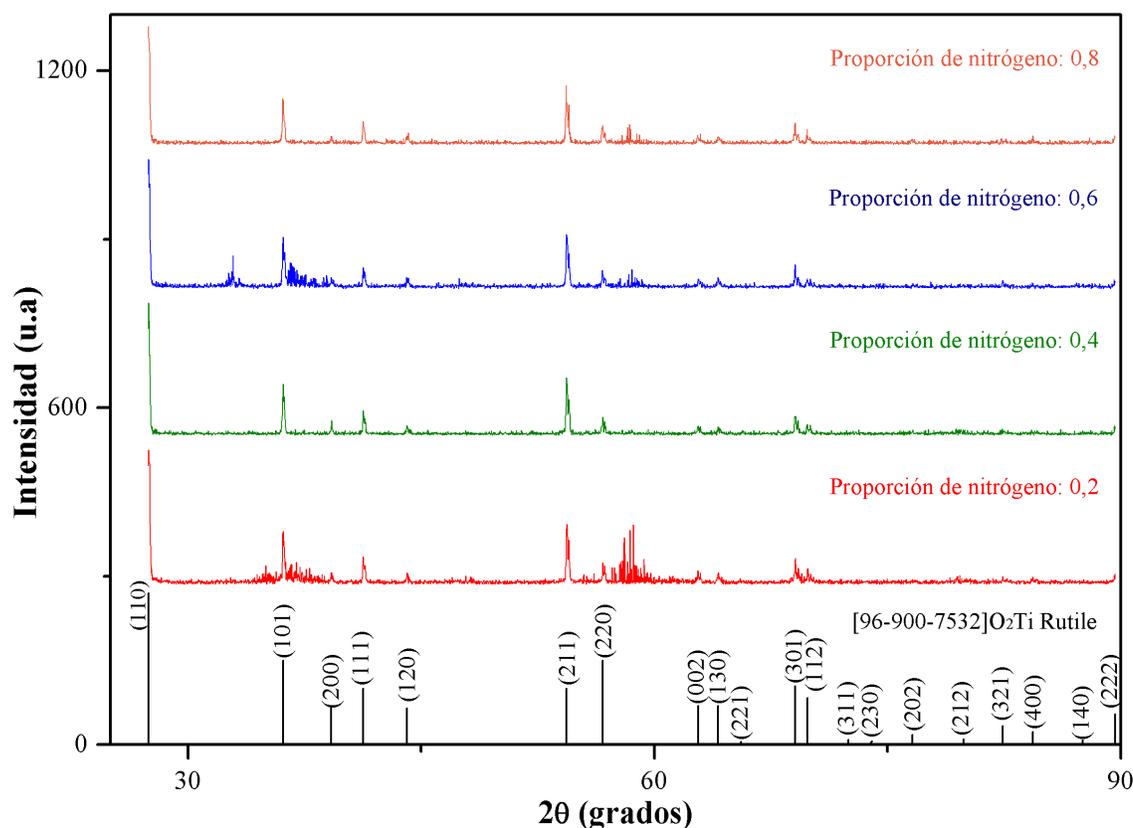


Figura 23. Difractogramas obtenidos para las muestras dopadas con urea y patrón de difracción de referencia [96-900-7532] TiO_2 Rutile.

Los difractogramas obtenidos para todas las muestras sintetizadas con ambas fuentes precursoras del nitrógeno dopante muestran reflexiones correspondientes a la fase cristalina rutilo. Sin embargo, se observa la formación de otros compuestos, siendo más evidente para algunas muestras que para otras.

En las muestras de proporción de dopante 0,2 (ver figura 22) y 0,8 (ver figura 23) se aprecia que la formación de un subproducto no deseado es mínima. Teniendo en cuenta los índices de Miller principales del patrón de difracción de referencia (110, 101, 111, 211, 220, 002, 130, 301 y 112) se asegura una buena cristalinidad y estabilidad de la fase rutilo (tetragonal) obtenida en las dos muestras. Este hecho sugiere que, o el anión dopante (nitrógeno) presenta una buena dispersión en el sólido o el tamaño del cristal es relativamente pequeño y difícil de detectar por esta técnica.

Comparando los difractogramas de las muestras 0,2 (nitrato de amonio) y 0,8 (urea) se aprecia una disminución en las intensidades de algunas reflexiones de la muestra de 0,2 respecto a la 0,8, siendo una clara evidencia de que el nitrato de amonio favorece más a la

cristalización del sólido final en comparación a la urea. Además, se aprecia que los difractogramas del dopaje con nitrato de amonio presentan una cantidad reducida de residuos (impurezas) respecto al dopaje con urea, por lo cual se afirma que ésta es la fuente dopante más limpia.

Las líneas de difracción ausentes en el patrón de difracción de referencia y que exhiben las muestras con proporción de nitrógeno dopante 0,4; 0,6 y 0,8 para el dopaje con nitrato de amonio y 0,2; 0,4 y 0,6 para el dopaje con urea se comportarán como impurezas, ya sea por un exceso de nitrógeno y formación de especies nitrogenadas o residuos de material orgánico o inorgánico presentes en el sólido obtenido. Aunque estas alteraciones no afectan la fase cristalina obtenida (rutilo) sí tendrán un efecto negativo en los análisis siguientes, proporcionando resultados erróneos en los mismos.

La tabla 10 resume las muestras con las que se siguió el proceso de caracterización y la evaluación de la actividad fotocatalítica para el dopaje del rutilo.

Dopaje rutilo	
Proporción de nitrógeno dopante	Precursor de nitrógeno
0,2	Nitrato de amonio
0,8	Urea

Tabla 10. Muestras seleccionadas para posteriores análisis.

9.2.2. Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier.

9.2.2.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

En los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de las figuras 24 y 25 se hace una comparación entre las muestras dopadas seleccionadas en el numeral 9.2.1.1 (ver tabla 10) y la muestra del rutilo utilizado sin dopar.

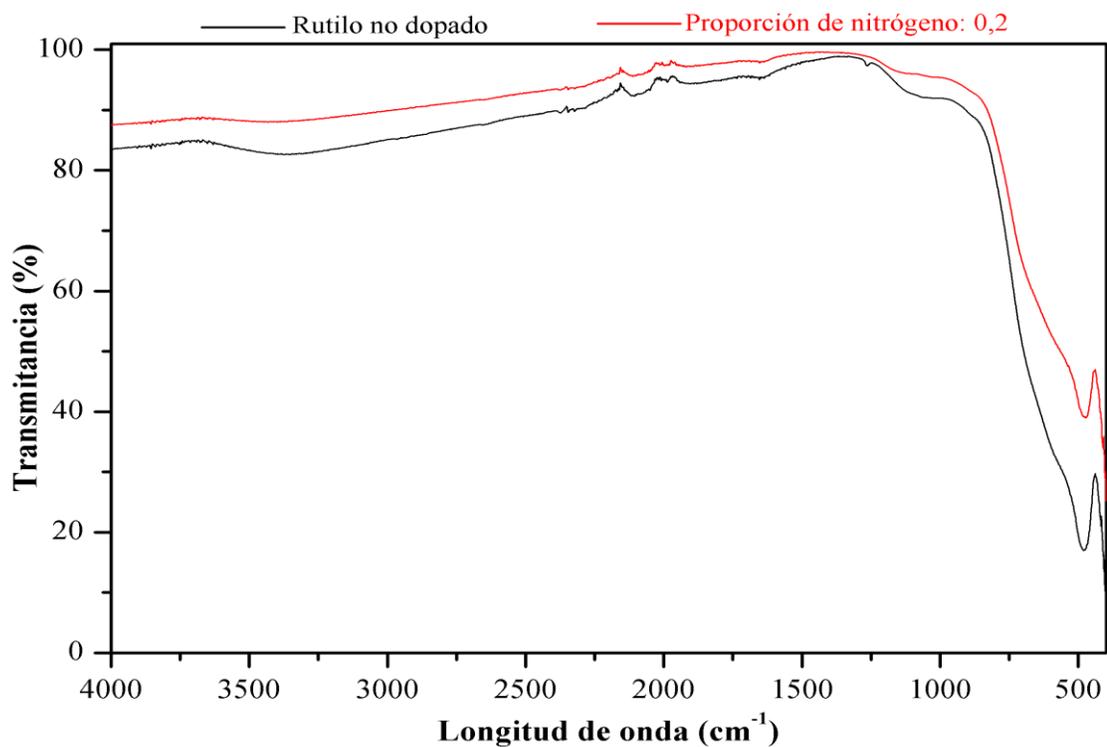


Figura 24. Espectros FTIR de la muestra dopada con nitrato de amonio y del rutilo sin dopar.

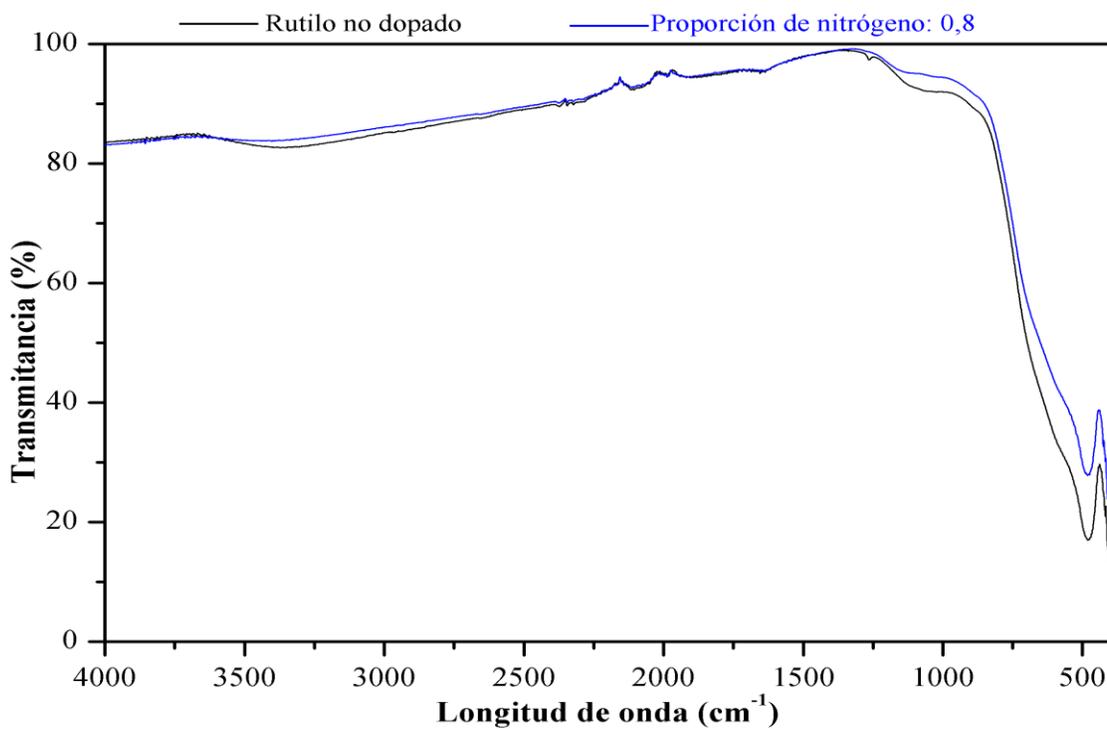


Figura 25. Espectros FTIR de la muestra dopada con urea y del rutilo sin dopar.

En todos los espectros de las dos figuras es posible observar que existen bandas en la región de baja frecuencia situadas en el intervalo de 650 a 450 cm^{-1} características de la tensión del enlace Ti-O-Ti [103].

No se observan desplazamientos significativos de los espectros de las muestras dopadas respecto al del sólido no dopado, por esta razón no se puede afirmar la presencia de átomos de nitrógeno en la muestras sintetizadas ni la formación de nuevos enlaces responsables de la absorción de la radiación. Este fenómeno se puede atribuir a la dificultad que presentan los átomos de nitrógeno para alterar la estructura cristalina del óxido de titanio, teniendo en cuenta que se emplearon concentraciones de agente dopante muy pequeñas y que el material de partida tenía una estructura estable y definida.

No hay señales alrededor de los 3400 y 1630 cm^{-1} en los materiales sintetizados, atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos hidroxilos y a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida en la superficie del TiO_2 [102,103]. En ese mismo orden, no se observan picos correspondientes a la presencia de trazas de compuestos orgánicos, no eliminados totalmente durante el tratamiento térmico de los sólidos.

En contexto, es importante resaltar que las dos muestras seleccionadas para los análisis están libres de bandas de absorción pertenecientes a otros tipos de enlace que se hubieran podido formar durante el proceso de síntesis llevado a cabo, por lo tanto, se descarta la presencia de material orgánico u otra clase de impureza en éstas.

9.2.2.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

A continuación se muestran los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de las muestras seleccionadas del dopaje de la Degussa P25. Asimismo, se presenta la comparación con el espectro de la muestra sin dopar.

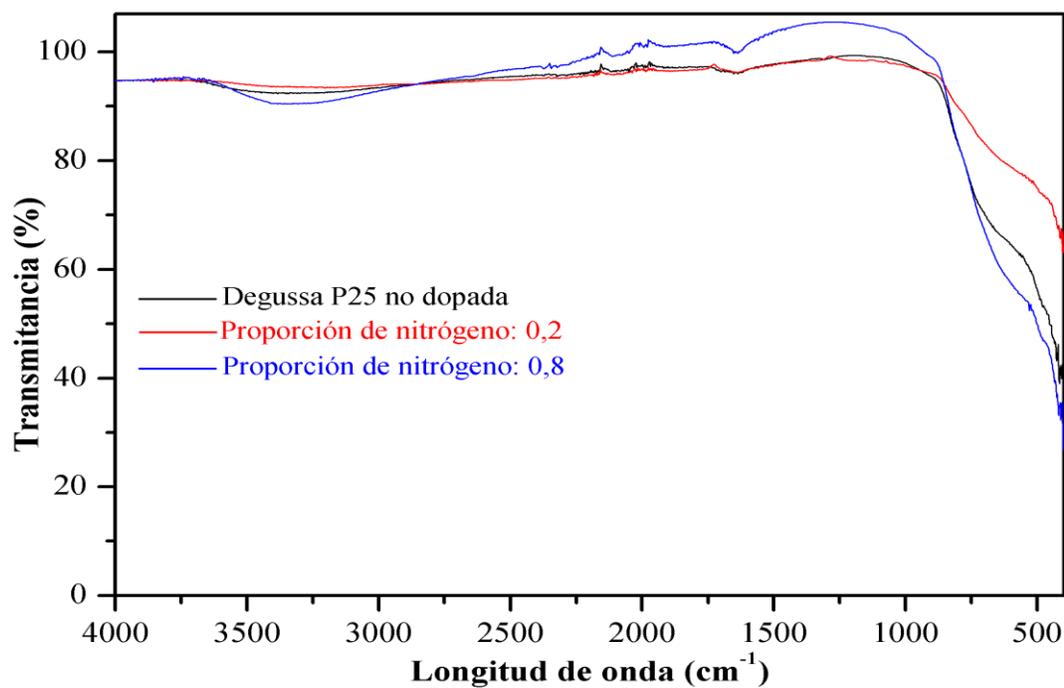


Figura 26. Espectros FTIR de la muestra dopada con nitrato de amonio y de la Degussa P25 sin dopar.

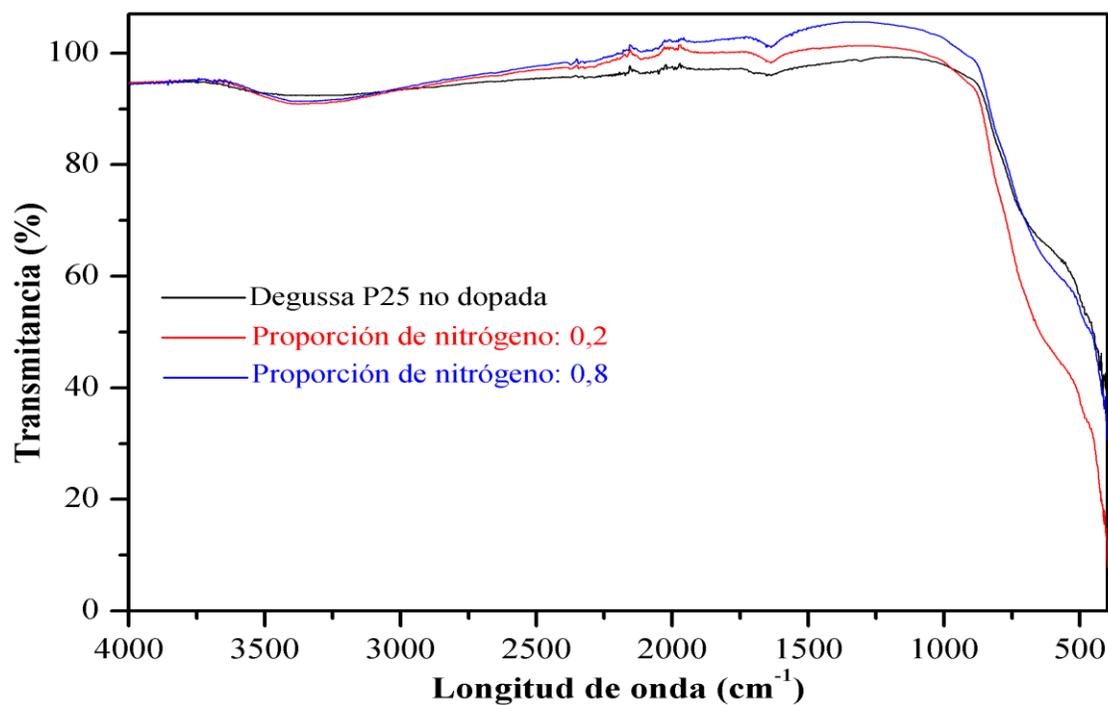


Figura 27. Espectros FTIR de la muestra dopada con urea y de la Degussa P25 sin dopar.

Teniendo en cuenta lo analizado en el numeral 9.2.2.1 se afirma que los sólidos obtenidos producto del dopaje de la Degussa P25 a partir de urea y nitrato de amonio presentan las mismas señales que caracterizan la tensión del enlace Ti-O-Ti en el intervalo de 650 a 450 cm^{-1} . Además, carecen de señales atribuidas a residuos (impurezas) incorporadas a la estructura del TiO_2 durante el tratamiento térmico.

No se presenta un desplazamiento considerable en los espectros de las muestras dopadas respecto a la no dopada (ver figuras 26 y 27), por esta razón no es posible señalar con exactitud la presencia del nitrógeno en la red del material sintetizado.

9.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Debido a problemas técnicos presentados por el equipo (espectrofotómetro VG-Microtech Multilab ESCA2000) solo se obtuvieron los espectros XPS para el dopaje de la Degussa P25.

9.2.3.1. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

A continuación se muestran los espectros XPS de las muestras dopadas con nitrato de amonio y urea como fuentes de nitrógeno para el dopaje de la Degussa P25.

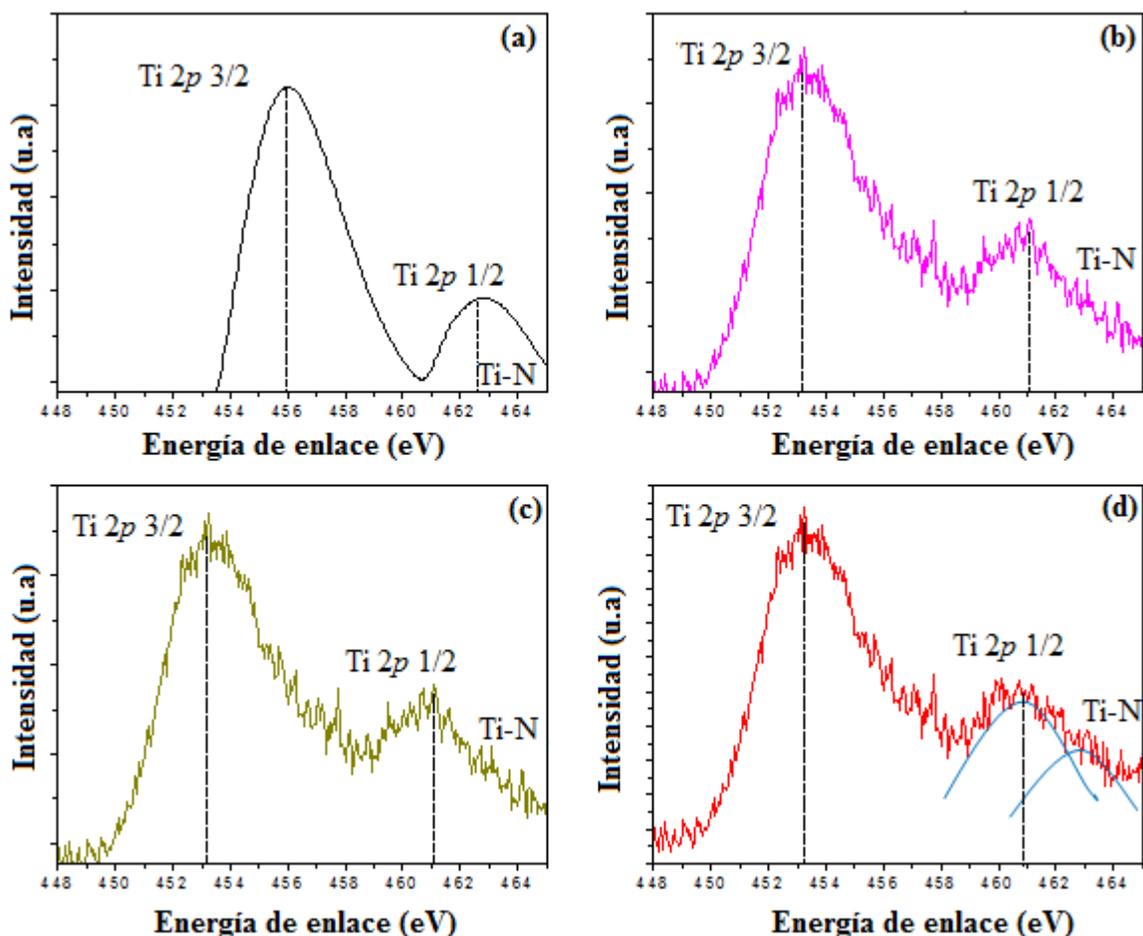


Figura 28. Perfiles XPS. Orbital Ti 2p 3/2 y Ti 2p 1/2 para: (a) proporción de nitrógeno dopante 0,2 (urea), (b) proporción de nitrógeno dopante 0,8 (urea), (c) proporción de nitrógeno dopante 0,2 (nitrato de amonio) y (d) proporción de nitrógeno dopante 0,8 (nitrato de amonio).

El espectro para los cuatro compuestos sintetizados presenta un comportamiento similar. La envoltura para el orbital Ti 2p 3/2 presenta una energía de enlace alrededor de 453 eV, y para Ti 2p 1/2 alrededor de 460 eV. Sin embargo, se observa otra contribución alrededor de 463 eV con un desplazamiento a mayor energía por efecto de Ti-N. Esto sugiere que hay un efecto del dopaje de nitrógeno sobre el orbital 2p 1/2 de Ti. Las posiciones normalmente reportadas para estos picos son 458,5 y 464,2 eV para la tetravalencia Ti^{4+} de TiO_2 , y en 460,64 eV para el Ti-N [55].

Teniendo en cuenta la información proporcionada en la figura 28 se confirma la presencia de nitrógeno en la superficie del óxido de titanio empleado. Cabe resaltar que la concentración del anión dopante no contribuye a un desplazamiento significativo de la

energía de enlace, indicando la probabilidad de una saturación del fotocatalizador a una proporción de nitrógeno dopante de 0,2.

9.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (DRS).

9.2.4.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

Las figuras 29 y 30 muestran los espectros ultravioleta-visible de reflectancia difusa de los óxidos de titanio sintetizados a partir de nitrato de amonio y urea, y su respectivo tratamiento gráfico para la determinación del band gap.

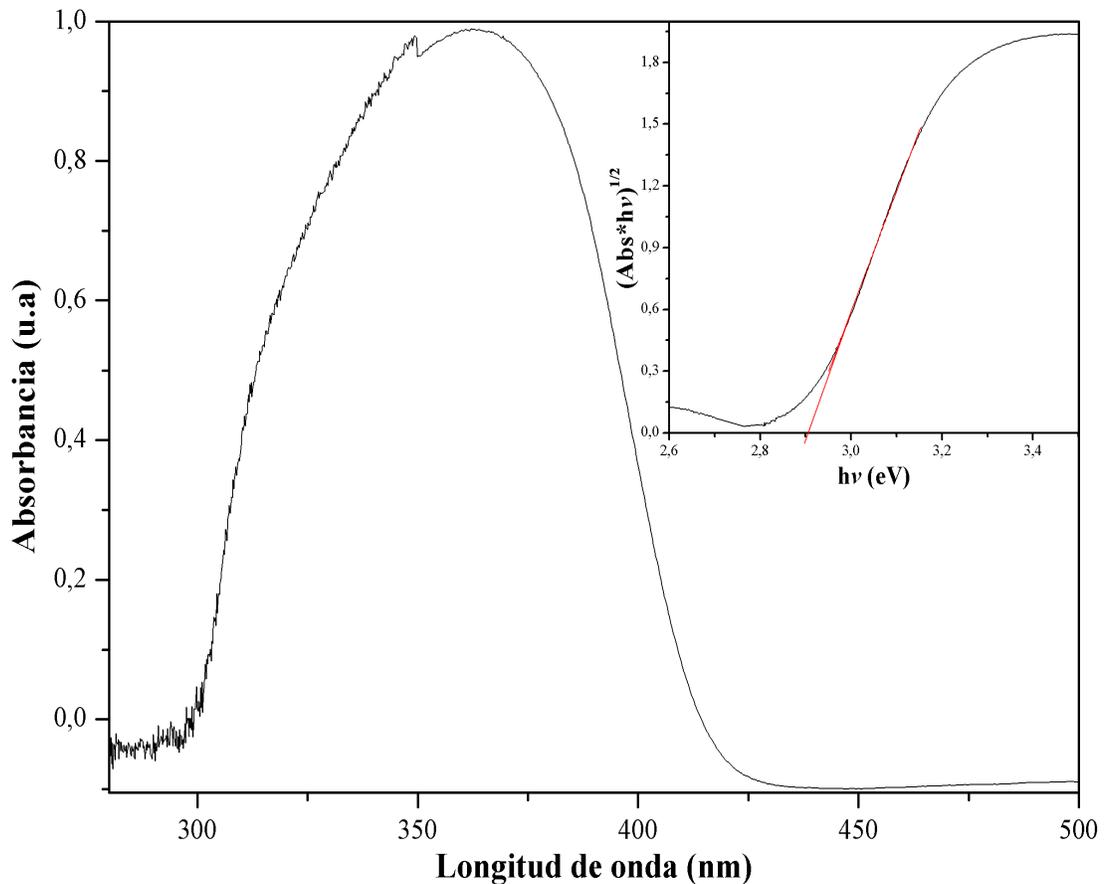


Figura 29. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

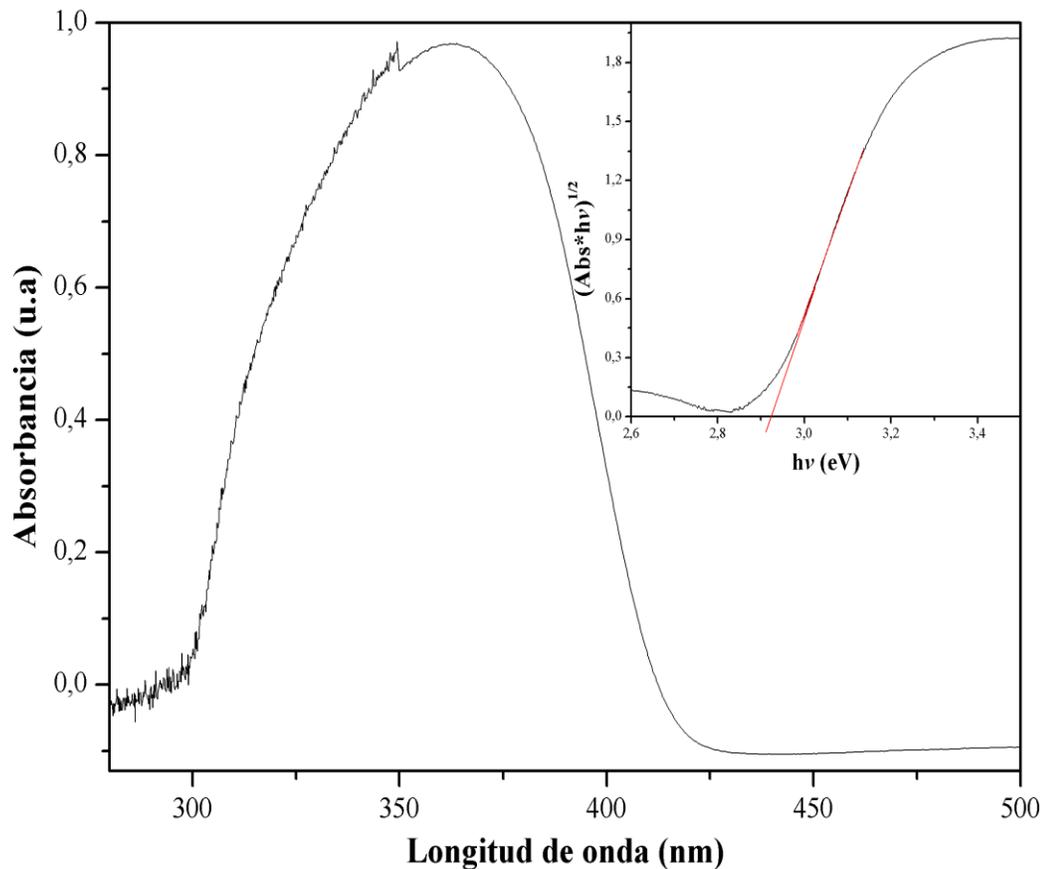


Figura 30. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

En ambas figuras es posible observar que todos los materiales catalíticos presentan una fuerte absorción de luz en longitudes de onda alrededor de los 400 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO_2 [103]. Sin embargo, se presentan ligeras diferencias entre los materiales debido a las dos fuentes dopantes empleadas y a la proporción de nitrógeno en las muestras. Estas diferencias se hacen más notables para la muestra con proporción de nitrógeno dopante 0,2 (ver figura 29), lo que indica que al utilizar una proporción de nitrógeno pequeña, parte de ésta se pierde en el tratamiento térmico, reflejándose en una mayor absorción de luz por parte del sólido.

En 1970, Hevasi y Karvaly indicaron que es posible emplear el espectro de reflectancia difusa para determinar el band gap de semiconductores en polvo [104]. El estudio de esta propiedad en los sólidos obtenidos y seleccionados se realizó mediante un tratamiento gráfico.

Primero se transformó los datos de longitud de onda a frecuencia mediante la relación que se muestra en la ecuación 8.

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

Donde c es la velocidad de la luz (3×10^{17} nm/s), λ es la longitud de onda registrada en nanómetros y v es la frecuencia en s^{-1} .

De esta forma se representó $(Abs \cdot hv)^{1/2}$ frente a (hv) donde h es la constante de Planck ($4,13566733 \times 10^{-15}$ eV*s) y Abs son los valores de absorbancia registrados. Las transiciones para el TiO_2 es de $1/2$, transición indirecta.

Mediante la extrapolación de una línea recta hacia el eje de las abscisas a partir de la gráfica generada y realizando una regresión lineal se obtuvo la ecuación de la recta con la cual se determinó el valor del band gap para cada uno de los sólidos mencionados. Este valor también se puede hallar directamente de la gráfica, teniendo en cuenta el punto de corte de la extrapolación con el eje de abscisas.

Las tablas 11 y 12 muestran los valores de la regresión lineal de las gráficas 29 y 30 para cada uno de los semiconductores en estudio.

Parámetro	Valor	Error estándar
Pendiente (m)	5,8554	0,0199
Intercepto (b)	-16,9760	0,0608
Coefficiente de correlación lineal (R^2)		
0,99891		
Ecuación de la recta: $y = mx + b$		

Tabla 11. Valores de la regresión lineal para la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Parámetro	Valor	Error estándar
Pendiente (m)	6,1432	0,000
Intercepto (b)	-17,9099	0,000
Coefficiente de correlación lineal (R^2)		
1		
Ecuación de la recta: $y = mx + b$		

Tabla 12. Valores de la regresión lineal para la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Los valores del band gap de cada semiconductor se muestran en la tabla 13.

Proporción de nitrógeno dopante	Precursor de nitrógeno	Band gap (eV)
0,2	Nitrato de amonio	2,90
0,8	Urea	2,92

Tabla 13. Valores del band gap para cada muestra.

Comparando los valores del band gap de cada muestra se aprecia una disminución de éstos respecto al valor reportado en la literatura para el rutilo (3,0 eV) [58]. Esta reducción del band gap se debe a las especies de nitrógeno retenidas en la estructura de los óxidos de titanio sintetizados, provocando la sustitución parcial del oxígeno por el nitrógeno generando un solapamiento de los niveles N $2p$ y O $2p$ y por ende, un incremento en el ancho de la banda de valencia del semiconductor y por la adición de estados aportados por los orbitales $2p$ del N.

En los resultados reportados en la tabla 13 se observa que hay una ligera disminución del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2 respecto a la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8; lo que indica que el nitrato de amonio como precursor de nitrógeno dopante puede favorecer más la adición de estados intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción de la muestra, generando un dopaje más efectivo para el objetivo principal de este trabajo.

Aunque la diferencia de los valores del band gap entre los dos materiales no es significativo, se puede apreciar claramente que la proporción de nitrógeno dopante y el precursor del mismo está fuertemente relacionado con la disminución de este valor. De esta forma, se atribuye un aporte mayor en la cantidad de átomos del anión dopante por parte del nitrato de amonio, contribuyendo a un aumento en la actividad fotocatalítica en la región del visible del espectro electromagnético.

9.2.4.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

A continuación se muestran los espectros ultravioleta-visible de reflectancia difusa del dopaje de la Degussa P25 a partir de nitrato de amonio y urea, y su respectivo tratamiento gráfico para la determinación del band gap.

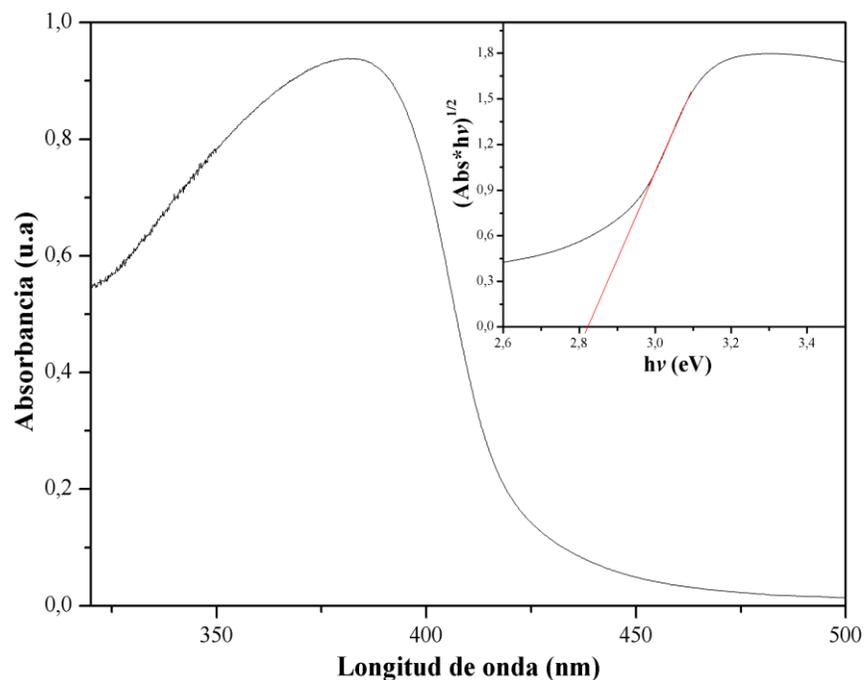


Figura 31. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

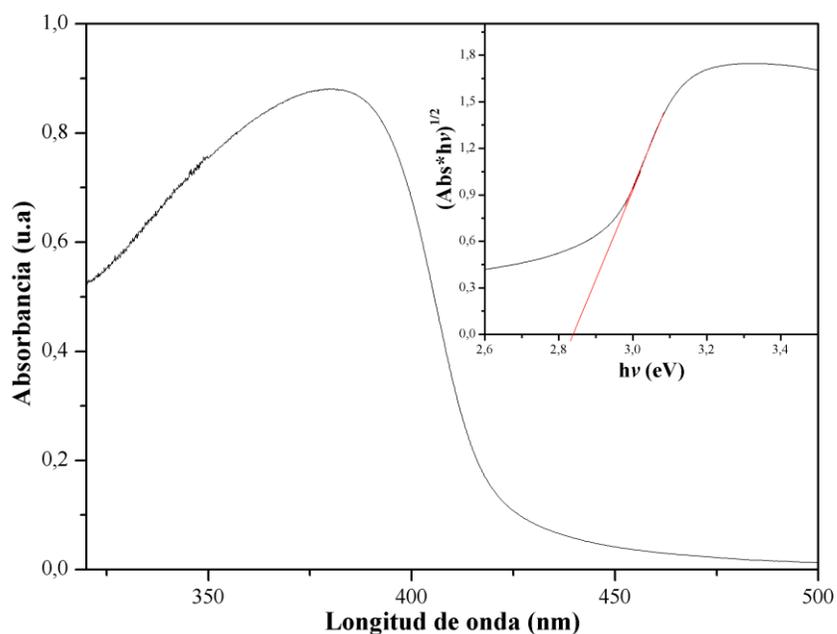


Figura 32. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

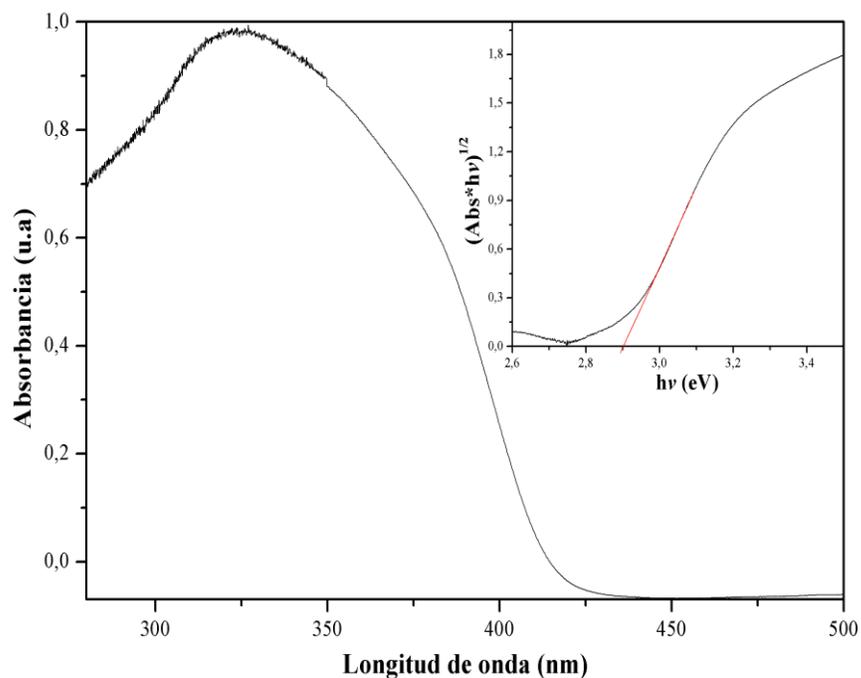


Figura 33. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

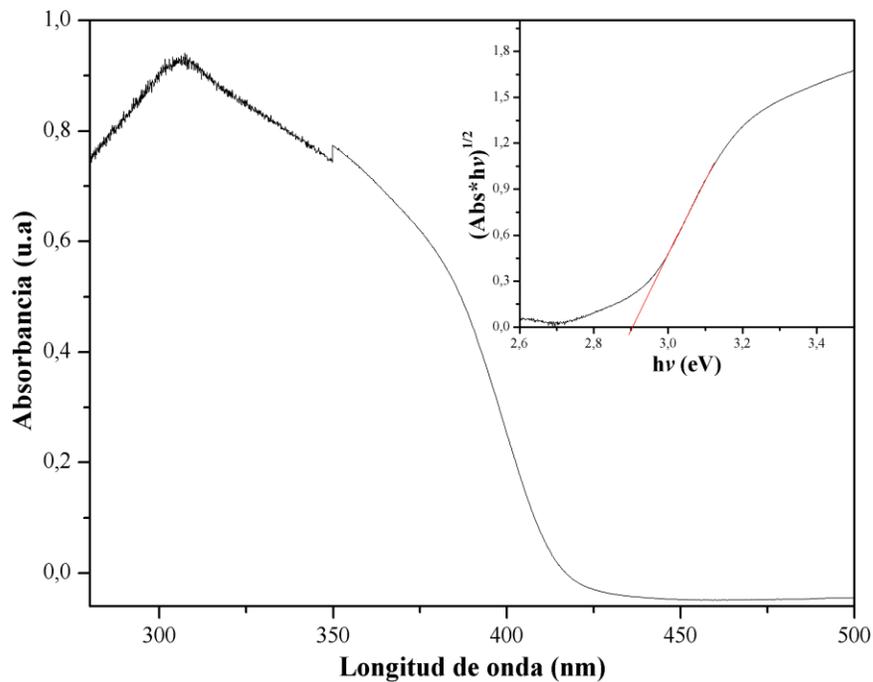


Figura 34. Espectro ultravioleta-visible de reflectancia difusa y tratamiento gráfico para la determinación del band gap de la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

En las figuras 31, 32, 33 y 34 se observa una fuerte absorción en cada uno de los espectros, para las muestras dopadas con nitrato de amonio (ver figuras 31 y 32) esta absorción se produce cerca de los 400 nm, pero para los materiales dopados con urea (ver figuras 33 y 34) se muestra alrededor de 325 nm, indicando una fuerte dependencia en la naturaleza del dopante.

Las especies de nitrógeno retenidas en los óxidos de titanio confieren a los mismos una ligera coloración amarilla, la cual se intensifica para los materiales sintetizados a partir de nitrato de amonio causando poca absorción de luz. Acorde con los resultados de Wawrzyniak y Morawski, la disminución de la reflectancia es causada por el cambio de color obtenido en los materiales catalíticos, el cual depende de la temperatura del tratamiento térmico. Acordando también que la tendencia observada en el cambio de color puede ser debido a la concentración de átomos de nitrógeno en las partículas de TiO_2-xN_x [103].

El tratamiento gráfico para la determinación del valor del band gap se realizó de igual forma que en el ítem 9.2.4.1. Los valores de la regresión lineal de las gráficas de cada uno de los sólidos sintetizados se muestran a continuación:

Proporción de nitrógeno dopante 0,2			Proporción de nitrógeno dopante 0,8		
Parámetro	Valor	Error estándar	Parámetro	Valor	Error estándar
Pendiente (m)	5,5652	0,0175	Pendiente (m)	5,7241	0,0188
Intercepto (b)	-15,6746	0,0534	Intercepto (b)	-16,2228	0,0570
Coeficiente de correlación lineal (R^2)			Coeficiente de correlación lineal (R^2)		
0,9991			0,9991		

Tabla 14. Valores de la regresión lineal para las muestras dopadas con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2 y 0,8.

Proporción de nitrógeno dopante 0,2			Proporción de nitrógeno dopante 0,8		
Parámetro	Valor	Error estándar	Parámetro	Valor	Error estándar
Pendiente (m)	4,7943	0,0095	Pendiente (m)	5,0115	0,0146
Intercepto (b)	-13,9052	0,0292	Intercepto (b)	-14,5478	0,0444
Coeficiente de correlación lineal (R^2)			Coeficiente de correlación lineal (R^2)		
0,9996			0,9992		

Tabla 15. Valores de la regresión lineal para las muestras dopadas con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,2 y 0,8.

Los valores del band gap de cada sólido sintetizado se muestran en la tabla 16.

Proporción de nitrógeno dopante	Precursor de nitrógeno	Band gap (eV)
0,2	Nitrato de amonio	2,82
0,8	Nitrato de amonio	2,83
0,2	Urea	2,90
0,8	Urea	2,90

Tabla 16. Valores del band gap para cada muestra.

Comparando los valores del band gap de los materiales sintetizados con el valor reportado en la literatura para la Degussa P25 (3,25 eV) [104] se observa una disminución de éstos respecto al teórico, lo cual indica que la estructura cristalina de la Degussa P25 sufrió una modificación debido a la presencia de los átomos de nitrógeno procedentes de las fuentes dopantes.

Los valores de la tabla 16 muestran que el nitrato de amonio como fuente dopante favorece más la reducción del band gap del semiconductor que la urea. Además, se confirma que el fotocatalizador presenta una saturación con una proporción de nitrógeno de 0,2, es decir, proporciones de nitrógeno dopante por encima de este valor no tendrán un efecto considerable en la estructura del óxido de titanio ni en su actividad fotocatalítica.

9.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.

9.3.1. Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante.

Se realizó un barrido espectral con el fin de determinar la longitud de onda en la cual las moléculas del colorante en estudio absorbieran mayor cantidad de fotones. En la tabla 17 se muestra la longitud de onda máxima con su respectivo valor de absorbancia y en la figura 35 se presenta el barrido espectral llevado a cabo.

Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a)
505	1,516

Tabla 17. Longitud de onda de absorción del naranja de metilo a pH=2,5.

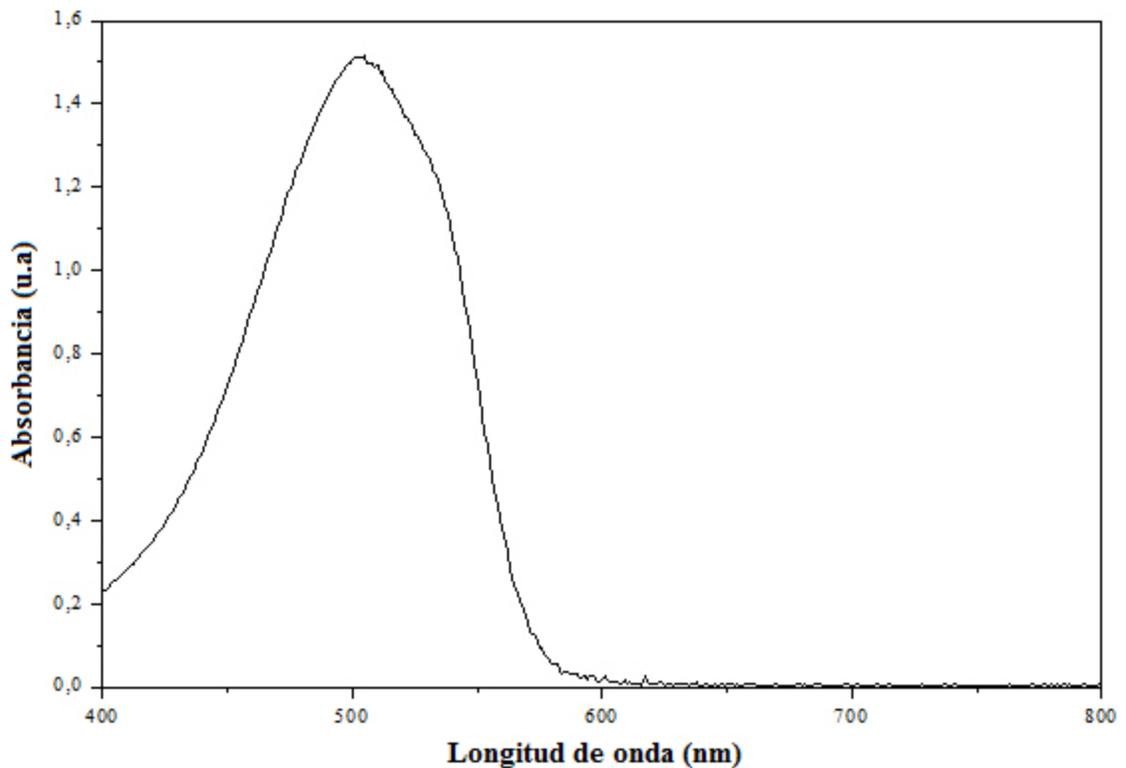


Figura 35. Barrido espectral de la solución madre de naranja de metilo a pH=2,5.

9.3.2. Curva de calibración para el naranja de metilo a pH=2,5.

Se prepararon patrones de concentración conocida de naranja de metilo según el procedimiento del numeral 8.3.1.4 y se midieron a una longitud de onda de 505 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia (u.a)
1	0,082
2	0,184
4	0,465
6	0,702
8	0,95
10	1,237
12	1,463
14	1,876

Tabla 18. Patrones para la curva de calibración del naranja de metilo.

Con los valores de la tabla 18 se construyó la curva de calibración del colorante en estudio y se linealizó empleando el método de mínimos cuadrados.

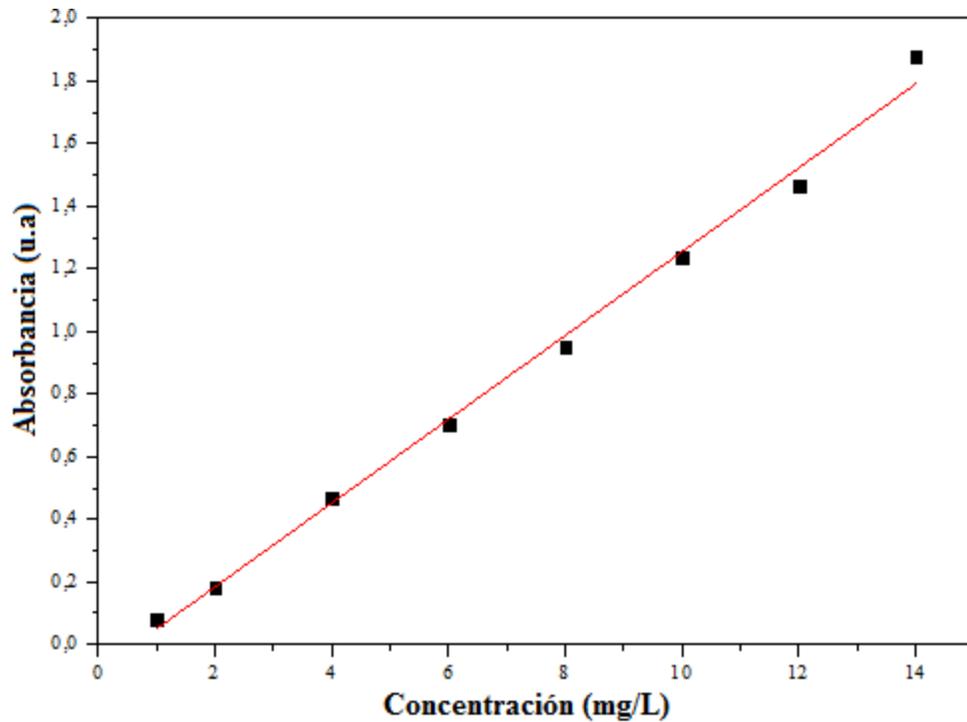


Figura 36. Curva de calibración del naranja de metilo.

Los valores de la regresión lineal de la curva de calibración (figura 36) se muestran a continuación:

Parámetro	Valor	Error estándar
Pendiente (m)	0,1338	0,0038
Intercepto (b)	-0,0837	0,0326
Coefficiente de correlación lineal (R²)		
0,9949		
Ecuación de la recta: y = mx + b		

Tabla 19. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del naranja de metilo.

Con la información suministrada en la tabla 19 se obtiene la ecuación para calcular la concentración del naranja de metilo en el proceso de degradación.

$$\text{Concentración naranja de metilo} = \frac{\text{Absorbancia} + 0,08377}{0,13384} \quad (9)$$

9.3.3. Degradación del naranja de metilo.

9.3.3.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

Se realizaron ensayos por triplicado con cada uno de los sólidos sintetizados y con el material sin dopar siguiendo el procedimiento del numeral 8.3.1.5.3. Para hallar la concentración y el porcentaje de degradación del colorante, y el porcentaje de adsorción de fotocatalizador se emplearon las ecuaciones 9, 6 y 5, respectivamente.

9.3.3.1.1. Rutilo no dopado.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,741				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,721	0,740	0,727
2	20	0,723	0,729	0,714
3	40	0,729	0,730	0,710
4	60	0,716	0,741	0,721
5	80	0,722	0,741	0,723
6	100	0,710	0,731	0,716
7	120	0,720	0,711	0,704
8	140	0,713	0,715	0,713
9	160	0,710	0,720	0,703
10	180	0,695	0,723	0,710
11	200	0,700	0,713	0,706

Tabla 20. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo con rutilo no dopado.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,162			Concentración (mg/L)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
0	6,013	6,155	6,058	6,075
20	6,028	6,073	5,961	6,020
40	6,073	6,080	5,931	6,028
60	5,975	6,162	6,013	6,050
80	6,020	6,162	6,028	6,070
100	5,931	6,087	5,975	5,998
120	6,005	5,938	5,885	5,943
140	5,953	5,968	5,953	5,958
160	5,931	6,005	5,878	5,938
180	5,818	6,027	5,931	5,925
200	5,856	5,953	5,901	5,903

Tabla 21. Concentración del naranja de metilo respecto al tiempo de degradación con rutilo no dopado.

9.3.3.1.2. Rutilo dopado rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,741				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,739	0,731	0,739
2	20	0,728	0,729	0,726
3	40	0,725	0,718	0,724
4	60	0,722	0,718	0,714
5	80	0,719	0,711	0,709
6	100	0,714	0,710	0,703
7	120	0,711	0,708	0,700
8	140	0,709	0,700	0,697
9	160	0,700	0,695	0,690
10	180	0,696	0,692	0,689
11	200	0,690	0,688	0,686

Tabla 22. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje del rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,162			Concentración (mg/L)	Porcentaje de degradación (%)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		
0	6,147	6,087	6,147	6,127	0,000
20	6,065	6,072	6,050	6,062	1,057
40	6,042	5,990	6,035	6,023	1,707
60	6,020	5,990	5,961	5,990	2,235
80	5,997	5,938	5,923	5,953	2,845
100	5,960	5,930	5,878	5,923	3,333
120	5,938	5,915	5,856	5,903	3,658
140	5,923	5,856	5,833	5,871	4,186
160	5,856	5,818	5,781	5,819	5,040
180	5,826	5,796	5,773	5,799	5,365
200	5,781	5,766	5,751	5,766	5,893

Tabla 23. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje del rutilo con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Porcentaje de adsorción (%)
0,569

Tabla 24. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

9.3.3.1.3. Rutilo dopado con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,741				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,739	0,738	0,723
2	20	0,733	0,732	0,720
3	40	0,728	0,728	0,707
4	60	0,711	0,727	0,707
5	80	0,702	0,725	0,698
6	100	0,695	0,721	0,685
7	120	0,692	0,719	0,678
8	140	0,691	0,713	0,673
9	160	0,683	0,705	0,663
10	180	0,679	0,700	0,665
11	200	0,673	0,683	0,654

Tabla 25. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje del rutilo con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,162			Concentración (mg/L)	Porcentaje de degradación (%)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		
0	6,147	6,139	6,028	6,105	0,000
20	6,102	6,095	6,005	6,068	0,612
40	6,065	6,065	5,908	6,013	1,509
60	5,938	6,058	5,908	5,968	2,244
80	5,871	6,043	5,841	5,918	3,059
100	5,818	6,012	5,743	5,858	4,038
120	5,796	5,998	5,691	5,829	4,528
140	5,788	5,953	5,654	5,799	5,018
160	5,729	5,893	5,579	5,734	6,078
180	5,699	5,856	5,594	5,716	6,364
200	5,654	5,729	5,512	5,632	7,751

Tabla 26. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje del rutilo con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Porcentaje de adsorción (%)
0,929

Tabla 27. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

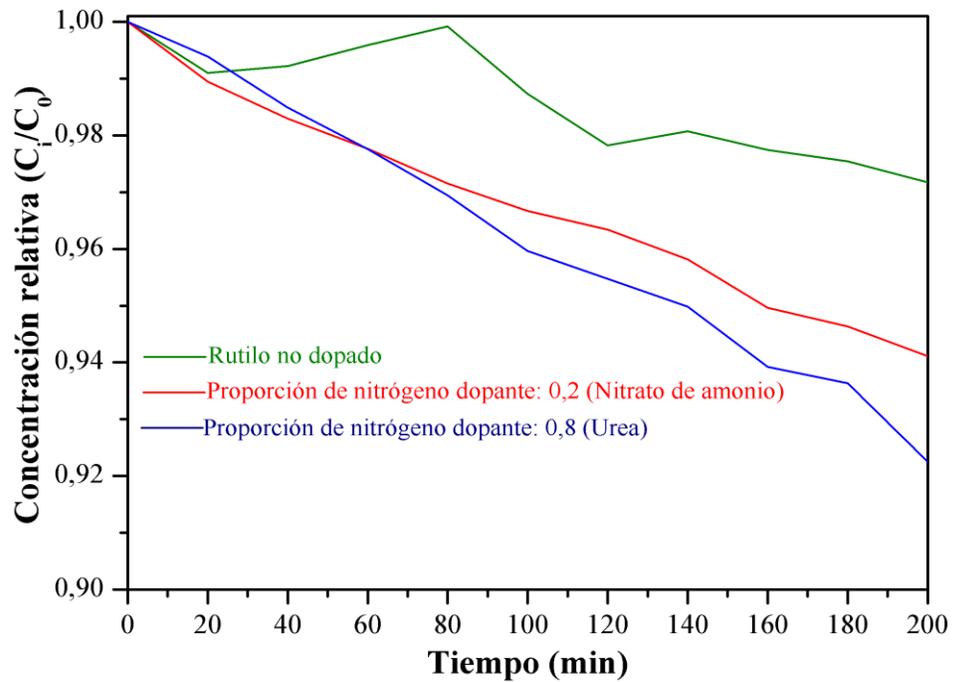


Figura 37. Variación de la concentración del naranja de metilo por efecto de los sólidos sintetizados y no dopado.

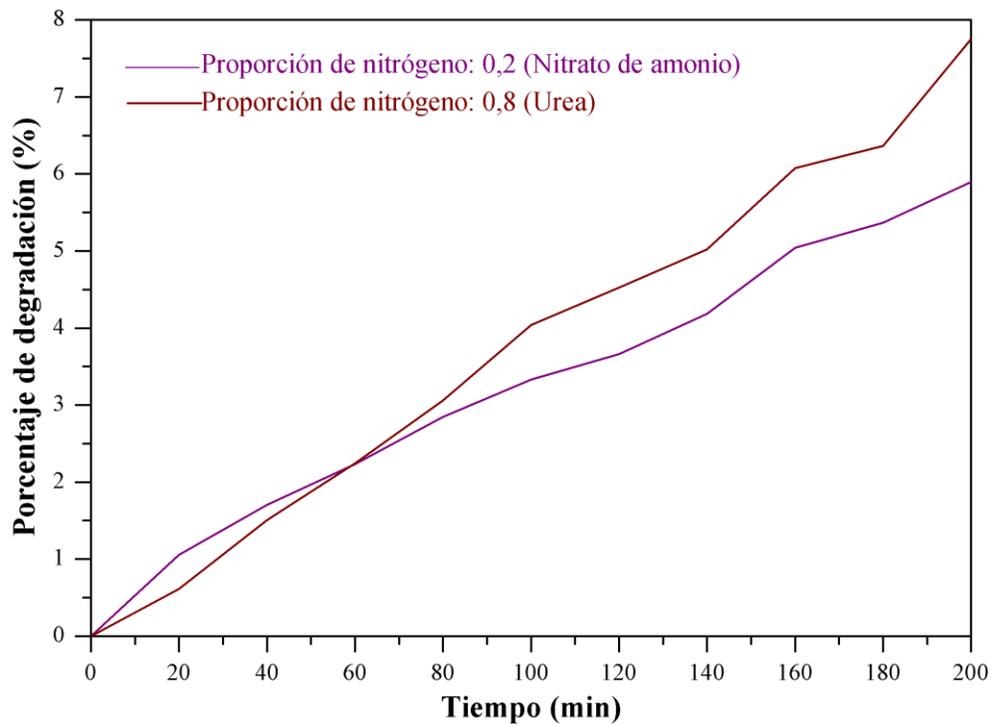


Figura 38. Perfil de actividad fotocatalítica para el dopaje del rutilo.

Con base en la información suministrada en la figura 37 se concluye que el rutilo no dopado no presenta actividad fotocatalítica en la región del visible y para su activación es necesario suministrar radiación de mayor longitud de onda para lograr su excitación.

Los porcentajes de degradación del naranja de metilo con las muestras dopadas con nitrato de amonio y urea permiten corroborar los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización y confirmar la presencia del anión dopante (nitrógeno) en la red cristalina del óxido de titanio, permitiendo su excitación empleando una banda espectral mayor que la ultravioleta (región visible), necesitando menor energía para su activación.

La figura 38 muestra una pequeña diferencia (aproximadamente 1,857 %) entre los porcentajes de degradación del colorante, siendo mayor este valor cuando se emplea como fotocatalizador la muestra dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8 con un band gap de 2,92 eV y menor cuando se utiliza la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2 con un band gap de 2,90 eV. Cabe resaltar que aunque el porcentaje de degradación es mayor para el dopaje con urea no significa que éste sea el precursor de nitrógeno óptimo para el proceso, ya que la proporción de nitrógeno dopante es mayor en esta muestra que en la muestra del dopaje con nitrato de amonio, por lo cual, se concluye que el óxido de titanio en su fase rutilo apenas soporta una proporción de dopante de 0,2 y valores por encima de éste saturaron el semiconductor.

El fotocatalizador dopado con urea presentó un mayor porcentaje de adsorción que el dopado con nitrato de amonio, indicando que presenta mayor facilidad para efectuar reacciones en la interfase solución-superficie del mismo y promover la descomposición del colorante en diferentes especies haciendo que la reacción de degradación se produzca en la disolución o de presentar mayor recombinación electrón-hueco.

9.3.3.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

La degradación del naranja de metilo con las muestras del dopaje de la Degussa P25 se realizó empleando tres de los cuatro sólidos caracterizados debido a la no disponibilidad de éste.

9.3.3.2.1. Degussa P25 no dopada.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la degradación del colorante en estudio mediante el óxido de titanio P25.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,723				
Alicuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,694	0,684	0,694
2	20	0,690	0,686	0,694
3	40	0,693	0,68	0,689
4	60	0,683	0,658	0,675
5	80	0,672	0,674	0,684
6	100	0,690	0,678	0,669
7	120	0,673	0,669	0,669
8	140	0,678	0,662	0,669
9	160	0,677	0,657	0,662
10	180	0,679	0,667	0,676
11	200	0,665	0,659	0,670

Tabla 28. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo con Degussa P25 no dopada.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,028			Concentración (mg/L)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
0	5,811	5,736	5,811	5,786
20	5,781	5,751	5,811	5,781
40	5,803	5,706	5,773	5,761
60	5,729	5,542	5,669	5,646
80	5,646	5,661	5,736	5,681
100	5,781	5,691	5,624	5,699
120	5,654	5,624	5,624	5,634
140	5,692	5,572	5,624	5,629
160	5,684	5,534	5,572	5,597
180	5,699	5,609	5,676	5,662
200	5,594	5,549	5,631	5,592

Tabla 29. Concentración del naranja de metilo respecto al tiempo de degradación con Degussa P25 no dopada.

9.3.3.2.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,723				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,720	0,719	0,721
2	20	0,714	0,709	0,718
3	40	0,707	0,699	0,715
4	60	0,689	0,673	0,692
5	80	0,648	0,658	0,646
6	100	0,637	0,655	0,640
7	120	0,632	0,620	0,636
8	140	0,625	0,599	0,634
9	160	0,618	0,595	0,631
10	180	0,609	0,592	0,624
11	200	0,601	0,589	0,619

Tabla 30. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,028			Concentración (mg/L)	Porcentaje de degradación (%)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		
0	6,005	5,997	6,012	6,005	0,000
20	5,961	5,923	5,991	5,958	0,787
40	5,908	5,848	5,968	5,908	1,617
60	5,773	5,654	5,796	5,741	4,396
80	5,467	5,542	5,452	5,487	8,626
100	5,385	5,519	5,407	5,437	9,455
120	5,347	5,258	5,378	5,328	11,280
140	5,295	5,101	5,362	5,253	12,524
160	5,243	5,071	5,340	5,218	13,104
180	5,176	5,049	5,288	5,171	13,892
200	5,116	5,026	5,251	5,131	14,556

Tabla 31. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,2.

Porcentaje de adsorción (%)
0,373

Tabla 32. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

9.3.3.2.3. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,723				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,720	0,715	0,717
2	20	0,713	0,700	0,717
3	40	0,705	0,695	0,707
4	60	0,699	0,690	0,699
5	80	0,695	0,687	0,695
6	100	0,692	0,683	0,689
7	120	0,690	0,675	0,687
8	140	0,687	0,674	0,679
9	160	0,682	0,671	0,674
10	180	0,679	0,668	0,672
11	200	0,677	0,666	0,671

Tabla 33. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,028			Concentración (mg/L)	Porcentaje de degradación (%)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		
0	6,005	5,968	5,983	5,985	0,000
20	5,953	5,856	5,983	5,931	0,915
40	5,893	5,818	5,908	5,873	1,872
60	5,848	5,781	5,848	5,826	2,662
80	5,818	5,759	5,818	5,798	3,121
100	5,796	5,729	5,773	5,766	3,662
120	5,781	5,669	5,758	5,736	4,161
140	5,759	5,662	5,699	5,706	4,660
160	5,721	5,639	5,662	5,674	5,201
180	5,699	5,617	5,646	5,654	5,534
200	5,684	5,602	5,639	5,642	5,742

Tabla 34. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Porcentaje de adsorción (%)
0,702

Tabla 35. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

9.3.3.2.4. Degussa P25 dopada con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Absorbancia inicial a 505 nm = 0,723				
Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	0	0,712	0,720	0,722
2	20	0,698	0,712	0,719
3	40	0,695	0,709	0,715
4	60	0,672	0,701	0,710
5	80	0,668	0,699	0,706
6	100	0,661	0,693	0,702
7	120	0,658	0,688	0,698
8	140	0,653	0,682	0,697
9	160	0,649	0,676	0,692
10	180	0,645	0,671	0,689
11	200	0,642	0,669	0,687

Tabla 36. Valores obtenidos en la degradación del naranja de metilo para el dopaje de la Degussa P25 con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Tiempo (min)	Concentración inicial (mg/L) = 6,028			Concentración (mg/L)	Porcentaje de degradación (%)
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		
0	5,945	6,005	6,020	5,990	0,000
20	5,841	5,946	5,998	5,928	1,039
40	5,818	5,923	5,968	5,903	1,455
60	5,646	5,863	5,931	5,814	2,952
80	5,616	5,848	5,901	5,789	3,367
100	5,565	5,804	5,871	5,746	4,074
120	5,542	5,766	5,841	5,716	4,573
140	5,505	5,721	5,834	5,687	5,072
160	5,475	5,677	5,796	5,649	5,695
180	5,445	5,639	5,774	5,619	6,195
200	5,423	5,624	5,759	5,602	6,486

Tabla 37. Porcentaje de degradación del naranja de metilo respecto al tiempo para el dopaje de la Degussa P25 con urea con proporción de nitrógeno dopante 0,8.

Porcentaje de adsorción (%)

0,6236

Tabla 38. Porcentaje de adsorción del fotocatalizador.

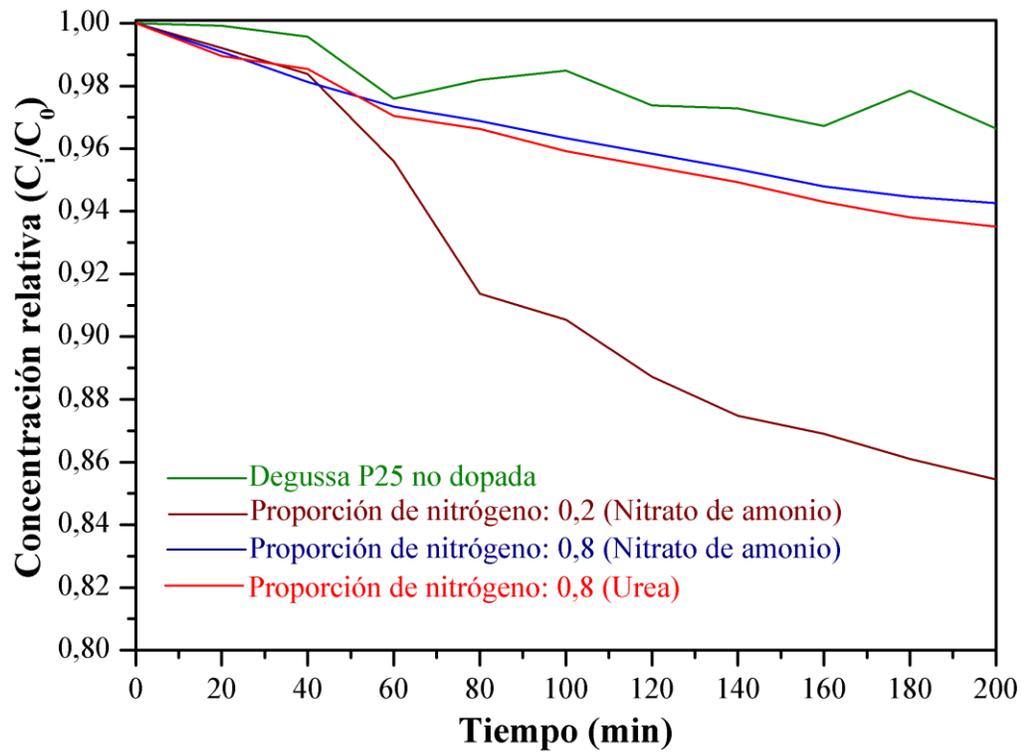


Figura 39. Variación de la concentración del naranja de metilo por efecto de los sólidos sintetizados y no dopado.

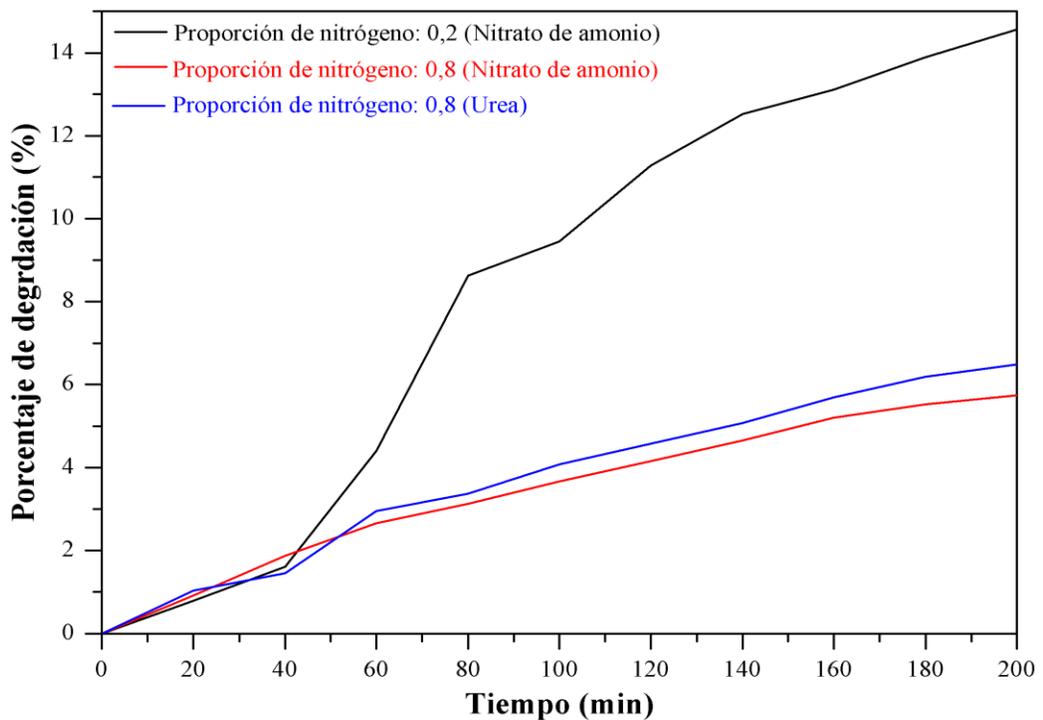


Figura 40. Perfil de actividad fotocatalítica para el dopaje de la Degussa P25.

La figura 39 muestra la disminución de las concentraciones de los materiales empleados para llevar a cabo la degradación del azo-colorante en función del tiempo de irradiación. Sin embargo, se observa claramente la fluctuación en los valores reportados para la Degussa P25 no dopada, indicando que el semiconductor no presenta excitación en la región visible del espectro electromagnético. Por lo tanto, es necesario emplear radiación de longitud de onda diferente para realizar este proceso fotocatalítico.

La figura 40 presenta la actividad fotocatalítica de los óxidos de titanio sintetizados evaluados bajo las mismas condiciones de reacción. El perfil de actividad fotocatalítica muestra un porcentaje de degradación mayor del colorante cuando se emplea la muestra del dopaje con nitrato de amonio (0,2) y un valor menor para las muestras del dopaje con nitrato de amonio (0,8) y urea (0,8), indicando la influencia de la fuente dopante y la concentración de éste durante el proceso de degradación.

9.3.4. Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del naranja de metilo.

Se realizó un análisis estadístico descriptivo empleando el software SPSS 15.0, con el objetivo de determinar la influencia en el tiempo de reacción del proceso de degradación. Se planteó una hipótesis nula y una hipótesis alterna con un intervalo de confianza del 95%, calculando el valor de la distribución t student con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (10)$$

9.3.4.1. Rutilo dopado con nitrato de amonio y urea.

Parámetro		Valor
Media		0,71
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,704592585
	Límite superior	0,715407415
Media recortada al 5%		0,709678451
Mediana		0,71
Varianza		0,000232563
Desviación estándar		0,01525

Mínimo	0,686
Máximo	0,739

Tabla 39. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,2.

Parámetro		Valor
Media		0,70272727
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,69432398
	Límite superior	0,71113057
Media recortada al 5%		0,70324411
Mediana		0,705
Varianza		0,00056164
Desviación estándar		0,02369899
Mínimo		0,654
Máximo		0,739

Tabla 40. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con urea con proporción de nitrógeno 0,8.

Teniendo en cuenta los valores de la media y de la varianza se calculó el valor de la distribución t student empleando la ecuación 10 y por medio de una interpolación con un intervalo de confianza del 95% se halló el valor de la distribución t student teórica (1,69328) [105].

Valor t student entre datos tablas 39 y 40	68,5946
Valor t student teórico	1,69328

Tabla 41. Valores de la distribución t student para el dopaje del rutilo.

9.3.4.2. Degussa P25 dopada con nitrato de amonio y urea.

Parámetro		Valor
Media		0,6540606
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,6383848
	Límite superior	0,6697364
Media recortada al 5%		0,6539125
Mediana		0,64
Varianza		0,0019544
Desviación estándar		0,044209
Mínimo		0,589

Máximo	0,721
--------	-------

Tabla 42. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,2.

Parámetro		Valor
Media		0,69
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,6844776
	Límite superior	0,6955224
Media recortada al 5%		0,6896886
Mediana		0,689
Varianza		0,0002426
Desviación estándar		0,0155744
Mínimo		0,666
Máximo		0,72

Tabla 43. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con nitrato de amonio con proporción de nitrógeno 0,8.

Parámetro		Valor
Media		0,6881818
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,6800199
	Límite superior	0,6963437
Media recortada al 5%		0,6888468
Mediana		0,693
Varianza		0,0005298
Desviación estándar		0,0230183
Mínimo		0,642
Máximo		0,722

Tabla 44. Análisis estadístico descriptivo de la muestra con urea con proporción de nitrógeno 0,8.

Teniendo en cuenta la información de las tablas 42, 43 y 44 se realizó una comparación de medias y se obtuvieron los valores de la distribución t student.

Valor t student entre datos tablas 42 y 43	104,8320
Valor t student entre datos tablas 42 y 44	96,7987
Valor t student entre datos tablas 43 y 44	17,9257
Valor t student teórico	1,69328

Tabla 45. Valores de la distribución t student para el dopaje de la Degussa P25.

Con los valores reportados en las tablas 41 y 45 para el análisis estadístico por comparación de medias se rechazó la hipótesis nula ($\mu_1=\mu_2$, no hay dependencia en el tiempo de reacción para la fotodegradación) y se aceptó la hipótesis alterna ($\mu_1\neq\mu_2$). Por lo tanto, existe una dependencia marcada en el tiempo de degradación del naranja de metilo a las condiciones de reacción.

10. CONCLUSIONES

Se sintetizó óxido de titanio (rutilo y Degussa P25) dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio mediante la metodología propuesta en el presente trabajo de investigación, obteniendo como resultado una única fase cristalina para los sólidos y la presencia del anión dopante en la estructura del material empleado en la degradación del naranja de metilo confirmada por DRX.

La metodología empleada para efectuar el dopaje del óxido de titanio presenta grandes ventajas en el consumo de reactivos y en el tiempo de síntesis, ya que necesita cantidades reducidas de materia prima para realizar el procedimiento y el tiempo para obtener un material nuevo es relativamente corto (dos días).

Se caracterizó la fase cristalina del semiconductor sintetizado mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.

La construcción del reactor artesanal permitió llevar a cabo el proceso de fotodegradación evaluando la actividad fotocatalítica de los materiales dopados en la degradación del naranja de metilo empleando como fuente de radiación una lámpara LED de radiación visible.

Se degradó naranja de metilo por fotocátalisis heterogénea con óxido de titanio dopado con nitrógeno y óxido de titanio no dopado (rutilo y Degussa P25) empleando radiación visible, encontrándose actividad fotocatalítica por parte de los materiales sintetizados y ausencia de ésta en el semiconductor no dopado.

El grado de dopaje (proporción de nitrógeno dopante) óptimo para realizar la síntesis del rutilo y de la Degussa P25 es de 0,2, valores por encima de éste saturaron el fotocatalizador. A su vez, el nitrato de amonio como precursor de nitrógeno es la fuente más limpia y con la que se obtiene un mayor porcentaje de degradación (14,55 %).

La Degussa P25 presenta una reducción significativa (2,82 eV) en su band gap respecto al rutilo (2,90 eV), por esta razón puede aprovechar un mayor porcentaje de la radiación visible y de esta forma aumentar su actividad fotocatalítica.

El análisis estadístico descriptivo y por comparación de medias permitió establecer la dependencia del colorante con los parámetros empleados para la realización del proceso de

degradación, es decir, la influencia que tienen estas variables sobre la fotocatalisis heterogénea.

11. RECOMENDACIONES

Realizar la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ a partir de otras fuentes de nitrógeno como trietilamina (TEA), etilendiamina (EDA), tiourea, fluoruro de amonio, guanidina, entre otras, con el fin de comparar y seleccionar el precursor del nitrógeno dopante que presente un mejor resultado en la disminución del ancho de brecha (band gap) del óxido de titanio.

Identificar la naturaleza de las impurezas presentes (material orgánico o inorgánico) en algunas de las muestras de los sólidos obtenidos mediante un ensayo de solubilidad en agua desionizada. Posteriormente, hacer un análisis por difracción de rayos X para confirmar la eliminación de estas partículas no deseadas y la obtención de una fase cristalina pura.

Evaluar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado y sin dopar en la degradación del naranja de metilo empleando radiación ultravioleta y bajo las mismas condiciones de reacción para analizar el comportamiento y eficiencia del fotocatalizador respecto a la radiación visible.

Efectuar el estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas en la degradación de otros colorantes orgánicos bajo las mismas condiciones de reacción para comprobar si el fotocatalizador actúa de forma similar y verificar el procedimiento de degradación realizado.

Modificar las condiciones de reacción, variando la concentración del naranja de metilo, el pH de la solución a trabajar y la dosificación del fotocatalizador, con el objetivo de tener información acerca de cómo estas variables afectan el proceso de la fotocatalisis heterogénea.

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wong M, Hsu S, Rao K, Kumar Ch, Mol J. *Catal. A*, 279, 20-26. 2008.
- [2] Ibhaddon A, Greenway G, Yue Y. *Catal. Commun.*, 9, 153-157. 2008.
- [3] Bouazza N, Lillo M, Linares A. *Appl. Catal. B*, 77, 284-293. 2008.
- [4] Priya M, Madras G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 482-486. 2006.
- [5] Fabbri D, Bianco A, Pramauro E. *Appl. Catal. B*, 62, 21-27. 2006.
- [6] Kang S, Kim J, Kim H, Sung Y. *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 52-59. 2008.
- [7] Addamo M, Augugliaro V, Di A, García E, Loddo V, Marci G, Molinari G, Palmisano L, Schiavello M. *J. Phys. Chem B*, 108, 3303-3310. 2004.
- [8] Colón G, Hidalgo M, Navío J. *Appl. Catal. B*, 45, 39-50. 2003.
- [9] Asahi R.M, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*; 293:269–71. 2001.
- [10] Kaneko M, Okura I. *Photocatalysis*, Springer Verlag, (Ch. 1). 2003.
- [11] Fujishima A, Rao T, Tryk D. *Photochem J. Photobiol, Photoc C. Rev.*1. 2000.
- [12] Hoffmann M, Martin S, Choi W, Bahnemann D. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (3): 69-74. 1995.
- [13] Malato S. Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. ISBN 84-7834-336-9. Madrid, España. 1999.
- [14] Malato S, Blanco J, Herrmann J. *Catal Today*, 54: 2-3. 1999.
- [15] Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53: 115-129. 1999.

- [16] Cedeño V. Estudio de degradación de lignina asistida por fotosemiconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible. Tesis de maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México. 2011.
- [17] Wang W, Lenggoro I, Terashi T, Kim T, Okuyama K. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. *Materials Science & Engineering B*, 123: 194-202. 2005.
- [18] Zhu J, Zhang J, Chen F, Anpo M. Preparation of high photocatalytic activity TiO_2 with a bicrystalline phase containing anatase and TiO_2 . *Materials Letters*, 59: 3378-3381. 2005.
- [19] Zaleska A. Doped- TiO_2 : A Review. *Recent Patents on Engineering*. 2, 157. 2008.
- [20] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications. BKC Inc., Tokyo, Japan. 1999.
- [21] Cabello S. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO_2 modificado con metales de transición y sulfato. Tesis doctoral. Universidad de Málaga. España. 2000.
- [22] Emeline A, Kuznetsov V, Rybchuck V, Serpone N. Visible-light-active titania photocatalysts: The case of N-doped TiO_2 , properties and some fundamental issues. Review article. *International Journal of Photoenergy*, 1-19. 2008.
- [23] Livraghi S, Paganini M, Giamello E, Selloni A, Valenti C.P. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *J. Am. Chem. Soc.*, 15666-15671. 2006.
- [24] Sato S. Photocatalytic activity of nitrogen oxide (N=2)-doped titanium dioxide in the visible light region. *Chemical Physics Letters*, 126-128. 1986.
- [25] Asahi R.M, Ohwaki T.A, Taga Y. *Science*, 269-271. 2001.
- [26] Asahi R.M, Taga Y, Mannstaadt W, Freeman A. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 . *Physical review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 7459-7465. 2000.
- [27] Blanco J, Malato S. Tecnología de fotocatalisis solar. Cuadernos Monográficos, 31. Instituto de Estudios Almerienses. Diputación de Almería. ISBN 84-8108-106.X. España. 1996.

- [28] Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M. *Dyes Pigments*. 49: 117. 2001.
- [29] Kamat P.V, Das S, Thomas K.G, George M.V. *Chem. Phys. Lett*. 178: 75. 1991.
- [30] Grela et all. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En: Blesa M, Sanchez B. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Capítulo 5. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Madrid, España. 2004.
- [31] Blanco J, Malato S. *Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables*. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Colectivo de plataforma solar. Almería, España. 2005.
- [32] Blesa M, Bilmes A. *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. En: Blesa M, Sanchez B. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Capítulo 4. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Madrid, España. 2004.
- [33] Warman J.M, Haas M.P, Pichat P, Serpone N. Effect of isopropyl alcohol on the surface localization and recombination of conduction-band electrons in Degussa P25 TiO₂. A pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity study. *J Phys Chem*. 95: 8858-8861. 1991.
- [34] Kamat P.V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem. Rev*. 93, 267. 1993.
- [35] Shiragami T, Pac C, Yanagida S. Nonmetallised CdS-catalysed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and/or pinacols. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (13): 831-2. 1989.
- [36] Fox M.A, Dulay M.T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev*. 93, 341. 1993.
- [37] Serpone N, Pelizzetti E. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Wiley, New York. 1989.
- [38] López J.P, Villabona E. Efecto de las propiedades ópticas y superficiales del TiO₂ dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd en la fotodegradación de cristal violeta y naranja de metilo. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2011.

- [39] Pizarro P. Desarrollo de materiales basados en TiO_2 mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España. 2005.
- [40] Blanco J, Malato S, Estrada C, Bandala E, Gelover S, Leal T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. En: Blesa M, Sanchez B. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Capítulo 3. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Madrid, España. 2004.
- [41] Dessi J.J, Ormeño M, Ríos D. Reducción de los niveles de arsénico en el agua. Sitio argentino de Producción Animal. Santa Cruz, Argentina. 2012.
- [42] Chen J. Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wastewater. The University of Wageningen. ISBN 90-5485-762-5. Holanda. 1997.
- [43] Testa J.J. Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO_2 , Fe/TiO_2 y Pt/TiO_2 . Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires. Argentina. 2012.
- [44] Salazar M, González P. Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas. Tesis de maestría. Universidad de Sevilla. España. 2001.
- [45] Adán M^a.C. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España. 2008.
- [46] Valladares J. Fotocalizadores y energía solar en la destoxificación de aguas contaminadas: Aplicaciones potenciales. Centro de calidad ambiental. Universidad Tecnológica de Monterrey. México. 1998.
- [47] Peñuela G. Destoxificación solar de aguas mediante la fotocátalisis o fotosensibilización. Revista facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. No 19. Medellín, Colombia. 1999.
- [48] Malato S. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 37. 1-15. 2002.
- [49] Chun H, Yizhong W. Decoloration and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere. Vol 39. No.12. 2107-2115. 1999.

- [50] Peralt P. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*. Vol. 38. No. 4. 835-852. 1999.
- [51] Bandala E. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México. 2001.
- [52] Herrera J, Doña J, Viera A, Valdés C, Pérez J. Desinfección de aguas residuales mediante fotocatalisis. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Islas Canarias, España. 1999.
- [53] George P. *Trans. Faraday Soc.*, 50, 4349. 1954.
- [54] Garcés L.F. Fotocatalisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2003.
- [55] Franco L.M. Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO_2 crecidas por la técnica de pulverización catódica. Tesis de maestría. Universidad del Valle. Cali, Colombia. 2012.
- [56] Ni M, Leung M, Leung D. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. The University of Hong Kong. Pokfulam Road, Hong Kong. 2005.
- [57] Garcés L, Peñuela G. Fotocatalisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. *Corporación Universitaria Lasallista*. Vol. 3, 51-76. Medellín. 2006.
- [58] Sauthier G. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España. 2012.
- [59] Mills A, Hunte S.J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, 1. 1997.
- [60] Linsebigler A, Lu G, Yates Jr. *Chem. Rev.* 95, 735. 1995.
- [61] Cámara R. Inmovilización de TiO_2 sobre polímeros transparentes en el UV-A para la eliminación fotocatalítica de tricloroetileno en aire. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. España. 2012.

- [62] Cabrera M.I, Alfano O.M, Cassano A.E. J. Phys. Chem., 100, 20043. 1996.
- [63] Fernández M, Martínez A, Hanson A, Rodríguez J. Chem. Rev., 104, 4063. 2004.
- [64] Doménech X, Jardim W.F, Litter M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Blesa M, Sanchez B. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 1. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Madrid, España. 2004
- [65] Spanhel L, Sèller H, Henglein A.J. Am. Chem. Soc., 109, 6632. 1987.
- [66] Bilmes S, Candal R, Arancibia A, Loeb B, Rodríguez J. Fotocatálisis asistida por potencial. En: Blesa M, Sanchez B. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 8. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Madrid, España. 2004
- [67] Doménech X. Rev. Metal, 23, 341. 1987.
- [68] Siemon U, Bahnemann D, Testa J.J, Rodríguez D, Litter M.I, Bruno N.J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 148 (1-3) 247. 2002.
- [69] Lang K, Brodilova J, Lunak S, Czech. Chem. Ocommun. 61 (12) 1729. 1996.
- [70] Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S. N-doped TiO₂: theory and experiment. Chem. Phys., Vol. 339, 44-56. 2007.
- [71] Frazer L. Environmental Health Perspectives. 109, 174. 2001.
- [72] Herrmann J.M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. En: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Capítulo 10. Solar Safe Water, 147-164. España. 2005.
- [73] Romero M, Blanco J, Sánchez B, Vidal A, Malato S, Cardona A.I, García E. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. Solar Energy, 66 (2), 169-182. 1999.
- [74] Hernández J.M, García L, García R, Cueto A, Carmona J. Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: Efecto de la fuente de

radiación UV, concentración del azo-colorante y del catalizador. Avances en ciencias e ingeniería. México. 2011.

[75] Marín J.M, Montoya J, Monsalve E, Granda C, Ríos L.A, Restrepo G. Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. Scientia et Technica Año XIII, No. 34. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. 2007.

[76] Augugliaro V, García E, Loddo V, Marci G, Palmisano L, Baiocchi C, Blanco J, Malato S, Pazzi M. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. Chemosp. 49, 1223-1230. 2002.

[77] Brown G.T, Darwent J.R. Methyl orange as a probe for photooxidation reactions of colloidal TiO₂. J. Phys. Chem. 88, 4955-4949. 1984.

[78] Yong J, Ping Z, Zuwu L, Fu X. The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism. Chem. Phys. 99, 498-504. 2006.

[79] Perales I. Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-Ir y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Querétaro, México. 2010.

[80] Albella J.M, Cintas A.M, Miranda T, Serratosa J.M. Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid, España. 1993.

[81] Barceinas J, Juárez A. Ordenamiento atómico de los sólidos. En: Ciencia e ingeniería de los materiales. Capítulo 3. Universidad Simón Bolívar. Venezuela. 2001.

[82] Cullity B.D, Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Ed. Prentice Hall. 2001.

[83] Nicasio L.A. Métodos de difracción de rayos X. Instituto de física de la Universidad de Guanajuato. México. 2008.

[84] Rodríguez S. Estudio de la desulfuración en los minerales de peña colorada. Tesis de maestría. Universidad de Colima. Coquimatlán, México. 2005.

- [85] Atienzar P. Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España. 2007.
- [86] Peguero A. La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España. 2010.
- [87] Cotarelo M. Síntesis de polímeros conductores obtenidos a partir de dímeros de anilina. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. España. 2008.
- [88] Nosedá D. Biofilm como forma de vida de *Bordetella pertussis* en su hospedador. Diferencias fenotípicas y en la capacidad de adhesión y formación de biofilm entre cepas de referencia y aislados clínicos. Identificación de moléculas de Quórum Sensing. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata. Argentina. 2011.
- [89] Spagnotto S, Solar C, Nazzarro M.S, Sapag K. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en la caracterización de materiales porosos a partir de arcillas naturales. Tesis de pregrado. Universidad Nacional de San Luis. Argentina. 2008.
- [90] Castellanos N.J. Análisis de superficies por métodos espectroscópicos. En: Contenido didáctico del curso: 401539 – Espectroscopia. Capítulo 6. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Bucaramanga, Colombia. 2012.
- [91] Maturana A.O. Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis. Tesis de pregrado. Universidad de Chile. Santiago de Chile. 2012.
- [92] Mello S. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 36 (4) 425-434. 1997.
- [93] Saínz E. Estudio de procesos de plasma-polimerización de recubrimientos antifricción sobre materiales plásticos. Tesis de pregrado. Universidad de La Rioja. Logroño, España. 2012.
- [94] López R. Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa, México. 2011.

- [95] Rivas C.F, Núñez O. Evaluación de la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituidos. Sociedad Venezolana de Catálisis. Catálisis 1, 31-41. 2012.
- [96] Armenta S. Desarrollo de aplicaciones cuantitativas de la espectrometría vibracional para el control de calidad. Tesis doctoral. Universidad de Valencia. España. 2007.
- [97] Campins P, Querol F.M. Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España. Tesis de pregrado. Universidad de Valencia. España. 2012.
- [98] Weckhuysen B.M, Schoonheydt R.A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. Catalysis Today 49, 441-451. 1999.
- [99] Arévalo A.G. Evaluación de un método por espectroscopia UV-Vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua. Tesis de pregrado. Universidad de San Carlos de Guatemala. 2006.
- [100] González D, Varea R. Apuntes de espectroscopia. Material para laboratorio. Auxilab, S.L. España. 2011.
- [101] Suaste E, Rodríguez Ma. D. Acción del espectro electromagnético visible como elemento de diagnóstico médico. Instituto Politécnico Nacional. Revista CINVESTAV. Vol. 26. México. 2007.
- [102] Téllez L, Díaz F. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2010.
- [103] Hernández J.M, García L, García R, Cueto A. Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 50 (5), 245-252. 2011.
- [104] Herradón C. Reducción fotocatalítica de Hg (II) en disolución acuosa. Tesis de pregrado. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España. 2009.
- [105] Miller J. Estadística y quimiometría para química analítica. Cuarta edición. Prentice Hall. España. 2002.