

**OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON
NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS: ZnO-NTs-TiO₂ y Bi₂O₃-
NTs-TiO₂**

JOHAN SEBASTIAN RIOS NIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON
NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS: ZnO-NTs-TiO₂ y Bi₂O₃-
NTs-TiO₂**

JOHAN SEBASTIAN RIOS NIÑO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

Directora

**MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ
PhD en Química**

Co-director

**ANDRÉS FABIÁN GUALDRÓN REYES
MSc en Química.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

DEDICATORIA

Dedico este libro para toda aquella persona que estuvo presente de una u otra manera durante el desarrollo personal e intelectual, mientras mi preparación en la universidad.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por permitirme estar aquí, a la profesora Martha por darme la oportunidad de trabajar a su lado, por su paciencia, comprensión y acompañamiento; a Andrés por su conocimiento, porque estuvo siempre ahí y más que un co-director fue un consejero y un gran amigo; Finalmente, un agradecimiento muy especial a mis abuelos, porque sin ellos no habría alcanzado esta meta, porque incondicionalmente siempre estuvieron y están a mi lado, apoyándome y escuchándome sin importar las circunstancias.

También quisiera agradecer al Laboratorio de Microscopia, al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), y al laboratorio de superficies (SURFLAB), ubicados en el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG) y al laboratorio de instrumental en la sede central de la UIS.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	20
1.1. OBJETIVO GENERAL	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
2.1. FENOL COMO CONTAMINANTE	21
2.2. NANOTUBOS DE TiO_2 Y MÉTODOS DE SÍNTESIS	21
2.2.1. Método de anodización electroquímica	22
2.3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS	24
2.3.1. Oxidación directa	25
2.3.2. Oxidación indirecta	26
2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS	27
2.4.1. Técnicas electroquímicas	27
2.4.1.1. Cronoamperometría-Transitorios de corriente	27
2.4.1.2. Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	28
2.4.1.3. Mott-Schottky	28
2.4.1.4. Potencial de circuito abierto (OCP)	29
2.4.2. Técnicas fisicoquímicas	30
2.4.2.1. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	30
2.4.2.2. Difracción de rayos X	30
2.4.2.3. Espectroscopia Raman	31

2.4.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	31
2.4.2.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	32
2.4.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	33
3. ESTADO DEL ARTE	35
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL	38
4.1. SÍNTESIS DE NTS-TIO ₂	38
4.1.1. Anodización electroquímica	38
4.2. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNTS	39
4.2.1. Preparación de la solución de Bi ₂ O ₃	39
4.2.2. Impregnación de los TNTs con el Bi ₂ O ₃	39
4.2.3. Preparación de la solución de ZnO	39
4.2.4. Impregnación de los TNTs con el ZnO	40
4.3. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	40
4.4. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	41
4.4.1. Microscopia SEM	41
4.4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	42
4.4.3. Espectroscopia Raman	42
4.4.4. Difracción de rayos X	42
4.4.5. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	42
4.4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	43
4.5. EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
5.1. SÍNTESIS DE TNTS	45

5.2. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNTS	45
5.3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA	46
5.3.1. Microscopia SEM	46
5.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	49
5.3.3. Espectroscopia Raman	51
5.3.4. Difracción de rayos X	52
5.3.5. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	53
5.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	54
5.4. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	57
5.4.1. Transitorios de fotocorriente	57
5.4.2. Mott-Schottky	59
5.4.3. Potencial de circuito abierto (OCP)	60
5.4.4. Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	61
5.5. DEGRADACIÓN DE FENOL	62
5.5.1. Evaluación del medio de reacción	62
5.5.2. Degradación de fenol en medio neutro y básico	63
6. CONCLUSIONES	70
7. RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS	72
BIBLIOGRAFÍA	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Preparaciones de TNTs con ZnO y Bi ₂ O ₃	45
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Métodos adecuados para el tratamiento de contaminantes según la demanda química de oxígeno (DQO) -----	17
Figura 2. Etapas de formación de los nanotubos de óxido de titanio (TNTs).-----	22
Figura 3. Relación entre la densidad de corriente y las etapas de la formación de los nanotubos de óxido de titanio.-----	23
Figura 4. Representación del Proceso fotoelectrocatalítico.-----	24
Figura 5. Esquema de un transitorio de fotocorriente típico.-----	27
Figura 6. Representación de un Voltamperograma.-----	28
Figura 7. Esquema de una medida característica en análisis de Mott-Schottky.----	29
Figura 8. Representación de la respuesta a la medida del OCP.-----	29
Figura 9. Modos de reflexión de luz incidente sobre una muestra sólida.-----	30
Figura 10. Diagrama del proceso fotoeléctrico.-----	34
Figura 11. Representación del montaje para la anodización.-----	38
Figura 12. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos. -----	40
Figura 13. Montaje para la caracterización fotoelectroquímica de los materiales compuestos.-----	41
Figura 14. Representación del reactor utilizado para la degradación del fenol.-----	44
Figura 15. Micrografías SEM de TNTs obtenidos bajo las condiciones establecidas en el numeral 4.2.6.1. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x.-----	46

Figura 16. Micrografías SEM de Bi ₂ O ₃ -TNTs-X. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x. A. Bi ₂ O ₃ -TNTs-2. B. Bi ₂ O ₃ -TNTs-3. C. Bi ₂ O ₃ -TNTs-4. D. Bi ₂ O ₃ -TNTs-6. E. Bi ₂ O ₃ -TNTs-9.-----	47
Figura 17. Micrografías SEM de ZnO-TNTs-X. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x. A. ZnO-TNTs-2. B. ZnO-TNTs-3. C. ZnO-TNTs-4. D. ZnO-TNTs-6. E. ZnO-TNTs-9.-----	48
Figura 18. A. Imagen TEM de TNTs después de la impregnación con Bi ₂ O ₃ . B. Imagen HRTEM del fotoánodo de Bi ₂ O ₃ -TNTs-3.-----	49
Figura 19. A. Imagen TEM del electrodo TNTs después de la impregnación con ZnO. B. Imagen HRTEM del fotoánodo de ZnO-TNTs-3.-----	50
Figura 20. Espectro Raman de los fotoánodos de TNTs, Bi ₂ O ₃ -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3. A: Picos correspondientes a la fase anatasa del TiO ₂ . β: Picos correspondientes a la fase β del Bi ₂ O ₃ . ω: Picos correspondientes a la fase tipo wurtzita del ZnO.---	51
Figura 21. Patrón de GIXRD de los fotoánodos TNTs, Bi ₂ O ₃ -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3. Los picos correspondientes a la fase anatasa se denotan con (A). Los picos correspondientes al Titanio se denotan con (Ti).-----	52
Figura 22. Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para TNTs y Bi ₂ O ₃ -TNTs-X.-----	53
Figura 23. Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para TNTs y ZnO-TNTs-X.-----	54
Figura 14. A) Espectro general de XPS y espectros XPS de alta resolución de B) F 1s, C) C 1s, D) Ti 2p, E) N 1s, F) Bi 4f y G) Zn 2p.-----	56
Figura 25. Transitorios de fotocorriente de los fotoánodos basados en Bi ₂ O ₃ -TNTs-X.-----	57
Figura 26. Transitorios de fotocorriente de los fotoánodos ZnO-TNTs-X.-----	58
Figura 27. Medidas de Mott-Schottky a 610 Hz de los Bi ₂ O ₃ -TNTs-X.-----	59

Figura 28. Medidas de Mott-Schottky a 610 Hz de los ZnO-TNTs-X.-----	60
Figura 29. Potencial de circuito abierto de los fotoánodos basados en TNTs, Bi ₂ O ₃ -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3-----	61
Figura 30. Comparación del comportamiento fotoelectrocatalítico de los NTs sintetizados con mejor fotorespuesta, en presencia y ausencia de luz.-----	62
Figura 31. Transitorios de los fotoánodos TNTs, Bi ₂ O ₃ -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3 a pH 3,7 y 11.-----	63
Figura 32. Curvas de degradación de fenol en el tiempo empleando los fotoánodos preparados a A) pH 7 y B) pH 11.-----	64
Figura 33. Precipitado fenólico obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de fenol en medio neutro.-----	68
Figura 34. Precipitado fenólico obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de fenol en medio básico.-----	69

RESUMEN

TÍTULO: OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS: ZnO-NTs y Bi₂O₃-NTs

AUTOR: RIOS NIÑO, Johan Sebastian. **

PALABRAS CLAVES: Nanotubos, TiO₂, sensibilización, Bi₂O₃, ZnO, fenol, fotoelectrocátalisis, fotodegradación.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanotubos de dióxido de titanio (TNTs) por anodización electroquímica, se utilizó una lámina de titanio como electrodo de trabajo y una lámina de platino como contraelectrodo. Posteriormente, los nanotubos fueron sensibilizados empleando una solución de acetato de bismuto y otros con una solución de acetato de zinc con la técnica de *dip-coating*, se realizaron 2, 3, 4, 6 y 9 ciclos de recubrimiento. Las propiedades fotoelectroquímicas de los TNTs fueron determinadas utilizando potencial a circuito abierto, voltamperometría de barrido lineal, transitorios de corriente y Mott-Schottky. La morfología de los fotoánodos fue observada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. La fase anatasa del TiO₂ fue determinada por difracción de rayos X y espectroscopia Raman, la confirmación de las fases w-ZnO y el β-Bi₂O₃ se realizó por microscopía electrónica de transmisión. El análisis de las especies químicas presentes en la superficie de los fotoánodos se realizó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. El *band-gap* de los TNTs se calculó por espectroscopia de reflectancia difusa. La oxidación de fenol se llevó a cabo en una celda de dos compartimientos aplicando un potencial de 0.9 V_{Ag/AgCl}, en 0.1M de NaClO₄, a pH 7.0 y 10.7 con una lámpara de halogenuro metálico de 150W. El seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopia UV-Vis.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Martha Eugenia Niño Gómez

ABSTRACT

TITLE: OXIDATION PHOTOELECTROCATALYTIC OF PHENOL WITH TiO₂ NANOTUBE ARRAYS SENSITIZED: ZnO-NTs AND Bi₂O₃-NTs

AUTHOR: RIOS NIÑO, Johan Sebastian.**

KEYWORDS: TiO₂ nanotubes, Bi₂O₃ sensitization, ZnO sensitization photoelectrocatalysis, photodegradation, phenol.

In this work, titanium dioxide nanotube arrays TNTs were prepared by electrochemical anodization, the Ti foils as working electrode and a Pt foil as counter electrode. Subsequently, TNTs were sensitized with a solution of Bi(CH₃COO)₃ and others with a solution of Zn(O₂CCH₃)₂ by the dip-coating technique with 2,3,6 and 9 cycles were coated. The photoelectrochemical properties of the materials were determined using open circuit potential, linear sweep voltammetry, measurements, photocurrent transient and Mott-Schottky. The morphology and composition of the nanotubes were observed via scanning electron microscopy. TiO₂, ZnO and Bi₂O₃ crystal structures were characterized by X-ray Diffraction and Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. The qualitative and quantitative analysis of the elements at the materials was realized by X-ray photoelectronic spectroscopy. Additionally, the TNTs *band-gap* was calculated through diffuse reflectance spectroscopy. The oxidation of phenol was achieved with a reactor of two compartments applying a potential of 0.9V in 0.1M de NaClO₄, at pH of 7.0 and 10.7 using 150W metal halide lamp with UV-block. By UV-Vis spectroscopy, it was possible the tracing of the degradation of phenol.

* Final year project

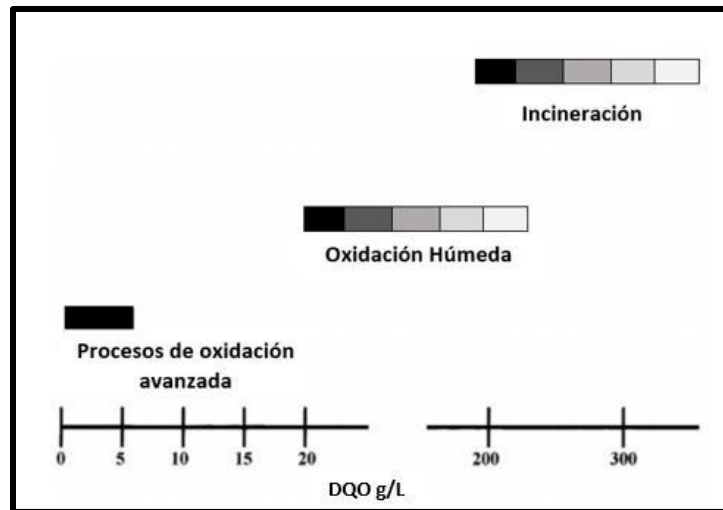
**Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Martha Eugenia Niño Gómez

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (*the Environmental Protection Agency (EPA)*), la eliminación de compuestos fenólicos de aguas residuales es un problema prioritario debido a su notable toxicidad, la cual representa un serio problema ambiental incluso a una baja concentración. Los criterios de calidad del agua del ambiente para la salud humana (*The human health ambient water quality criteria (AWQC)*) son valores numéricos para la concentración de la contaminación del agua del ambiente que la EPA considera como límites de protección para la salud humana. En el 2014, un informe fue publicado con el umbral actualizado del contenido fenólico para el consumo de agua por parte de humanos y otros organismos (como el pescado); AWQC = 2 mg de fenol/L. Debido a la necesidad de reducir el contenido fenólico presente en los efluentes a tales valores, es necesario buscar nuevas alternativas para la degradación de contaminantes fenólicos y evitar su propagación en medios acuosos. Por ello, diferentes concentraciones pueden ser encontradas en aguas superficiales en el intervalo de 0.01-2 µg/L en agua natural. Sin embargo, se ha encontrado concentraciones de fenol en aguas superficiales de Holanda de 2.6-5.6 µg/L, la cual no debería excederse de 1 µg/L. En ríos contaminados con aguas residuales, derivadas de procesos de industrias petroleras, se han encontrado concentraciones de fenol por encima de 40 mg/L. En suministros de agua doméstica en los Estados Unidos han sido reportados niveles de 1 µg/L. También, el fenol puede estar presente en la atmósfera debido a las emisiones de los vehículos y como producto de la foto-oxidación del benceno, excediendo los niveles de fondo en el aire los que se esperan que sean menores a 1 ng/m³.¹

En la figura 1, se muestran los tratamientos adecuados para tratar las aguas con diferentes niveles de contaminación según la DQO, donde se puede observar que cuando se tienen cantidades pequeñas, estas aguas se deben tratar con procesos de oxidación avanzada, como es el caso del fenol, en donde las cantidades presentes no deben superar el 1 g/L.²

Figura 1. Métodos adecuados para el tratamiento de contaminantes según la demanda química de oxígeno (DQO).



Fuente: Referencia (2)

En el caso del fenol presente en las aguas residuales, se busca la degradación del orgánico con el fin de obtener productos químicos de mayor valor agregado y con menor índice de contaminación; esto se puede realizar aplicando varios procesos conocidos, como la combinación entre fotocatalisis y la electroquímica, dando lugar a la fotoelectrocatalisis, empleando óxido de titanio (TiO_2) como semiconductor en forma de nanotubos asociados con sensibilizadores. Los primeros estudios con estos materiales se deben en gran medida a los realizados por Honda y Fujishima³, en los que utilizaron el TiO_2 como electrodo en la fotoelectrólisis del agua y por otro lado, los estudios de Grätzel y O'regan en la conversión de energía solar en electricidad⁴.

Al emplear películas de TiO_2 nanoparticuladas como fotoánodos en procesos fotoelectrocatalíticos, los electrones fotogenerados deben seguir un camino tortuoso desde la interfase película/solución electrolítica (con probabilidades altas de recombinación) para llegar al colector de corriente. Al emplear nanotubos de TiO_2 (TNTs), el transporte es direccionado por el eje de los tubos (perpendicular al sustrato), lo cual mejora significativamente el tiempo de vida de los portadores de

carga. Esto influye en su eficiencia fotoelectrocatalítica, teniendo en cuenta que los TNTs crecen directamente sobre el sustrato, eliminando defectos estructurales presentes en el acoplamiento de una lámina a un sustrato de diferente naturaleza⁵.

El TiO_2 posee un valor de *band gap* intrínseco (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo) por lo que requiere luz UV para ser fotoactivado y generar portadores. Sin embargo, la luz UV la cual representa menos del 5 % de la radiación solar que incide en la Tierra. Además, la rápida recombinación de los huecos y electrones fotoinducidos reduce su eficiencia fotocatalítica.^{5,6} Por esta razón, con el objetivo de obtener fotoánodos activos a la luz visible, el TiO_2 ha sido sensibilizado con otros semiconductores de bajo band-gap como por ejemplo el, CdS⁷, CdSe^{8,9}, ZnO¹⁰, CeO₂¹¹ y Bi₂O₃^{5,12}. Bajo luz visible, los electrones excitados del semiconductor de menor *band gap* son inyectados al TiO_2 , lo que facilita la separación de portadores de carga y mejora la actividad fotocatalítica.

El óxido de bismuto es un semiconductor tipo-p, aunque se puede comportar como tipo n dependiendo de su síntesis, como lo reportan Hoyos y Rivera¹³, atractivo para la heterounión ya que tiene un *band gap* de 2.8 eV. La sensibilización de nanotubos de TiO_2 con Bi₂O₃ ha sido reportada por Hoyos y colaboradores^{5,13} en la degradación de glicerol bajo luz visible; y por Roperó y colaboradores¹² en la oxidación fotoelectrocatalítica del ácido salicílico. Por otro lado, Ayan Sarkar y colaboradores publicaron un estudio que realizaron con el fin de mejorar la absorción de la luz visible de los nanotubos, para lo cual realizaron una síntesis tipo corazón-coraza (*core-shell*) de ZnO-TNTs¹⁰.

Teniendo en cuenta que la preparación de TNT y su posterior proceso de sensibilización, puede mejorar las propiedades conductoras y ópticas del TiO_2 , respectivamente, se propuso la síntesis de TNTs sensibilizados con Bi₂O₃ y sensibilizados con ZnO empleando la técnica *dip-coating*. La influencia del número de capas y el tipo del sensibilizador fueron analizados. La caracterización de los TNTs se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD), espectroscopia Raman, Espectroscopia

fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), medidas de fotopotencial y electroquímicas como voltamperometría lineal de barrido (LSV), Transitorios de fotocorriente y análisis de Mott-Schottky. Finalmente se evaluó la actividad fotoelectroquímica de los TNTs sensibilizados con Bi_2O_3 y con ZnO en la degradación de soluciones acuosas de fenol en una celda de dos compartimientos aplicando un potencial constante de $0.9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y a pH básico.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Preparar fotoelectrodos basados en nanotubos de óxido de titanio sensibilizados con óxido de zinc y óxido de bismuto (ZnO-TNTs, Bi₂O₃-TNTs) para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol bajo iluminación con luz visible.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Obtener fotoelectrodos basados en ZnO-TNTs y Bi₂O₃-TNTs activos a la luz visible.

- ❖ Estudiar el efecto del contenido de ZnO y Bi₂O₃ en las propiedades fotoelectroquímicas de los TNTs.

- ❖ Evaluar los fotoelectrodos de ZnO-TNTs y Bi₂O₃-TNTs en la oxidación fotoelectrocatalítica de soluciones acuosas con fenol.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. FENOL COMO CONTAMINANTE

Los fenoles son un grupo de sustancias químicas de alta toxicidad y que son ampliamente utilizadas en la manufactura de productos tan diversos como pesticidas, ropa, fármacos, plásticos, surfactantes y explosivos. La presencia de esta sustancia en aguas de desecho llevan el riesgo de ocasionar intoxicaciones por la ingestión de compuestos derivados del fenol; este tipo de intoxicación se caracteriza por quemaduras en las membranas mucosas, debilidad, palidez, edema pulmonar, convulsiones e insuficiencia respiratoria, circulatoria y renal y, en raras ocasiones, estenosis esofágica como complicación de las lesiones tisulares.¹⁴

Los fenoles son frecuentemente encontrados en ambientes acuáticos como resultado de la contaminación a partir de una gran variedad de fuentes (industriales, biogeoquímicas, degradación de pesticidas, entre otras). La alta toxicidad de los compuestos fenólicos ha hecho que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (*USEPA*) y la Comunidad Económica Europea, los consideren como prioritarios. En tal sentido, la remoción de fenoles de las aguas residuales industriales tiene gran importancia ambiental.¹⁵

La oxidación del fenol presente en aguas contaminadas en celdas fotoelectroquímicas con compuestos sensibilizados es una alternativa que no es perjudicial para el medio ambiente¹⁶.

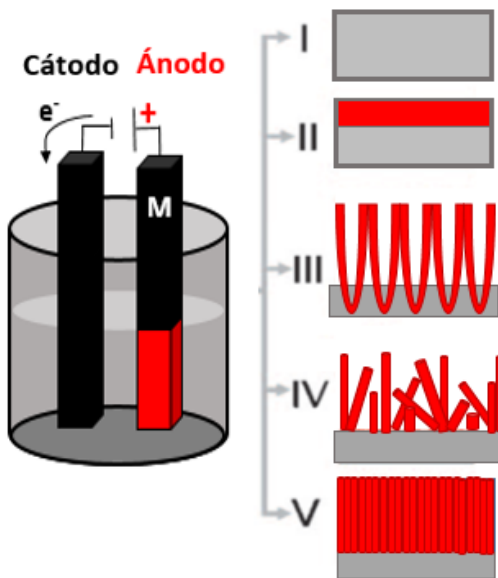
2.2. NANOTUBOS DE TiO_2 Y MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los nanotubos son estructuras que se forman de manera altamente organizada dependiendo de algunos parámetros de preparación, como el potencial, el tiempo, etc. (figura 2.). Existen varias rutas de síntesis de TNTs, entre las que se encuentran

métodos asistidos por plantillas, hidro/solvotermales y electroquímicos (anodización).¹⁷

2.2.1. Método de anodización electroquímica: Cuando un potencial constante, en una celda convencional de 2 electrodos, donde una lámina de Ti y una de Cu son utilizados como ánodo y cátodo, respectivamente, se inicia una reacción de oxidación $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$. Dependiendo del electrolito y de los parámetros de anodización, existen tres posibles caminos de reacción: 1) Los iones M^{n+} se solvatan en el electrolito, es decir, el metal está siendo disuelto continuamente (se observa corrosión o electropulido del metal). 2) Los iones M^{n+} formados reaccionan con O^{2-} (proveídos por el H_2O en el electrolito) y forman una capa de óxido compacto (MO) si ésta no es soluble en el electrolito (figura 2.II). 3) Bajo algunas condiciones electroquímicas, se establece una competencia entre la solvatación y la formación del óxido (llevando a MO poroso) (figura 2.IV).^{17 18 19} Este crecimiento del óxido puede ser monitoreado registrando las características tiempo-corriente¹⁷, como se puede observar en la figura 3.

Figura 2. Etapas de formación de los nanotubos de óxido de titanio (TNTs).

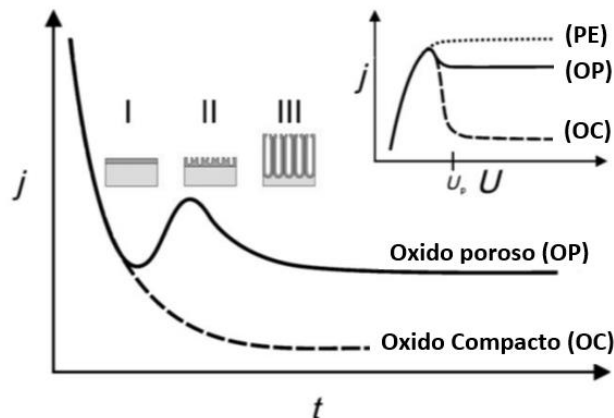


Fuente: Referencia (17)

En relación a los mecanismos de disolución para la formación de estas nanoestructuras, se presentan cuatro etapas importantes: En la primera etapa (figura 2.I) se tiene la lámina de titanio sin ninguna modificación. En la segunda etapa (figura 2.II), como se mencionó anteriormente, se forma una capa de óxido compacta en la interfase metal-electrolito inicialmente o metal-óxido una vez que se ha formado la primera capa de óxido, siendo esta fase la que determinará el arreglo de las nanoestructuras y su geometría. La capa de óxido se forma mediante la reacción electroquímica de oxidación donde se generan iones fluorotitanatos. La capa de óxido de titanio produce una disminución en la densidad de corriente de corrosión debido a la baja conductividad del óxido metálico.²⁰ Paralelamente a la reacción de oxidación, se lleva a cabo la reacción de reducción en el contraelectrodo donde los electrones de la reacción de oxidación son consumidos por el oxígeno, el cual se reduce a O_2 .

En la siguiente etapa el óxido metálico promueve la formación de fracturas en forma localizada debido al efecto de disolución que provoca el electrolito, y la densidad de corriente empieza a incrementarse. En esta etapa (figura 2.III), se induce la formación de nanoporos a través de toda la superficie. Durante la cuarta etapa se presenta la formación de poros en forma aleatoria en zonas localizadas, y este proceso se extiende sobre toda la superficie (figura 2.IV).¹⁷

Figura 3. Relación entre la densidad de corriente y las etapas de la formación de los nanotubos de óxido de titanio.



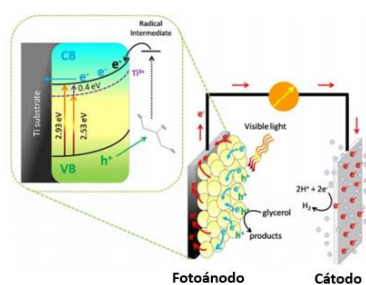
Fuente: Referencia (17)

En la figura 2 se muestran las etapas de formación de los nanotubos de TiO₂. Las etapas IV y V son la misma, la diferencia radica en el orden como se forman. Con el objetivo de lograr la formación ordenada de los TNTs como la etapa V, se debe controlar el potencial hasta encontrar el valor más adecuado para alcanzar este efecto. Al formar nanotubos ordenados y direccionados, se observa que el potencial aumenta y se mantiene constante en cierto punto, en cambio con los otros dos tipos de material, el potencial disminuye en determinado punto a razón del tiempo¹⁷, como se puede apreciar en la figura 3.

2.3. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

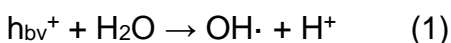
Para llevar a cabo un proceso fotoelectrocatalítico, es necesaria la absorción de radiación (fotoexcitación) adecuada por parte del semiconductor con el fin de dar lugar a la formación de transportadores de carga conocidos como par hueco-electrón (e⁻ - h⁺). Estos portadores se producen por la promoción de un electrón de la banda de valencia (VB, por sus siglas en inglés) a la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés). Los electrones y los huecos fotogenerados pueden promover reacciones redox con diversas especies químicas, ya que los huecos ubicados en la banda de valencia poseen una naturaleza oxidante mientras que los electrones de la banda de conducción pueden llevar a cabo reacciones de reducción (Figura 4).⁵

Figura 4. Representación del Proceso fotoelectrocatalítico.



Fuente: Referencia (22)

Las aguas contaminadas en su mayor proporción están constituidas por moléculas orgánicas, como el fenol. Los huecos pueden reaccionar con moléculas de agua (1) o grupos hidroxilo (OH^-) superficiales formando radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (2), ubicados en la superficie del semiconductor:



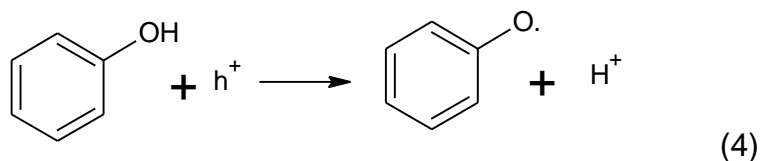
Estos radicales son muy reactivos ante la mayoría de moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de deshidrogenación o de adición a dobles enlaces o a anillos aromáticos, como en el caso del fenol, promueven la oxidación de moléculas mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto. Esto induce su fragmentación hasta alcanzar la mineralización completa. De esta manera, los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.⁵

Por otro lado, los electrones ubicados en la banda de conducción son transportados a través de un circuito externo hacia un contraelectrodo, donde pueden llevarse a cabo reacciones de reducción tales como la reducción de iones H^+ a H_2 (3), en el caso de soluciones acuosas con el fin de disminuir la recombinación del par electrón-hueco:

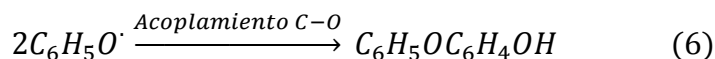
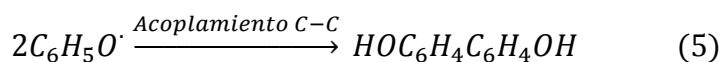


En la literatura se ha reportado la degradación fotocatalítica de fenol y su mecanismo ha sido estudiado ampliamente. Existen dos mecanismos generales mediante los cuales ocurre la oxidación de fenol:

2.3.1. Oxidación directa: El primer paso de este mecanismo involucra la reacción directa de una molécula de fenol con los huecos fotogenerados ubicados en la superficie del semiconductor para formar el radical fenoxi (4)²¹:

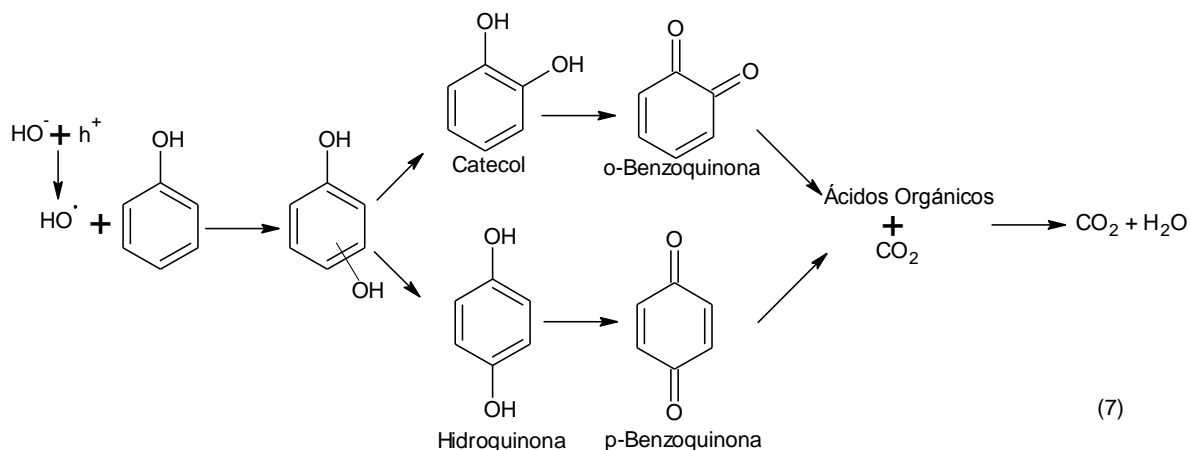


Posteriormente el radical fenoxi puede reaccionar con otro radical o molécula de fenol, mediante acoplamiento C-C (5) o C-O (6) como se indica a continuación:



El dímero obtenido puede ser oxidado nuevamente para formar otro radical y seguir reaccionando hasta producir un polímero. En el campo de la fotoelectroquímica, este mecanismo es conocido como la polimerización anódica de fenol²¹.

2.3.2. Oxidación indirecta: El paso principal de este mecanismo involucra la formación previa del radical hidroxilo por la reacción de grupos hidroxilos superficiales, con los huecos fotogenerados ubicados en la superficie del semiconductor. El radical hidroxilo reacciona con el fenol para formar compuestos derivados. Se ha evidenciado la formación de Catecol e Hidroquinona como principales intermediarios de la reacción, con el posterior rompimiento del anillo bencénico para formar moléculas más pequeñas (7)²¹.



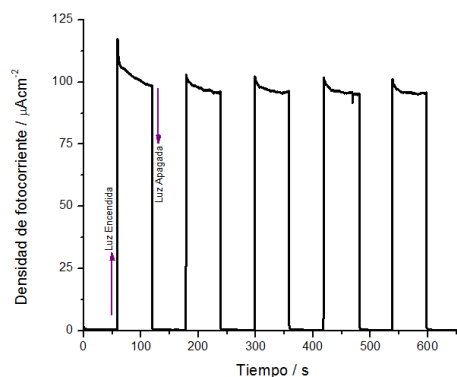
2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

La caracterización y el análisis de los resultados se realizaron por diferentes técnicas, tanto electroquímicas como fisicoquímicas. Estas son presentadas a continuación.

2.4.1. Técnicas electroquímicas Estas técnicas se basan en perturbar una variable eléctrica del sistema bien sea el potencial o intensidad de corriente, y posteriormente observar la respuesta correspondiente del sistema en función de la variable electroquímica conjugada.

2.4.1.1. Cronoamperometría – Transitorios de corriente: La cronoamperometría es una técnica que consiste en la medición de un transitorio de corriente-tiempo a un potencial constante tras una alteración de las condiciones de iluminación (Figura 5). En fotoelectroquímica este tipo de medidas permiten obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito. La cronoamperometría presenta una ventaja sobre otras técnicas amperométricas y es que la corriente es integrada sobre intervalos mayores de tiempo, mejorando así la relación señal/ruido.²²

Figura 5. Esquema de un transitorio de fotocorriente típico.

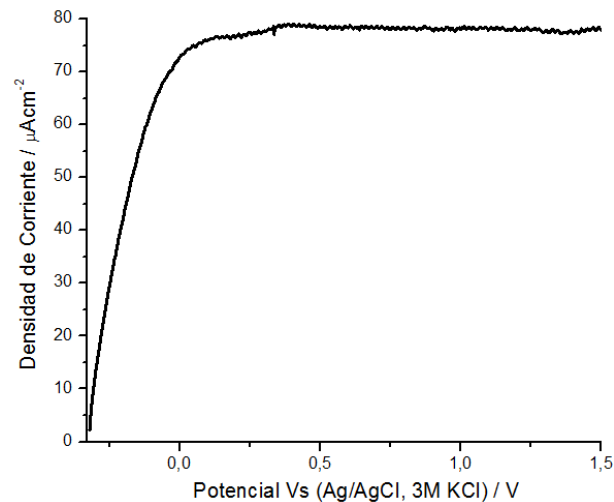


2.4.1.2. Voltamperometría de barrido lineal: En voltamperometría de barrido lineal (LSV) se emplea un intervalo fijo de potenciales, imponiendo una velocidad de perturbación desde un límite inferior, normalmente desde OCP, hasta uno superior. Las características del voltamperograma dependen de varios factores en los que se incluyen:

- La velocidad de reacciones de transferencia electrónica
- La reactividad química de las especies electroactivas
- La velocidad de barrido de potencial

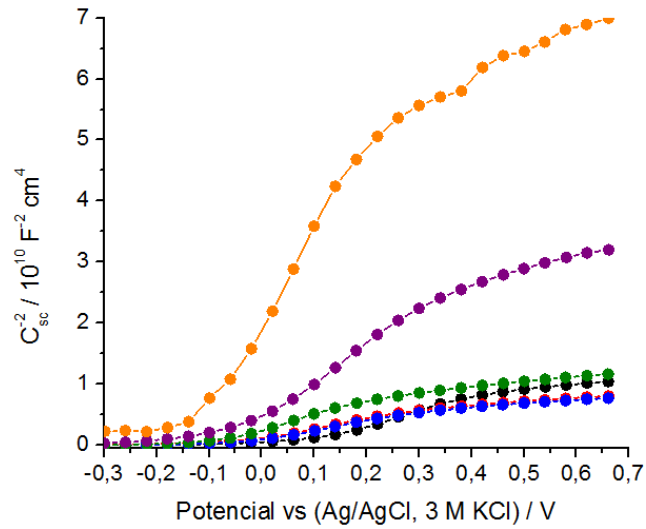
En una medida de LSV se grafica la respuesta de corriente en función del voltaje (Figura 6).⁴

Figura 6. Representación de un Voltamperograma.



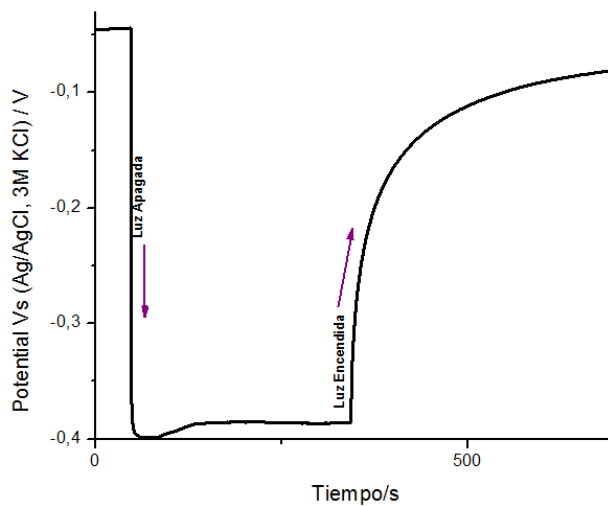
2.4.1.3. Mott-Schottky: Las medidas de Mott-Schottky permiten determinar el número de portadores de carga y el valor del potencial de banda plana; parámetros esenciales en la caracterización de las propiedades semiconductoras de los materiales. Esto se realiza a partir de la aplicación de un barrido de potencial a diferentes frecuencias (Figura 7).

Figura 7. Esquema de una medida característica en análisis de Mott-Schottky.



2.4.1.4. Potencial de circuito abierto: Se define como el potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él (Figura 8). Esta medida permite observar la condición de energía interfacial entre el electrodo sumergido en un electrolito.

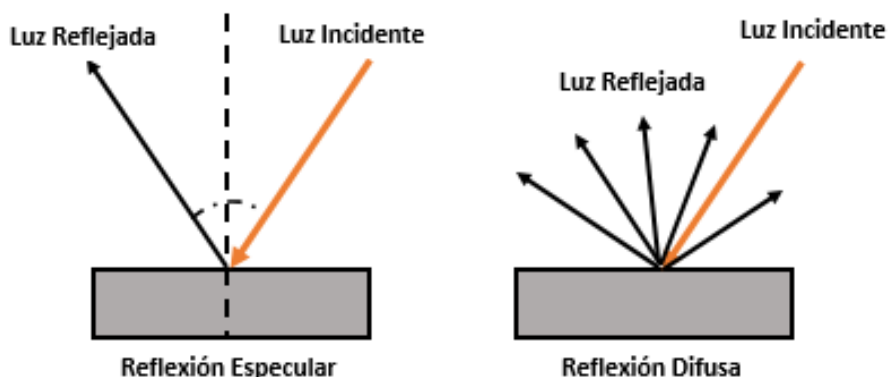
Figura 8. Representación de la respuesta a la medida del OCP.



2.4.2. Técnicas fisicoquímicas: Las técnicas fisicoquímicas se fundamentan en la interacción de la radiación electromagnética y la materia, en función de transiciones entre distintos niveles energéticos como consecuencia de la absorción de luz. Al ser las interacciones cuantizadas, se pueden realizar medidas de distintos parámetros como, absorbancia, transmitancia, emisión, etc.

2.4.2.1. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa: Dado que la luz no puede penetrar muestras sólidas, es reflejada en la superficie de las mismas. Como se muestra en la figura 9, dependiendo del ángulo de incidencia de la luz con respecto a la muestra se tienen dos tipos de reflexiones: especular y difusa.⁵ El valor de reflectancia es la respuesta a la radiación no absorbida por el material en estudio, siendo esta mayor cuando la capacidad de absorción del material es baja en un intervalo de energía incidente.

Figura 9. Modos de reflexión de luz incidente sobre una muestra sólida.



Fuente: Referencia (5)

2.4.2.2. Difracción de Rayos X: La difracción de rayos X (cristalografía de rayos X) es una herramienta para identificar la estructura molecular y atómica de un cristal, en el cual los átomos organizados hacen que la radiación de rayos X sea difractada

en diferentes direcciones. Midiendo los ángulos e intensidades de los rayos difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad electrónica en el cristal. A partir de esa densidad, se pueden determinar las posiciones de los átomos, sus tipos de enlaces, su grado de desorden en el cristal y adicionalmente las fases presentes en los materiales dependiendo de su naturaleza, ya sean óxidos, metales, etc.⁵

2.4.2.3. Espectroscopia Raman: La espectroscopia Raman provee información acerca de las vibraciones moleculares que puede ser usada para cuantificación e identificación. La técnica involucra la incidencia de luz monocromática (láser) en una muestra y la detección. La mayoría de la luz dispersada es de la misma frecuencia que la fuente de excitación, esto se conoce como dispersión Rayleigh (elástica). Una cantidad muy pequeña de la luz dispersada (aproximadamente 1×10^{-5} % de la intensidad de la luz incidente) sufre un desplazamiento de energía hacia una energía menor que la del láser debido a interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía vibracional de las moléculas en la muestra. Graficando la intensidad de la luz desplazada vs la frecuencia se obtiene el espectro Raman de la muestra. Generalmente, estos espectros son graficados con respecto a la frecuencia del láser de manera que la banda de Rayleigh se ubique en 0 cm^{-1} . En esta escala, la posición de las bandas se ubicará en frecuencias que correspondan a niveles de energía vibracional de diferentes grupos funcionales. Así, el espectro Raman puede interpretarse similarmente a un infrarrojo.⁵

2.4.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM): En esta técnica se emplea un haz de electrones que produce una imagen de acuerdo a la interacción de los electrones con la muestra. Dicha interacción puede producir los siguientes tipos de señales: electrones secundarios (SE), electrones dispersos, rayos X característicos, cátodo luminiscencia, corriente de espécimen y electrones transmitidos. La señal estándar en todos los equipos es la SE; también pueden tener incorporados

detectores para otras señales, aunque equipos que detecten todas las señales son muy raros. Un equipo SEM puede revelar detalles menores a 1 nm (amplificación de hasta 500 mil veces la del ojo humano) y, como el rayo de electrones que se usa es muy angosto, se obtienen imágenes tridimensionales con alto campo de fondo, útiles para entender las características superficiales de la muestra.

Para poder tomar imágenes con SEM las muestras deben ser conductoras de electricidad (al menos en la superficie) y deben estar conectadas a tierra para evitar acumulación de cargas en la superficie. Las muestras metálicas usualmente no necesitan tratamiento previo, sin embargo, muestras no conductoras tienden a acumular carga en la superficie, lo cual conlleva a obtener fallas en la imagen. Para solucionar ese problema, son cubiertas con una capa ultradelgada de material conductor (normalmente Au o Pd).²³

2.4.2.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM): El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Mediante el modo difracción, se puede determinar si la muestra es o no cristalina observando una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de

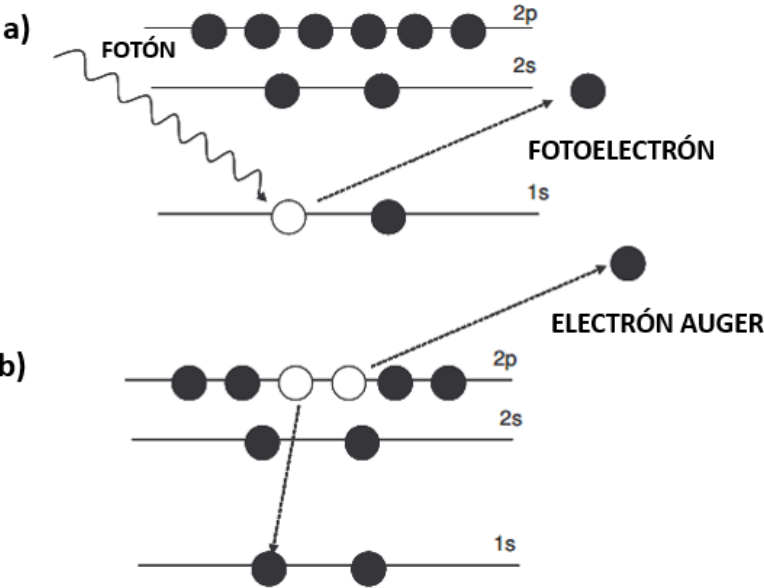
esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente a la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados). Estos puntos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes.²⁴

2.4.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Fig. 10a) con una energía de enlace (8):

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (8)$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función de trabajo del espectrómetro y E_B , la energía de enlace (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (Fig. 10b). La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. A partir de la intensidad (altura) de cada pico se puede conocer el porcentaje atómico de cada elemento presentes en la superficie del material. La energía de enlace de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de enlace llamado "*chemical shift*". Como la técnica XPS reduce el espesor analizado a únicamente a 3 nm es una herramienta eficaz y convincente para el estudio de los fenómenos de segregación que tienen lugar sobre la superficie. Por la naturaleza del haz (fotones), la técnica XPS se puede aplicar tanto a materiales conductores (como metales) como no conductores (como óxidos, polímeros y cerámicos).²⁵

Figura 10. Diagrama del proceso fotoeléctrico



Fuente: Referencia (24)

3. ESTADO DEL ARTE

Entre los diversos métodos químicos disponibles para la fabricación de TNTs, está el método introducido por Kasuga²⁶, el cual consiste en un tratamiento hidrotérmico de nanopartículas de TiO₂ en una solución de NaOH dando como resultado la formación de TNTs en fase anatasa con alta área superficial, aunque cabe mencionar que la estructura de los nanotubos producidos no es ordenada como la que se obtiene con el proceso de la anodización. Adicionalmente, el empleo de nanoestructuras tubulares de este semiconductor mejora el rendimiento de las celdas fotovoltaicas, ya que en comparación con las películas nanoparticuladas, presenta menos trampas de electrones asociadas a bordes de grano, lo que facilita el transporte electrónico hacia el colector de corriente por medio de su estructura vertical altamente orientada. Sin embargo, la amplia brecha entre sus bandas (~3.2 eV) hace necesaria la absorción de luz UV ($\lambda < 380$ nm) para formar los pares electrón-hueco.⁸

Una de las desventajas del TiO₂ es la baja eficiencia de aprovechamiento de la radiación solar. Por esta razón, las investigaciones para mitigar esta desventaja han ido en aumento; uno de los métodos estudiados para mejorar la absorción de luz solar es el recubrimiento de los nanotubos con material que mejore la eficiencia de colección de luz solar. A continuación se mencionan algunos trabajos que se han realizado.

Kukovecz y colaboradores,⁷ reportaron un método novedoso (*complex assisted synthesis*) para la incorporación de CdS sobre los TNT. Por otro lado, el grupo de S. Yueping²⁷ estudiaron las nanofibras de TiO₂ impregnadas con nanopartículas de Pt. Los catalizadores Pt/TiO₂ fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del cloroformo (CHCl₃). La degradación de CHCl₃ aumentó con el contenido de Pt, lo que significa un incremento de la actividad fotocatalítica de las nanofibras

En el centro de investigación de catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander se han realizado estudios sobre la eliminación de sustancias

recalcitrantes en agua utilizando películas de TiO_2 como es el caso de los trabajos hechos por Gualdrón²⁸ y Carreño⁹. A partir de estos estudios, se observó que la eficacia del transporte de electrones no era suficiente, por lo que se planteó el uso de TNTs, lo que aumenta el área superficial y mejora la transferencia de electrones. En el 2015, López y colaboradores,²⁹ modificaron el TiO_2 con molibdeno para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . En este trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización del TiO_2 , impregnado con metales como cobalto, hierro, cobre y molibdeno. Con el molibdeno se observó que alteraba favorablemente las propiedades fotocatalíticas del semiconductor en la degradación de aguas contaminadas, especialmente, con fenol, uno de los compuestos que está afectando a la fauna silvestre y a la salud humana al estar presente en los cuerpos de agua.²⁹

De los antecedentes plantados anteriormente, cabe resaltar que la sensibilización de los nanotubos se ha hecho con una gran variedad de compuestos, pero en algunos casos estos son más contaminantes para el medio ambiente que el mismo fenol y perjudiciales para la salud humana, como es el caso del uso de selenuro de cadmio (CdSe), el cual extiende el rango de absorción hasta la luz visible, debido a que su *band gap* es menor que el TiO_2 , sin embargo, la desventaja que tiene es la contaminación y el daño que puede generar el empleo de Cd. Los resultados, de la impregnación con CdSe en los TNTs como sensibilizador se encuentran en un trabajo realizado por Jiayong Gan y colaboradores, el cual se publicó en enero del 2012 en la revista *Materials Research Bulletin*.³⁰

Recientemente se han implementado óxidos para la sensibilización de los TNTs, como el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de bismuto (Bi_2O_3). En el año 2014, Ayan Sarkar y colaboradores reportaron un estudio, donde la absorción de la luz visible por parte de los nanotubos fue mejorada, para lo cual realizaron una síntesis tipo corazón-coraza (*core-shell*) de ZnO/TiO_2 . La fase del TiO_2 que se formó fue la anatasa y en el caso del óxido de zinc fue la fase tipo Wurtzita; la cual consiste de un centro compuesto por un óxido metálico o polímero recubierto en su superficie por otro tipo de material (metal, cerámico, polimérico o aleación). Las nanopartículas

de este tipo presentan las propiedades de diferentes materiales para dar como resultado materiales más versátiles y útiles. En este caso, se reportaron mejoras en las propiedades fotoelectroquímicas debido a las características del ZnO, el cual permite obtener una mayor eficiencia en el transporte de electrones por la absorción de luz visible, la cual no era posible con el TiO₂ sin sensibilizar.¹⁰ Por otra parte, Vanegas y colaboradores, realizaron un experimento con la misma metodología pero en este caso utilizaron el óxido de hierro (Fe₂O₃) como sensibilizador. La absorción de luz en el intervalo visible aumentó, pero es necesario mencionar que al sensibilizar los TNTs con ZnO y con Fe₂O₃, se mejora la absorción de luz visible, aunque no en la misma proporción; esto se debe a que son compuestos que difieren en sus propiedades fotoelectroquímicas como en su valor de *band gap*.³¹ Jong Hyeok Park y O Ok Park recubrieron los TNTs con óxido de tungsteno en el 2006, obteniendo resultados similares.³²

Uno de los últimos estudios relacionados con la degradación del fenol con material soportado sobre TiO₂ fue realizado en el año 2014 por parte de A. Espinosa de los Monteros y colaboradores, el cual consistía en la oxidación catalítica del fenol sobre metales catalíticos como platino y rutenio, soportados en óxidos de CeO₂-TiO₂.¹¹ Por otro lado, en el año 2015 Hoyos y Rivera^{5 13}, realizaron un trabajo relacionado sobre la sensibilización de los TNTs con Bi₂O₃ para la degradación fotoelectrocatalítica de glicerol bajo luz visible, donde se muestra una alta actividad para lograr este objetivo. En este experimento, es importante mencionar que la fase obtenida Bi₂O₃ fue la fase β , partiendo del acetato de bismuto y realizando la sensibilización por el método *dip-coating*.

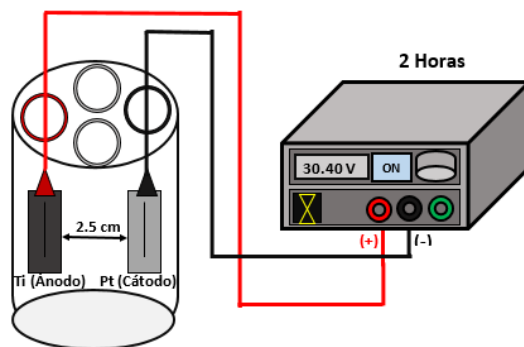
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE NTS-TiO₂

4.1.1. Anodización electroquímica: El crecimiento de los TNTs se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Hoyos y Carreño⁵, sobre láminas de titanio (99.95% Alfa Aesar, 0.25 mm de espesor y área total 4.5 cm²) previamente pulidas con papel abrasivo (Nº 120 y 423) y sonicadas en acetona (C₃H₆O, 99.8% Merck) durante 15 minutos, luego se secaron a temperatura ambiente antes de dar inicio el proceso.

En la anodización se empleó una celda de dos electrodos, en la cual se utilizó la lámina de Ti pre-tratada como ánodo y una lámina de Pt (99.98% Alfa Aesar) como cátodo. Para la reacción se preparó una solución de 89% en peso de etilenglicol (99.5% Merck), 10% en peso de agua desionizada y 1% en peso de un electrolito portador de iones F⁻ (NH₄F, 98% Merck). La distancia entre los electrodos siempre se mantuvo constante (2.5 cm) y el voltaje aplicado fue de 30.44 V con una fuente de poder DC Agilent U8001A durante 2 horas (Figura 11).

Figura 11. Representación del montaje para la anodización.



Las anodizaciones se realizaron a temperatura ambiente (~27 °C). Finalizadas las dos horas, las láminas fueron sometidas a un proceso de calcinación, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 400 °C y un tiempo de sostenimiento de 2 horas con el fin de garantizar la formación de la fase anatasa del TiO₂.

4.2. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNTS

4.2.1. Preparación de la solución de Bi_2O_3 : La solución 0.1M de Bi_2O_3 se preparó a partir de 0.36 % en peso de acetato de bismuto ($\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ sal del 99.995% Sigma) disueltos en 0.49% en peso de ácido nítrico (HNO_3 , 65% p/p Merck). Luego, se agregó 2.32% en peso de etanol (99.9% Merck), agitando hasta completar la homogenización de la solución, posteriormente se adicionaron 1.06% p/p gota a gota de Tween 80 para estabilizarla y se agitó durante 30 minutos a 500 rpm. Después, mientras se mantenía la agitación, se añadió el 95.77% en peso restante de etanol (99.9% Merck) para finalizar la preparación de la solución. Esta preparación se llevó a cabo modificando el procedimiento descrito por Hoyos y Rivera^{5 13}, teniendo en cuenta que en este caso se preparó una solución etanólica, y en el caso de Diego y Lina^{5 13} fue un sol de Bi_2O_3 .

4.2.2. Impregnación de los TNTs con el Bi_2O_3 : Los TNTs fueron impregnados con la solución de óxido de bismuto preparada mediante la técnica *dip-coating*, donde los ciclos de deposición fueron: 2, 3, 4, 6 y 9 (Bi_2O_3 -TNT-X), donde X representa el número de capas sobre los TNTs. Para este proceso se utilizó una velocidad de 6 cm/min, dejando las láminas dentro de la solución por un minuto. Luego, de cada capa, la lámina fue secada a temperatura ambiente y posteriormente, las láminas impregnadas fueron calcinadas a 450 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 2 horas, para garantizar la formación de la fase β del Bi_2O_3 .

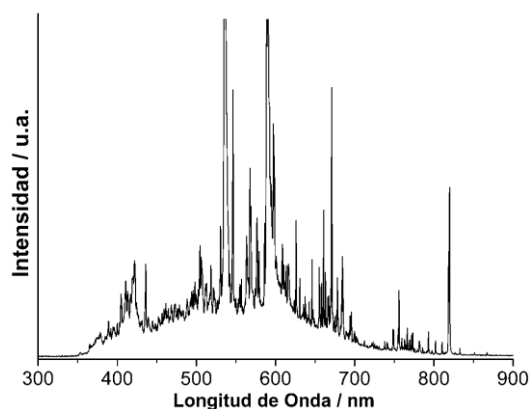
4.2.3. Preparación de la solución de ZnO : Se preparó una solución de ZnO 0.1 M partiendo de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5% Merck) y aforando con agua desionizada. La metodología utilizada para la elaboración de la solución fue descrita por Ayan Sarkar¹⁰.

4.2.4. Impregnación de los TNTs con el ZnO: Los TNTs fueron impregnados con la solución de ZnO preparada previamente mediante la técnica *dip-coating*, utilizando los mismos parámetros que en el caso de la impregnación con Bi₂O₃-TNTs-X, pero en este caso se garantizó la formación de la fase tipo wurtzita mediante el tratamiento térmico.

4.3. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

Las medidas de OCP, LSV, Transitorios de fotocorriente y análisis de Mott-Schottky de los fotoánodos basados en Bi₂O₃-TNTs-X y ZnO-TNTs-X, fueron realizadas en un potencióstato marca AUTOLAB PGSTAT 302N. El montaje utilizado consistió en una celda de tres electrodos empleando los materiales como electrodos de trabajo, una barra de grafito (99.9995% Alfa aesar) como contra electrodo y Ag/AgCl (KCl 3 M) como electrodo de referencia, cubiertos por una caja negra bloqueadora de luz ambiente y como fuente de radiación visible con filtro de ultravioleta, se utilizó una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W); el espectro de emisión de la lámpara se muestra en la figura 12. (Figura 13)

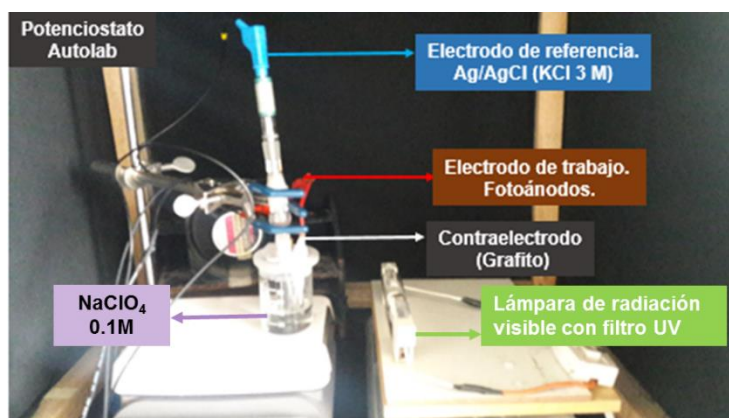
Figura 12. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos fotoelectroquímicos.



Fuente: Referencia (21)

Los voltamperogramas fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s, usando una solución 0.1 M de perclorato de sodio (NaClO_4 , 99% Aldrich) como electrolito de soporte. Los experimentos se llevaron a cabo con y sin iluminación. El barrido de potencial se realizó desde -0.5 hasta 1.5 V en todas las medidas. De igual manera, se llevaron a cabo las medidas de potencial a circuito abierto, sin embargo, se analizó el comportamiento del material con respecto al tiempo con y sin iluminación. En el caso de los transitorios, las medidas se realizaron con un potencial fijo (0.9 V), definido a partir de las medidas de voltamperometría lineal y manteniendo la iluminación en intervalos de un minuto. Por otro lado, los análisis de Mott-Schottky se realizaron aplicando un barrido de potencial desde 0.7 a -0.3 V, en un intervalo de frecuencias desde 1000 a 1 Hz.

Figura 13. Montaje para la caracterización fotoelectroquímica de los materiales compuestos



4.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

4.4.1. Microscopia SEM: Para la determinación de la morfología de los TNTs se tomaron micrografías con un microscopio de emisión de campo Quanta FEG 650 operado entre 10 y 30 kV.

4.4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM): Las imágenes de TEM y HR-TEM fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP con una energía de láser de 200 kV. La distancia interplanar de las orientaciones correspondientes a las fases presentes fueron estimadas mediante el tratamiento de imágenes mediante el software Gatan Digital Micrograph.

4.4.3. Espectroscopia Raman: Los espectros Raman fueron medidos en un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR con una longitud de onda de excitación de 532 nm, con el fin de verificar la obtención de las fases cristalinas del TiO_2 , del Bi_2O_3 y del ZnO .

4.4.4. Difracción de rayos X: Los perfiles de difracción de rayos X fueron medidos en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA, microrendija de divergencia de 1 mm de diámetro, colimador de 1 mm de diámetro, con un rango de medición de $30 - 50^\circ 2\theta$ (en 2 intervalos), radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, un detector bidimensional Vantec-500, un barrido a pasos y un tiempo de medición de 720 segundos. El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante comparación de los perfiles obtenidos con los reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

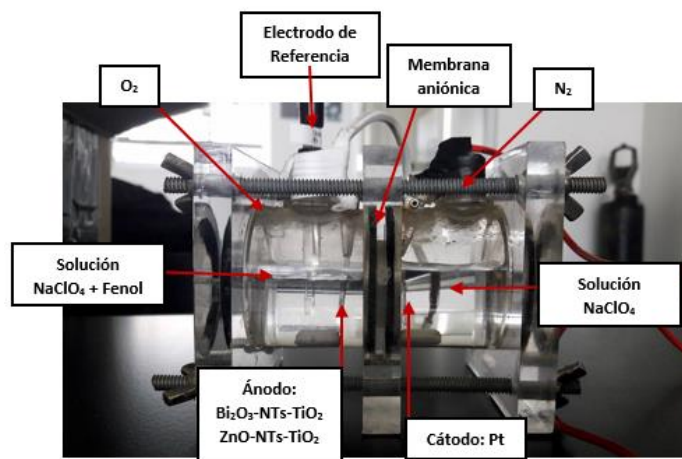
4.4.5. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa: Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU PC 2401, en un intervalo entre 200 y 900 nm empleando sulfato de bario (BaSO_4) como referencia. Se midieron con el fin de calcular el *band-gap* de los fotoánodos de Bi_2O_3 -TNTs-X y ZnO -TNTs-X

4.4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Los espectros de XPS de las muestras fueron obtenidos con un espectrofotómetro SPECS PHOIBOS 150, empleando un analizador hemisférico operando a una energía de rayos X de 1486.6 eV. Las medidas fueron realizadas usando una fuente de rayos X policromática acoplado a un espejo monocromador, con una energía de paso de 0.02 eV. Se obtuvieron espectros de alta resolución para el C 1s, O 1s, N 1s, F 1s, Bi 4f, Zn 2p y Ti 2p, los cuales fueron analizados mediante el software CASAXPS. Las energías de enlace correspondientes de cada especie fueron calibradas con la señal del carbono adventicio en el espectro del C 1s a 284.6 eV.

4.5. EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN

La degradación de una solución de 50 ppm de fenol en perclorato de sodio (NaClO_4) 0.1 M con un pH de 10.7, fue llevada a cabo en un reactor de dos compartimientos como se describe en la figura 14, aplicando un potencial de $0.9 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ con un equipo AUTOLAB PGSTAT 302N. Durante la reacción, se mantuvo el reactor con agitación de 400 rpm, ventilación, burbujeo constante con oxígeno e iluminación con una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W) (figura 12), a distancia de 14 cm entre el reactor y la fuente de iluminación. La solución de 0.1 M NaClO_4 con un pH de 10.7, fue burbujeada con N_2 durante 15 minutos antes de iniciar la reacción. Con el fin de realizar el seguimiento durante las 8 horas en la degradación, se tomaron alícuotas de 2 mL de la solución; durante las primeras tres horas se tomaron alícuotas cada media hora, luego cada dos horas hasta las siete horas y finalmente una última para completar las ocho horas. En cada caso, se tomó la absorbancia a $\lambda = 270 \text{ nm}$, para cada alícuota y su contenido fue retornado al reactor inmediatamente, con el fin de no alterar el volumen de este.

Figura 14. Representación del reactor utilizado para la degradación del fenol.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. SÍNTESIS DE TNTS

Los parámetros utilizados por Lina Juliana Hoyos y colaboradores⁵, en la síntesis de los TNTs se mantuvieron, con el fin de garantizar la formación de los nanotubos separados, con un diámetro de poro y longitud adecuados. Al mantener la distancia (2.5 cm) y el voltaje (30.4 V) se favorece la formación de los nanotubos, debido a que a distancias pequeñas entre los electrodos se establece un campo eléctrico de mayor fuerza de manera que se incrementa el transporte iónico promoviendo la formación de tubos muy separados y de diámetros de poro pequeños, mientras a distancias mayores los nanotubos se aglomeran perdiendo uniformidad.⁵

5.2. SENSIBILIZACIÓN DE LOS TNTS

Los TNTs, se impregnaron con una solución de Bi_2O_3 y ZnO , variando el número de capas en cada caso, como se muestra en la tabla 1.

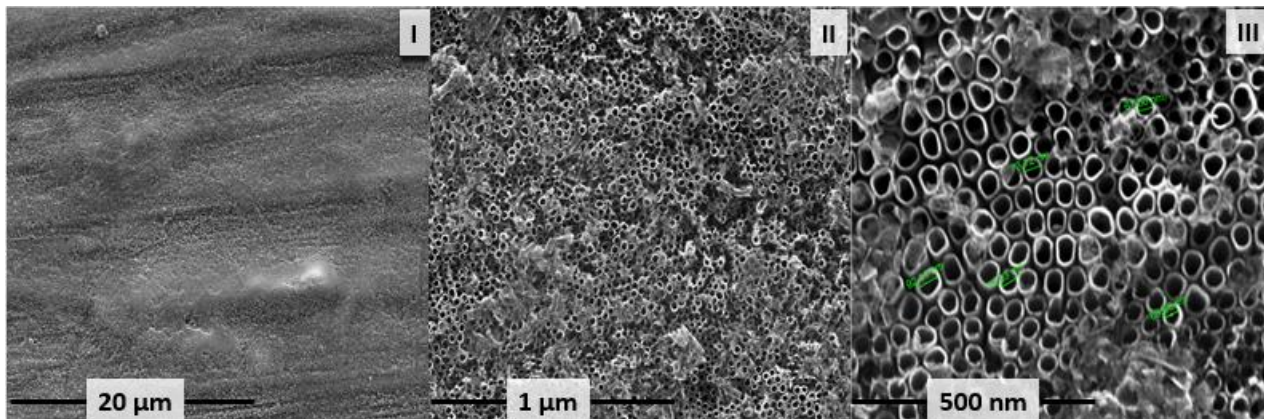
Tabla 1. Preparaciones de TNTs con ZnO y Bi_2O_3 .

Nombre	Nº de Capas	Nombre	Nº de Capas
ZnO-TNTs-8	2	Bi_2O_3 -TNTs-10	2
ZnO-TNTs-3	3	Bi_2O_3 -TNTs-6	3
ZnO-TNTs-9	4	Bi_2O_3 -TNTs-11	4
ZnO-TNTs-2	6	Bi_2O_3 -TNTs-5	6
ZnO-TNTs-1	9	Bi_2O_3 -TNTs-4	9

5.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

5.3.1. Microscopia SEM: Los TNTs fueron obtenidos con un área aproximada de 2 cm² (1.0 x 2.0 cm) en todas las medidas y un diámetro de poro de aproximadamente de 80 nm como se observa en la figura 15, valor que concuerda con lo reportado por Hoyos y Rivera⁵.

Figura 15. Micrográficas SEM de TNTs. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x.



En la figura 16, se puede observar la formación ordenada de los TNTs y la diferencia entre las preparaciones de los fotoánodos de Bi₂O₃-TNTs-X y los TNTs. Inicialmente, se puede destacar la diferencia entre los diámetros de los poros de cada uno de los materiales, donde las muestras presentan en promedio, los siguientes diámetros: A=70, B=85, C=74, D=62, E=91.

Por otro lado, se puede resaltar la formación de cristales de mayor tamaño en la Figura 16.D y 16E, debido a la cantidad de material depositado sobre la superficie de los nanotubos al contrario de los otros fotoánodos en las que no se observan los cristales. Sin embargo, se alcanza a distinguir una capa superficial sobre los nanotubos, en donde se puede verificar la deposición del Bi₂O₃ sobre los TNTs.

Figura 16. Micrografías SEM de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-X}$. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x. A. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-2}$. B. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$. C. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-4}$. D. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-6}$. E. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-9}$.

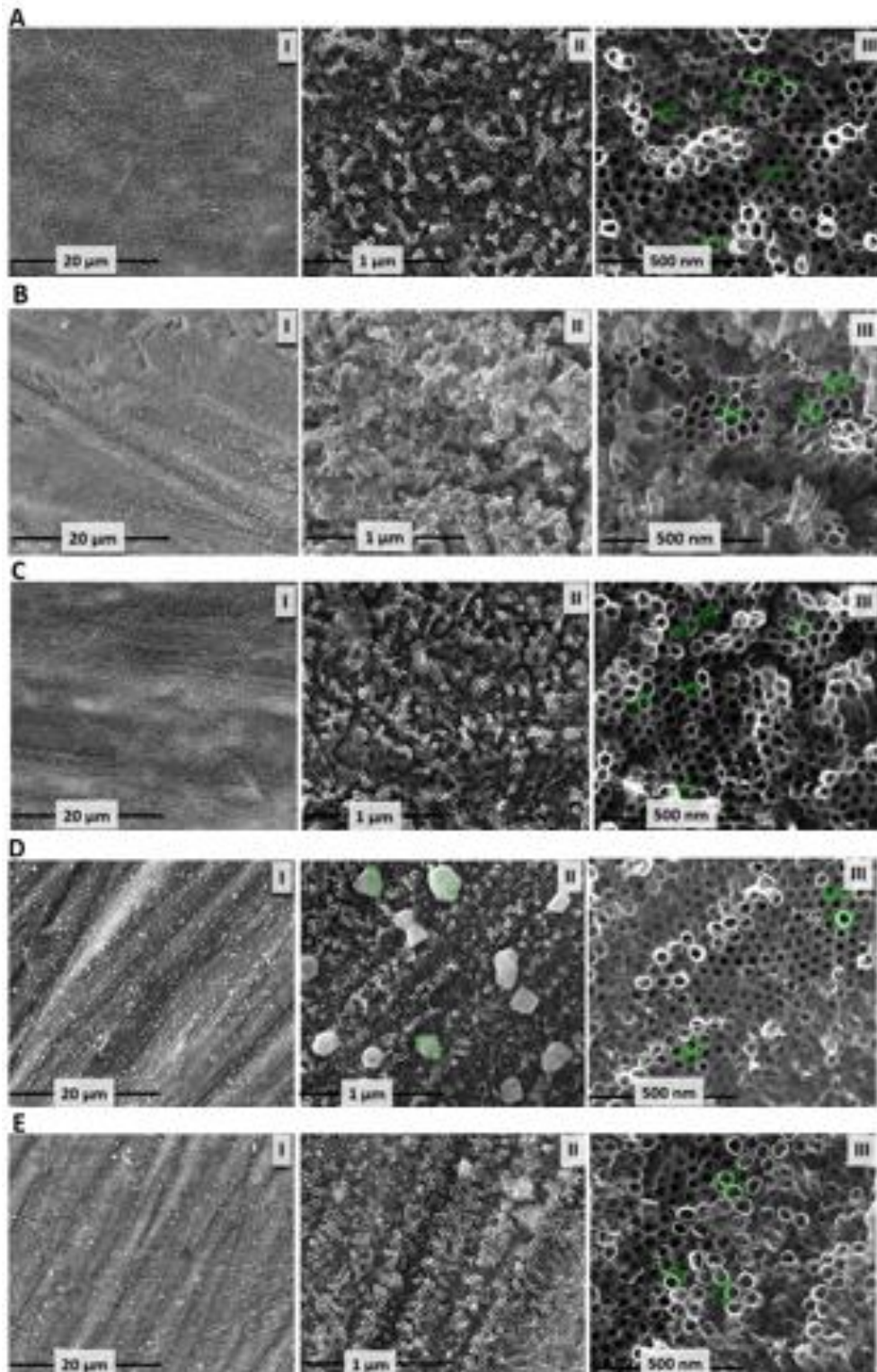
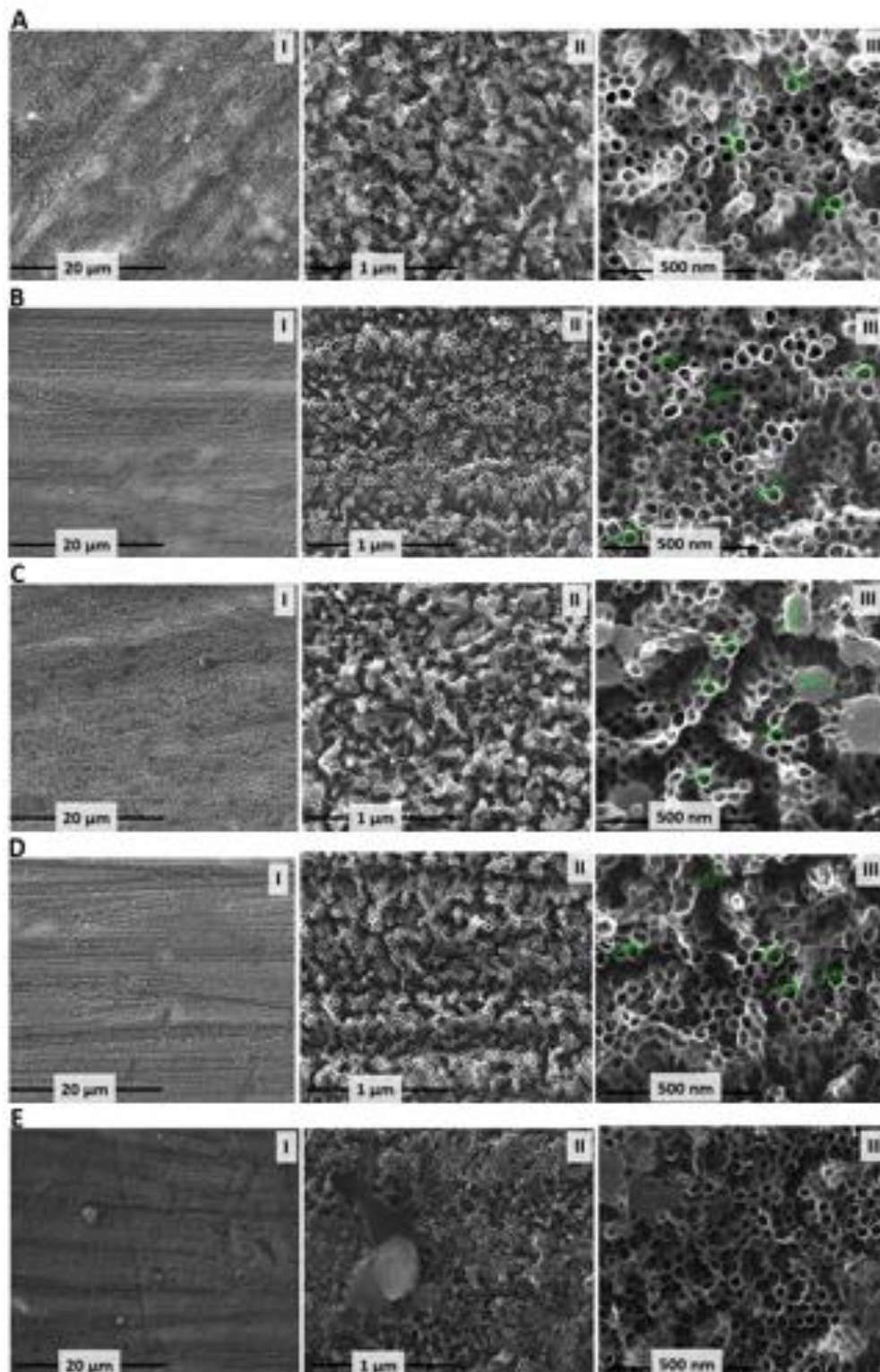


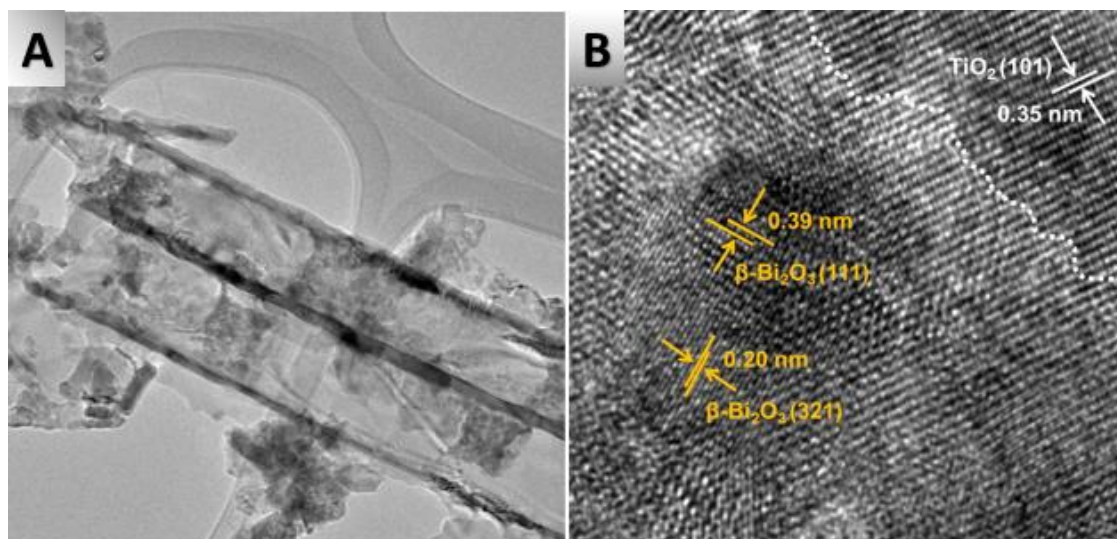
Figura 17. Micrografías SEM de ZnO-TNTs-X. I. Amplificación de 5000x. II. Amplificación de 50000x. III. Amplificación de 150000x. A. ZnO-TNTs-2. B. ZnO-TNTs-3. C. ZnO-TNTs-4. D. ZnO-TNTs-6 .E. ZnO-TNTs-9.



Los diámetros de poros de los ZnO-TNTs-X no se vieron afectados significativamente al aumentar el número de capas depositadas de ZnO sobre los TNTs, pero sí se observa una diferencia con respecto a los TNTs sin dopar, con una diferencia aproximadamente de 10 nm, es decir, los diámetros de poros de los ZnO-TNTs-X son menores a los de los TNTs. Adicionalmente, se observa la formación de cristales en las figuras 16.C y 16.E por la cantidad de material depositado sobre los TNTs. De igual forma que el caso anterior, en las figuras 16.A, 16.B y 16.D, no se observan cristales, pero se alcanza a distinguir una capa sobre la superficie de los nanotubos.

5.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM): En la figura 18A, se observa la micrografía típica del fotoánodo basado en Bi₂O₃-TNTs-3 en donde se observa el recubrimiento depositado en los TNTs correspondiente al Bi₂O₃, además de los cristales que se encuentran alrededor de los nanotubos. Es importante mencionar la transparencia de los TNTs durante la medición, lo que indica la baja cantidad de sensibilizador depositado, sobre los TNTs.

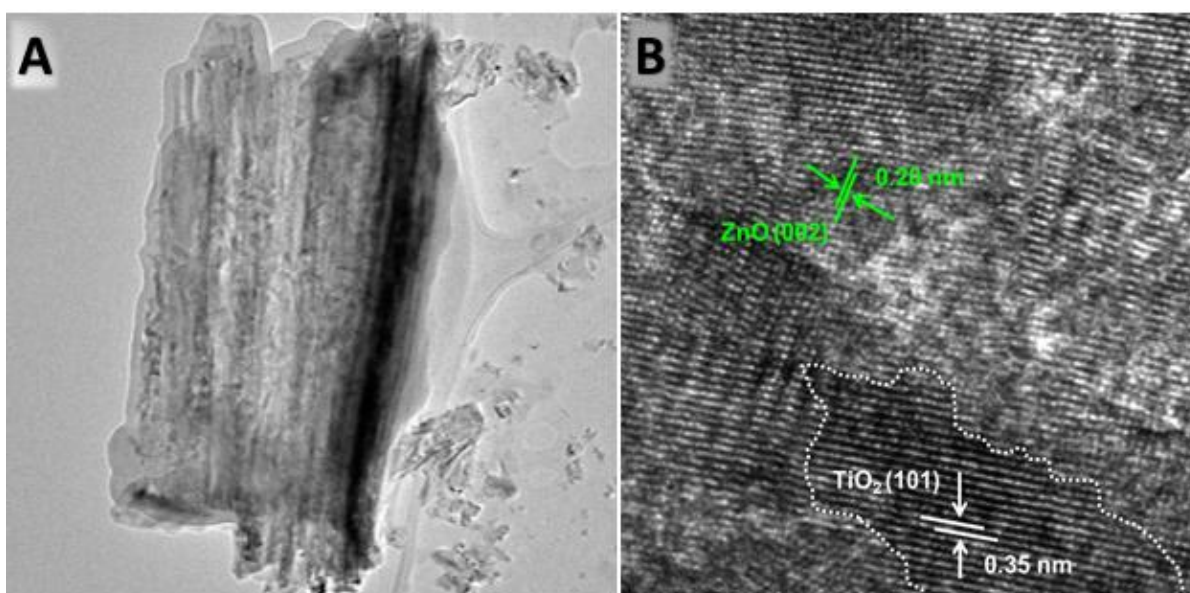
Figura 18. A. Imagen TEM de TNTs después de la impregnación con Bi₂O₃. B. Imagen HRTEM del fotoánodo de Bi₂O₃-TNTs-3.



Por otro lado, en la figura 18B, se presenta la micrografía TEM de alta resolución (HRTEM) en donde se identificó la fase β del Bi_2O_3 y el TiO_2 , junto a los planos característicos y la distancia interplanar entre estos. Adicionalmente, fue posible designar cada región al óxido correspondiente, por lo que se distingue TiO_2 del Bi_2O_3 por las direcciones de sus planos; los planos encontrados son similares a los resultados reportados por Jiayong Gan³⁰, José Manuel Martínez³³ y Diana Otálora³⁴.

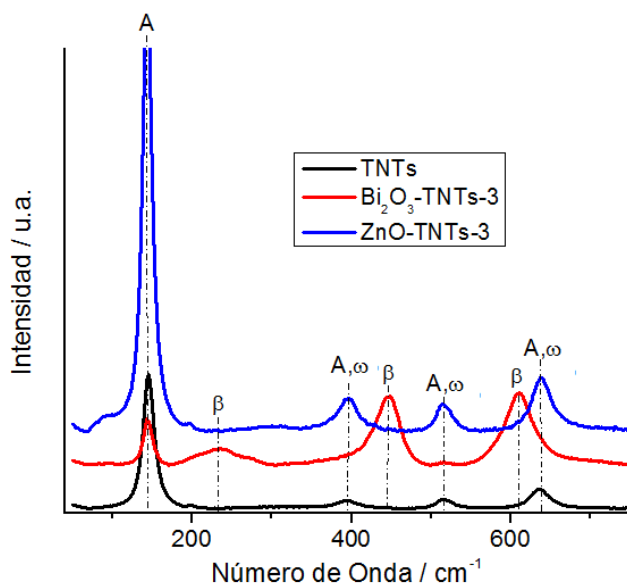
En el caso del fotoánodo basado en ZnO -TNTs-3, la cantidad que se depositó fue mayor, como se observa en la Figura 19A, donde se ve que el TNTs está totalmente impregnado por el sensibilizador con una capa gruesa, en comparación con el fotoánodo de Bi_2O_3 -TNTs-3. En cuanto a los planos del ZnO , también fue posible identificarlos con sus respectivas distancias interplanares, así como las regiones donde se encontraban el ZnO y TiO_2 con sus planos 002 y 101 respectivamente³⁰, como se puede apreciar en la figura 19B. El plano encontrado del ZnO (002) corresponde a uno de los planos característicos del óxido tipo wurtzita, según lo reportado por David Ramírez Ortega³⁵ y Ayan Sarkar¹⁰.

Figura 19. A. Imagen TEM del electrodo TNTs después de la impregnación con ZnO . B. Imagen HRTEM del fotoánodo de ZnO -TNTs-3



5.3.3. Espectroscopia Raman: En la figura 20, se observan los picos característicos de los modos activos de anatasa (A): (143, 197, 393, 517 y 633) cm^{-1} así como los picos característicos del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: 237, 448 y 610 cm^{-1} atribuidos a los modos vibracionales internos del enlace Bi–O y del ZnO tipo wurtzita: 396, 515 y 638, aunque estos últimos se superponen con las bandas generadas por el TiO_2 , debido a que son muy cercanos entre ellos. Estos valores encontrados en los tres materiales son cercanos a los valores reportados por Lina Hoyos y colaboradores⁵ para el Bi_2O_3 , y María Terezinha Sansiviero y colaboradores³⁶ para el TiO_2 y el ZnO.

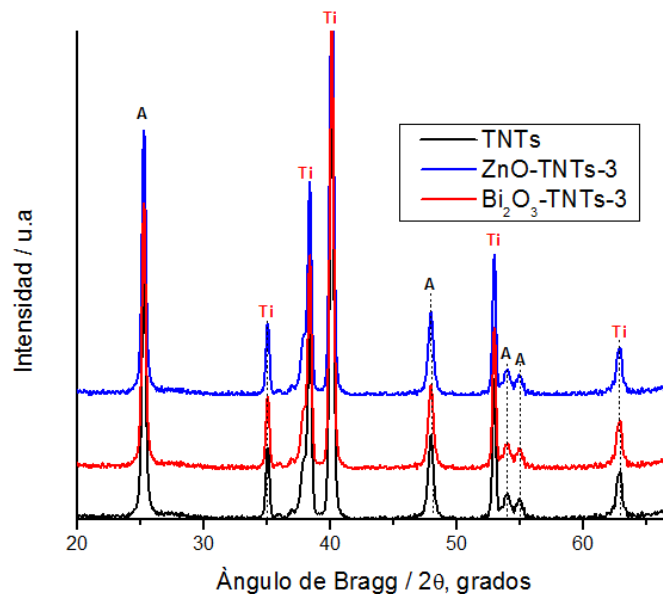
Figura 20. Espectro Raman de los fotoánodos de TNTs, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$ y ZnO-TNTs-3 . A: Picos correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 . β : Picos correspondientes a la fase β del Bi_2O_3 . ω : Picos correspondientes a la fase tipo wurtzita del ZnO.



Adicionalmente, se puede corroborar la deposición del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante el método *dip-coating*, debido a la aparición de las bandas características de este óxido. Por otro lado, no fue posible asegurar la sensibilización con ZnO mediante esta técnica, debido a la superposición de las bandas entre el ZnO y TiO_2 . Sin embargo, la presencia de ZnO verificada mediante FESEM y TEM indica la sensibilización exitosa de este óxido sobre los TNTs.

5.3.4. Difracción de Rayos X: Los perfiles de difracción de los electrodos proporcionaron la información necesaria para confirmar la existencia de la fase anatasa en los fotoánodos de TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO -TNTs-3, además de las señales representativas del Ti. Por otro lado, la fase tipo wurtzita del ZnO y la fase β del Bi_2O_3 no se observaron en los perfiles de difracción, sin embargo, en el SEM se evidenció la presencia de estos óxidos sobre los TNTs y en TEM se determinaron los planos correspondientes al ZnO tipo wurtzita y al β - Bi_2O_3 ; esto podría deberse a que la cantidad de material impregnada es menor al límite de detección del equipo, o que en el punto donde se tomó la medida no había presencia del material.

Figura 21. Patrón de GIXRD de los fotoánodos TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO -TNTs-3. Los picos correspondientes a la fase anatasa se denotan con (A). Los picos correspondientes al Titanio se denotan con (Ti).



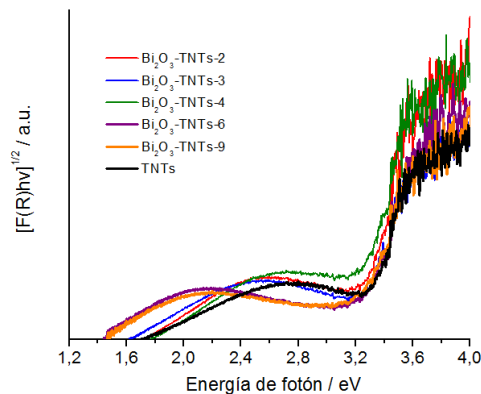
En la figura 21 se pueden ver los picos de la anatasa y del titanio como se mencionó anteriormente, obteniendo así resultados muy similares a los encontrados por Hoyos y colaboradores⁵. De la intensidad de los picos en los perfiles obtenidos, es posible afirmar que los TNTs tienen un alto grado de cristalinidad.

5.3.5. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa: Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos con el fin de observar su comportamiento frente a radiación lumínica incidente y a su vez calcular el *band-gap* empleando la ecuación de Kubelka-Munk modificada (9):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (9)$$

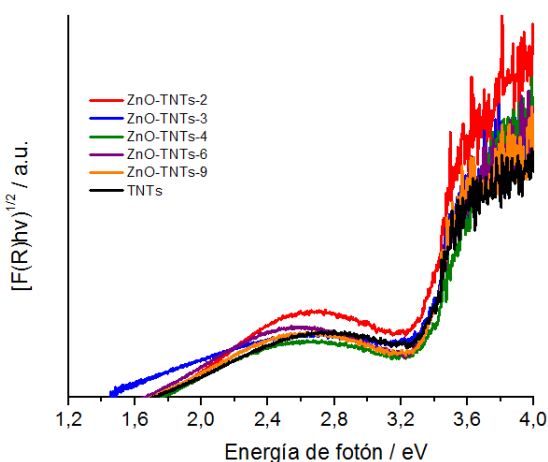
Por medio de la figura 22 se determinó el *band-gap*; este valor corresponde a la energía que un fotón requiere para hacer una transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor. El valor de *band-gap* para los TNTs fue de 3.23 eV, el cual concuerda con lo reportado por Javier Tejedor y colaboradores⁶ y comúnmente reportado para el TiO₂. Adicionalmente, se observa que los valores obtenidos por los fotoánodos basados en Bi₂O₃-TNTs-X son menores comparados con los TNTs, debido al efecto sensibilizador del Bi₂O₃ sobre los TNTs. Adicionalmente, se debe mencionar que el band gap del Bi₂O₃ es menor que el de los TNTs, lo que puede indicar la mejora en la absorción de luz visible al depositar más material. El fotoánodo que presenta el menor *band-gap* es Bi₂O₃-TNTs-3 (3.13 eV), lo que puede indicar la probabilidad de una alta actividad en la degradación de fenol.

Figura 22. Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para TNTs y Bi₂O₃-TNTs-X.



Los valores del *band-gap* de los electrodos sensibilizados con ZnO fueron menores que los de TNTs como se aprecia en la figura 23, pero mayores a los obtenidos por el fotoánodo de Bi₂O₃-TNTs-X, es decir, el efecto generado por la sensibilización con ZnO es menor que con óxido de bismuto, debido a que el TiO₂ y el ZnO presentan similares band gap, por lo que puede ser posible que el hombro que se ve en la región visible sea por los estados donadores del Ti³⁺ generados por la incorporación de N y F en los TNTs. Al disminuir la función $[F(R)hv]^{1/2}$, es una indicación de que la deposición del ZnO influye sobre la activación de estos estados.

Figura 23. Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para TNTs y ZnO-TNTs-X.



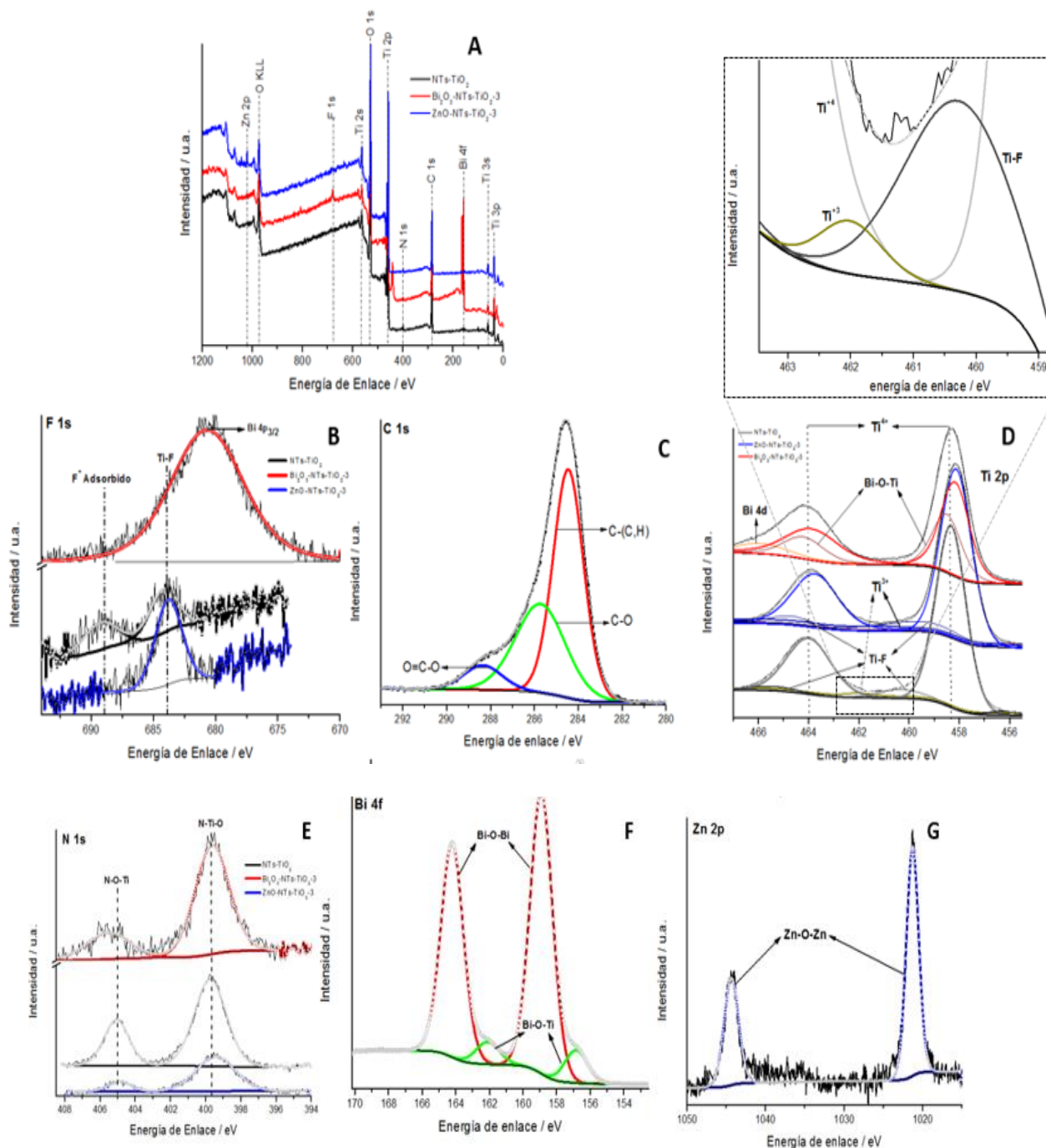
5.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Los resultados obtenidos mediante esta técnica, permitieron confirmar la presencia de determinados elementos en los fotoánodos elaborados, como C, N, F, Ti, Bi y Zn. Inicialmente, se puede observar en el espectro general (Figura 24A) la existencia de un pico adicional en el caso de ZnO-TNTs 3, correspondiente al Zn 2p, y dos picos adicionales en el espectro del Bi₂O₃-TNTs-3 característicos del Bi 4f. Por otro lado, se observa que los picos observados en los nanotubos sin sensibilizar, también se observan en los materiales sensibilizados, razón por la que se corrobora la presencia de estos elementos.

A partir de los espectros con alta resolución, fue posible determinar las diferentes interacciones existentes entre los elementos presentes en los fotoánodos. En primer lugar se observan los espectros correspondientes al F 1s (figura 24B), donde se pueden ver dos señales representativas en el caso de los TNTs, correspondientes al flúor incorporado de manera sustitucional en el TiO_2 y otra al flúor adsorbido por los nanotubos al momento de realizar la anodización⁵. En el caso de ZnO-TNTs-3, solo se observa la banda característica al flúor sustitucional; por otro lado, en Bi_2O_3 -TNTs-3, no se alcanzan a observar ninguna de estas dos señales debido al solapamiento que existe con el Bi $4p_{3/2}$ como se puede apreciar en la figura 23B. El espectro C 1s que se observa en la Figura 24C, corresponde al carbón adventicio o de contaminación³⁷, el cual está presente en los tres materiales preparados. El espectro del Ti 2p de los fotoánodos se muestra en la figura 24D, donde se puede observar que el titanio se encuentra como Ti^{4+} , el cual corresponde al titanio de la red del TiO_2 , aunque en los casos donde los nanotubos están sensibilizados, se aprecia un corrimiento hacia valores menores, debido al Bi_2O_3 y al ZnO depositado; adicionalmente, se observa el enlace Ti-F en los TNTs y ZnO-TNTs-3 correspondiente al flúor sustitucional mencionado anteriormente, el cual es capaz de reducir el Ti^{4+} a Ti^{3+} , aunque su cantidad presente en el material es mínima. Estos enlaces son congruentes con los resultados reportados por Gualdrón³⁷ y Mancilla³⁸. En cuanto al electrodo Bi_2O_3 -TNTs-3, se observa la formación del enlace Bi-O-Ti, el cual se debe a la interacción entre el TiO_2 y el Bi_2O_3 .

En el espectro de alta resolución del N 1s de los electrodos TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3, se observan dos bandas, una de la cual corresponde al nitrógeno sustitucional (N-Ti-O) y otra al nitrógeno intersticial (N-O-Ti), el cual está asociado al N adsorbido en la superficie del Ti y puede estar en forma de NO_x . La mayor intensidad en la primera banda fue para los TNTs con respecto a los otros materiales (Figura 24E), es decir, se confirma que los materiales están co-dopados con nitrógeno y flúor, como lo menciona de igual manera Hoyos y Rivera^{5 13}. Por último, se tiene el espectro de alta resolución del Bi 4f (Figura 24F), donde se observan los picos correspondientes al enlace Bi-O-Bi del Bi_2O_3 y los picos referentes al enlace

entre este óxido y el titanio (Bi-O-Ti). En el espectro del Zn 2p (Figura 24G) se aprecia solo una especie presente correspondiente al enlace Zn-O-Zn del ZnO¹⁰.

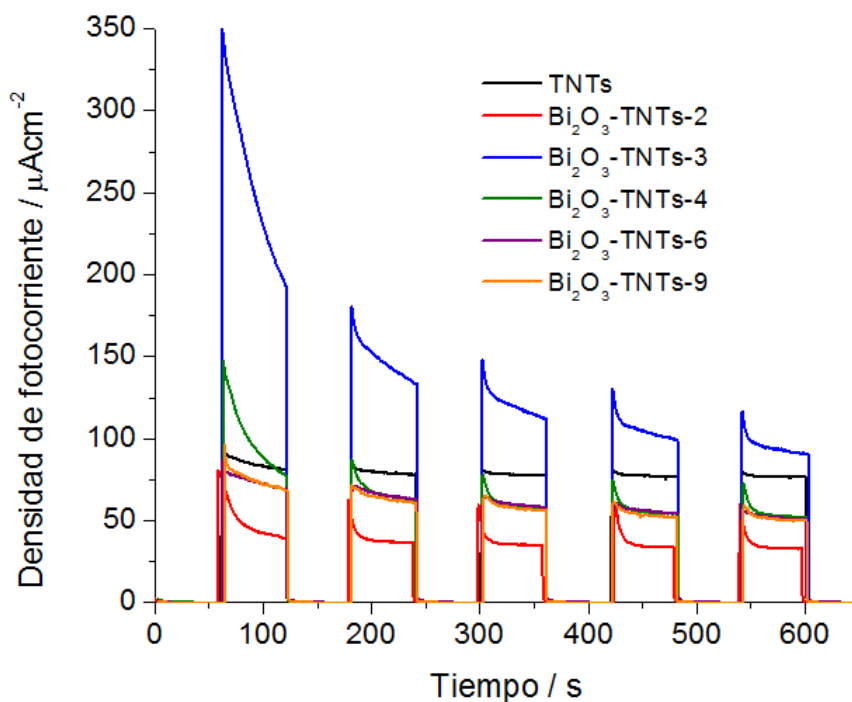
Figura 24. A) Espectro general de XPS y espectros XPS de alta resolución de B) F 1s, C) C 1s, D) Ti 2p, E) N 1s, F) Bi 4f y G) Zn 2p.



5.4. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

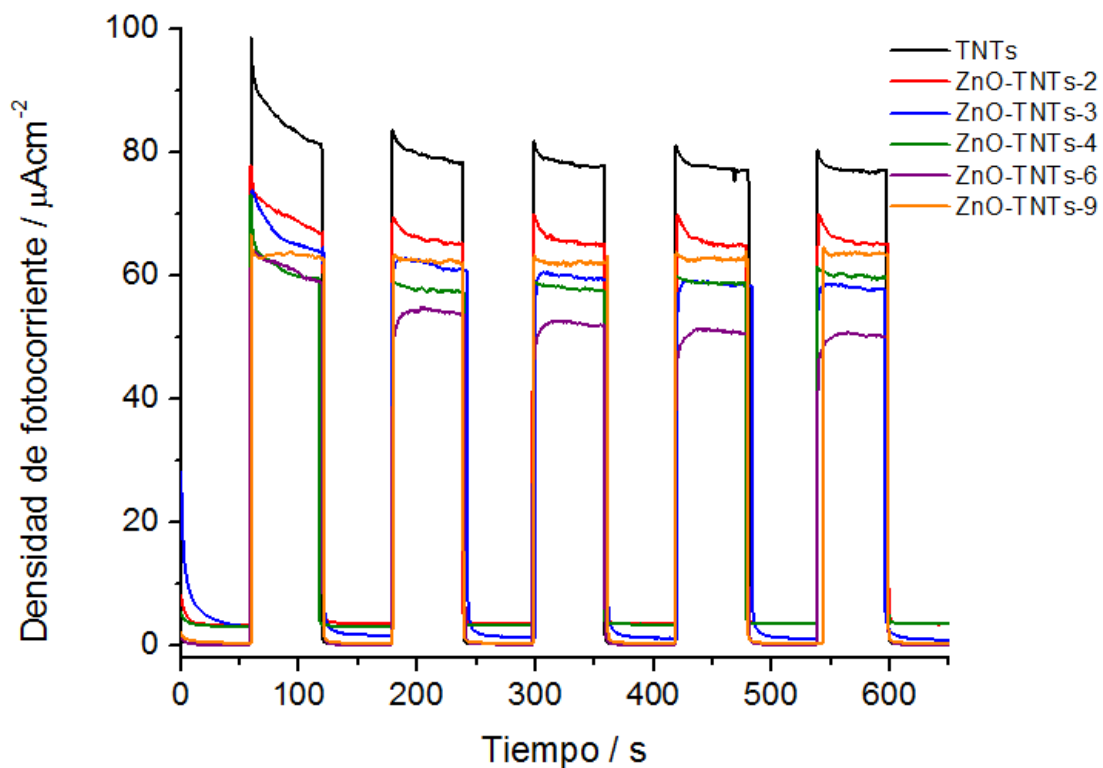
5.4.1. Transitorios de fotocorriente: En la figura 25 se presentan los transitorios de los fotoánodos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-X}$ y de los TNTs, donde se observa que la densidad de corriente fue mayor para el electrodo $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$. Al aumentar el material depositado hasta 3 capas, se obtiene la mayor fotocorriente, lo que indica un aumento de electrones transportados desde la interface fotoánodo/electrolito hacia el colector de corriente. Sin embargo, cuando se excede el número de capas depositadas, se presenta un decrecimiento en la fotocorriente causado por el aumento de los estados interfaciales en el material, lo que genera un aumento de los sitios de recombinación y la inhibición del transporte de electrones.

Figura 25. Transitorios de fotocorriente de los fotoánodos basados en $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-X}$.



En la figura 26, se observa que los materiales basados en ZnO-TNTs-X tienen menor fotorespuesta que los TNTs. Se sugiere que este comportamiento se debe a la diferencia que existe en la posición de los bordes de banda del TiO_2 y el ZnO, donde los bordes de banda de valencia y conducción del TiO_2 son más energéticos que las del ZnO, formando una barrera energética en la interface de ambos semiconductores. Esta barrera inhibe el transporte de electrones desde el ZnO al TiO_2 , contrario a lo mencionado por Ayan Sarkar y colaboradores¹⁰. Adicionalmente, se tiene que al aumentar la cantidad ZnO depositado sobre los nanotubos, se genera una acumulación de carga por la presencia de la barrera energética. Por otro lado, se puede observar que la alta estabilidad de los materiales sensibilizados con ZnO se mantiene en un valor cercano de densidad de fotocorriente durante la medida.

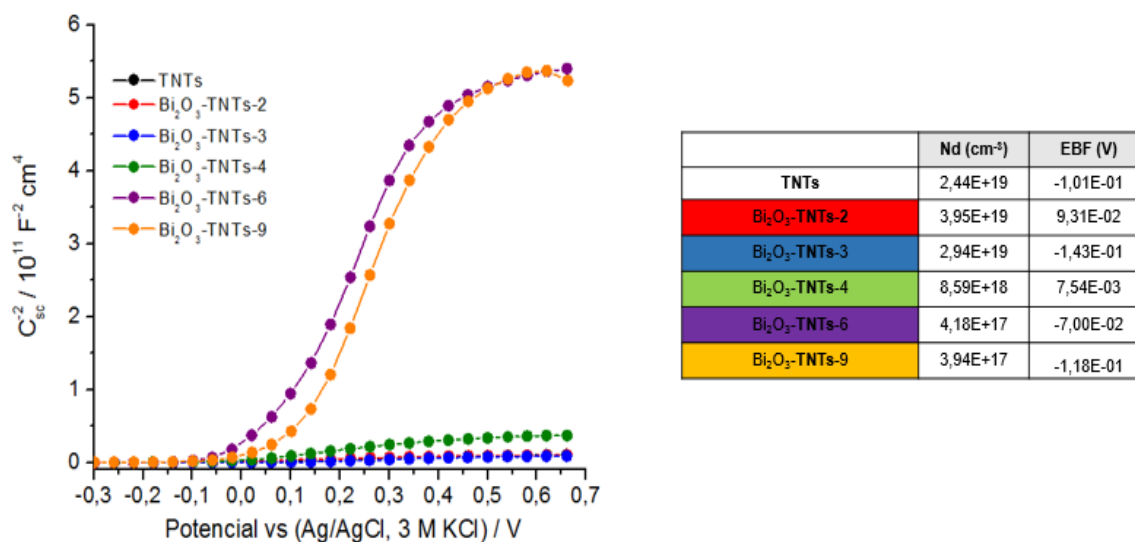
Figura 26. Transitorios de fotocorriente de los fotoánodos ZnO-TNTs-X.



5.4.2. Mott-Schottky: Para la determinación de los portadores de carga (N_d) y la energía del *flat band* (E_{FB}), se determinó el *Flat-band* donde era independiente a la frecuencia. Esta frecuencia (610 Hz) fue tomada para el análisis de los portadores de carga y el *flat band* de cada uno de los materiales.

Los Bi_2O_3 -TNTs-2 presentaron el mayor número de portadores de carga, el cual está relacionado con la concentración de material depositado. En este caso se observa, que después de dos capas depositadas, los portadores de carga disminuyen por la presencia de un exceso de material, creando una barrera energética sobre la superficie de este por la generación de estados interfaciales.

Figura 27. Medidas de Mott-Schottky a 610 Hz de los Bi_2O_3 -TNTs-X.

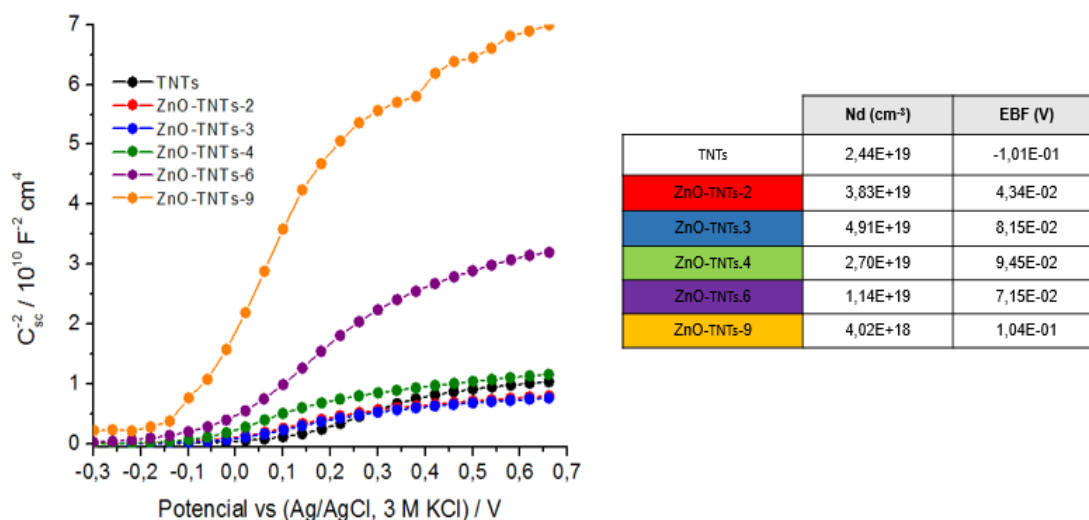


Por otro lado, en la figura 27, se observa que el fotoánodo Bi_2O_3 -TNT-3 presenta un número de portadores de cargas mayor que los TNTs y adicionalmente, tienen un *flat band* más negativo, es decir, que está más cercano al nivel de Fermi, afirmando que se tiene una buena heterounión entre los dos óxidos.

A partir de la figura 28, es posible afirmar que el material que presenta mayor número de portadores de carga es ZnO -TNTs-3, es decir, tres capas es el número

adecuado para garantizar la mayor producción de estos portadores. Por otro lado, el valor del *flat band* es uno de los más positivos, comparado con el valor calculado para los TNTs, indicando que el transporte de carga se genera desde el TiO₂ hacia el ZnO debido a que los valores obtenidos de *flat band* son más positivos respecto al valor de los TNTs.

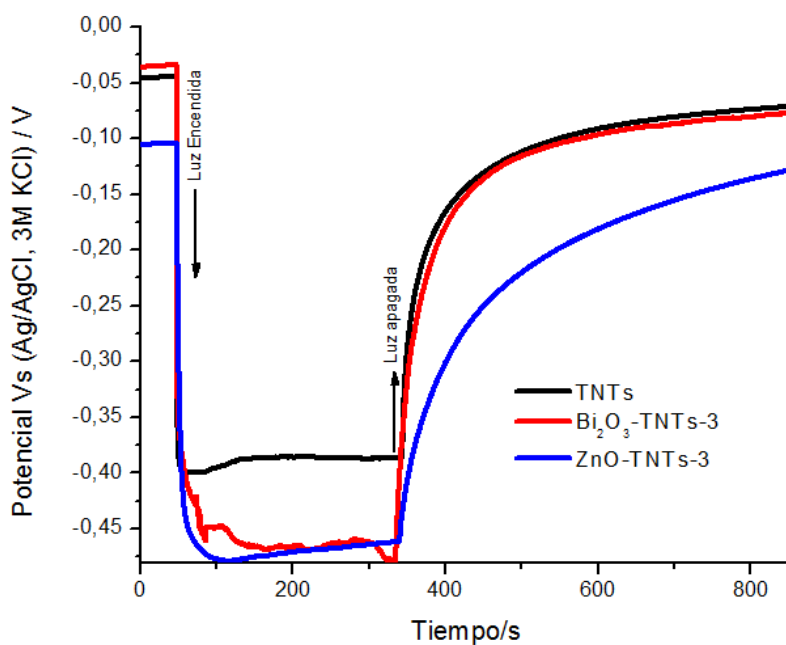
Figura 28. Medidas de Mott-Schottky a 610 Hz de los ZnO-TNTs-X.



5.4.3. Potencial de circuito abierto (OCP): Para las medidas de potencial de circuito abierto, se seleccionaron los fotoánodos que obtuvieron mejor fotorespuesta a la luz visible, estabilidad y generación de portadores de carga en las medidas de los transitorios de fotocorriente y los análisis de Mott-Schottky, respectivamente. Estos fotoánodos fueron Bi₂O₃-TNTs-3 y ZnO-TNTs-3, los cuales se analizaron a partir del potencial de circuito abierto. Se observó que los tres materiales junto con los TNTs presentan semiconductividad tipo n. El fotoánodo Bi₂O₃-TNTs-3 presenta el mayor fotopotencial, mientras el fotoánodo de ZnO-TNTs-3 presenta propiedades capacitivas, debido a que su recuperación cuando la luz se apaga es lenta. Esto indica la retención de carga en la banda de conducción, contrario al comportamiento de los Bi₂O₃-TNTs-3, que su recuperación es rápida y regresa aproximadamente al

valor de inicio. Por otro lado, el bismuto y el zinc depositado sobre los TNTs permiten que se produzca transferencia de electrones, generando así más portadores de carga y una disminución en el *flat band* en el fotoánodo Bi_2O_3 -TNTs-3 como se observa en la Figura 29. Esto corrobora el desplazamiento del flat band hacia valores más negativos, observado mediante las medidas de Mott-Schottky.

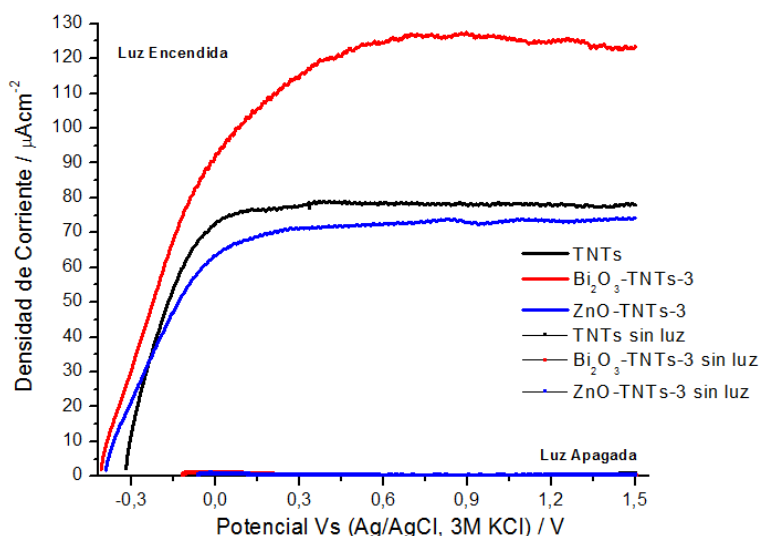
Figura 29. Potencial de circuito abierto de los fotoánodos basados en TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3



5.4.4. Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

En la figura 30, se observa la densidad de corriente generada en función del potencial en presencia y ausencia de luz visible de los fotoánodos TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO-TNTs-3.

Figura 30. Comparación del comportamiento fotoelectrocatalítico de los fotoánodos TNTs, Bi₂O₃-TNTs-3 y ZnO-TNTs-3 en presencia y ausencia de luz visible.

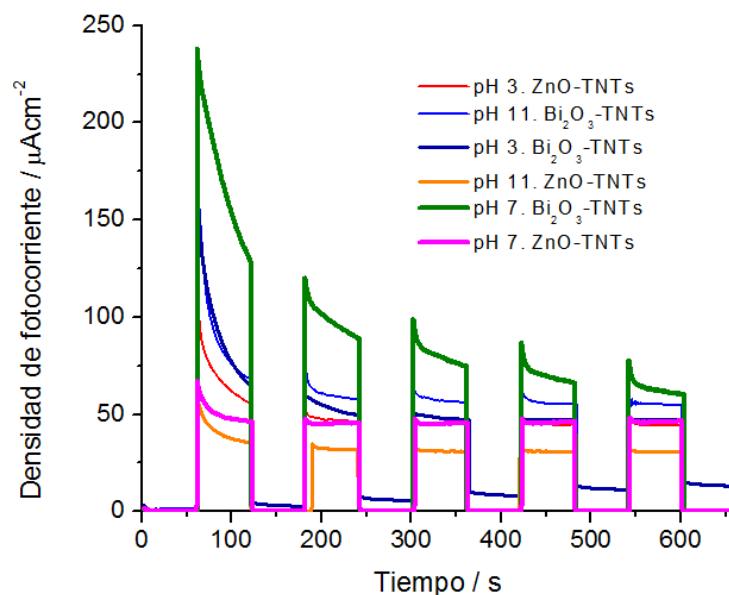


Los fotoánodos Bi₂O₃-TNTs-3 presentaron el mejor transporte electrónico de los tres fotoánodos estudiados. Un efecto capacitivo fue observado en el fotoánodo ZnO-TNTs-3, ya que el valor de la fotocorriente fue menor que el fotoánodo de TNTs sin sensibilizar. Adicionalmente, se observa el comportamiento con y sin luz; en el caso de la medida sin luz los fotoánodos no tienen una fotorespuesta. Esto es una indicación de que no hay transferencia electrónica en ninguno de los materiales. Por otro lado, se observó que en el intervalo entre 0.6 y 1.5 V, la fotocorriente de los fotoánodos se estabiliza, se seleccionó un potencial de 0.9 V para realizar la oxidación fotoelectroquímica del fenol.

5.5. DEGRADACIÓN DE FENOL

5.5.1. Evaluación del medio de reacción: Para la determinación de las condiciones de reacción, se realizó un análisis de los transitorios de fotocorriente para el fotoánodo Bi₂O₃-TNTs-3 a diferentes valores de pH = 3, 7 y 11, ver Figura 31.

Figura 31. Transitorios de los fotoánodos TNTs, Bi₂O₃-TNTs-3 y ZnO-TNTs-3 a pH 3,7 y 11.

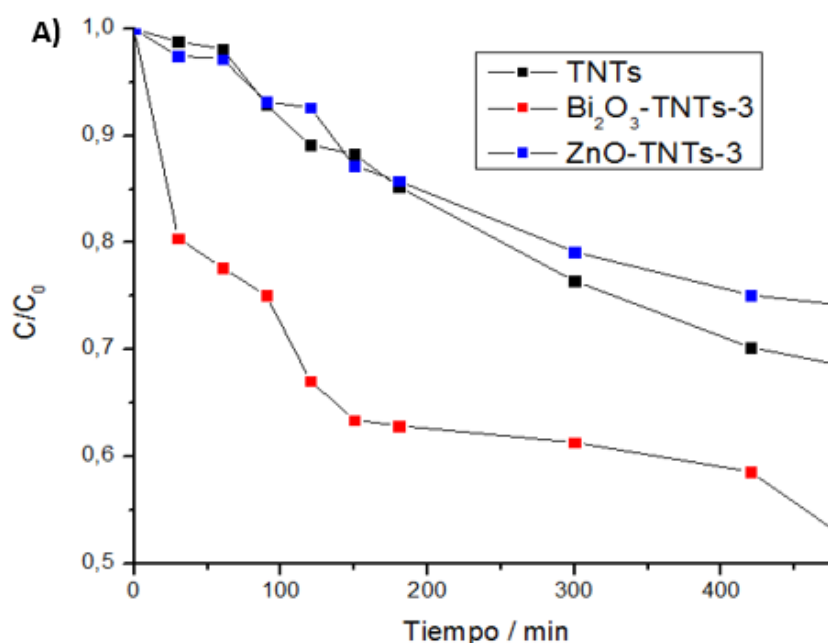


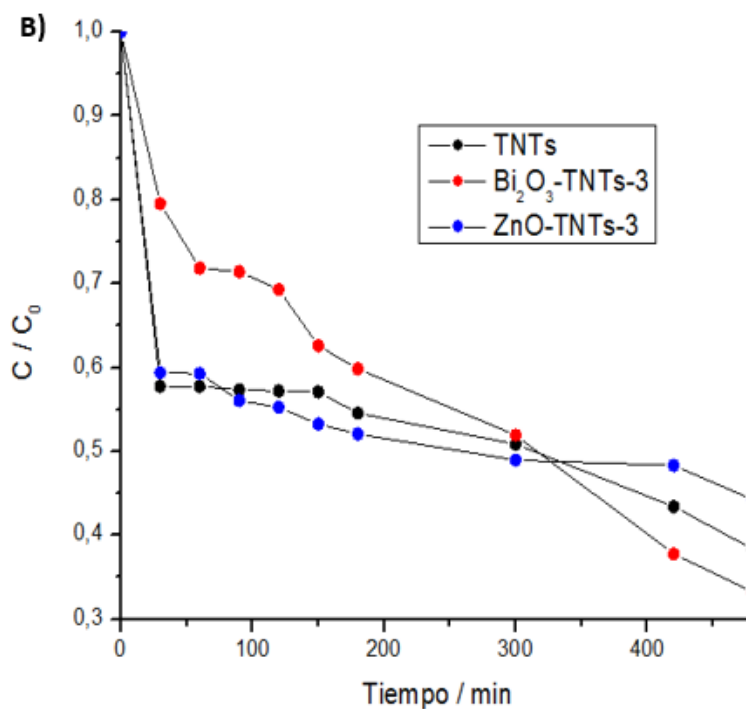
A pH neutro se evidenció que el fotoánodo Bi₂O₃-TNTs-3 tiene la mayor densidad de corriente, seguido del pH 11 y por último a pH 3. La disminución de la densidad de corriente se produce por la presencia de defectos intrínsecos del material que actúan como trampas de electrones, alcanzando la estabilización de la densidad de corriente luego de cierto tiempo dependiendo del fotoánodo. En el caso del fotoánodo ZnO-TNTs-3, a pH 3 y 7 presentó una densidad de corriente muy similar mientras que a pH 11 la densidad de corriente fue menor. Debido a que la mayor densidad de corriente se logró a pH 7 para ambos fotoánodos se seleccionó este pH para realizar la oxidación fotoelectroquímica del fenol y ver el comportamiento intrínseco del material y se seleccionó el pH 11 para analizar el poder oxidante de los radicales hidroxilos.

5.5.2. Degradación de fenol en medio neutro y básico: La oxidación fotoelectroquímica de fenol empleando los fotoánodos TNTs, Bi₂O₃-TNT-3 y ZnO-TNT-3, se llevó a cabo aplicando un potencial de 0.9 V_{Ag/AgCl} en 0.1M de NaClO₄, a pH 7.0 y 10.7 con una lámpara de halogenuro metálico, durante 8 horas.

En la figura 32A, se observa una mayor actividad en la oxidación fotoelectroquímica de fenol con los fotoánodos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$ logrando una degradación de 47% a $\text{pH}=7.0$, debido al alto poder oxidante de los huecos. En la figura 32B inicialmente una mayor actividad con los fotoánodos TNTs y ZnO-TNTs-3 debido al alto poder oxidante de los radicales hidroxilos fotogenerados, a los 280 minutos las actividades se igualan y después de este tiempo los fotoánodos $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$ mostraron una mayor actividad hasta alcanzar un porcentaje de oxidación del 68% debido al poder oxidante de los huecos fotogenerados.

Figura 32. Oxidación fotoelectroquímica de fenol con los fotoánodos TNTs, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TNTs-3}$ y ZnO-TNTs-3 a A) $\text{pH } 7.0$ y B) $\text{pH } 10.7$

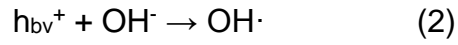
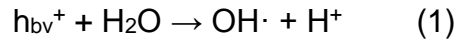




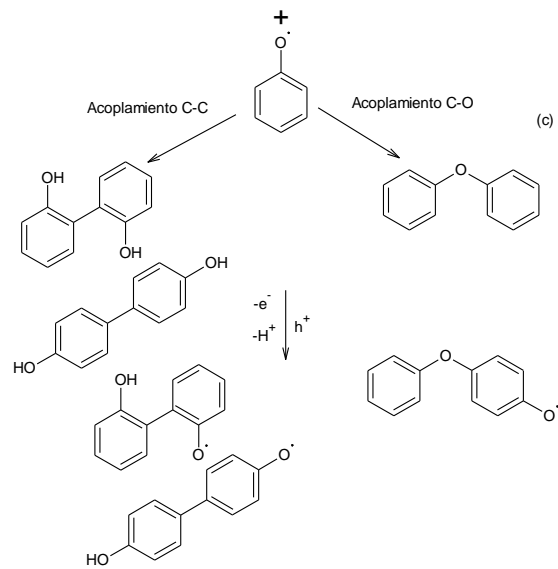
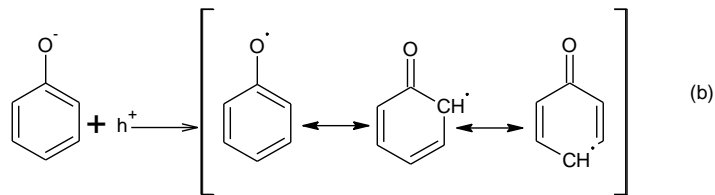
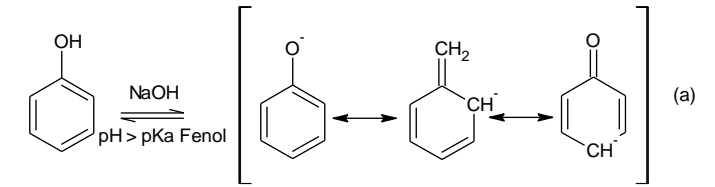
Estos resultados, permiten evidenciar la mejora de la actividad fotoelectrocatalítica de los TNTs al ser sensibilizados con óxido de bismuto, como lo mencionan Hoyos⁵, Roperio¹² y Ojalora³⁴, atribuyendo tal comportamiento a la ubicación favorable de los niveles de energía en el Bi₂O₃ lo cual facilita la formación de radicales hidroxilo altamente reactivos (OH·) en los procesos de oxidación avanzada.

En el caso del fotoánodo ZnO-TNTs-3, el cual tiene un comportamiento capacitivo debido a que su banda de conducción es menos energética que la del TiO₂ disminuyendo la eficiencia del transporte electrónico. Sin embargo, la oxidación del fenol fue posible por la transferencia de electrones desde la banda de conducción del ZnO hacia estados interfaciales formados entre el TiO₂ y el ZnO y de allí a los estados interband gap del TiO₂ y luego al circuito externo. Por ello, su actividad fotoelectrocatalítica fue menor en comparación con el fotoánodo Bi₂O₃-TNTs-3.

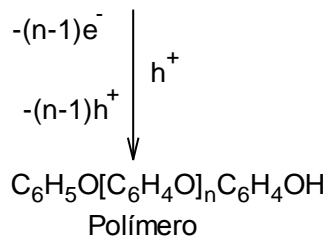
En ambos medios se ha reportado que la degradación se puede dar de manera directa o indirecta. La presencia de moléculas de agua (1) en el medio neutro e iones hidroxilo (2) en medio básico, pueden reaccionar con los huecos generados para producir radicales hidroxilo.



Estos radicales hidroxilos reaccionan con la molécula de fenol para generar un radical fenoxi, el cual lleva a cabo un proceso de polimerización. La reacción es la siguiente (10)³⁹:



(d)



Primero, si el valor de pH de la solución se encuentra por encima del valor del pKa del fenol (9.89), entonces se tiene en solución iones fenóxido (a) los cuales migran a la superficie de electrodo por difusión (gradiente de concentración) transfiriendo $1e^-$ al ánodo, produciéndose así radicales fenoxi altamente reactivos (b). Los radicales fenoxi puede reaccionar de forma irreversible con otros radicales o con iones fenolato aun sin reaccionar por medio de acoplamiento carbono - carbono (C-C), carbono - oxígeno (C-O) u oxígeno - oxígeno (O-O) formando dímeros (c). Tales dímeros pueden volver a ser oxidados para formar nuevas especies radicalarias, las cuales pueden acoplarse con iones fenoxi o con otro radical dimérico para producir trímeros, tetrámeros y finalmente un polímero (d). La velocidad de formación del compuesto polimérico depende de la concentración de radicales fenoxi en solución, la cual puede ser limitada por la disminución en la concentración de fenol³⁹.

Mediante la oxidación directa con los huecos fotogenerados, el fenol produce radicales fenoxi como se muestra en la reacción (11)³⁹.

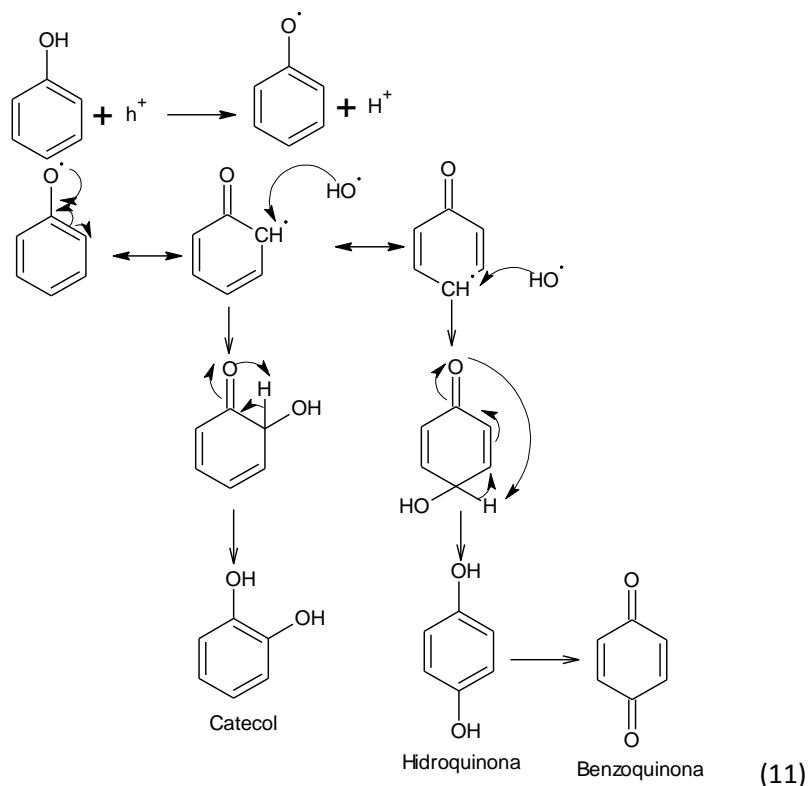
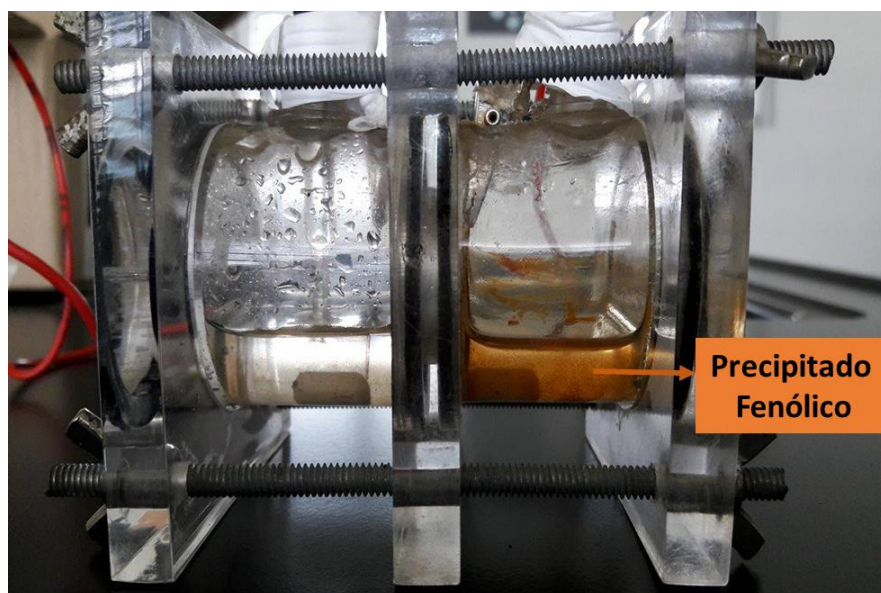


Figura 34. Precipitado fenólico obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de fenol en medio básico.



6. CONCLUSIONES

Los fotoánodos basados en TNTs, Bi_2O_3 -TNTs-X y ZnO -TNTs-X fueron preparados satisfactoriamente mediante el método de anodización electroquímica y la posterior sensibilización mediante la técnica *dip-coating*.

La cantidad depositada del sensibilizador β - Bi_2O_3 y ZnO sobre los TNTs juega un papel importante en las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos, logrando la mejor densidad de corriente con los fotoánodos Bi_2O_3 -TNTs-3 y ZnO -TNTs-3.

La actividad fotoelectrocatalítica de los fotoánodos Bi_2O_3 -TNTs-3 fue mayor que la de los fotoánodos de TNTs y ZnO -TNTs-3 durante la oxidación de soluciones acuosas de fenol en medio neutro, mostrando un mayor poder oxidante por parte de los huecos generados en el Bi_2O_3 -TNTs-3.

En medio básico la oxidación indirecta por los radicales hidroxilos fotogenerados con los fotoánodos de ZnO -TNTs-3 y los TNTs mostraron una alta actividad en los primeros 200 minutos, sin embargo al cabo de 8 horas, el fotoánodo de Bi_2O_3 -TNTs-3 alcanzó el mayor porcentaje de oxidación de fenol 68%, indicando la oxidación directa por los huecos fotogenerados.

7. RECOMENDACIONES

Para obtener los productos de degradación se deben realizar espectrometría de masas, y así confirmar las rutas de degradación.

Se recomienda mantener la distancia entre los electrodos al momento de realizar la reacción, con el objetivo de lograr resultados reproducibles.

Adicionalmente, se debería buscar la forma de evitar la evaporación de la solución al momento de la reacción, debido a que el volumen del solvente disminuye y la concentración del contaminante aumenta, dificultando la cuantificación de este.

Sería conveniente que la reacción se lleve a cabo con fotoánodos recién preparados, para garantizar que el material depositado se encuentra en su totalidad.

Finalmente, se recomienda que la solución a oxidar sea preparada el mismo día de la reacción, con el fin de asegurar la concentración inicial.

REFERENCIAS

1. MORALES-MENDOZA, Getsemani, *et al.* Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O₂ in the reaction system. En: R. *Catal. Today*. Mayo, 2016, vol 266, p. 62–71.
2. SNOEYINK, V.L. y JENKINS, D. *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
3. FUJISHIMA, Akira.; HONDA, Kenichi. *Nature*. Julio, 1972, vol 38, p. 37-38
4. O'REGAN, Brian y GRÄTZEL, Michael. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. *Nature*. 1991, vol 353, p. 737-740
5. HOYOS RODRIGUEZ, Lina Juliana y RIVERA OSORIO, Diego Fernando. Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto (Bi₂O₃-TiO₂/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible. Tesis de pregrado en química. Universidad Industrial de Santander, 2015, 81p.
6. DE MIGUEL TEJEDOR, Javier. *Producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua: estudio de catalizadores Cu-TiO₂ y Ni-TiO₂*. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid; 2010, 71p.
7. KUKOVECZ, Akos, *et al.* Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titanium Nanotubes *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, vol 109, p. 17781–17783.
8. GUALDRÓN REYES, Andres Fabian. *Mejora de la eficiencia de conversión de energía fotovoltaica empleando electrodos basados en nanotubos de TiO₂ dopados con boro, sensibilizados con puntos cuánticos de calcogenuros de cadmio*. Propuesta doctoral. Universidad Industrial de Santander; p. 24.
9. CARREÑO LIZCANO, Maria Isabel. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol en solución acuosa usando fotoánodos de TiO₂-N-grafeno soportado en acero inoxidable., Universidad Industrial de Santander, 2014.

10. SARKAR, Ayan, *et al.* TiO₂/ZnO core/shell nano-heterostructure arrays as photo-electrodes with enhanced visible light photoelectrochemical performance. *RSC Adv.* 2014, vol 4, p. 55629–55634.
11. ESPINOSA DE LOS MONTEROS, Alejandra, *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂–CeO₂ oxides. *Catal. Today*. Diciembre, 2015, vol 258, p. 564–569.
12. ROPERO VEGA, Jose Luis, *et al.* Oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico conducida por luz visible sobre películas delgadas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO preparadas por sol-gel acuoso. *Rev. Colombiana de materiales*. Medellín 2014, No.5., pp. 221–227.
13. HOYOS RODRIGUEZ, Lina Juliana, *et al.* Influence of immersion cycles during n-β-Bi₂O₃ sensitization on the photoelectrochemical behavior of N–F–codoped TiO₂ nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* Noviembre, 2017, vol 423, 917–926.
14. RODRÍGUEZ, M.J., SOSA S.G.J. y GARZA, G. Y. *Tratamiento de aguas contaminadas con residuos fenólicos mediante células de C. freundii con actividad tirosinfenoliasa*. Saltillo, Mexico. Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Química. 1997, 8p.
15. ALTAMIRA DÍAZ, Nancy Rincón, MARÍN, Julio César y FERNÁNDEZ, Nola. Degradación de fenoles totales mediante reactores SBR en aguas de producción petroleras. Venezuela. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería 2005, 7p.
16. CABELLO BERDUN, Santiago A. Degradación Fotocatalítica de Fenol Mediante TiO₂ Modificado con Metales de Transición y Sulfato. Tesis doctoral. España. Universitas Malacitana, 2000, 328 p.
17. ROY, Poulomi, BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chemie*. Marzo, 2011, vol 50, p.2904–2939.
18. PEREYRA PEREZ, Mariana, DALCHIELE, Enrique y MENDEZ, Eduardo. Nanotubos de orientación vertical autoensamblados por método

- electroquímico: síntesis y caracterización. *Puente*. Bucaramanga. Colombia. 2011, vol 5 2, pp. 45–49.
19. CONCHA GUZMÁN, Maria Olga, *et al.* Crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄/HF. *Superficies y Vacío*. 2010, vol 23, p. 183–187.
 20. SHANKAR, Karthik, *et al.* Nanotube Arrays up To 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanotechnology* 2007, vol 18, 11p.
 21. ROPERO VEGA, Jose Luis. Efecto de las propiedades fotoeléctricas de películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (m = Al, Fe, Ga, In) en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol. Tesis doctoral. Universidad Industrial de Santander. 106 p.
 22. KISSINGER, Peter y HEINEMAN, William. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. J. Am. Chem. Soc. 1996; vol 118, pp 10946–10946.
 23. GOLDSTEIN, Joseph, *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New Yor: Plenum Press. 2003, 689p. ISBN 0-306-44175-6.
 24. RAO SHIDARA, D.V., MURALEEDHARAN, Kuttanellore y HUMPHREYS, Colin. TEM specimen preparation techniques. *Microsc. Sci. Technol. Appl. Educ.* 2010, p. 1232–1244.
 25. FELIU (JR), Sebastian. Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales. *Rev. Metal. Madrid*. 1993, vol 29, p. 307–319.
 26. KASUGA, Tomoko, *et al.* Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv. Mater.* 1999, vol 11, p. 1307–1311.
 27. XIN, Lia, *et al.* Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS (Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 2012, vol 180, p. 151–158.
 28. GUALDRÓN REYES, Andres Fabian. Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO₂ dopadas con

- boro/grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable. Tesis magister en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias 2014, 96 p.
29. LÓPEZ ZAMORA, Sandra Milena. *Molibdeno, metal promisorio para descontaminar el agua*. Manizales, Nacional de Colombia, Febrero, 2015.
 30. GAN, Jiayong, *et al.* Facile preparation and photoelectrochemical properties of CdSe/TiO₂ NTAs. *Materials Research Bulletin*. 2012, vol 47, p. 580–585.
 31. VANEGAS, María Eulalia, *et al.* Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe₃O₄/TiO₂, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *Revista Científica Maskana*. 2014, vol 5, pp. 43–55.
 32. PARK, Jong Hyeok. y PARKA, Ok O. Photoelectrochemical water splitting at titanium dioxide nanotubes coated with tungsten trioxide. *Appl. Phys. Lett.* 2006, vol 89, 163106.
 33. GIL MARTINEZ, Jose Manuel. Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos de bismuto con estructura tipo perovskita por el método citrato. Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos de bismuto con estructura tipo perovskita por el método citrato. Tesis de magister de ciencias en Química. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2011, 68 p.
 34. OTALORA, Diana. OLAYA FLOREZ, JJ y DUSSAN, A. Microestructura y propiedades electricas de bismuto y oxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM. *Rev. Mex. Física* 2015, vol 61, p. 105–111.
 35. RAMÍREZ ORTEGA, David, *et al.* Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochim. Acta*. 2014, vol 140, p. 541–549.
 36. SANSIVIERO, Maria Terezinha y DE FARIA, Dalva Lúcia. Influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂. *Quim. Nova*. 2015, vol 38, p. 55–59.
 37. GUALDRÓN REYES, Andrés Fabián, *et al.* Charge transfer and photoelectrocatalytic activity of boron-doped graphene modified TiO₂ films:

- effect of metal substrate. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 2015, vol 39, p. 77-83.
38. MANCILLA, Federico J., *et al.* Improving the photoelectrocatalytic performance of boron-modified TiO₂/Ti sol-gel-based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination. *RSC. Adv.* 2016, vol 6, p. 46668–46677.
39. BAO, Liyin. XIONG, Rongchun y WEI, Gang. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta.* 2010, vol 55, p 4030-4038.
40. GUEDES, R. C., *et al.* Solvent Effects on the Energetics of the Phenol O-H Bond: Differential Solvation of Phenol and Phenoxy Radical in Benzene and Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A.* 2003, vol 107, p. 9197–9207.

BIBLIOGRAFÍA

CARREÑO LIZCANO, Maria Isabel. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol en solución acuosa usando fotoánodos de TiO₂-N-grafeno soportado en acero inoxidable., Universidad Industrial de Santander, 2014.

GUALDRÓN REYES, Andrés Fabián, *et al.* Charge transfer and photoelectrocatalytic activity of boron-doped graphene modified TiO₂ films: effect of metal substrate. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 2015, vol 39, p. 77-83.

HOYOS RODRIGUEZ, Lina Juliana, *et al.* Influence of immersion cycles during n-β-Bi₂O₃ sensitization on the photoelectrochemical behavior of N-F-codoped TiO₂ nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* Noviembre, 2017, vol 423, 917–926.

HOYOS RODRIGUEZ, Lina Juliana y RIVERA OSORIO, Diego Fernando. Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto (Bi₂O₃-TiO₂/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible. Tesis de pregrado en química. Universidad Industrial de Santander, 2015, 81p.

KUKOVECZ, Akos, *et al.* Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titanium Nanotubes The Journal of Physical Chemistry B 2005, vol 109, p. 17781–17783.

MANCILLA, Federico J., *et al.* Improving the photoelectrocatalytic performance of boron-modified TiO₂/Ti sol-gel-based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination. *RSC. Adv.* 2016, vol 6, p. 46668–46677.

RAMÍREZ ORTEGA, David, *et al.* Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochim. Acta.* 2014, vol 140, p. 541–549.

RODRÍGUEZ, M.J., SOSA S.G.J. y GARZA, G. Y. *Tratamiento de aguas contaminadas con residuos fenólicos mediante células de C. freundii con actividad*

tirosinfenoliasa. Saltillo, Mexico. Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Química. 1997, 8p.

ROPERO VEGA, Jose Luis, *et al.* Oxidación fotoelectrocatalítica de ácido salicílico conducida por luz visible sobre películas delgadas de Bi₂O₃-TiO₂/ITO preparadas por sol-gel acuoso. *Rev. Colombiana de materiales*. Medellín 2014, No.5., pp. 221–227.

ROPERO VEGA, Jose Luis. Efecto de las propiedades fotoeléctricas de películas semiconductoras de óxidos mixtos de Bi-Nb-M-O (m = Al, Fe, Ga, In) en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de soluciones acuosas de fenol. Tesis doctoral. Universidad Industrial de Santander. 106 p.

SANSIVIERO, Maria Terezinha y DE FARIA, Dalva Lúcia. Influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂. *Quim. Nova*. 2015, vol 38, p. 55–59.

SARKAR, Ayan, *et al.* TiO₂/ZnO core/shell nano-heterostructure arrays as photo-electrodes with enhanced visible light photoelectrochemical performance. *RSC Adv.*. 2014, vol 4, p. 55629–55634.

SHANKAR, Karthik, *et al.* Nanotube Arrays up To 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanotechnology* 2007, vol 18, 11p.

XIN, Lia, *et al.* Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS (Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 2012, vol 180, p. 151–158.