

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE B-TiO<sub>2</sub>/Ti PARA LA  
OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLICEROL BAJO LUZ VISIBLE**

**FEDERICO JOSUÉ MANCILLA RUEDA  
SILVIA FERNANDA ROJAS VARGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE B-TiO<sub>2</sub>/Ti PARA LA  
OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLICEROL BAJO LUZ VISIBLE**

**FEDERICO JOSUÉ MANCILLA RUEDA  
SILVIA FERNANDA ROJAS VARGAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
INGENIEROS QUÍMICOS**

**DIRECTOR:**

**Martha Eugenia Niño Gómez  
Doctora en Química**

**CO-DIRECTORES:**

**Julio Andrés Pedraza Avella  
Doctor en Química**

**Andrés Fabián Gualdrón Reyes  
Magíster en Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

*A Dios, por sus grandes bendiciones durante el transcurso de mi vida.*

*A mis padres y hermanos por su incondicional respaldo, por estar siempre presente, brindarme estabilidad y confianza en la obtención de este logro. En mi corazón estarán siempre.*

*A ti, por acompañarme en mi locura, ser cómplice de mis derrotas y triunfos y buscar siempre hacerme feliz. Me enseñaste a creer, confiar y esperar.*

*A todos ustedes, los adoro desde lo más profundo de mi alma y ser.*

*Silvia.*

*Al Padre celestial, esa fuerza infinita, pura y eterna que nos impulsa  
y permite a apreciar la belleza de las cosas simples dado el carácter  
efímero de la vida humana.*

*A mis Padres y amigos por sus enseñanzas y apoyo, animándome a  
alcanzar este logro, llegando a ser la persona que soy y por quienes  
deseo continuar mejorando cada día.*

*Federico.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Martha Niño y a Andrés Gualdrón por su orientación y acompañamiento durante la realización de este trabajo. Así como a nuestros compañeros del CICAT por sus contribuciones y por promover un espacio de enriquecimiento mutuo.

A María Carreño por estar siempre al pendiente de nosotros, específicamente al final de este proceso. A Victor Lizcano por su gran ayuda en la etapa final de pruebas, sin la cual, esto no se habría logrado.

Al profesor Julio Pedraza y a los integrantes del GIMBA, los cuales nos recibieron con los brazos abiertos y amablemente en repetidas oportunidades nos facilitaron el uso de sus equipos. Del mismo modo, al profesor Angel Melendez y al CMN, por permitirnos usar sus instalaciones en innumerables ocasiones.

A nuestros amigos y compañeros por compartir con nosotros la alegría que trae este logro y por haber hecho parte de todos estos años de aprendizaje.

A todas estas personas: GRACIAS, no solo por brindarnos un crecimiento académico, sino también por su gran calidad humana.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	18
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	20
1.1 FOTOELECTROCATÁLISIS	20
1.1.1 El electrodo de trabajo	21
1.1.1.1 TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador	21
1.1.1.2 Ti como soporte	22
1.1.2 Aplicaciones	23
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	24
2.1 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS	24
2.1.1 Preparación del sol B-TiO <sub>2</sub>	24
2.1.2 Recubrimiento del soporte	24
2.1.3 Parámetros de estudio para la preparación del fotoánodo	24
2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	25

2.2.1	Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	25
2.2.2	Espectroscopía Raman	25
2.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS)	26
2.3	ANÁLISIS FOTOELECTROQUÍMICO	26
2.4	CUANTIFICACIÓN DE GLICEROL	27
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>27</b>
3.1	EFFECTO DEL NÚMERO DE CAPAS DE LA PELÍCULA	27
3.1.1	Caracterización Físicoquímica y Morfológica	27
3.1.1.1	Espectroscopía Raman	27
3.1.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS)	28
3.1.2	Análisis Fotoelectroquímico	30
3.2	EFFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA PREPARACIÓN SOL-GEL	32
3.2.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	32
3.2.2	Análisis Fotoelectroquímico	33
3.3	EFFECTO DE LA RAMPA DE CALENTAMIENTO	34
3.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	34

3.3.2	Análisis Fotoelectroquímico	35
3.4	ESPECTROSCOPÍA UV-Vis DE REFLECTANCIA DIFUSA	36
3.5	OXIDACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS B-TiO <sub>2</sub> /Ti	37
3.6	MODIFICACIÓN DE LA PELÍCULA DE B-TiO <sub>2</sub> CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO)	39
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>42</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>43</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>47</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>51</b>

## LISTA DE TABLAS

**Pág.**

**Tabla 1.** Composición elemental de las películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con 1, 2, y 3 capas.

29

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Celda Fotoelectroquímica de tres electrodos.	21
<b>Figura 2.</b> Diagrama de metodología para las condiciones de preparación de la película.	25
<b>Figura 3.</b> Espectroscopía Raman de las películas de B-TiO <sub>2</sub> de 1, 2 y 3 capas y la lámina de Ti.	28
<b>Figura 4.</b> Imágenes FESEM de las películas de B-TiO <sub>2</sub> con a) 1 capa, (b) 2 capas y (c) 3 capas.	29
<b>Figura 5.</b> Composición elemental por EDS para la película de B-TiO <sub>2</sub> con 1 capa.	30
<b>Figura 6.</b> Prueba de potencial a circuito abierto de B-TiO <sub>2</sub> con 1,2 y 3 capas.	30
<b>Figura 7.</b> Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO <sub>2</sub> /Ti con 1, 2 y 3 capas.	31
<b>Figura 8.</b> Transitorios de fotocorriente para las películas de B-TiO <sub>2</sub> /Ti de 1, 2 y 3 capas.	32

<b>Figura 9.</b> Imágenes FESEM de las películas de 1 capa de B-TiO <sub>2</sub> con cantidad de agua de: (a) 0.3 mL, (b) 0.7 mL y (c) 1.1 mL.	33
<b>Figura 10.</b> Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO <sub>2</sub> /Ti con 0.3, 0.7 y 1.1 mL de H <sub>2</sub> O.	34
<b>Figura 11.</b> Imágenes FESEM de las películas de 1 capa de B-TiO <sub>2</sub> con 0.7 mL de H <sub>2</sub> O y rampa de calentamiento de: (a) 1°C/min, (b) 3°C/min y (c) 5°C/min.	35
<b>Figura 12.</b> Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO <sub>2</sub> /Ti con rampa de 1, 3 y 5 °C/min.	36
<b>Figura 13.</b> Diagrama de Kubelka-Munk para la determinación del ancho de banda.	36
<b>Figura 14.</b> Voltametría de barrido lineal para la película de B-TiO <sub>2</sub> en presencia y ausencia de iluminación y glicerol.	38
<b>Figura 15.</b> Comparación de tecnologías en la oxidación de glicerol.	39
<b>Figura 16.</b> Micrografía para la película B-TiO <sub>2</sub> después de la degradación.	39
<b>Figura 17.</b> Voltametría de barrido lineal donde se compara la película TiO <sub>2</sub> con las modificadas con B y B-RGO.	40
<b>Figura 18.</b> Comparación de las modificaciones realizadas en el material en la oxidación de glicerol.	41

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Método sol-gel.	52
<b>Anexo B.</b> Determinación del valor de band-gap mediante UV-Vis DRS.	55

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE B-TiO<sub>2</sub>/Ti PARA LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLICEROL BAJO LUZ VISIBLE\*

**AUTOR:** FEDERICO JOSUÉ MANCILLA RUEDA Y SILVIA FERNANDA ROJAS VARGAS \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Películas B-TiO<sub>2</sub>/Ti, Fotoelectrocátalisis, Luz visible, Transporte de electrones, Glicerol.

La fotoelectrocátalisis es una técnica ampliamente utilizada en procesos de saneamiento ambiental y producción de energía debido a la alta capacidad oxidativa/reductiva que presenta. En este trabajo se establecieron los valores más apropiados para determinadas variables durante la elaboración de películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con boro sobre titanio, preparadas por el método sol-gel y depositadas sobre el sustrato por inmersión, empleadas como electrodo de trabajo. Se evaluó el efecto de la cantidad de agua (0,3, 0,7 y 1,1mL), las capas de la película (1, 2 y 3 capas) y la rampa de calentamiento (1, 3 y 5 °C/min) sobre la actividad del material. Las películas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, Espectroscopia Raman y Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis. Las propiedades fotoelectrocatalíticas fueron estudiadas mediante mediciones de voltamperometría bajo luz visible. Los resultados muestran que los parámetros finales que más afectan la actividad de las películas son el espesor y la uniformidad, que se ven modificados por todas las variables estudiadas y que condicionan el transporte de electrones. Las condiciones para las que se obtuvieron mejores propiedades fueron 0,7 mL de agua, 1 capa de película y 3°C/min como velocidad de calentamiento. Adicionalmente, se comprobó que el dopaje con B modifica en ancho de banda de las películas aumentando la actividad bajo luz visible. Se evaluó la actividad fotoelectrocatalítica del material en la degradación de un compuesto orgánico (glicerol) obteniendo una degradación de 25% en un tiempo de 2 horas.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Director: Dra. Martha Eugenia Niño Gómez. Co-Directores: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella, Mg. Andrés Fabián Gualdrón Reyes.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF B-TiO<sub>2</sub>/Ti ELECTRODES FOR PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF GLYCEROL UNDER VISIBLE LIGHT\*

**AUTHOR:** FEDERICO JOSUÉ MANCILLA RUEDA Y SILVIA FERNANDA ROJAS VARGAS\*\*

**KEYWORDS:** B-TiO<sub>2</sub>/Ti films, Photoelectrocatalysis, Visible light, Transport of electrons, Glycerol.

Photoelectrocatalysis is a technique widely used in environmental cleaning and energy production processes due to the high oxidative/reductive activity it presents. In this work, there were established the most appropriate values of determined variables during the elaboration of boron doped TiO<sub>2</sub> films on titanium, prepared by sol-gel method and deposited on the substrate by dip-coating, used as work electrode. It was evaluated the effect of the amount of water (0.3, 0.7 and 1.1 mL), the layers of the film (1, 2 and 3 layers) and the heating rate (1, 3 and 5 °C/min) on the material activity. The films were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy, Raman Spectroscopy and Diffuse Reflectance Spectroscopy. The photoelectrocatalytic properties were studied by voltammetry measures under visible light. The results show that the final parameters that most affect the films activity are their thickness and uniformity, that are both modified by all the variables studied and that determine the transport of electrons. The conditions in which the best properties were obtained were 0.7 mL of water, 1 layer of film and 3°C/min as heating rate. Additionally, it was proved that doping with boron modify the films band-gap increasing the activity under visible light. The photoelectrocatalytic activity of the material was evaluated in the degradation of an organic compound (glycerol) achieving 25% of degradation in 2 hours.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering.  
Director: Ph.D. Martha Eugenia Niño Gómez. Co-Directores: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella, M.Sc. Andrés Fabián Gualdrón Reyes.

## INTRODUCCIÓN

La fotoelectrocatalisis ha sido propuesta como una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos [1]. Ésta es una tecnología de oxidación avanzada que permite la mineralización de sistemas recalcitrantes por medio de materiales semiconductores que aprovechan la radiación de fotones de luz visible o ultravioleta generando pares electrón-hueco, los cuales son transportados del fotoánodo al cátodo mediante la aplicación de un potencial, acumulando los huecos en el material, lo que provoca la oxidación de sustancias orgánicas en la interface fotoánodo/solución [2].

En la fotoelectrocatalisis, al igual que en la fotocatalisis, la activación del material semiconductor para generar los electrones del proceso desempeña un papel primordial en la degradación de sustancias. Es por esto que se han dedicado diversas investigaciones a mejorar las propiedades de los mismos. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido el material más ampliamente utilizado en este tipo de aplicaciones dadas sus propiedades: gran estabilidad, baja toxicidad y bajo costo; sin embargo, presenta un valor de ancho de banda  $E_g$  de 3,2 eV que solo permite su activación con fotones de radiación UV limitando el aprovechamiento de la energía solar a tan sólo 5% [3, 4].

Como consecuencia de lo anterior, se han estudiado técnicas y modificaciones que buscan reducir el ancho de banda del  $\text{TiO}_2$ . Entre estas se encuentra el dopaje con elementos metálicos [5, 6, 7] y no metálicos como el boro [8, 9, 10], que ha sido utilizado como dopante debido a que puede incorporarse fácilmente en la estructura del  $\text{TiO}_2$  gracias a su tamaño, desplazando de esta forma su respuesta espectral hacia la región visible [11, 12, 13].

A partir de lo anterior y teniendo en cuenta la importancia del semiconductor dentro del proceso fotoelectrocatalítico, se buscan y estudian las condiciones adecuadas de preparación del fotoánodo bajo las cuales se alcance el mayor rendimiento en degradación de una sustancia orgánica.

En el presente trabajo se buscó determinar los valores más adecuados en algunas variables para la preparación de electrodos basados en películas nanoparticuladas de B-TiO<sub>2</sub> soportados en Titanio metálico. Se empleó el método sol-gel para la síntesis del material semiconductor y el sustrato fue recubierto por éste por inmersión o dip-coating. Dichas películas fueron caracterizadas fisicoquímicamente por medio de SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), Espectroscopia Raman y DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy). Para estudiar el comportamiento fotoelectroquímico se efectuaron pruebas de LSV (Linear Sweep Voltammetry), OCP (Open Circuit Potential) y transitorios de fotocorriente, siendo la respuesta obtenida en LSV la determinante en cuanto a la selección del valor adecuado de cada parámetro: número de capas, cantidad de agua en la preparación sol-gel y rampa de calentamiento. Adicionalmente se modificó la mejor película con óxido de grafeno reducido (RGO, reduced graphene oxide) con el fin de mejorar su conductividad. Finalmente, se llevó a cabo la oxidación de glicerol comparando el nivel de degradación alcanzado por fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, además del rendimiento de esta última respecto a su modificación con RGO.

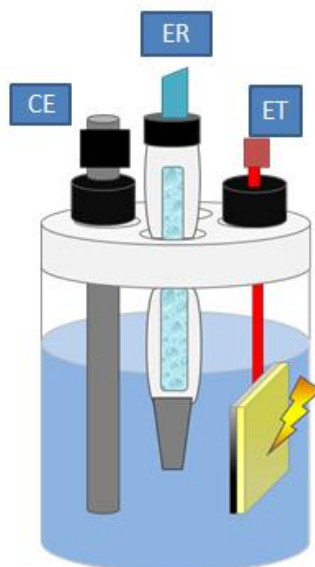
## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 FOTOELECTROCATÁLISIS

La fotoelectrocatalisis es una tecnología donde integrando la electroquímica y la fotocatalisis, el catalizador es iluminado a la vez que es sometido a una diferencia de potencial determinado con el fin de analizar los procesos anódicos y catódicos fotoinducidos así como su rendimiento global [1, 2]. Es una técnica de gran interés en el campo ambiental puesto que ha sido destacada su participación en la degradación de compuestos orgánicos contenidos en aguas residuales debido a su alta capacidad oxidativa comparada con otras alternativas. [14, 15].

Un proceso fotoelectrocatalítico puede ser llevado a cabo en una celda electroquímica de dos o tres electrodos. En esta última se emplean un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE). El electrodo de trabajo funciona como ánodo dentro de la celda y es recubierto por una película de semiconductor que bajo radiación UV o luz visible es activado, promoviendo así la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando los pares electrón-hueco. Los electrones fotogenerados son transportados por un circuito externo hacia el CE gracias a la existencia de una diferencia de potencial entre éste y el ET, favoreciendo la reducción de iones  $H^+$  a  $H_2$  en el caso de soluciones acuosas [16]. Paralelo a esta reacción se produce la oxidación, ya sea de forma directa, en la cual el compuesto orgánico se oxida sobre la superficie del ET, o indirecta, donde los huecos reaccionan superficialmente con el agua o grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) para formar radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), los cuales por medio de reacciones de abstracción de hidrógeno, adición de dobles enlaces o anillos aromáticos favorecen la oxidación de moléculas orgánicas generando radicales libres que reaccionan con el oxígeno disuelto para fomentar su fragmentación hasta lograr una mineralización completa de las mismas. Finalmente, el circuito se completa por medio del electrodo de referencia que busca mantener un potencial constante contra el cual se mide el voltaje aplicado al ET.

Figura 1. Celda Fotoelectroquímica de tres electrodos.



### 1.1.1 El electrodo de trabajo

**1.1.1.1  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.** El  $\text{TiO}_2$  es un compuesto usado como pigmento blanco en pinturas y recubrimientos, ampliamente incorporado a plásticos, fibras sintéticas y papel, y puede ser encontrado actuando como absorbente de radiación UV en productos cosméticos [17]. Su extenso uso en la industria radica en que posee una alta estabilidad física y química, baja toxicidad, gran disponibilidad y por ende bajo costo. Estas características lo han convertido en un candidato apto para ser empleado como fotocatalizador en procesos orientados a la remediación de aguas y la generación de energía [1].

Pese a lo anterior, el  $\text{TiO}_2$  (semiconductor intrínseco tipo n) posee una energía de ancho de banda o band-gap de 3,2 eV que limita significativamente el uso de la energía solar para su activación. En consecuencia, se han estudiado diversas opciones que buscan reducir el band-gap y por ende hacer posible la activación del semiconductor con fotones de mayor longitud de onda, permitiendo así la absorción de luz visible. Entre dichas opciones se encuentra el dopaje con metales ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$ ) [13, 18, 19] y no metales (N, P, C) [20]. Dentro de estos últimos se encuentra el boro que ha sido utilizado debido a que posee un radio menor al del  $\text{Ti}^{+4}$ , con lo

que el óxido de boro que se halla en la superficie o matriz del  $\text{TiO}_2$  puede incorporarse en la estructura del semiconductor y logra desplazar su respuesta espectral hacia la región visible [21, 22, 23].

Es de tener en cuenta que la aplicación para la cual quiera ser destinado un material determina su morfología y tamaño, llegando a ser utilizados en forma de fibras, láminas y polvos. El  $\text{TiO}_2$  es generalmente utilizado como polvo en procesos fotocatalíticos, pero su uso de esta manera implica algún tipo de separación posterior e incluso su pérdida, ocasionando posibles sobrecostos significativos, por lo cual, el desarrollo de materiales en forma de películas delgadas o recubrimientos donde el semiconductor es adherido a una lámina de sustrato ha tomado gran importancia [16, 24].

**1.1.1.2 Ti como soporte.** Distintos tipos de sustratos han sido empleados como soporte para películas de  $\text{TiO}_2$ , entre estos se encuentran el acero inoxidable (SS316, SS304), aleaciones de aluminio (Al1050) [3, 25], vidrio conductor (ITO) y titanio metálico (Ti). La ventaja de emplear láminas de este último radica en la compatibilidad fisicoquímica que se tendrá en la interface soporte-película teniendo  $\text{TiO}_2$  como componente principal de la red, logrando así una mayor adherencia. Junto a esto, el sustrato compuesto por titanio presenta un bajo atrapamiento de electrones, lo que se ve reflejado en mayor transporte electrónico y separación de portadores de carga fotogenerados, mostrando mayor actividad fotoelectroquímica en un tiempo prolongado en comparación con los materiales mencionados inicialmente [25, 26, 27].

**1.1.2 Aplicaciones.** Es amplia la problemática ambiental existente como consecuencia de los avances industriales en busca de nuevas fuentes generadoras de energía. La mayoría de estos progresos desembocan en un impacto negativo de los mismos hacia los ecosistemas debido a que los combustibles generados contienen un porcentaje significativo de residuos orgánicos y otros compuestos que al ser depositados en efluentes o ser incinerados generan contaminación.

Un ejemplo de esto es el glicerol, un subproducto correspondiente al 10% de la producción de biodiesel que es utilizado frecuentemente en preparaciones farmacéuticas y en aditivos para alimentos. El biodiesel es producido en gran cantidad debido a la constante búsqueda de nuevas fuentes energéticas amigables con el medio ambiente, haciendo de esta forma que el incremento de glicerol supere su demanda como materia prima y se promueva su desecho en sistemas acuáticos. A raíz de esto se han planteado una serie de tecnologías que tienen como objetivo la oxidación de este tipo de moléculas orgánicas [28].

Dentro de las tecnologías estudiadas para el tratamiento de residuos industriales se encuentra la fotoelectrocatalisis, la cual es utilizada ampliamente en gran cantidad de diseños debido a la diversidad de fuentes y variada composición que presentan los efluentes [29]. Además, los procesos de oxidación avanzada empleados en la transformación electroquímica de compuestos orgánicos resultan en una alternativa económicamente viable ya que permiten oxidar sustancias residuales de interés provenientes de una elevada producción industrial, siendo una de éstas la del biodiesel, e incluso produciendo compuestos de un alto valor agregado [4, 23, 30].

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

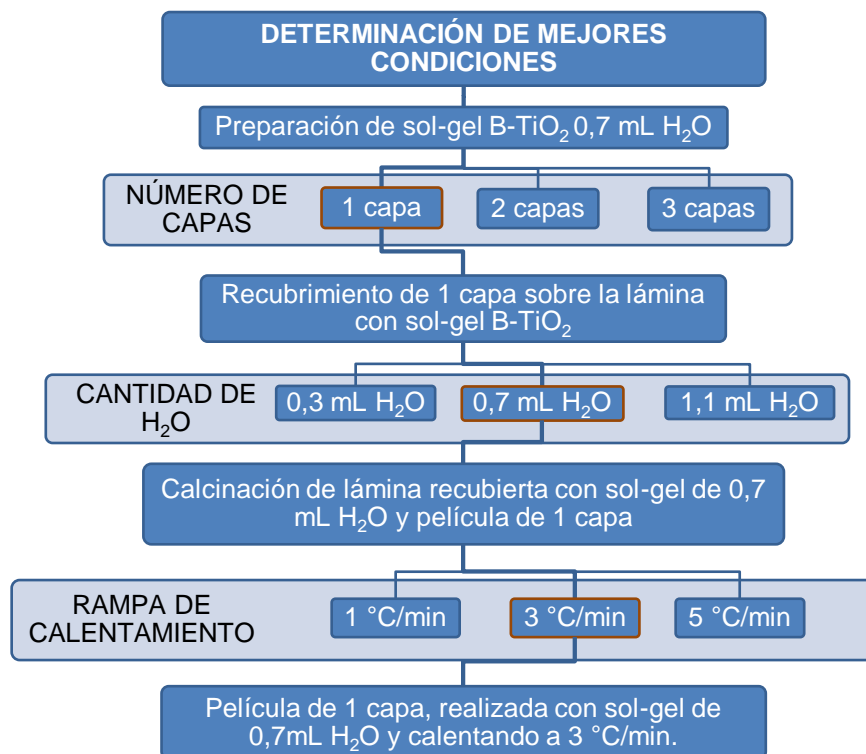
### 2.1 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS.

**2.1.1 Preparación del sol B-TiO<sub>2</sub>.** El semiconductor B-TiO<sub>2</sub> fue sintetizado por el método Sol-Gel. La preparación del sol estuvo basada en el procedimiento descrito en la tesis de maestría “Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Boro/RGO (óxido de grafeno reducido) inmovilizadas sobre acero inoxidable” [14]. En un vaso de precipitado se adicionaron 16 mL de etanol y 1 mL de acetilacetona [24] junto con 0,035 g de ácido bórico dispuestos con agitación constante a 600 rpm. Pasados 20 minutos fueron goteados 3,5 mL de butóxido de titanio (precursor) dejando actuar por una hora. Al cabo de este tiempo fue agregada lentamente agua desionizada (0,3 mL, 0,7 mL y 1,1 mL), manteniéndose la agitación por dos horas más. La preparación del sol se realizó a temperatura ambiente y se mantuvo un tiempo de envejecimiento de 1 semana.

**2.1.2 Recubrimiento del soporte.** La película de TiO<sub>2</sub> se depositó en una lámina de Ti en 1, 2 y 3 capas empleando la técnica de dip-coating (ver Anexo A) a una velocidad de inmersión y extracción de 6 cm/min y manteniendo las láminas sumergidas durante 1 minuto. Seguidamente, fueron calcinadas a 450°C conservando rampas de 1, 3 y 5 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 1 hora al alcanzar la temperatura final.

**2.1.3 Parámetros de estudio para la preparación del fotoánodo.** Reconociendo la importancia del semiconductor en todo el proceso fotoelectrocatalítico se hace necesario estudiar los valores adecuados de variables que pueden resultar determinantes en el comportamiento final del electrodo. En este caso, se consideraron las siguientes variables: cantidad de agua presente en la preparación sol-gel, número de capas de la película y las rampas de calentamiento para la calcinación en el horno. La figura 2 presenta las condiciones de preparación de las películas de B-TiO<sub>2</sub> soportadas en láminas de Ti.

Figura 2. Diagrama de metodología para las condiciones de preparación de la película.



## 2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

**2.2.1 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS).** La estimación del valor de energía del ancho de banda  $E_g$  se llevó a cabo por medio de la aplicación de la función Kubelka-Munk (ver Anexo B) a los espectros de reflectancia difusa obtenidos en el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu PC 2401 en el rango de 200-900nm.

**2.2.2 Espectroscopía Raman.** La verificación de la fase cristalina anatasa del  $TiO_2$  se realizó mediante el análisis de los espectros Raman obtenidos usando un espectrofotómetro Micro-Raman Horiba Jobin Yvon HR 320 operando con un láser verde de bajo poder equipado con un Olympus BX 40 en un rango de longitud de onda de 50-2000 nm.

**2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS).** El análisis y estudio morfológico y elemental de las nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> se realizó sobre las micrografías obtenidas por un microscopio electrónico de emisión de campo JOEL Quanta 650 FEG acoplado con un espectrómetro EDAX Apolo X de espectroscopia de energía dispersiva.

### **2.3 ANÁLISIS FOTOELECTROQUÍMICO**

Se realizaron pruebas electroquímicas (LSV, OCP) para evaluar el efecto de las variables de preparación en el comportamiento fotoelectroquímico. Dichas pruebas fueron llevadas a cabo en un equipo potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, donde el montaje consistió esencialmente en una celda electroquímica de tres electrodos: como electrodo de trabajo se usó la película de B-TiO<sub>2</sub> soportada en Ti (3 cm<sup>2</sup> de área de reacción), como contraelectrodo se empleó una barra de grafito (99.99995% Alfa Aesar) y como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl (en solución de KCl 3M). La fuente de luz visible fue una lámpara de 150 W Phillips MHN-TD (metal halide lamp) con bloqueo UV. El montaje se ubicó al interior de una estructura de madera cubierta por tela negra buscando evitar el paso de luz externa. Todos los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente y con agitación constante.

Las pruebas de voltametría de barrido lineal (LSV) se efectuaron con y sin luz hasta un potencial de 1,6 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, siendo el electrolito soporte una solución de concentración 0,1 M de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>, 70%, Panreac), la cual fue burbujeada con N<sub>2</sub> durante 20 min mientras se agitaba a 600 rpm para extraer el O<sub>2</sub> disuelto. Conjuntamente, tuvieron lugar las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) y transitorio de fotocorriente, éste último para un potencial de 1,2 V encendiendo y apagando la luz en intervalos de 1 minuto.

### **2.4 CUANTIFICACIÓN DE GLICEROL.**

La determinación de la concentración de glicerol presente en solución después de los procesos de oxidación fue llevada mediante análisis de HPLC empleando una

columna Coregel 107H acoplada a un equipo UFLC LC 20AD Shimadzu junto con un detector de índice de refracción RID-10A, operando el equipo en modo isocrático, a una temperatura de 65°C y un flujo de 0,6 mL/ min. La fase móvil utilizada fue una solución de ácido sulfúrico 5mM, teniendo un tiempo aproximado de análisis de 25 minutos por muestra [31, 32].

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

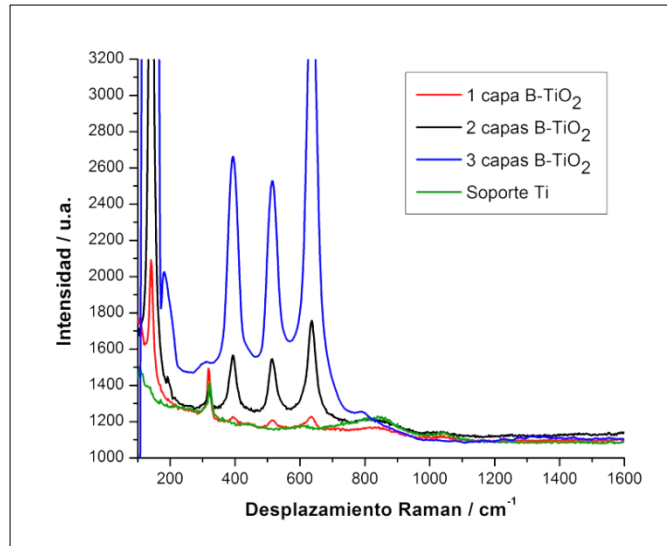
#### **3.1 EFECTO DEL NÚMERO DE CAPAS DE LA PELÍCULA**

##### **3.1.1 Caracterización Fisicoquímica y Morfológica**

**3.1.1.1 Espectroscopía Raman.** La verificación de la existencia de fase anatasa del TiO<sub>2</sub> pudo hacerse mediante la espectroscopia Raman, técnica de análisis que permite reconocer las fases cristalinas presentes en una muestra. En este caso, facilita diferenciar las estructuras posibles para el TiO<sub>2</sub>, lo que es viable dado que cada una posee un espectro característico.

La fase anatasa fue identificada en las películas de B-TiO<sub>2</sub> con 1, 2 y 3 capas debido a que se obtuvieron picos en 145 cm<sup>-1</sup>, 195 cm<sup>-1</sup>, 400 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup> y 640 cm<sup>-1</sup>, y se constató, al comparar esto con los datos característicos registrados en la literatura, que la fase encontrada correspondió a la anatasa [33]. En la Figura 3. se muestra un comparativo de los espectros de las películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con diferente número de capas.

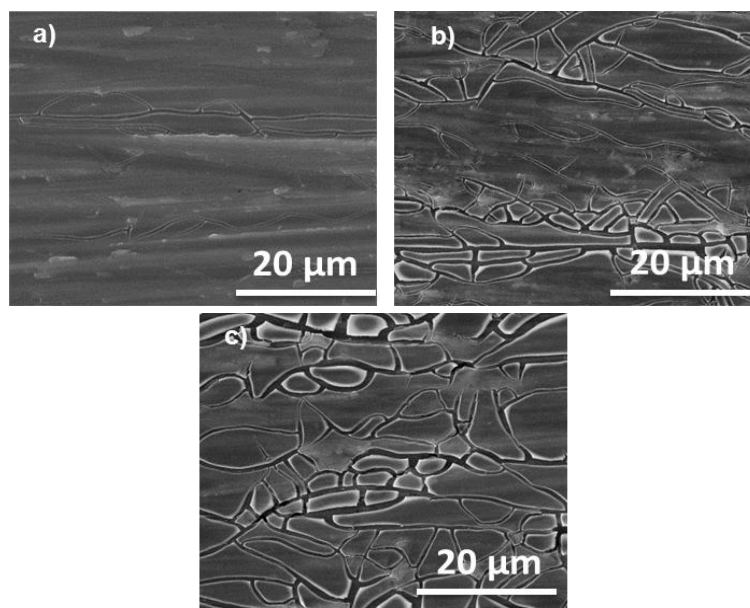
FIGURA 3. Espectroscopía Raman de las películas de B-TiO<sub>2</sub> de 1, 2 y 3 capas y la lámina de Ti.



En la anterior figura puede apreciarse que al aumentar el número de capas en la película se incrementa la intensidad de los picos, esto debido a la mayor cantidad de material. Alrededor de los 320 cm<sup>-1</sup> es posible notar un pico que puede atribuirse a la fase cristalina del soporte empleado [33].

**3.1.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS).** En la Figura 4 se presentan las micrografías de las películas de B-TiO<sub>2</sub> con 1, 2 y 3 capas. La película con 1 capa de B-TiO<sub>2</sub> presentó una mayor uniformidad con respecto a las de 2 y 3 capas. Éstas últimas muestran un agrietamiento considerable como consecuencia del estrés térmico y mecánico producido sobre el sustrato tanto en el calentamiento entre capas como en la calcinación final. Los espesores aproximados fueron 130,9, 202,2 y 273,8 nm para las películas de 1, 2 y 3 capas respectivamente, lo cual puede atribuirse a la cantidad de sol de TiO<sub>2</sub> retenido en cada una de las inmersiones durante la deposición de las capas sobre el soporte de Ti [22, 25, 34].

Figura 4. Imágenes FESEM de las películas de B-TiO<sub>2</sub> con a) 1 capa, (b) 2 capas y (c) 3 capas.

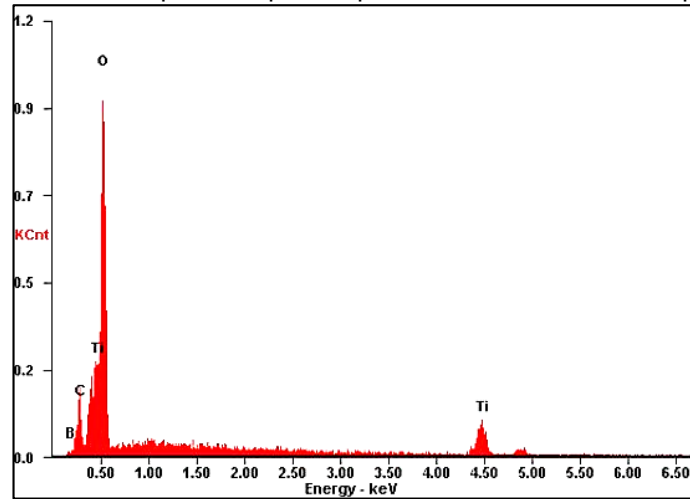


Por otra parte, con el fin de confirmar el dopado con Boro sobre el material se realizó espectroscopia de energía dispersiva (EDS) mostrada en la Figura 5. A partir de este análisis se verifica la existencia de Boro dentro del material semiconductor. Además, se muestra la composición elemental de las películas de B-TiO<sub>2</sub> con 1, 2, y 3 capas de las películas en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental de las películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con 1, 2, y 3 capas.

PELÍCULA:	1 Capa B-TiO <sub>2</sub>		2 Capas B-TiO <sub>2</sub>		3 Capas B-TiO <sub>2</sub>	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>B</b>	0,25	0,60	0,26	0,61	0,38	0,82
<b>C</b>	3,01	6,63	1,25	2,60	2,65	5,14
<b>Ti</b>	35,88	59,22	54,76	28,55	48,37	70,41
<b>O</b>	60,86	33,55	43,72	68,24	48,60	23,63

Figura 5. Composición elemental por EDS para la película de B-TiO<sub>2</sub> con 1 capa.



**3.1.2 Análisis Fotoelectroquímico.** El efecto del número de capas en la preparación de películas de B-TiO<sub>2</sub> en el comportamiento fotoelectroquímico fue estudiado por las técnicas (OCP, LSV y Transitorios). La Figura 6 muestra la respuesta de las películas de B-TiO<sub>2</sub> en la prueba de OCP en cuanto a la variación de su número de capas. En la figura anterior se observa que para el semiconductor con tres capas se presenta la mejor respuesta fotocatalítica, debido a que la caída de potencial hacia valores negativos es mayor con respecto para las otras deposiciones realizadas.

Figura 6. Prueba de potencial a circuito abierto de B-TiO<sub>2</sub> con 1,2 y 3 capas.

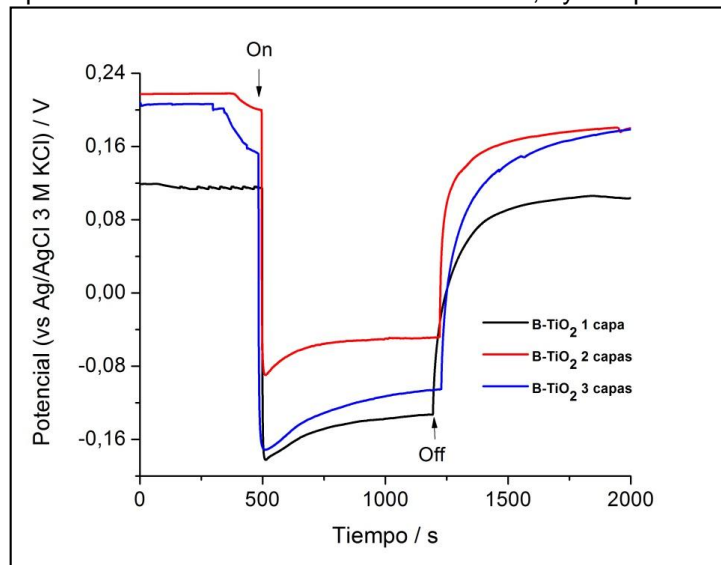
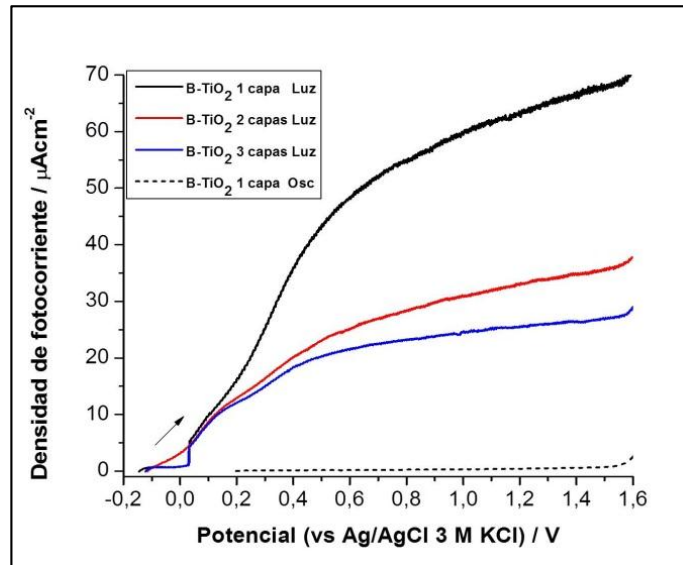


Figura 7. Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con 1, 2 y 3 capas.

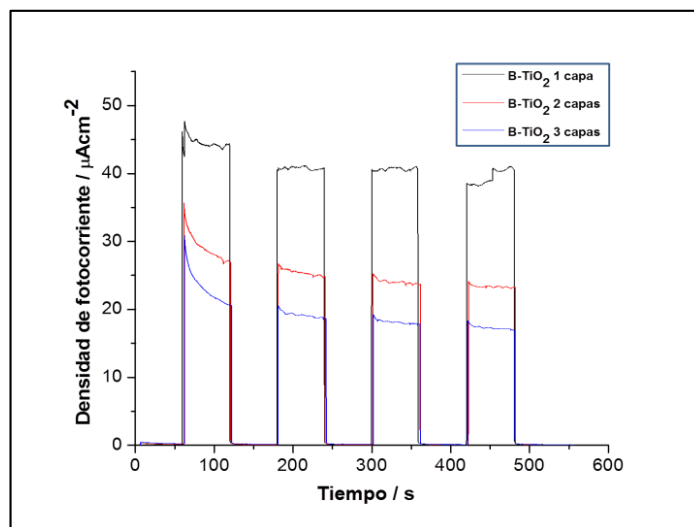


Por otra parte, en la Figura 7 se presenta el LSV para los mismos recubrimientos, donde se observa el incremento de la densidad de corriente y el alto rendimiento fotoelectroquímico alcanzado por la película de 1 capa en comparación a las películas de 2 y 3 capas, por lo cual se infiere que el espesor de la película es un parámetro determinante no solo en cuanto a la formación de grietas, sino también en la generación de fotocorriente. Si bien para una película de poco espesor se están generando menos electrones, dichos electrones son transportados más fácilmente desde la película iluminada hacia el sustrato, pues la distancia del recorrido tortuoso que hay entre la interfase película/solución hasta el sustrato es menor [1]. De esta forma se infiere que aunque una película con 3 capas genere una buena respuesta fotocatalítica, no necesariamente va a responder de igual forma en fotoelectrocatalisis.

Asimismo, en la Figura 8, pueden apreciarse los transitorios de fotocorriente para las películas de B-TiO<sub>2</sub> con 1, 2, y 3 capas, en ella se puede apreciar una frecuencia en la densidad de corriente con la alternancia luz-oscuridad de 60 segundos. Estos resultados muestran una mejor fotorespuesta para la película B-TiO<sub>2</sub> con una capa

al igual como se evidenció en la LSV y de igual forma la estabilidad que presenta el material en las pruebas fotoelectrocatalíticas.

Figura 8. Transitorios de fotocorriente para las películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti de 1, 2 y 3 capas.

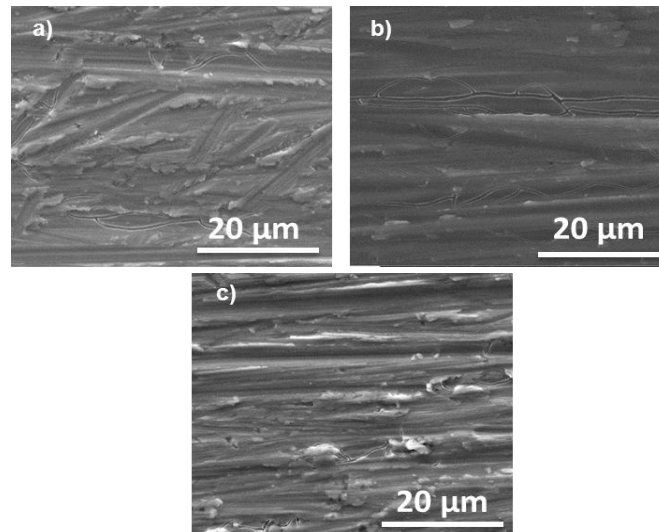


## 3.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA PREPARACIÓN SOL-GEL

**3.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).** Teniendo en cuenta que la mejor fotorespuesta fue presentada por la película de B-TiO<sub>2</sub> de 1 capa, se mantiene este parámetro y se prosigue al análisis del efecto de la cantidad de agua adicionada en la preparación del sol. En la Figura 9 se puede apreciar la morfología resultante para las películas de 1 capa con 0,3, 0,7 y 1,1 mL de H<sub>2</sub>O. Los espesores encontrados para cada una de ellas son: 144,4, 130,9 y 136,9 nm respectivamente. Lo anterior puede estar asociado a la viscosidad de cada sol-gel como consecuencia de la cantidad de agua adicionada en su preparación, siendo ésta menor a medida que aumenta la cantidad de agua [35]; teniendo en cuenta lo anterior, a medida que el sol-gel presente mayor viscosidad mayor es la cantidad de solución que puede adherirse al sustrato, provocando un aumento en el espesor de la película obtenida. Sin embargo, debido a factores como el desgaste del sustrato y rugosidad de la película atribuidos al constante pulido necesario para la reutilización de las láminas de Ti, se ven afectadas la adherencia y la homogeneidad del semiconductor

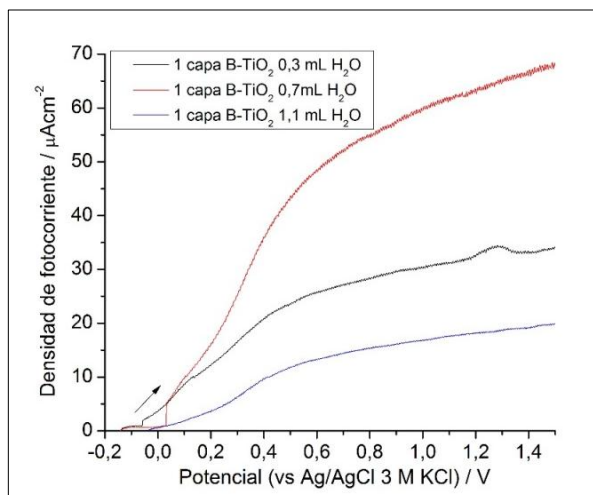
nanoparticulado, generando que la cantidad retenida de sol-gel, al cual fue agregado 1,1 mL de H<sub>2</sub>O sea mayor con respecto al de 0,7 MI [36, 37, 38].

Figura 9. Imágenes FESEM de las películas de 1 capa de B-TiO<sub>2</sub> con cantidad de agua de: (a) 0.3 mL, (b) 0.7 mL y (c) 1.1 mL.



**3.2.2 Análisis fotoelectroquímico.** En la Figura 10 se muestran las respuestas generadas por cada una de las películas con diferente cantidad de agua en la preparación sol-gel. Es notable que los mayores valores de fotocorriente generada se tienen para el electrodo con 0,7 mL de H<sub>2</sub>O, esto se puede adjudicar a que presenta un menor espesor y mayor uniformidad respecto a los de 0,3 y 1,1 mL de H<sub>2</sub>O promoviendo un mejor transporte electrónico hacia el circuito externo.

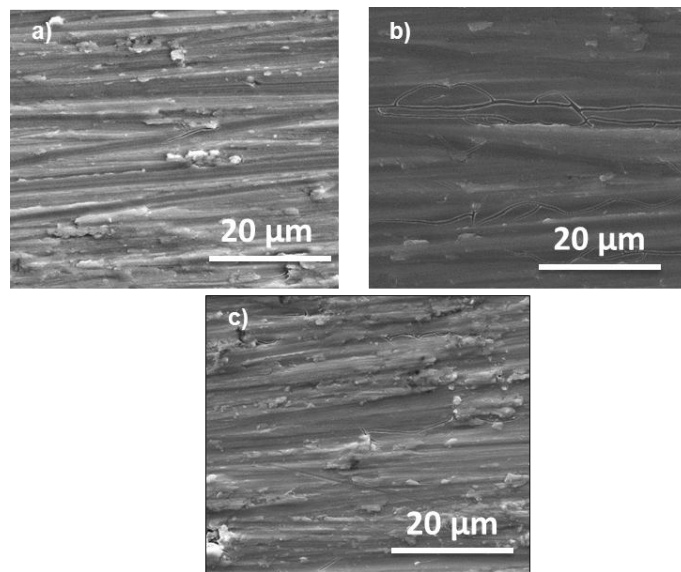
Figura 10. Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con 0,3, 0,7 y 1,1 mL de H<sub>2</sub>O.



### 3.3 EFECTO DE LA RAMPA DE CALENTAMIENTO

**3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).** A partir de los resultados ya mencionados se obtuvo que los valores más adecuados para la preparación del fotoánodo en cuanto a cantidad de capas y agua adicionada al sol fueron 1 y 0,7 mL respectivamente, con lo cual se prosiguió a determinar la rampa de calentamiento. Las rampas de calentamiento manejadas fueron de 1, 3 y 5 °C/min. En la Figura 11 se presentan las micrografías correspondientes a las rampas descritas anteriormente, siendo los espesores respectivos 150,0, 130,9 y 116,8 nm. Se puede deducir que la rampa de calentamiento afecta la velocidad de evaporación del solvente contenido en la capa depositada sobre Ti [39], por lo que al aumentar rápidamente la temperatura se retira el solvente bruscamente afectando la uniformidad de la película y obteniéndose un menor espesor. Por otro lado, si se incrementa la temperatura de forma lenta se le da tiempo al solvente, agua y aditivos para salir progresivamente, resultando un mayor espesor de película. Simultáneamente, es posible suponer que la salida del solvente puede repercutir en una alteración en la morfología del semiconductor propiciando una marcada diferencia entre zonas altas y bajas dentro de la película [9].

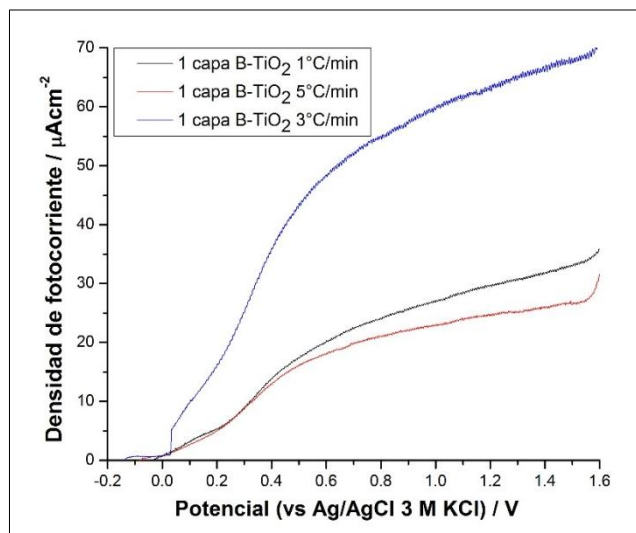
Figura 11. Imágenes FESEM de las películas de 1 capa de B-TiO<sub>2</sub> con 0.7 mL de H<sub>2</sub>O y rampa de calentamiento de: (a) 1°C/min, (b) 3°C/min y (c) 5°C/min.



**3.3.2 Análisis Fotoelectroquímico.** La Figura 12 muestra la voltamperometría de barrido lineal para las películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con rampa de calentamiento de 1, 3 y 5 °C/min. Hasta ahora se ha relacionado una buena respuesta en cuanto a la generación de fotocorriente con la disminución en el espesor de las películas, no obstante, como se puede apreciar en la Figura 12, la mayor respuesta en densidad de corriente se obtuvo para la película de 3°C/min, a la cual corresponde un espesor de 130,9 nm. Éste valor es un valor superior al de la película elaborada con una rampa de 5°C/min (116,8 nm) pero inferior al de la película de 1°C/min (150 nm), lo que puede justificarse teniendo en cuenta la necesidad de un espesor mínimo que permita la suficiente producción de electrones.

De otro modo, en el caso de una capa gruesa, se tendrán más electrones, pero a su vez, una mayor dificultad en el transporte electrónico por lo que se debe tener un valor intermedio de espesor donde se obtengan los suficientes electrones y conjuntamente, puedan ser transportados fácilmente.

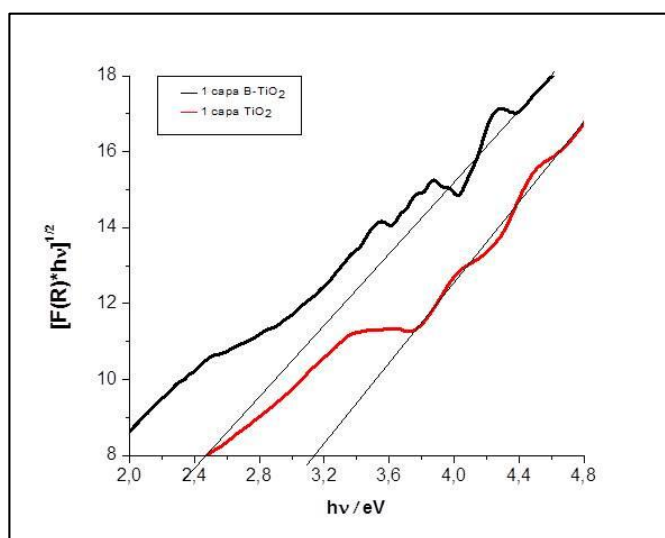
Figura 12. Voltamperometría de barrido lineal para películas de B-TiO<sub>2</sub>/Ti con rampa de 1, 3 y 5 °C/min.



### 3.4 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La Figura 13 ilustra la determinación del ancho de banda a partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos y teniendo en cuenta las mejores condiciones para la preparación de películas (1 capa, 0,7 mL H<sub>2</sub>O y 3°C/min) tanto para la película dopada con Boro como para la no dopada.

Figura 13. Diagrama de Kubelka Munk para la determinación del ancho de banda.

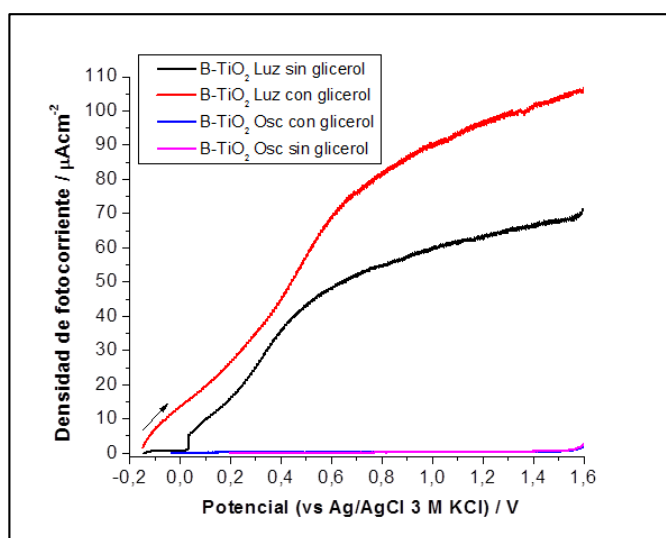


La energía de ancho de banda estimada para cada uno de los materiales fue de aproximadamente 3,15 eV para el caso de la película de TiO<sub>2</sub> y de 2,48 eV para la película dopada con boro. De acuerdo a los valores obtenidos, se comprueba que la modificación con Boro desplaza la respuesta espectral de la película con los parámetros adecuados obtenidos, permitiendo verificar la activación del material ya que se tuvo respuesta fotoelectrocatalítica bajo iluminación con luz visible. Por otra parte, se evidencia una pequeña diferencia en la energía del ancho de banda para los semiconductores, donde conforme a la literatura se espera un valor E<sub>g</sub> aproximado de 3,2 eV [40, 41] para el material sin dopar y de 2,5 eV modificado con Boro [21] atribuido posiblemente a trazas incorporadas de boro en el soporte aún después de su tratamiento mecánico de limpieza.

### **3.5 OXIDACIÓN FOTOELECTOQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS B-TiO<sub>2</sub>/Ti**

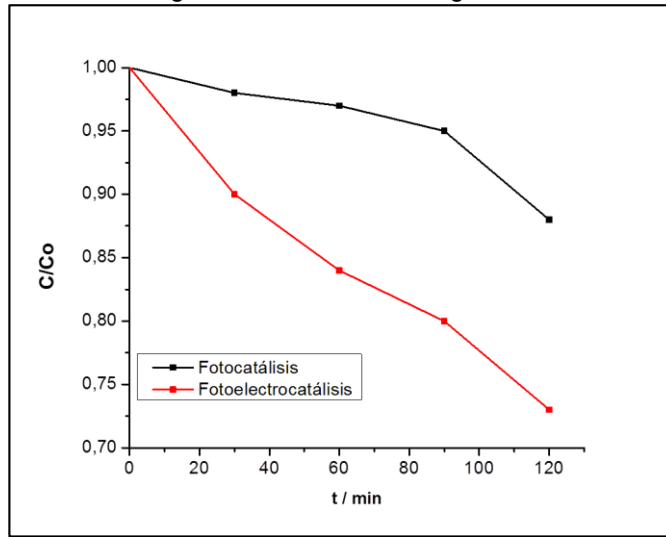
Las películas B-TiO<sub>2</sub>/Ti fueron caracterizadas fotoelectroquímicamente en presencia de glicerol, ver figura 14. En la figura es posible observar el proceso electroquímico (en ausencia de luz) de las películas, en donde la densidad de corriente es despreciable y la presencia de glicerol no ocasiona un efecto significativo, indicando que el proceso electroquímico no favorece la oxidación del glicerol. Sin embargo, una vez el sistema es iluminado aumenta la densidad de fotocorriente producida por las películas y es notoria la oxidación del glicerol en el proceso fotoelectroquímico, por ello aumenta la cantidad de electrones generados que intervienen en el sistema.

Figura 14. Voltamperometría de barrido lineal para la película de B-TiO<sub>2</sub> en presencia y ausencia de iluminación y glicerol.



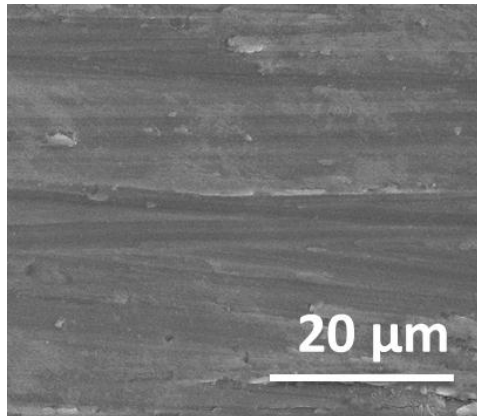
La Figura 15 presenta la actividad fotocatalítica (FC) y fotoelectrocatalítica (FEC) de la película de B-TiO<sub>2</sub> durante la oxidación de glicerol bajo luz visible. La oxidación de glicerol mediante procesos de fotólisis y electroquímicos no fueron tenidas en cuenta debido a que no producen un cambio significativo. El seguimiento de la reacción se realizó por HPLC, la disminución en el área del pico de cromatografía en 13,53 minutos asignado al glicerol fue analizado cada 30 minutos. En el proceso fotocatalítico la oxidación fue de un 12%, mientras que en el proceso fotoelectrocatalítico fue de un 27%. La mejora en el proceso fotoelectrocatalítico es debido a que los portadores de carga son separados y posteriormente los electrones son transportados al cátodo a través del circuito externo de la celda, inhibiendo la recombinación del par electrón-hueco y promoviendo la acumulación de huecos en el fotoánodo, asegurando la oxidación del glicerol.

Figura 15. Comparación de tecnologías en la oxidación de glicerol.



Posterior a la degradación se procedió a tomar una micrografía para conocer si se produjo un cambio significativo en el material semiconductor nanoparticulado. En la Figura 16 se presenta la morfología obtenida y se aprecia la misma uniformidad de la película nueva. Lo anterior puede inferir que el material es estable en las condiciones de evaluación del proceso fotoelectroquímico y puede ser reutilizado.

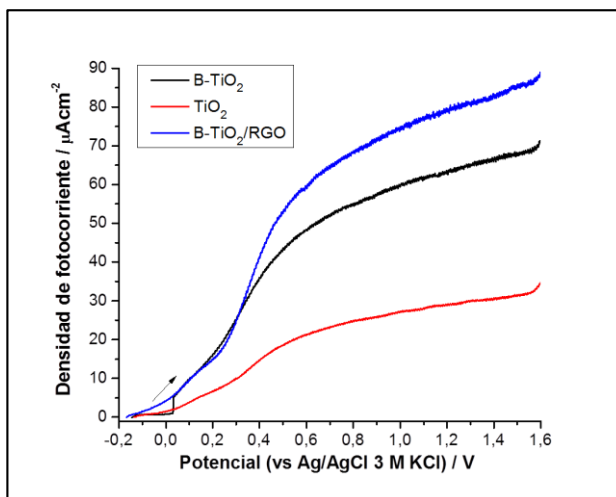
Figura 16. Micrografía de la película B-TiO<sub>2</sub> usada.



### 3.6 MODIFICACIÓN DE LA PELÍCULA DE B-TiO<sub>2</sub> CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO).

Una vez establecidas las condiciones más adecuadas para la película de B-TiO<sub>2</sub>, se modificó el semiconductor con óxido de grafeno reducido, buscando mejorar las propiedades eléctricas del material.

Figura 17. Voltamperometría de barrido lineal de las películas TiO<sub>2</sub>, modificadas con B y B-RGO.

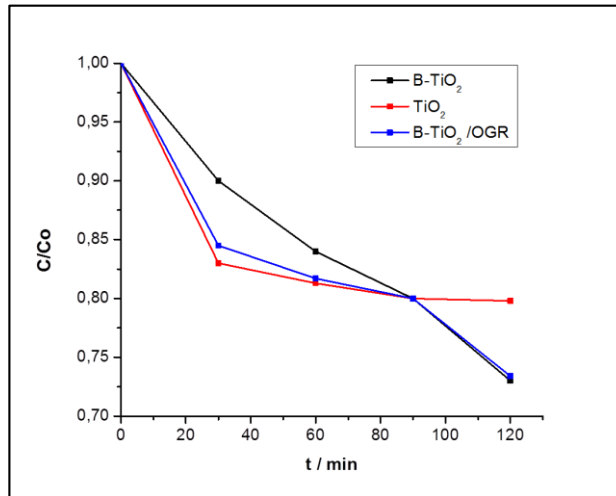


La Figura 17 evidencia la notable mejora en la respuesta del semiconductor al ser modificado con RGO. El máximo registro en densidad de fotocorriente es de 88,46  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , valor que es aproximadamente 2,5 veces que la densidad de corriente generada por el TiO<sub>2</sub> y 1,3 veces mayor que la generada por el B-TiO<sub>2</sub>. Esta gran fotorespuesta es producida debido a la excelente capacidad eléctrica que posee el óxido de grafeno reducido actuando como aceptor y donador de los electrones excitados en la película composite B-TiO<sub>2</sub>/Ti/RGO disminuyendo la resistencia al transporte electrónico y proporcionando uniformidad a la película de B-TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 18 se muestra la oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol mostrando el efecto de las distintas modificaciones realizadas al material. Como puede observarse, no es grande la diferencia encontrada para cada una de las películas semiconductoras. Para las películas de B-TiO<sub>2</sub> y B-TiO<sub>2</sub>/OGR, se alcanzó un porcentaje de 27% en la oxidación de glicerol, esto puede indicar que el grafeno presente en la muestra no fue suficientemente activo como para aumentar la conducción del material y por ende el porcentaje de degradación. Por otra parte, se obtuvo un 18% de glicerol oxidado con el semiconductor sin dopaje con boro, esto puede estar asociado a la presencia de carbón procedente de los precursores y solventes utilizados durante la preparación del sol. Además, es de tener en cuenta

que el tiempo de oxidación fue demasiado bajo como para degradar la totalidad de glicerol presente. Es importante mencionar que la molécula de glicerol presenta gran estabilidad y requiere de mayor tiempo de reacción para lograr una descomposición con mayores rendimientos.

Figura 18. Comparación de actividad fotoelectroquímica de las películas de  $\text{TiO}_2$  y dopadas con B y modificadas con B y grafeno durante la oxidación de glicerol 1M, 0.1M de  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{pH}=1.0$ .



#### 4. CONCLUSIONES

Las películas fueron preparadas satisfactoriamente con una capa de B-TiO<sub>2</sub> generando la mayor densidad de fotocorriente debido a que un menor espesor de la película facilita el transporte de electrones, desde la interface película/solución hasta el soporte.

La cantidad adecuada de agua para la preparación del sol es de 0,7 mL atribuida a la viscosidad requerida para la mejor adherencia al sustrato.

La mayor fotorespuesta de la películas se obtiene con una velocidad de calentamiento de 3°C/min, este valor es el más adecuado, ya que una velocidad mayor ocasiona la salida brusca del solvente afectando la uniformidad de la película semiconductora y resultando en un menor espesor que no es suficiente para proveer un buen transporte de electrones.

Las películas B-TiO<sub>2</sub>/Ti y B-TiO<sub>2</sub>/OGR realizaron la oxidación del 27% de glicerol en el proceso fotoelectrocatalítico y la película de TiO<sub>2</sub> oxidó el 20%, mientras que el proceso fotocatalítico con la película B-TiO<sub>2</sub>/Ti la oxidación fue del 12%.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCIA, Sergi. Preparación de recubrimientos microestructurados de TiO<sub>2</sub> por proyección térmica para su utilización como fotoánodos. Tratamiento fotoelectrocatalítico de agua contaminada con un colorante azoico. Trabajo de grado Ingeniero de Materiales. Barcelona: Universidad de Barcelona. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2014. 46 p.
- [2] MONLLOR SATOCA, Damián. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Tesis Doctoral. Alicante: Universidad de Alicante. Departamento de Química Física, 2010. 370 p.
- [3] CANDAL, R., BILMES, S. Y BLESA, M. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: Eliminación de Contaminantes para Fotocatálisis Heterogénea. 1ed. Madrid: Miguel Bilmes, 2001. p. 79-101.
- [4] CASTILLO BALLESTEROS, Alicia. Crecimiento y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por electrodeposición pulsada. Tesis de Maestría. México D.F.: Instituto politécnico nacional. Centro de Investigación en Ciencia aplicada y tecnología avanzada. 2009. 48 p.
- [5] JIN, C. et al. Electrocatalytic oxidation of allyl alcohol on Pd and Pd-modified Au electrodes in alkaline solution. En: Applied Catalysis A: General. 2012. p. 57-61.
- [6] LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. En: Applied Catalysis A: General. 2012. p. 39-47.
- [7] PEREZ ALVAREZ, Jonatan. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales. Toluca: Universidad autónoma del estado de México. Facultad de Química. 2014. 158 p.
- [8] BERGER, T. et al. The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes. En: European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2012. p. 1-53.
- [9] FARDAD, M. A., YEATMAN, E. M., & DAWNAY, E. Effects of H<sub>2</sub>O on structure of acid-catalysed SiO<sub>2</sub> sol-gel films. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. vol. 183, p. 260-267.
- [10] ZALESKA, A. Photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol. 89, p. 469-475.

- [11] LU, N. et al. Characterization of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. En: The Journal of Physical Chemistry. 2007. vol. 111, p. 11836-11842.
- [12] CHEN, L. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO<sub>2</sub> electrodes. En: Electrochimica Acta. 2009. vol. 54, p. 3884-3891.
- [13] CHOI, W. et al. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. En: The Journal of Physical Chemistry. 1994. vol. 98, p. 13669-13679.
- [14] GUALDRON, Andrés. Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Boro/Grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Centro de investigaciones en catálisis. 2014.
- [15] SULAIMAN, M., RAHMAN, A., & MOHAMED, N. Effect of water-based sol gel method on structural, thermal and conductivity properties of LiNO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite solid electrolytes. En: Arabian Journal of Chemistry. 2015.
- [16] BILMES, S. et al. Fotocatálisis asistida por potencial. En: Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. 2 ed. Madrid: CYTED, Miguel Bilmes. 2004. p. 166-187.
- [17] NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews. 2012. vol. 13, p. 169-189.
- [18] GRACIA TORRES, F. Películas delgadas basadas en TiO<sub>2</sub> y MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas. Tesis Doctoral. Sevilla: Instituto de ciencia de materiales de Sevilla. 2005.
- [19] SONAWANE, R., KALE, B. & DONGARE, M. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. En: Materials Chemistry and Physics. 2004. vol. 85, p. 52-57.
- [20] DI VALENTIN, C. & PACCHIONI, G. Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N, and F. En: Catalysis Today. 2013. vol. 206, p. 12-18.
- [21] CHEN, D., YANG, D., WANG, Q. & ZHONGYI, J. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2006. vol. 45, p. 4110-4116.

- [22] LU, N. et al. Characterization of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. En: Sep. Purif. Technol. 2008. vol. 62, p. 668-673.
- [23] MARTÍNEZ, Y. & HERNÁNDEZ, R. Electroquímica: energía y ambiente. Mérida: Universidad de los Andes. 2005.
- [24] OCHOA, Y. et al. Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2010. vol. 52, p. 29-40.
- [25] LOPEZ, L. et al. Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films. En: Appl. Surf. Sci. 2013. vol. 265, p. 162-168.
- [26] HASHIMOTO, K., IRIE, H. & FUJISHIA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. En: Japanese journal of applied physics. 2005. vol. 44, no. 12, p. 8269-8285.
- [27] LOPEZ-OJEDA, G. et al. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>. En: Rev. Int. Contam. Ambie. 2011. vol. 27, no. 1, p. 75-84.
- [28] COLMENARES, J. & MAGDZIARZ, A. Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. vol. 366, p. 156– 162.
- [29] EGERTON, T. Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work? En: J Chem Technol Biotechnol. 2011. vol. 86, p. 1024-1031.
- [30] ZALESKA, A. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. En: Recent Patents on Engineering. 2008. vol. 2, no. 3, p. 157-164.
- [31] GAMBOA, J. & LIZCANO, V. Estudio de la fermentación del glicerol crudo para la obtención de ácido láctico empleando Lactobacillus rhamnosus ATCC 7469: Propuesta preliminar de un modelo cinético. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2013.
- [32] MORENO, P. Influence of nutritional and physicochemical variables on PHB production from raw glycerol obtained from a Colombian biodiesel plant by a wild-type Bacillus megaterium strain. En: New Biotechnology. 2015.
- [33] CRUZ-GONZÁLEZ, N., FERNÁNDEZ-MUÑOZ, J. & ZAPATA-TORRES, M. Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico y la impurificación con Eu en las propiedades estructurales de nanofibras de TiO<sub>2</sub> depositadas por electrohilado. En: Superficies y Vacío. 2013. vol. 26, no. 3, p. 111-116.

- [34] HOYOS, L. & RIVERA, D. Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ ) para la degradación de glicerol bajo luz visible. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Centro de investigaciones en catálisis. 2015.
- [35] SONAWANE, R., HEGDE, S. & DONGARE, M. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. En: Materials Chemistry and Physics. 2002. vol. 77, p. 744-750.
- [36] ANTONIADOU, M. & LIANOS, P. Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell. En: Catalysis Today. 2009. vol. 144, p. 166-171.
- [37] Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study. (s.f.).
- [38] DENG, L. Synthesis, characterization of B-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes with high photocatalytic activity. En: J Sol-Gel Sci Technol. 2010. vol. 53, p. 535-541.
- [39] BRINKER, C., FRYE, G., HURD, A. & ASHLEY, C. Fundamentals of Sol-gel dip coating. En: Thin Solid Films. 1991. vol. 201, p. 97-108.
- [40] LOPEZ, R. & GOMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study. En: J Sol-Gel Sci Technol. 2012. vol. 61, p. 1-7.
- [41] SAUTHIER, G. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis Doctoral. Barcelona: Universidad autónoma de Barcelona. 2012.
- [42] HERNANDEZ, Miguel. Síntesis de pigmentos orgánicos por métodos no convencionales: Técnica sol-gel. Tesis de Maestría en Materiales y Procesos Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales. 2013.
- [43] DEPLA, D. & MAHIEU, S. Reactive Sputter Deposition. Springer Science & Business Media. [Citado el 24 de Junio de 2015] Disponible en <<https://books.google.com.co/books?id=EtyA1UooZ3kC&pg=PA465&lpg>>

## BIBLIOGRAFÍA

ANTONIADOU, M. & LIANOS, P. Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell. En: Catalysis Today. 2009. vol. 144, p. 166-171.

Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. (s.f.).

BERGER, T. et al. The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes. En: European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2012. p. 1-53.

BILMES, S. et al. Fotocatálisis asistida por potencial. En: Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. 2 ed. Madrid: CYTED, Miguel Bilmes. 2004. p. 166-187.

BRINKER, C., FRYE, G., HURD, A. & ASHLEY, C. Fundamentals of Sol-gel dip coating. En: Thin Solid Films. 1991. vol. 201, p. 97-108.

CANDAL, R., BILMES, S. Y BLESA, M. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: Eliminación de Contaminantes para Fotocatálisis Heterogénea. 1ed. Madrid: Miguel Bilmes, 2001. p. 79-101.

CASTILLO BALLESTEROS, Alicia. Crecimiento y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por electrodeposición pulsada. Tesis de Maestría. México D.F.: Instituto politécnico nacional. Centro de Investigación en Ciencia aplicada y tecnología avanzada. 2009. 48 p.

COLMENARES, J. & MAGDZIARZ, A. Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. vol. 366, p. 156– 162.

CRUZ-GONZÁLEZ, N., FERNÁNDEZ-MUÑOZ, J. & ZAPATA-TORRES, M. Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico y la impurificación con Eu en las propiedades estructurales de nanofibras de TiO<sub>2</sub> depositadas por electrohilado. En: Superficies y Vacío. 2013. vol. 26, no. 3, p. 111-116.

CHEN, D., YANG, D., WANG, Q. & ZHONGYI, J. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2006. vol. 45, p. 4110-4116.

CHEN, L. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO<sub>2</sub> electrodes. En: Electrochimica Acta. 2009. vol. 54, p. 3884-3891.

CHOI, W. et al. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. En: The Journal of Physical Chemistry. 1994. vol. 98, p. 13669-13679.

DENG, L. Synthesis, characterization of B-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic activity. En: J Sol-Gel Sci Technol. 2010. vol. 53, p. 535-541.

DEPLA, D. & MAHIEU, S. Reactive Sputter Deposition. Springer Science & Business Media. [Citado el 24 de Junio de 2015] Disponible en <<https://books.google.com.co/books?id=EtyA1UooZ3kC&pg=PA465&lpg>>

DI VALENTIN, C. & PACCHIONI, G. Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N, and F. En: Catalysis Today. 2013. vol. 206, p. 12-18.

EGERTON, T. Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work? En: J Chem Technol Biotechnol. 2011. vol. 86, p. 1024-1031.

FARDAD, M. A., YEATMAN, E. M., & DAWNAY, E. Effects of H<sub>2</sub>O on structure of acid-catalysed SiO<sub>2</sub> sol-gel films. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. vol. 183, p. 260-267.

GAMBOA, J. & LIZCANO, V. Estudio de la fermentación del glicerol crudo para la obtención de ácido láctico empleando *Lactobacillus rhamnosus* ATCC 7469: Propuesta preliminar de un modelo cinético. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2013.

GARCIA, Sergi. Preparación de recubrimientos microestructurados de TiO<sub>2</sub> por proyección térmica para su utilización como fotoánodos. Tratamiento fotoelectrocatalítico de agua contaminada con un colorante azoico. Trabajo de grado Ingeniero de Materiales. Barcelona: Universidad de Barcelona. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2014. 46 p.

GRACIA TORRES, F. Películas delgadas basadas en TiO<sub>2</sub> y MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas. Tesis Doctoral. Sevilla: Instituto de ciencia de materiales de Sevilla. 2005.

GUALDRON, Andrés. Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Boro/Grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Centro de investigaciones en catálisis. 2014.

HASHIMOTO, K., IRIE, H. & FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. En: Japanese journal of applied physics. 2005. vol. 44, no. 12, p. 8269-8285.

HERNANDEZ, Miguel. Síntesis de pigmentos orgánicos por métodos no convencionales: Técnica sol-gel. Tesis de Maestría en Materiales y Procesos

Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales. 2013.

HOYOS, L. & RIVERA, D. Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ ) para la degradación de glicerol bajo luz visible. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Centro de investigaciones en catálisis. 2015.

JIN, C. et al. Electrocatalytic oxidation of allyl alcohol on Pd and Pd-modified Au electrodes in alkaline solution. En: Applied Catalysis A: General. 2012. p. 57-61.

LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. En: Applied Catalysis A: General. 2012. p. 39-47.

LOPEZ, L. et al. Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale  $\text{TiO}_2$  films. En: Appl. Surf. Sci. 2013. vol. 265, p. 162-168.

LOPEZ, R. & GOMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study. En: J Sol-Gel Sci Technol. 2012. vol. 61, p. 1-7.

LOPEZ-OJEDA, G. et al. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con  $\text{TiO}_2$ . En: Rev. Int. Contam. Ambie. 2011. vol. 27, no. 1, p. 75-84.

LU, N. et al. Characterization of boron-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. En: The Journal of Physical Chemistry. 2007. vol. 111, p. 11836-11842.

LU, N. et al. Characterization of boron-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. En: Sep. Purif. Technol. 2008. vol. 62, p. 668-673.

MARTÍNEZ, Y. & HERNÁNDEZ, R. Electroquímica: energía y ambiente. Mérida: Universidad de los Andes. 2005.

MONLLOR SATOCA, Damián. Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Tesis Doctoral. Alicante: Universidad de Alicante. Departamento de Química Física, 2010. 370 p.

MORENO, P. Influence of nutritional and physicochemical variables on PHB production from raw glycerol obtained from a Colombian biodiesel plant by a wild-type *Bacillus megaterium* strain. En: New Biotechnology. 2015.

NAKATA, K. & FUJISHIMA, A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews. 2012. vol. 13, p. 169-189.

OCHOA, Y. et al. Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2010. vol. 52, p. 29-40.

PEREZ ALVAREZ, Jonatan. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales. Toluca: Universidad autónoma del estado de México. Facultad de Química. 2014. 158 p.

SAUTHIER, G. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis Doctoral. Barcelona: Universidad autónoma de Barcelona. 2012.

SONAWANE, R., HEGDE, S. & DONGARE, M. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. En: Materials Chemistry and Physics. 2002. vol. 77, p. 744-750.

SONAWANE, R., KALE, B. & DONGARE, M. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. En: Materials Chemistry and Physics. 2004. vol. 85, p. 52-57.

SULAIMAN, M., RAHMAN, A., & MOHAMED, N. Effect of water-based sol gel method on structural, thermal and conductivity properties of LiNO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite solid electrolytes. En: Arabian Journal of Chemistry. 2015.

ZALESKA, A. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. En: Recent Patents on Engineering. 2008. vol. 2, no. 3, p. 157-164.

ZALESKA, A. Photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol. 89, p. 469-475.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### MÉTODO SOL-GEL

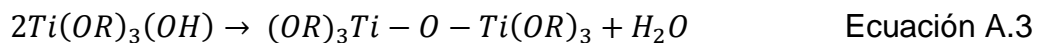
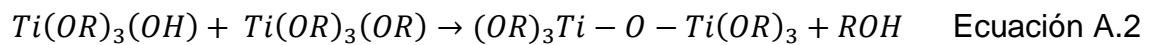
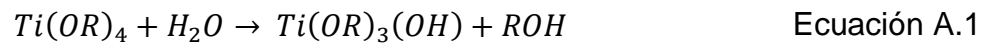
El método sol-gel es una técnica de síntesis de diversos materiales que se basa en la realización de una suspensión coloidal denominada sol, su posterior gelificación y la eliminación del solvente utilizado mediante tratamientos térmicos [42].

Además de ser una técnica que permite la obtención de productos variados como fibras, recubrimientos, polvos, entre otros, el método sol-gel presenta ventajas como la alta pureza lograda, el amplio rango de composiciones que permite emplear y la estabilidad química y térmica del proceso, lo que hace que a pesar de los altos costos de materia prima y la dificultad de producir a gran escala siga siendo una técnica ampliamente utilizada [40].

El proceso sol-gel puede realizarse siguiendo dos rutas. La primera de ellas es la ruta coloidal en la que partículas coloidales son dispersas junto con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido para finalmente añadir un electrolito que conduzca a la formación del gel. La segunda ruta, y la utilizada en el presente trabajo, es la ruta de los alcóxidos. En ella, la preparación del sol se realiza a partir de la hidrólisis y la policondensación de alcóxidos, sales u óxidos disueltos en alcohol. La adición de agua a la solución anterior lleva a la hidrólisis de los precursores y la posterior condensación para formar cadenas poliméricas conduce a la formación del gel. Finalmente el solvente es retirado del gel mediante tratamientos térmicos [40].

La elección de los precursores en el proceso sol-gel es de gran importancia para la obtención del producto final deseado. Dentro de los precursores más empleados se encuentran los alcóxidos metálicos, con una alta reactividad y los alquilalcóxidos, ambos compuestos metalorgánicos. Los alquilalcóxidos, a diferencia de los alcóxidos metálicos, no se hidrolizan, por lo que permanecen en el gel haciendo necesaria su remoción mediante tratamientos térmicos [40].

La reacción base del proceso sol-gel es la hidrólisis, ya que en ésta se da la transformación de los alcóxidos a óxidos. En esta reacción una molécula de agua reacciona con el alcóxido y reemplaza los grupos OR por un grupos hidróxilo (Ecuación A.1). Prácticamente en simultáneo ocurre la condensación, en la que moléculas parcialmente hidrolizadas se unen formando cadenas y liberando moléculas de agua (Ecuación A.2) o de alcohol (Ecuación A.3). Para el caso de los alcóxidos de titanio el proceso se lleva a cabo de la siguiente manera [40]:



Dentro de las variables que determinan las reacciones mostradas están el alcóxido empleado, el pH, la relación entre la cantidad de agua y la cantidad de alcóxido así como variables operacionales como la agitación mantenida y la velocidad de adición de los reactivos [40].

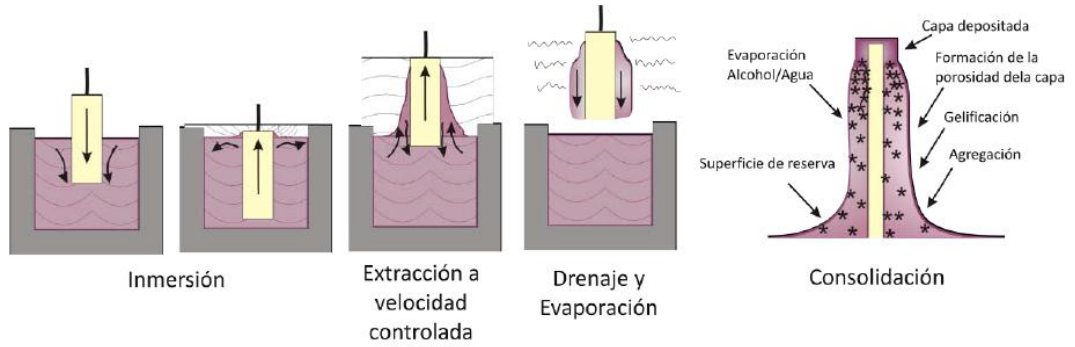
## RECUBRIMIENTOS POR INMERSIÓN

Para el desarrollo de electrodos de trabajo se requiere recubrir el sustrato escogido formando una película del semiconductor que active el proceso sintetizado por el método sol-gel, esto se puede realizar por inmersión o dip-coating.

En el proceso de inmersión el sustrato es sumergido con una velocidad controlada en el sol preparado hasta ser recubierto hasta la altura deseada manteniendo el sustrato en la solución por algún tiempo para asegurar la adherencia. Posteriormente se retira el sustrato con la película en su superficie con una velocidad constante y controlada [40]. Los procesos de inmersión y extracción del sustrato pueden llevarse a cabo en máquinas especializadas que permiten controlar la velocidad de los mismos. Finalmente, se prosigue con el drenaje de excesos

sobre el sustrato, el secado de la película en el ambiente durante un corto tiempo y la calcinación para eliminar el solvente.

Figura A.1. Recubrimiento por la técnica Dip-Coating.



Fuente: Gómez-Jareño N. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos.

## ANEXO B

### DETERMINACIÓN DEL VALOR DE BAND-GAP MEDIANTE UV-Vis DRS

Una de las propiedades más importantes a determinar en el trabajo con semiconductores en procesos fotoasistidos es sin duda su energía de ancho de banda  $E_g$ . Para lo anterior, el modelo de Tauc representa una de las opciones más empleadas.

La estimación se realiza a partir de la gráfica de  $[F(R) * hv]^{1/n}$  contra  $hv$  en la que el valor de energía de ancho de banda se obtiene extendiendo la sección lineal de la curva hasta su corte con el eje de las abscisas.

La función anterior se obtiene teniendo en cuenta que el ancho de banda del material se relaciona con la absorbancia del mismo y la energía del fotón de la forma:

$$ahv \propto (hv - E_g)^n$$

En la expresión anterior,  $h$  corresponde a la constante de Planck,  $v$  a la frecuencia del fotón incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $n$  es un factor que depende del tipo de transición que presente el semiconductor evaluado, de esta manera  $n = 1/2$  para transición permitida directa,  $n = 2$  para transición permitida indirecta,  $n = 3/2$  para transición prohibida directa y  $n = 3$  para transición prohibida indirecta [43].

La teoría de Kubelka-Munk define la función  $F(R)$ , que depende de la reflectancia difusa  $R$  determinada para una longitud de onda  $\lambda$ :

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

Y ya que  $F(R)$  es proporcional a la constante de absorción  $\alpha$ , al reemplazar  $F(R)$  en la primera ecuación dada, se obtiene:

$$[F(R) * hv] \propto (hv - E_g)^n$$

En la que  $h\nu$  se relaciona con la longitud de onda en la que se midió la reflectancia mediante la siguiente expresión:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Para el caso del dióxido de titanio  $n=2$ , pues presenta transición permitida indirecta. A continuación se presenta la Figura B.1 que muestra la determinación del ancho de banda para las películas B-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

Figura B.1. Determinación del ancho de banda para las películas B-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

