

**EVALUACIÓN DE LA ETILENDIAMINA Y LA ETANOLAMINA COMO  
MATERIALES DOPANTES EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>  
PARA LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

**Erika Mayerly Celis Celis  
Julieth Alexandra Suesca Botia**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIALDE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**EVALUACIÓN DE LA ETILENDIAMINA Y LA ETANOLAMINA COMO  
MATERIALES DOPANTES EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>  
PARA LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

**Erika Mayerly Celis Celis  
Julieth Alexandra Suesca Botia**

**Trabajo de grado para optar al título de Químico**

**Directores**

**Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO, Química, *Ph. D***

**Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA, Químico, *Ph. D***

**Co-director**

**Jose Luis Roperro Vega, Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

*A mis padres, por las enseñanzas y el cariño, por la presencia a pesar de la ausencia*

*A Juan y a Karen, por su inocencia y por llenar mi corazón de dulzura*

*A Jei, por su valentía y compromiso, por enseñarme que no hay imposible, que imposible es no hacerlo*

*A mi familia*

*A mis amigos*

*A la vida*

*Erika*

*A Dios, por acompañar e iluminar todos mis días, por llenar de fuerza mi espíritu y enseñarme lo hermosa que es la vida.*

*A mi madre Ruth Barbara Botia, por su amor incondicional, por todos sus besos, abrazos y palabras de aliento, por estar a mi lado, ser la mayor motivación de mi vida y enseñarme tantas cosas que me permiten hoy dedicarle este triunfo con mucho orgullo y felicidad.*

*A mi padre Guillermo Alfonso Suesca, que desde la distancia, presiento ha compartido mi felicidad y ha depositado confianza en mí.*

*A Sergio Rivero, por su cariño, dulzura y nuevos motivos que le ha dado a mi vida.*

*A mi querida hermana Nathaly Suesca, por su cariño de segunda mamá.*

*A mi hermano Guillermo Suesca Botia, por forjar mi espíritu académico desde la infancia.*

*A mi familia, especialmente a mi tío Libardo y mi tía nena por acompañar a mi madre y regalarme sus llamadas de aliento.*

*A mis profesores, amigos y a todos aquellos a quienes encontré en este largo y divertido camino de la ciencia y el saber.*

*Julieth Suesca*

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestros más sinceros y profundos agradecimientos a cada una de las personas y dependencias que contribuyeron a que la realización de este trabajo fuera posible.

A la Universidad Industrial de Santander, por permitir la participación activa en el área investigativa y contribuir al desarrollo de profesionales íntegros.

A nuestros directores de proyecto, la Dra. Martha Eugenia Niño y el Dr. Julio Andrés Pedraza, por su permanente colaboración, orientación y acompañamiento.

Al estudiante de doctorado Jose Luis Roper, por sus enseñanzas, consejos disposición y constante apoyo.

Al Dr. Ángel Manuel Meléndez por su asesoría en la realización de la caracterización electroquímica e interpretación de los resultados.

A Mónica y a Alejandro, por la paciencia, colaboración y asesoría durante el uso de las técnicas instrumentales.

Al centro de investigaciones en catálisis (CICAT) por la acogida y contribución en el desarrollo de la tesis.

Al grupo de investigación en biohidrometalurgia, minerales y ambiente (GIMBA) por la disposición de sus equipos.

A todos aquellos que nos fuimos encontrando en el camino o que caminaban a nuestro lado, y con los cuales se forjaron grandes lazos de amistad: los integrantes de los grupos GIMBA y GIMAT y nuestros amigos y compañeros de laboratorio y de universidad, por su ayuda y por compartir ideas, conocimiento, sueños, risas y preocupaciones.

## CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	18
2.	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	20
2.1	FOTOELECTROCATÁLISIS Y PROPIEDADES DEL TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> .....	20
2.2	MÉTODO SOL-GEL .....	26
2.2.1	REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO SOL GEL.....	26
3.	ESTADO DEL ARTE .....	29
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	32
4.1	PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> EMPLEANDO ETILENDIAMINA Y ETANOLAMINA COMO PRECURSORES DE NITRÓGENO .....	32
4.1.1	Preparación de los soles de N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina y N-TiO <sub>2</sub> etanolamina .....	32
4.1.2	Preparación de los soles de TiO <sub>2</sub> .....	33
4.2	PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> .....	34
4.2.1	Elaboración de las películas.....	34
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> .....	34
4.3.1	Espectroscopía de reflectancia difusa. ....	35
4.3.2	Caracterización electroquímica de los fotoánodos.....	35
4.3.3	Microscopía de barrido electrónico.....	36
4.3.4	Difracción de rayos X.....	36
4.4	EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> MEDIANTE LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.....	36
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
5.1	PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> EMPLEANDO ETILENDIAMINA Y ETANOLAMINA COMO PRECURSORES DE NITRÓGENO .....	39
5.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> .....	43
5.2.1	Espectroscopía de reflectancia difusa. ....	43
5.2.2	Caracterización electroquímica de los fotoánodos.....	45
5.2.3	Microscopía electrónica de barrido.....	50
5.2.4	Difracción de rayos X.....	54

6. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELICULAS DE N-TiO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN DE FENOL.....	56
CONCLUSIONES.....	65
RECOMENDACIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
ANEXOS.....	78

## LISTA DE TABLAS

		Pág.
<b>Tabla 1</b>	Viscosidad de los soles de N-TiO <sub>2</sub>	35
<b>Tabla 2</b>	Tamaño de partícula de los soles de N-TiO <sub>2</sub> obtenido por DLS	35
<b>Tabla 3</b>	Valores de band gap de las películas de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> obtenidos por el modelo de Kubelka- Munk.	36
<b>Tabla 4</b>	Porcentaje atómico determinado por EDS para el titanio, oxígeno y nitrógeno en las películas de N-TiO <sub>2</sub>	54

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
<b>Figura 1</b>	Diseño celda para fotoelectrocatalisis	21
<b>Figura 2</b>	Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> a) Anatasa b) Rutilo	22
<b>Figura 3</b>	Mecanismo de interacción entre el semiconductor (TiO <sub>2</sub> ) y un fotón con energía igual o superior al ancho de banda del material	23
<b>Figura 4</b>	Reducción del ancho de banda del TiO <sub>2</sub> mediante el dopaje con nitrógeno	24
<b>Figura 5</b>	Dopaje sustitucional e intersticial	25
<b>Figura 6</b>	Mecanismo de interacción entre N-TiO <sub>2</sub> con la luz	25
<b>Figura 7</b>	Determinación del <i>band gap</i> para una película de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina	44
<b>Figura 8</b>	Evolución del OCP entre 0 y 60 minutos para una película de N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:3) en una solución de fenol de 50 ppm y HClO <sub>4</sub> 0.1M	46
<b>Figura 9</b>	Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2) bajo iluminación y oscuridad sobre una solución de 50 ppm de fenol y 0.1 M de HClO <sub>4</sub> , a 10 mV s <sup>-1</sup>	48
<b>Figura 10</b>	Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:2) sobre una solución de 50 ppm de fenol y 0.1 M de HClO <sub>4</sub> , a 10 mV s <sup>-1</sup>	50
<b>Figura 11</b>	Micrografías SEM de las películas de a) N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4) y b) N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2, 1:3 y 1:4) magnificación 250x	51
<b>Figura 12</b>	Micrografía SEM de las películas de a) N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina magnificación 10.000x y b) N-TiO <sub>2</sub> etanolamina	52

	magnificación 20.000x	
<b>Figura 13</b>	Micrografía SEM de las películas TiO <sub>2</sub> magnificación a: a) 250x b)100.000x	53
<b>Figura 14</b>	Perfil de difracción de las películas de N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina/etanolamina y TiO <sub>2</sub>	55
<b>Figura 15</b>	Seguimiento de la reacción de oxidación de fenol usando una película de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2)	56
<b>Figura 16</b>	Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocátalisis de una solución de 50 ppm de fenol usando fotoánodos de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina	57
<b>Figura 17</b>	Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocátalisis de una solución de 50 ppm de fenol, usando fotoánodos de N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina	58
<b>Figura 18</b>	Porcentajes de disminución de la concentración de fenol durante las reacciones fotoelectrocatalíticas (R1 y R2) usando como fotoánodos las películas de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina/etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4)	59
<b>Figura 19</b>	Micrografía SEM de las películas N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2) empleadas en la reacción fotoelectrocatalítica, magnificación a) 20.000x b) 50.000x	61
<b>Figura 20</b>	Comparación entre la fotólisis, fotocátalisis, electrocátalisis y fotoelectrocátalisis, para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2)	62
<b>Figura 21</b>	Comparación entre las oxidaciones fotoelectrocatalíticas de fenol usando una película de N-TiO <sub>2</sub> y una película de TiO <sub>2</sub>	63
<b>Figura 22</b>	Comparación entre la oxidación fotocatalítica sobre una película de N-TiO <sub>2</sub> y una de TiO <sub>2</sub>	64

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág</b>	
<b>ANEXO A</b>	Espectro de emisión de la lámpara de halogenuro metálico	78
<b>ANEXO B</b>	Procedimiento de preparación de los soles de N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub>	79
<b>ANEXO C</b>	Celda electroquímica de tres electrodos	80
<b>ANEXO D</b>	Celda fotoelectrocatalítica de dos electrodos	81
<b>ANEXO E</b>	Curva de calibración para la cuantificación del fenol	82
<b>ANEXO F</b>	Cambio de coloración para los soles de N-TiO <sub>2</sub>	83
<b>ANEXO G</b>	Imágenes microscopio óptico bifocal Hirox HD-7700	84
<b>ANEXO H</b>	Determinación del band gap de las películas de N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> a partir del modelo de Kubelka-Munk	85
<b>ANEXO I</b>	Evolución del OCP de las películas de N-TiO <sub>2</sub> etanolamina, N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina y TiO <sub>2</sub>	87
<b>ANEXO J</b>	Voltamperogramas de barrido lineal de las películas de N-TiO <sub>2</sub>	88
<b>ANEXO K</b>	Análisis de composición porcentual elemental (EDS) de las películas de N-TiO <sub>2</sub>	90
<b>ANEXO L</b>	Mecanismo de polimerización del fenol por fotoelectrólisis	91
<b>ANEXO M</b>	Formación de precipitado, consecuencia de la polimerización de fenol	92
<b>ANEXO N</b>	Curvas cinéticas: reacciones fotoelectrocatalíticas, fotocatalisis y electrocatalisis, para las películas de N-TiO <sub>2</sub>	93

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA ETILENDIAMINA Y LA ETANOLAMINA COMO MATERIALES DOPANTES EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> PARA LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL\*

**AUTORES:** CELIS CELIS, Erika. SUESCA BOTIA, Julieth. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** N-dióxido de titanio dopado, fotoelectrocatalisis, oxidación de fenol.

Películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub> fueron preparadas a partir del método sol-gel y la técnica de recubrimiento dip-coating sobre acero inoxidable AISI 304 y calcinadas a 350°C. La etilendiamina y la etanolamina se emplearon como precursores de nitrógeno; las relaciones molares butóxido de titanio (IV): precursor de nitrógeno empleadas fueron 1:2, 1:3 y 1:4. La caracterización de las películas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), voltamperometría de barrido lineal y medidas de potencial a circuito abierto.

El efecto del precursor de nitrógeno sobre las películas de N-TiO<sub>2</sub> fue probado durante la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Las películas de N-TiO<sub>2</sub> fueron usadas como fotoánodos y como cátodo una placa de acero inoxidable AISI 304. Los electrodos fueron conectados a una fuente de poder DC que operó a 1.2 V sobre un área de 2 cm<sup>2</sup>. La radiación incidente fue suministrada por una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W). La solución electrolítica contenía 50 ppm de fenol y 0.1 M con NaCl (electrolito soporte) a pH 11. La oxidación de fenol se evaluó en un recipiente con dos electrodos y la cantidad de fenol degradado fue determinado por espectrofotometría UV-Vis durante 2.5 horas de reacción. La película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2) evidenció mejor actividad durante la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Martha Eugenia Niño y Facultad de Físicoquímicas, Escuela Ingeniería Química. Julio Andres Pedraza.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF ETHYLENEDIAMINE AND ETHANOLAMINE AS DOPANTS MATERIALS IN THE PREPARATION OF N-TiO<sub>2</sub> FILMS FOR PHENOL PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION.\*

**AUTHORS:** CELIS CELIS, Erika. SUESCA BOTIA, Julieth. \*\*

**KEYWORDS:** N-doped titanium dioxide, Photoelectrocatalysis, Oxidation of phenol.

N-doped titanium dioxide thin films were obtained from the sol gel method by dip-coating technique on stainless steel AISI 304 and calcined at 350°C. Ethylenediamine and ethanolamine were used as nitrogen dopant precursor, the molar ratio, butoxide titanium (IV): nitrogen dopant precursor was of 1:2, 1:3 and 1:4. The thin films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS), lineal voltammetry and open circuit potential measurements.

The effect of nitrogen dopant precursor in the N-TiO<sub>2</sub> films was tested during the phenol photoelectrocatalytic oxidation. The N-TiO<sub>2</sub> thin films were used as photoanodes and an AISI 304 stainless steel plate was used as cathode. They were connected to a DC power supply operating to 1.2 V over an area of 2 cm<sup>2</sup>. Outer-irradiation was provided by a metal halide lamp (Philips MHN-TD, 150W). The electrolyte solution was composed of 50 ppm of phenol and 0.1 M of NaCl (using as supporting electrolyte) at pH 11. The oxidation of phenol was evaluated in a recipient with two-electrode and the amount of phenol degraded was determined by UV-Vis spectroscopy during 2.5 hours of reaction. The N-TiO<sub>2</sub> thin films showed that performance as efficient photoanodes during the oxidation of phenol with visible light. The N-TiO<sub>2</sub> film showed a better response in the oxidation of phenol was N-TiO<sub>2</sub> ethanolamine (1:2) film.

---

\* Final year project

\*\*Faculty of science. School of chemistry. Directors: Martha Eugenia Niño y Faculty of physical chemistry. School of chemical engineering. Julio Andrés Pedraza.

## 1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de los vertidos residuales que genera la industria química, y otras industrias relacionadas con ella, se presentan en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. La mayoría de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible<sup>[1,2]</sup>. A este grupo pertenecen los fenoles y sus derivados, ampliamente usados en producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biosidas, entre otros<sup>[3]</sup>.

Los procesos fotoquímicos son considerados como una alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes industriales con propiedades fisicoquímicas difíciles de manejar por medio de métodos habituales<sup>[4]</sup> y emplean materiales semiconductores que poseen una actividad catalítica alta, activada generalmente mediante la acción de una fuente de radiación UV, y tienen la capacidad de propiciar reacciones de oxidación en fase acuosa<sup>[5]</sup>. Entre los materiales comúnmente empleados para este tipo de procesos se tiene al  $\text{TiO}_2$ , dispuesto en suspensiones (aplicaciones fotocatalíticas)<sup>[6,7]</sup> o soportado en un sustrato (aplicaciones fotoelectrocatalíticas)<sup>[8]</sup>, debido a propiedades como su bajo costo, baja toxicidad y capacidad foto y fotoelectrocatalítica alta<sup>[9, 10, 11,]</sup> en presencia de luz ultravioleta.

Como una solución a la limitación de necesitar luz ultravioleta para la activación del  $\text{TiO}_2$  en los procesos fotoquímicos y fotoelectroquímicos, reduciendo el uso efectivo de la energía solar, se ha propuesto, con base en estudios recientes, modificar el ancho de banda del  $\text{TiO}_2$  para extender su rango de absorción de la

región ultravioleta a la región visible, mediante el dopaje con materiales no metálicos como el nitrógeno <sup>[12, 13,]</sup>.

En el presente trabajo se prepararon películas de N-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel y la técnica dip-coating, usando como precursor de titanio el butóxido de titanio (IV), y la etilendiamina y etanolamina como precursores de nitrógeno; las relaciones molares butóxido de titanio (IV): precursor de nitrógeno empleadas fueron 1:2, 1:3 y 1:4. La caracterización de las películas se efectuó por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa, voltamperometría lineal y medidas de potencial a circuito abierto. La evaluación del efecto del precursor dopante de las películas de N-TiO<sub>2</sub> se realizó en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 FOTOELECTROCATÁLISIS Y PROPIEDADES DEL $\text{TiO}_2$ Y $\text{N-TiO}_2$

La problemática ambiental ha despertado un particular interés hacia la generación de tecnologías, procesos y materiales verdes, que procuren la preservación y restauración del medio ambiente. Con respecto a lo anterior los procesos de oxidación avanzados (PAOs) se han propuesto como una opción viable para la degradación de contaminantes mediante empleo de las técnicas electroquímicas y fotocatalíticas <sup>[14]</sup>.

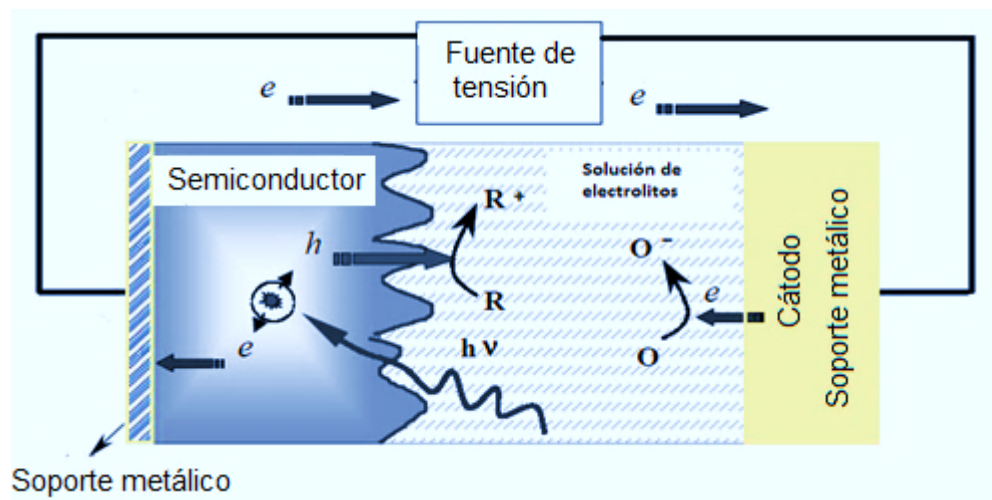
La fotocatalisis es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador, usualmente un semiconductor; y la generación de las especies químicas que catalizan las reacciones de oxidación reducción (par electrón-hueco) <sup>[15]</sup>. La oxidación fotocatalítica de materia orgánica aprovecha la aceleración de la semirreacción de oxidación, en la que participan los huecos fotogenerados <sup>[16]</sup>.

La electrocatalisis contribuye a la destrucción de contaminantes orgánicos en una celda electrocatalítica en la cual el compuesto orgánico es oxidado cediendo electrones al ánodo, dándose simultáneamente un proceso de reducción en el cátodo <sup>[16]</sup>.

La fotoelectrocatalisis es un proceso que combina la fotocatalisis y electrocatalisis al emplear un semiconductor como ánodo e instaurar una celda electrocatalítica que ayuda a evitar la recombinación del par electrón hueco, mientras que contribuye con la oxidación de compuestos orgánicos y la reducción del oxígeno en el cátodo <sup>[16]</sup>.

En la figura 1 se muestra el diseño de una celda fotoelectrocatalítica. Como se puede observar este dispositivo requiere de dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica. Para la generación de energía eléctrica se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo de tal forma que los electrones generados en el fotoánodo sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en otro electrodo.

**Figura 1.** Diseño celda para fotoelectrocatalisis



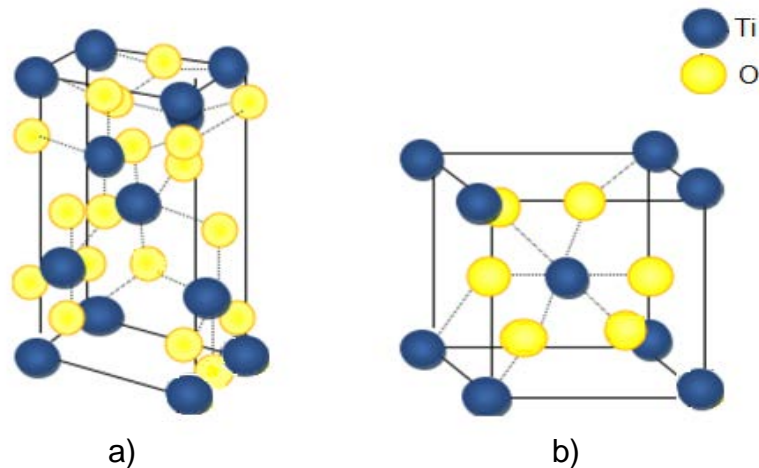
Fuente: Adaptado de Bilmes, S. Fotocatálisis asistida por potencial.

El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito, buscando minimizar la disipación de la energía de excitación, recuperar la máxima energía eléctrica y/o química y optimizar el funcionamiento del semiconductor al aumentar la disponibilidad de portadores de carga en los procesos de oxidación-reducción, mediante la separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones) <sup>[17]</sup>.

Actualmente, el dióxido de titanio ha sido identificado y elegido como uno de los materiales más apropiados y comúnmente empleados en fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. Las propiedades semiconductoras, actividad fotocatalítica al ser irradiado con luz ultravioleta, una gran estabilidad y no toxicidad, han convertido al dióxido de titanio en un catalizador de alto potencial para la descontaminación ambiental <sup>[18]</sup>.

El  $\text{TiO}_2$  está presente en formas polimórficas diferentes, siendo el rutilo, la anatasa y la broquita las más conocidas y, entre ellas, el rutilo y la anatasa (figura 2) las de uso común; ambas fases son tetragonales, estructuralmente deficientes de átomos de oxígeno y con distorsión en el octaedro  $\text{TiO}_6$  <sup>[19]</sup>. La anatasa es la fase estable del  $\text{TiO}_2$ , posee una distorsión ligeramente mayor con respecto al rutilo y en general presenta propiedades fotoconductoras relevantes en cualquier proceso catalítico, que aumentan la eficiencia en las reacciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas al ser irradiada con luz ultravioleta <sup>[20]</sup>.

**Figura 2.** Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  a) Anatasa b) Rutilo



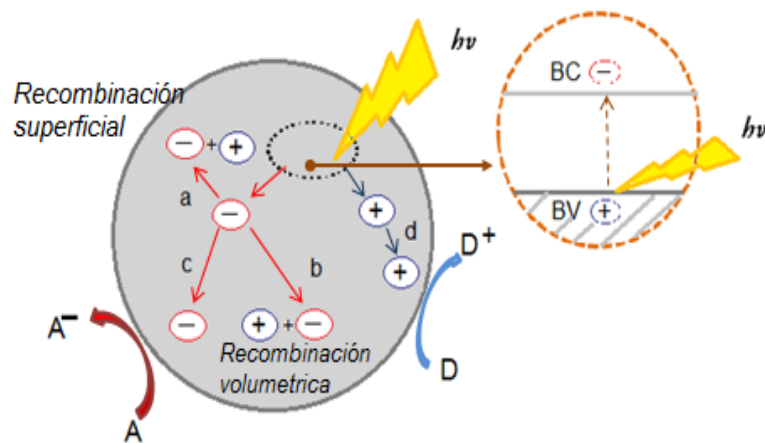
Fuente: Adaptado de CEDEÑO V. (2011)

Con respecto a su estructura electrónica, el  $\text{TiO}_2$  (anatasa) tiene un ancho de banda de 3,2 eV, asimismo, presenta estados localizados cerca de la banda de

conducción a causa de la deficiencia de átomos de oxígeno, lo que le confiere características semiconductoras <sup>[21]</sup>. Cuando un fotón con la energía necesaria interactúa con dicho semiconductor y es absorbido, provoca que un electrón presente en su banda de valencia adquiera la suficiente energía para ocupar estados en la banda de conducción, induciendo de esta forma la generación de un par electrón-hueco.

El par electrón-hueco conforma una pseudopartícula (excitón) que conlleva a la ocurrencia de los siguientes mecanismos en el semiconductor (Figura 3): **a)** el electrón generado se recombina con algún defecto superficial, **b)** el electrón se recombina con centros al interior del material (bulk), **c)** el electrón alcanza la superficie y reduce a la especie A (aceptora), **d)** el hueco alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora) <sup>[22]</sup>.

**Figura 3.** Mecanismo de interacción entre el semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) y un fotón con energía igual o superior al ancho de banda del material



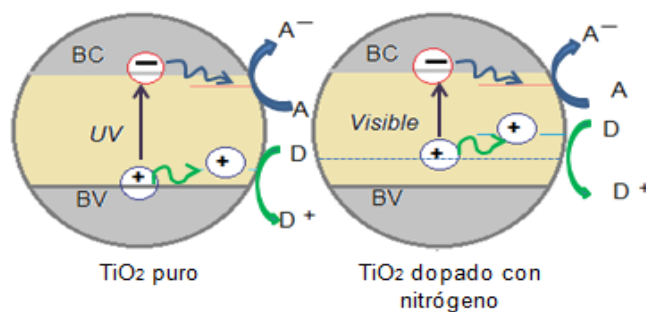
Fuente: autores

Sin embargo, la aplicación del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador o fotoánodo se hace poco eficiente al requerir esencialmente luz ultravioleta para su activación y empleo <sup>[23]</sup>. La preparación de películas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con iones no metálicos

u átomos como el nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) se ha propuesto como una de las estrategias útiles para mejorar la actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica del semiconductor, ya que extienden el rango de absorción de radiación del material desde el rango ultravioleta al visible del espectro electromagnético [24].

Entre las causas que originan una mayor sensibilidad a la radiación visible en el TiO<sub>2</sub>-N, se encuentran la disminución significativa de la constante de red para el TiO<sub>2</sub> inducida por la generación de numerosas vacantes de oxígeno y la reducción del ancho de banda (band gap) [25].

**Figura 4.** Reducción del ancho de banda del TiO<sub>2</sub> mediante el dopaje con nitrógeno

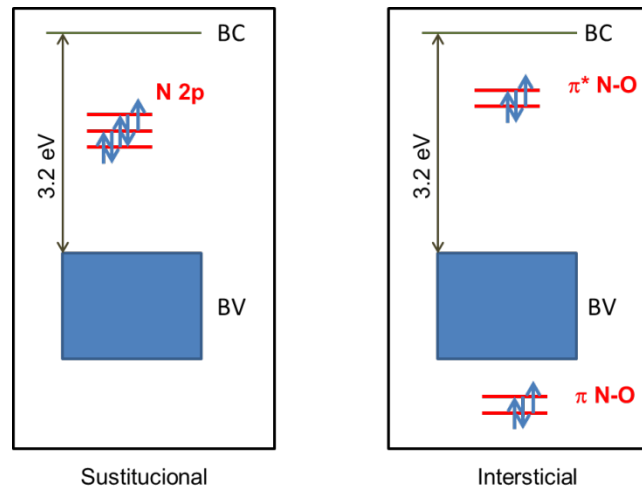


Fuente: autores

La reducción del ancho de banda está relacionado con la inserción de estados localizados provenientes del nitrógeno en el espacio de banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia. Dichos estados localizados pueden incorporarse dentro de la estructura del TiO<sub>2</sub> de forma sustitucional o intersticial. Como se aprecia en la figura 5, en el dopaje sustitucional, algunos orbitales ocupados del nitrógeno (N 2p) aparecen como estados localizados ligeramente por encima del borde de la banda de valencia, mientras que en el dopaje intersticial, el enlace NO genera estados localizados con carácter p; en éste último los orbitales

antienlazantes originados por la interacción entre los orbitales 2p del nitrógeno y del oxígeno están un poco más arriba de los generados por dopaje sustitucional.

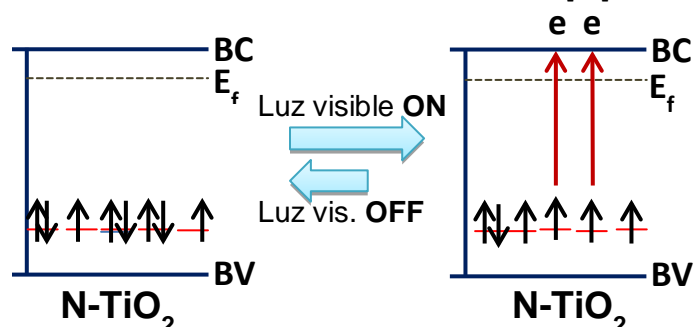
**Figura 5.** Dopaje sustitucional e intersticial



Fuente: autores

Durante la irradiación con luz visible se da la excitación de los electrones presentes en los estados superficiales aportados por el nitrógeno, originando su promoción a la banda de conducción, tal como se observa en la figura 6.

**Figura 6.** Mecanismo de interacción entre N-TiO<sub>2</sub> con la luz



Fuente: autores

## 2.2 MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel se ha convertido en una tecnología simple y barata para la producción de polvos, fibras, recubrimientos y monolitos, y a partir de la década de 1950 en un método eficiente para la preparación de películas delgadas <sup>[26, 27]</sup> y materiales cerámicos luego de un tratamiento térmico adecuado.

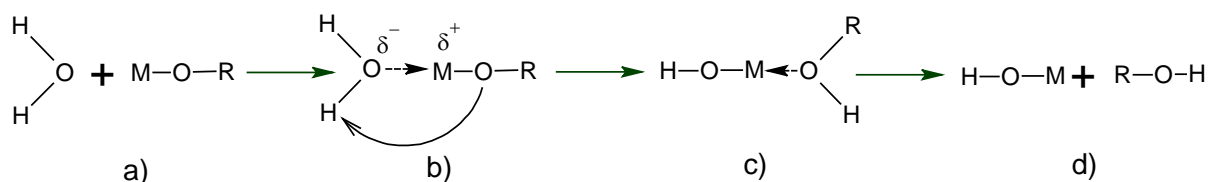
Probablemente, el mejor material de partida para la preparación de recubrimientos y demás materiales empleando sol-gel, lo constituyen los clásicos compuestos metalorgánicos comúnmente conocidos como alcóxidos metálicos. Los alcóxidos metálicos tienen fórmula general  $M(OR)_x$  donde M es el átomo metálico como Si, B, Ti; R es un grupo alquilo como  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  y x es el estado de valencia del metal <sup>[28]</sup>.

Durante el proceso sol-gel se da paso a una serie de reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización que involucran de manera la transformación de un sistema del estado sol a un estado gel. Un sol difiere de una solución en que esta última está conformada por un sistema de una sola fase mientras que el sol es una suspensión de pequeñas partículas en una fase de mayor proporción; cuando las partículas del sol se agregan y se vuelven más pesadas precipitan y si dicho proceso es continuo el sol pierde su movilidad y se convierte en gel, que se considera un sólido de alta elasticidad <sup>[29]</sup>.

### 2.2.1 REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO SOL GEL

#### Hidrólisis

La hidrólisis de los alcóxidos ocurre al agregar agua o una solución agua/alcohol. En la literatura se proponen las siguientes etapas:

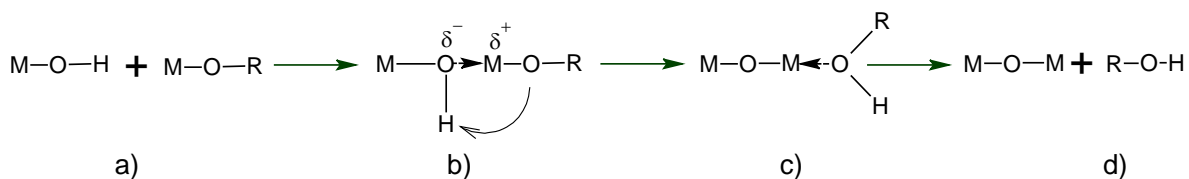


La primera etapa a) es una adición nucleofílica de las moléculas de agua sobre el átomo metálico electrodeficiente, lo que conduce al estado de transición b) en donde el número de coordinación del metal se incrementa en uno. La etapa posterior consiste en la transferencia de un protón desde la molécula de agua hacia el oxígeno electronegativo del alcóxido metálico, dando lugar al intermediario c). Por último, se da la salida de la salida del grupo ROH generado y la formación del hidróxido metálico.

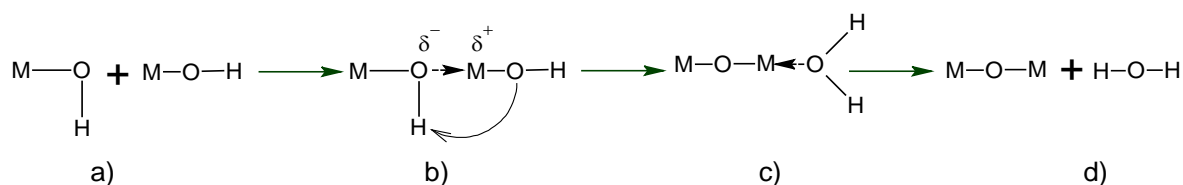
### Condensación

Una vez formados los grupos hidroxilo empiezan a ocurrir las reacciones de condensación, llevadas a cabo mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación y oxolación

La alcoxolación es un mecanismo en el cual intervienen las moléculas de M-OH y M-OR, originando puentes de oxígeno entre los centros metálicos (M-O-M) a través de la eliminación de una molécula de alcohol. Las etapas seguidas durante este proceso son similares a las que suceden durante la hidrólisis



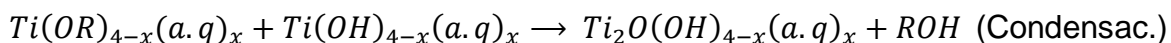
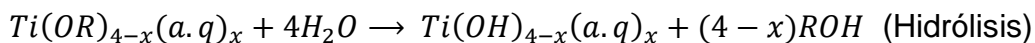
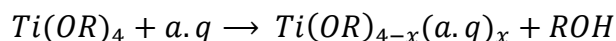
La oxolación sigue el mecanismo propuesto para la alcoxolación, con la diferencia de interactúan dos moléculas de M-OH y se genera agua



Un problema de la química sol gel de los alcóxidos metálicos es su mayor velocidad de reacción de hidrólisis y condensación, comparada con las de los alcóxidos de silicio, y la tendencia a formar precipitados en lugar de geles. Se puede conseguir disminuir su reactividad mediante la sustitución de uno o más grupos alcóxido por ligandos bidentados o polidentados que se enlazan más fuertemente al metal como consecuencia del efecto quelato <sup>[31]</sup>, dando origen a nuevos precursores moleculares y es por esto que los procesos de hidrólisis y condensación generales se modifican.

La reacción química de los alcóxidos en general y con aditivos como etilendiamina y etanolamina en particular, ha sido poco estudiada por lo que se requiere más información sobre el efecto de estos aditivos en el proceso sol-gel.

Los esquemas de reacción generales que se indican para los procesos de hidrólisis y condensación usando aditivos químicos (a. q.) se presentan a continuación:



### 3. ESTADO DEL ARTE

Los primeros reportes relacionados con los métodos de implantación y en general con la fabricación de materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con aniones empezaron a aparecer a mediados de 1990, sin embargo se estima que antes de este periodo en 1986, Sato reportó por primera vez la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  dopado con  $\text{NO}_x$  y concluyó que las impurezas de  $\text{NO}_x$  habían sido formadas a partir del  $\text{NH}_4\text{OH}$  usado en la preparación del hidróxido de titanio y eran las responsables de este efecto<sup>[32]</sup>.

En el 2001 entre los trabajos más significativos se encuentran los estudios de Asahi y Col. quienes probaron el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con varios aniones, para mejorar la eficiencia de absorción en el rango visible. Esto dio paso a una segunda generación de materiales dopados de  $\text{TiO}_2$  fotoactivos, entre los cuales se ubican el  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono, nitrógeno y azufre.

Por otra parte Asahi y Col<sup>[33]</sup> discutieron las causas de la mayor eficiencia de absorción de radiación visible por parte del  $\text{TiO}_2$  dopado, principalmente del N- $\text{TiO}_2$ ; entre las cuales se propone el estrechamiento de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  en presencia de las impurezas provenientes de los compuestos portadores de carbono, nitrógeno y azufre y estructuralmente como consecuencia de la sustitución parcial de los átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno, a través del dopaje intersticial y/o sustitucional con nitrógeno que causa el solapamiento de los niveles  $\text{N}2p$  y  $\text{O}2p$  e incrementa la anchura de la banda de valencia y reduce la banda prohibida, observando la actividad fotocatalíticas en el rango UV y visible.

Es así como dichos aporte han propuesto el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno para la fabricación de nuevos materiales semiconductores con actividad fotocatalítica, lo han convertido en un ejemplo de la fotocatalisis y su estudio ha recibido especial

atención durante las últimas dos décadas, registrándose un incremento de publicaciones relacionadas con el tema.

En el estudio y preparación de los materiales de N-TiO<sub>2</sub> se ha desarrollado la fabricación de polvos y películas del mismo, utilizando diferentes precursores de óxido de titanio y nitrógeno. Entre los precursores más usados del óxido de titanio se ubican: el isopropóxido de titanio <sup>[34]</sup>, butóxido de titanio <sup>[35]</sup> mientras que como fuente de nitrógeno se registran compuestos orgánicos e inorgánicos nitrogenados entre los más mencionados: amoniaco <sup>[36,37]</sup>, urea <sup>[38,39]</sup>, tiourea <sup>[40]</sup>, trietilamina <sup>[41]</sup>, atmosfera de nitrógeno <sup>[42]</sup>, y cloruro de amonio <sup>[43]</sup> entre otros.

Los procesos de fabricación de películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con diferentes precursores (NTiO<sub>2</sub>-) se pueden realizar por diferentes métodos <sup>[44]</sup>:

- Tratamiento químico de óxidos.
- Sinterización de TiO<sub>2</sub> a altas temperaturas y atmósfera de nitrógeno
- Proceso sol-gel.

Sin embargo, actualmente se considera el proceso sol-gel, como el proceso de mayor eficacia en la preparación de películas de TiO<sub>2</sub> dopados con nitrógeno de alta calidad bajo condiciones suaves de reacción <sup>[45]</sup> y se promueve en un mayor grado la aplicación de materiales semiconductores dopados en procesos fotoasistidos para la producción de hidrógeno y degradación de compuestos orgánicos como el azul de metileno.

Se reporta desde 1972 que Fujishima y Honda demostraron que la energía solar podría ser utilizada para la foto-electrolisis del H<sub>2</sub>O usando un electrodo de platino como cátodo y un electrodo de TiO<sub>2</sub> como foto-ánodo, que iluminado a una longitud de onda adecuada produce la disociación del H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> <sup>[46]</sup>

Para que sea factible la producción de hidrógeno, se ha demostrado necesario que los fotocatalizadores generalmente semiconductores posean una banda de

conducción lo suficientemente negativa; propiedad con la que cuenta el  $\text{TiO}_2$  puesto que mejora la absorción radiación UV y promueve el empleo de las técnicas de dopaje del material que contribuyen a un mayor rendimiento en la descomposición del agua y a procesos económicamente viables en la obtención de recursos energéticos como el hidrogeno a través de la degradación de compuestos orgánicos nocivos en sistemas acuosos, como los fenoles<sup>[47]</sup>.

Para hacer frente a la propuesta de procesos económicamente viables se propone como opción: el uso de celdas fotovoltaicas, que mediante la integración del sistema fotovoltaico y la electrolisis permite la producción electrolítica del hidrogeno y oxidación de contaminantes presentes aguas residuales, constituyendo en general un sistema combinado electroquímico de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas <sup>[47]</sup>, así como la fabricación e investigación de polvos y películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno y otros compuestos.

Durante los últimos años y debido al gran interés que ha generado la fabricación de nuevos materiales semiconductores, la Universidad Industrial de Santander ha promovido diferentes proyectos de investigación entre los cuales se encuentran: Síntesis de fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio conductor por el método dip-coating y su evaluación en la remoción electroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas<sup>[48]</sup>, Desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatitas/ $\text{TiO}_2$  por sol-gel sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas <sup>[49]</sup>, Desarrollo de películas porosas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio conductor ITO por el método Sol-Gel para el uso como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas <sup>[50]</sup> entre otros y actualmente, apoya el desarrollo de proyectos relacionados con el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno y fabricación de películas por sol-gel, utilizando la etanolamina, urea, hidróxido de amonio y etilendiamina cuyos registros como precursores dopantes por el método sol-gel son escasos

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE $\text{TiO}_2$ Y $\text{N-TiO}_2$ EMPLEANDO ETILENDIAMINA Y ETANOLAMINA COMO PRECURSORES DE NITRÓGENO

Empleando butóxido de titanio (IV) como precursor de titanio, la etilendiamina y la etanolamina como precursores de nitrógeno y el butanol como solvente; se prepararon tres clases de soles: sol de  $\text{N-TiO}_2$  etilendiamina, sol de  $\text{N-TiO}_2$  etanolamina y sol de  $\text{TiO}_2$ . Las relaciones molar butóxido de titanio (IV): precursor de nitrógeno empleadas fueron 1:2, 1:3 y 1:4.

Con el fin de determinar las condiciones necesarias para la preparación de soles estables, se tuvieron en cuenta las siguientes variables: relación molar butóxido de titanio (IV): butanol, cantidad de agua, forma de adición de agua y orden de adición del agua

El procedimiento que se planteó para la preparación de los soles de  $\text{N-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se describe a continuación y se detalla en el anexo B

#### 4.1.1 Preparación de los soles de $\text{N-TiO}_2$ etilendiamina y $\text{N-TiO}_2$ etanolamina

Los soles fueron preparados bajo agitación constante (450 rpm) y a temperatura ambiente.

En un vaso de precipitado de 100 mL se adicionó una mezcla de 24,6 mL de butanol y 5 mL de butóxido de titanio, que se mantuvo en agitación continua por 5 minutos. Transcurrido el tiempo de homogeneización se adicionó gota a gota el volumen correspondiente del precursor de nitrógeno de acuerdo con la relación molar butóxido de titanio (IV): precursor de nitrógeno (etilendiamina/etanolamina)

deseada. Finalizada la adición del precursor de nitrógeno el sistema continuó en agitación durante 120 minutos.

Paralelamente, en un vaso de precipitado de 25 mL y bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura de la mezcla anterior, se preparó una mezcla de 0.132 mL de agua desionizada y 5 mL de butanol.

Transcurrido el tiempo de homogeneización de 120 minutos, se adicionó gota a gota la mezcla de agua/butanol sobre la mezcla de butanol, butóxido de titanio y precursor de nitrógeno; cada gota en un intervalo de 30 segundos. Finalizada la adición de la mezcla agua-butanol, el sistema se dejó en agitación por 60 minutos para evitar la gelificación del mismo.

Al terminar el periodo de estabilización, el sistema se llevó a calentamiento a reflujo a 85°C con agitación constante (450 rpm) por 18 horas.

#### **4.1.2 Preparación de los soles de TiO<sub>2</sub>**

Se siguió el procedimiento de preparación de soles de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina y N-TiO<sub>2</sub> etanolamina, pero se omitió el paso de adición del precursor de nitrógeno.

- **Análisis estabilidad de los soles:** entre las pruebas cualitativas para determinar la estabilidad de los soles de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub> se midió su *viscosidad* en un viscosímetro Brookfield DV-III marca Brookfield engineering laboratories y su *tamaño de partícula promedio* en un equipo de DLS marca MALVERN Zetasizer nano 2590, al terminar el proceso de preparación.

Para descartar la presencia de precipitados en los soles obtenidos, cada uno se examinó a través del microscopio óptico binocular HIROX HK-7700.

## **4.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>**

### **4.2.1 Elaboración de las películas**

Para la elaboración de películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, se utilizó como sustrato una lámina de acero inoxidable AISI 304 de dimensiones 2x2 cm. Antes de realizar los recubrimientos, los sustratos fueron lijados manualmente, con hojas de lija número 320, 400 y 600; lavados con etanol durante 30 minutos en un baño de ultrasonido y secados a temperatura ambiente.

Los recubrimientos de 2 capas se realizaron por inmersión-extracción, utilizando la técnica dip-coating a una velocidad de 10 cm/min. Posteriormente, dichos recubrimientos se secaron a 100°C y 130°C, por un periodo de 12 horas para cada temperatura y en seguida se sometieron a calcinación, con una velocidad de calentamiento de 0.5°C/min hasta 350°C, con una hora de sostenimiento.

## **4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>**

La morfología, la cristalinidad y las propiedades ópticas de las películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> preparadas se examinaron por medio de diferentes técnicas.

#### **4.3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa.**

Esta técnica se utilizó para la determinación del band gap de las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina, N-TiO<sub>2</sub> etanolamina y TiO<sub>2</sub>. La toma de datos se efectuó en el equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, realizando un barrido espectral de 300 a 600 nm. Cada una de las películas se sujetó en un portamuestras cuidando que el área expuesta fuera la misma entre cada medida.

#### **4.3.2 Caracterización electroquímica de los fotoánodos**

Las propiedades electroquímicas fueron evaluadas haciendo uso de técnicas potenciodinámicas como voltamperometría lineal y mediciones de potencial a circuito abierto con luz y sin luz, con el fin de determinar el voltaje necesario para que se diera la oxidación del fenol en oscuridad y por influencia de la fotocorriente generada, asimismo para distinguir el tipo de semiconductor con el cual se estaba trabajando. Para la realización de estas pruebas se utilizó un potenciostato/galvanostato ZRA (GAMRY Instrument Reference 600) y una celda de tres electrodos (Anexo C). Se empleó un electrodo de referencia o patrón de calomel saturado de marca GAMRY, acondicionado en un capilar de Luggin, cuyo potencial es de +0.2415 contra el electrodo estándar de hidrógeno y una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo, que ofrece un área superficial alta permitiendo limitar las medidas al electrodo de trabajo únicamente. El electrodo de trabajo fue un electrodo rectangular de acero inoxidable, recubierto con una película de N-TiO<sub>2</sub> y con un área geométrica de 2 cm<sup>2</sup>. Tanto el área del electrodo como su parte posterior, fueron delimitadas y recubiertas con esmalte. La distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo fue de 1 cm mientras que para el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia fue aproximadamente de 0,5 cm. La solución empleada para esta caracterización se preparó con agua desionizada (18.2MW cm) con una concentración de electrolito y

fenol de 0.1 M y 50 ppm respectivamente. Antes de cada prueba la especie oxidante ( $O_2$ ) fue eliminada de la solución burbujando nitrógeno ( $N_2$ ) de forma continua durante 30 minutos.

### **4.3.3 Microscopía de barrido electrónico**

La morfología de las películas se evaluó a través de las micrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM); se obtuvieron a 10,00 KV con el equipo Jeol modelo Quanta FEG 650. Mediante espectroscopía de energía dispersa (EDS) se determinó semi-cuantitativamente el contenido de nitrógeno en las películas.

### **4.3.4 Difracción de rayos X.**

Las películas fueron montadas en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. La medición se realizó en un difractómetro BRUKER modelo DB ADVANCE con geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 KV, corriente 30 mA, RD 0.6 mm, RS  $2,5^\circ$ , muestra  $0.01526^\circ$  de  $2\theta$ , rango de medición  $10^\circ - 90^\circ 2\theta$ , radiación CuK $\alpha$ 1, filtro de níquel y detector lineal Lynxeye.

## **4.4 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub> MEDIANTE LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

Para la evaluación de las películas se utilizó una celda de dos electrodos (Anexo D) separados entre sí por una distancia de 1.5 cm; como cátodo se usó una lámina de acero inoxidable, y como fotoánodo las películas de N-TiO<sub>2</sub>

sintetizadas. El voltaje necesario fue suministrado por una fuente de alimentación de corriente continua marca Agilent 08001<sup>a</sup>. La irradiación con luz visible se efectuó con una lámpara de halogenuro metálico de 150 W, con un rango de emisión entre 340 y 780 nm, y una longitud de onda máxima de 590 nm (Anexo A). Los voltajes y amperajes fueron medidos con multímetros. Todos los ensayos se realizaron utilizando 120 ml de una solución compuesta por 50 ppm de fenol y 0.1 M de NaCl, el pH se ajustó a 11 y se suministró un voltaje de 1.2 V sobre un área de 2 cm<sup>2</sup>. El tiempo de reacción fue de 2.5 horas

La celda se adecuó de tal forma que una de las caras del fotoánodo (película de N-TiO<sub>2</sub> o de TiO<sub>2</sub>) estuviera expuesta directamente a la radiación. Previo a la realización de cada ensayo, la solución de fenol se mantuvo en burbujeo de oxígeno y agitación durante 30 minutos (tiempo de pre reacción). De igual forma, durante el transcurso de la reacción se mantuvo burbujeo constante de aire y agitación con el fin de evitar la pasivación del fotoánodo-

Con el fin de determinar la influencia del dopaje del TiO<sub>2</sub>, así como, el efecto de la luz (fotólisis/fotocatálisis) y la electricidad (electrocatalisis) sobre cada película, se realizaron una serie de blancos o experimentos control, bajo las mismas condiciones de la reacción fotoelectrocatalítica (50 ppm de fenol, 0.1 M de NaCl, pH 11, 1.2 V y 2.5 h de reacción), pero realizando las siguientes variaciones:

- Exposición de la solución de fenol directamente a la radiación aportada por la lámpara de halogenuro metálico (fotólisis)
- Exposición de las películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> a la radiación únicamente (fotocatálisis)
- Aplicación de voltaje (1.2 V) únicamente sobre las películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> (electrocatalisis)
- Reacción fotoelectrocatalítica usando una película de TiO<sub>2</sub> sin dopar

Además, se realizó la reacción fotoelectrocatalítica dos veces (R1 y R2) por cada película de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, tratando de encontrar algún grado de reproducibilidad.

Durante cada ensayo se tomaron muestras de 0.5 mL, a los 90 y 150 minutos, partiendo del tiempo de pre-reacción. Dichas muestras se aforaron a 1.5 mL, se centrifugaron y filtraron con filtros de Nylon de 0.20  $\mu$ m.

El seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopía ultravioleta visible-en un espectrofotómetro Agilent 8453, monitoreando la banda ubicada a 270 nm, atribuida al fenol. Para la cuantificación del fenol se empleó la curva de calibración construida con soluciones patrón de 0, 25, 50 y 75 ppm (Anexo E)

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE TiO<sub>2</sub> Y N-TiO<sub>2</sub> EMPLEANDO ETILENDIAMINA Y ETANOLAMINA COMO PRECURSORES DE NITRÓGENO

El butóxido de titanio (IV) se seleccionó como precursor de titanio por ser un alcóxido metálico de baja polaridad, cuya estructura, conformada por cadenas alquílicas de mayor longitud en comparación con las de los grupos alquilo de otros alcóxidos de uso común como el etóxido de titanio y el isopropóxido de titanio, le confiere menor reactividad durante la hidrólisis<sup>[30]</sup>. Lo anterior se explica considerando la relación existente entre la longitud de la cadena alquílica y la velocidad de hidrólisis: a mayor longitud, mayor impedimento estérico y por tanto menor reactividad del alcóxido con el agua. Es posible predecir que las velocidades de hidrólisis aumentan en el orden butóxido de titanio (IV) < isopropóxido de titanio < etóxido de titanio.

Como solvente se eligió el butanol; la relación molar butóxido de titanio: butanol fue una variable de gran influencia en la estabilización de los soles. Una relación molar butóxido de titanio (IV): butanol alta confiere mayor resistencia frente a la gelificación y contribuye a la obtención de soles con mayor estabilidad. Las relaciones molares ensayadas fueron 1:9, 1:18 y 1:22. Para la relación molar 1:9 el sol gelificó durante la adición de agua, mientras que la relación molar 1:18 se mantuvo estable una vez adicionados todos los precursores y antes de llevar a reflujo gelificó. La relación molar 1:22 fue la relación más apropiada para reducir las velocidades de hidrólisis y condensación, al aumentar el tiempo de gelificación a 2 meses y mejorar la viscosidad aparente de los soles.

Por otra parte, la adición de agua permitió establecer aspectos determinantes en la obtención del sol. Estos aspectos se definieron como: a) cantidad de agua adicionada, b) orden y c) forma de adición. La primera variable a tratar fue el orden de adición, para lo cual se encontró que los soles que soportaron mejor la adición de agua fueron aquellos preparados sobre una mezcla inicial de solvente, alcóxido y precursor de nitrógeno. Sin embargo, debido a que dichos soles no eran lo suficientemente estables, se ensayó variar la cantidad de agua en relaciones estequiométrica, subestequiométrica y por encima de la estequiométrica. Los soles preparados usando una cantidad estequiométrica y por encima de la estequiométrica fueron estables por 24 horas y 1.5 horas respectivamente, mientras que aquellos preparados con una cantidad subestequiométrica, adicionada gota a gota, en un intervalo de 30 segundos cada una, fueron estables durante dos meses.

Los precursores de nitrógeno fueron la etilendiamina y la etanolamina. Las relaciones molares butóxido de titanio: precursor de nitrógeno utilizadas fueron 1:2, 1:3 y 1:4. Al comparar el sol preparado con etilendiamina con el sol de etanolamina, se pudieron percibir ciertas diferencias relacionadas con cambios de coloración, estabilidad durante y después de la adición de agua, viscosidad y tamaño de partícula. En primer lugar, tanto los soles de etilendiamina como los de etanolamina mostraron cambio de coloración de incoloro a amarillo una vez adicionado el compuesto de nitrógeno y una intensificación de éste durante el tiempo de añejamiento; sin embargo, la tonalidad e intensidad de tal color fue más notoria en los soles de etanolamina (Anexo F). Sabiendo que la coloración se debe a la absorción en el espectro visible, lo que provoca transiciones electrónicas entre los conjuntos de orbitales d, en los complejos metálicos, cuya diferencia de energía ( $\Delta E$ ) puede relacionarse con la longitud de onda absorbida, el cambio de coloración en los soles obtenidos probablemente está relacionado con cambios estructurales debidos a la formación de enlaces de coordinación entre la

etilendiamina, ligando nucleofílico bidentado, o la etanolamina, ligando nucleofílico bidentado e hidroxilado, con el centro metálico ( $Ti^{4+}$ )<sup>[30]</sup>.

Los soles más estables para ambos precursores fueron aquellos en los cuales se adicionó el agua después de adicionar el precursor de nitrógeno que al actuar como un agente quelante contribuyó a reducir el número de grupos alcoxi hidrolizables del precursor de titanio y a bloquear los sitios de coordinación de los centros metálicos, logrando una disminución en la velocidad de hidrólisis y condensación<sup>[31]</sup>.

Pese a lo anterior, la estabilidad del sol de etilendiamina se vio alterada al añadir el agua, por lo cual fue necesario su sometimiento a reflujo considerando que la mayoría de compuestos que tienen como ligando a la etilendiamina, requieren de calentamiento para lograr un acomplejamiento efectivo<sup>[51]</sup>. Con fines comparativos, y asimismo buscando mejorar el acomplejamiento entre el alcóxido de titanio y el precursor de nitrógeno se propuso el calentamiento a reflujo para la síntesis de los soles.

De igual forma, se observó que al incrementar la relación molar entre el butóxido de titanio (IV) y los precursores de nitrógeno, se dio un ligero aumento en la viscosidad del sol, según se muestra en la tabla 1.

Los valores de pH de los soles de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina, N-TiO<sub>2</sub> etanolamina y TiO<sub>2</sub>, fueron 13.63, 12.71 y 7.60 respectivamente. Se puede apreciar que el carácter básico aumenta en el orden, sol de TiO<sub>2</sub> < sol de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina < sol de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina, y a su vez este orden se relaciona con el tamaño de partícula de los soles de N-TiO<sub>2</sub>, que se presenta en la tabla 2, y el de TiO<sub>2</sub> igual a 1.77 nm. En la tabla 2 se observa un mayor tamaño de partícula en los soles con etilendiamina probablemente influenciado por el aumento del pH del sol<sup>[52]</sup>.

**Tabla 1.** Viscosidad de los soles de N-TiO<sub>2</sub>

Viscosidad [cP]			
Precursor de nitrógeno	Relación molar		
	Alcóxido: Precursor de nitrógeno		
	1:2	1:3	1:4
Etilendiamina	3.02	3.15	3.22
Etanolamina	3.27	3.31	3.59

**Tabla 2.** Tamaño de partícula de los soles de N-TiO<sub>2</sub> obtenido por DLS

Tamaño de partícula [nm]			
Precursor de nitrógeno	Relación molar		
	Alcóxido: Precursor de nitrógeno		
	1:2	1:3	1:4
Etilendiamina	25.02	17.37	42.23
Etanolamina	17.87	12.80	15.83

Una vez evidenciadas algunas características que comprueban la obtención de los soles con etilendiamina/etanolamina, como el tamaño de partícula promedio inferior a 100 nm para cada relación molar, se procedió a observarlos a través del microscopio (Anexo G) para identificar la ausencia de suciedad y/o precipitados que pudieran afectar su estabilidad y la homogeneidad de las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de los mismos. Las imágenes permiten observar soles libres de suciedad, impurezas y/o precipitados.

Finalmente, el sol de TiO<sub>2</sub> se preparó buscando encontrar diferencias entre sus propiedades y las de los soles de etilendiamina/etanolamina. Este sol presentó un valor de viscosidad igual a 3.01 cP.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>

### 5.2.1 Espectroscopía de reflectancia difusa.

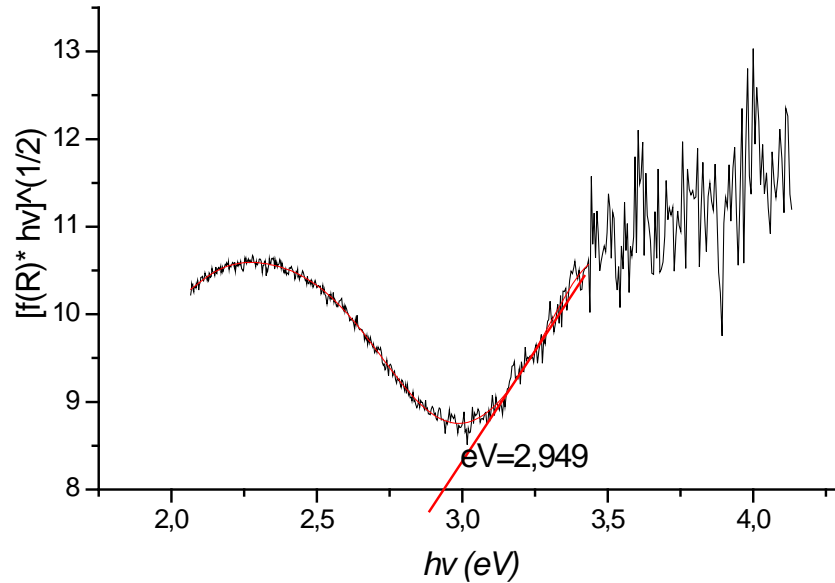
En la tabla 3 se registran los valores correspondientes al *band gap* de las películas de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>, calculados mediante el modelo de Kubelka-Munk.

**Tabla 3.** Valores de *band gap* aproximados para las películas de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>, obtenidos por el modelo de Kubelka- Munk

Película	<i>Band gap</i> (eV)	$\lambda$ asociada (nm)
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2)	2.949±0.001	420
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:3)	2.986±0.001	416
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:4)	3.121±0.001	398
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:2)	3.197±0.001	388
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:3)	2.912±0.001	426
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:4)	3.190±0.001	389
TiO <sub>2</sub>	3.205±0.001	387

Este modelo permite realizar un cálculo aproximado del valor del *band gap*, en unidades de eV, al graficar la función de Kubelka-Munk  $[f(R) * hv]^{1/2}$  versus  $hv$ , utilizando los datos obtenidos de los espectros de reflectancia y trazando una línea tangente desde el punto de inflexión de la curva hasta el punto de corte de la tangente con el eje horizontal, según se muestra en la figura. Los cálculos detallados se presentan en el Anexo H.

**Figura 7.** Determinación del *band gap* para una película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2)



Fuente: Autores

Las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2), (1:3) y (1:4) y N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:3) mostraron una disminución en el valor de *band gap*. Los menores valores obtenidos fueron para las películas de N-TiO<sub>2</sub> con relaciones 1:2 y 1:3 de etanolamina y para la relación 1:3 de etilendiamina, en comparación con el valor obtenido para la película de TiO<sub>2</sub>, de 3.2 eV aproximadamente. Se presume que dicha disminución puede estar relacionada con la presencia de estados localizados originados por la inserción de átomos de nitrógeno en la red del dióxido de titanio <sup>[53]</sup>, lo cual podría dar un indicio de la fotoactividad de las películas de N-TiO<sub>2</sub> en el rango visible.

## 5.2.2 Caracterización electroquímica de los fotoánodos

### 5.2.2.1 Determinación de la fotoactividad de las películas de N-TiO<sub>2</sub>

El potencial a circuito abierto (OCP) es una medida sin flujo neto de corriente a través del circuito externo de la celda electroquímica. De esta manera el OCP es una medida efectiva y sensible para registrar fenómenos espontáneos que ocurren a corriente cero en la interfaz entre el semiconductor y la solución, entre ellos corrosión de metales, deposiciones no electrolíticas de Ag, adsorción y absorción de especies neutras y de iones en la superficie de metales, y estabilidad química de hidrogeles acrílicos <sup>[54]</sup>; para este caso práctico la medición del OCP permite determinar con que tipo de semiconductor se está trabajando.

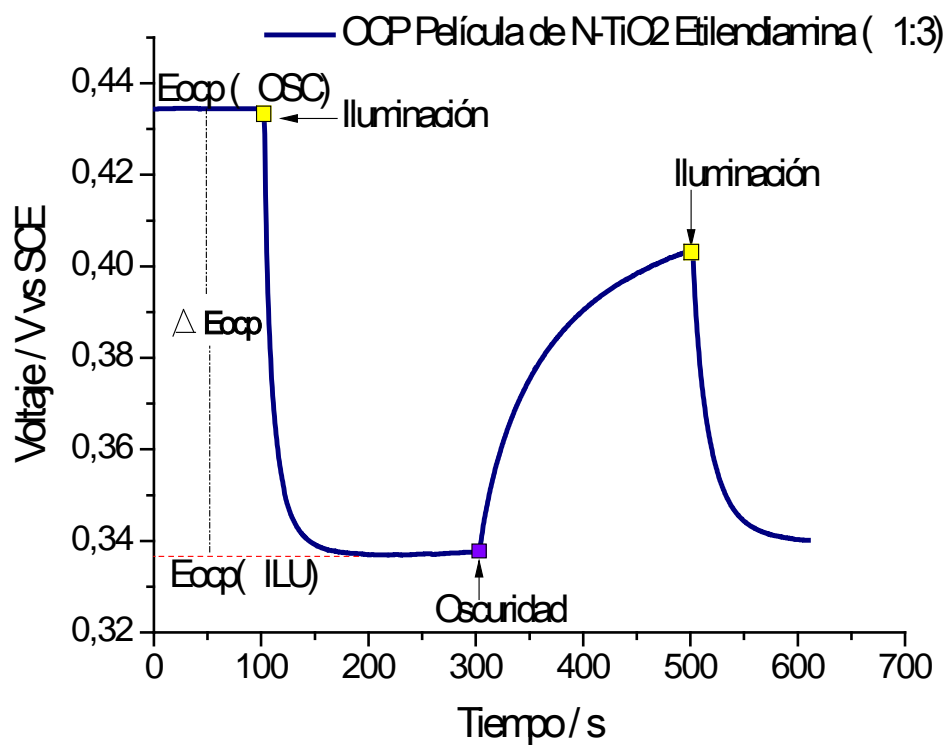
Los cambios de OCP (eje y) característico para las películas de N- TiO<sub>2</sub> en las condiciones de medición al aplicar iluminación y oscuridad se presentan en la figura 8.

Al iluminar la película de N-TiO<sub>2</sub> a circuito abierto (sección de iluminación en la figura 6) se forman pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) que propician reacciones de oxidación-reducción en la interfaz semiconductor/solución, modificando el valor de OCP, que se desplaza hacia valores menos positivos como consecuencia de la acumulación de electrones en la banda de conducción y luego tiende a estabilizarse en un valor de potencial estacionario, en respuesta al equilibrio entre la generación y recombinación del par electrón-hueco; este comportamiento es característico de los semiconductores tipo n.

Una vez se da la estabilización del potencial, se quita la fuente de iluminación y empieza a darse la evolución del OCP en la oscuridad, en este periodo pueden suceder diferentes fenómenos: los electrones se recombinan, hay transferencia de electrones libres en la banda de conducción, atrapamiento/liberación de electrones

en estados superficiales y/o estados superficiales profundos, que modifican nuevamente los valores de OCP de forma asintótica hacia potenciales más positivos, que tienden al igual que en el periodo de iluminación, a establecer un equilibrio.

**Figura 8.** Evolución del OCP entre 0 y 60 minutos para una película de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:3) en una solución de fenol de 50 ppm y HClO<sub>4</sub> 0.1M



Fuente: autores

El eje horizontal se utiliza con el fin de comparar el tiempo de respuesta para cada película al aplicarse iluminación o mantenerse en oscuridad y determinar diferencias que podrían ser atribuibles a la estructura de los materiales analizados.

Las gráficas de potencial a circuito abierto con iluminación y sin iluminación para las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas con etilendiamina o etanolamina se muestran en el anexo I. Además de observar su comportamiento como semiconductores tipo n, es posible asignar una fotorespuesta asociada a la presencia de un delta de potencial entre el valor de OCP ( $\Delta E_{ocp}$ ) en la oscuridad y el de iluminación ( $E_{OCP} (OSC) - E_{OCP} (ILU)$ ), lo que podría servir como prueba cualitativa para determinar algún efecto de la irradiación con luz visible sobre las películas, siendo mayor para las que presentan valores de  $\Delta E_{ocp}$  mayores.

Según las variaciones en las medidas con luz y sin luz, se estima un delta de potencial entre 0.08 y 0.11 V vs SCE para los diferentes fotoánodos trabajados, a excepción del fotoánodo de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:4), para el cual se obtiene un delta igual a 0.068 V vs SCE.

En las gráficas presentadas en el anexo I, se observa la caída rápida del OCP hacia potenciales menos positivos una vez efectuada la primera iluminación, y en el periodo de oscuridad una respuesta retardada de los semiconductores en la recuperación del potencial probablemente generado por la presencia de una gran concentración de estados superficiales en las películas de N-TiO<sub>2</sub>, que se comportan como trampa de electrones, generando respuestas adversas e intensas en cortos periodos de tiempo.

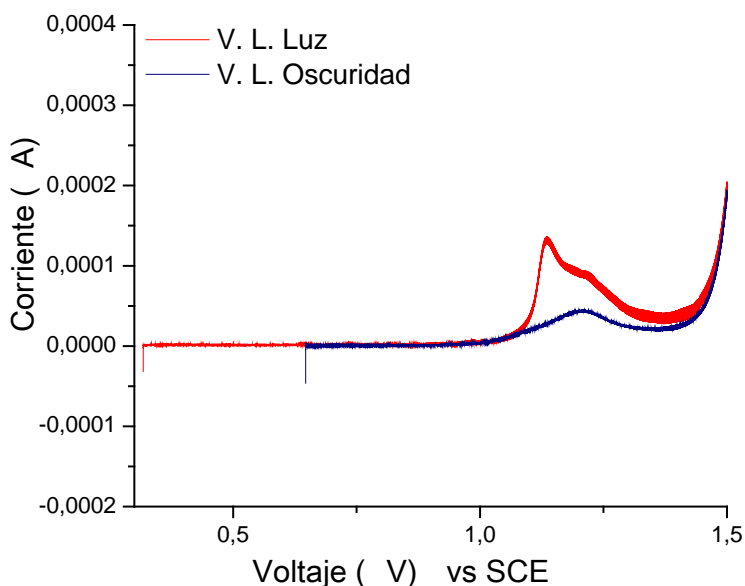
Teniendo en cuenta lo anterior, y de manera más específica, en las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2, 1:3 y 1:4) (Anexo I), se observa un efecto retardado en el proceso de alcanzar el valor de potencial estacionario durante la iluminación, al igual que la ausencia de variaciones heterogéneas del OCP en los periodos de iluminación y oscuridad, para las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:3 y 1:4)

### 5.2.2.2 Voltamperometría de barrido lineal

En las figura 9 y 10, se muestran los voltamperogramas obtenidos para electrodos de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina y N-TiO<sub>2</sub> etanolamina bajo iluminación y en oscuridad, sobre una solución compuesta por 50 ppm de fenol y 0.1 M de HClO<sub>4</sub>

El barrido se inició desde el potencial a circuito abierto de cada película, con una velocidad de 10 mV s<sup>-1</sup>, observándose durante el periodo de oscuridad un aumento de corriente hacia potenciales positivos cercanos a 1.2 V vs SCE, originado por el proceso de oxidación de fenol. Continuando el barrido hacia potenciales más positivos se da en 1.5 V vs SCE un rápido aumento en la corriente, producto de la evolución del medio.

**Figura 9.** Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2) bajo iluminación y oscuridad sobre una solución de 50 ppm de fenol y 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, a 10 mV s<sup>-1</sup>



Fuente: autores

La prueba bajo iluminación inició también desde el potencial a circuito abierto, al desplazarse hacia valores de potencial más positivos, en 1.15 V vs SCE hubo aumento en la corriente atribuido al proceso de oxidación de fenol propiciado por la contribución de la luz, de la misma forma se encontró en 1.2 V vs SCE el aumento en la corriente encontrado para el proceso en oscuridad, pero con una intensidad menor a la anterior. Si fuera posible realizar una deconvolución de las dos curvas, probablemente se encontraría que la corriente generada por el proceso de oxidación de fenol es mayor cuando el proceso está asistido por iluminación.

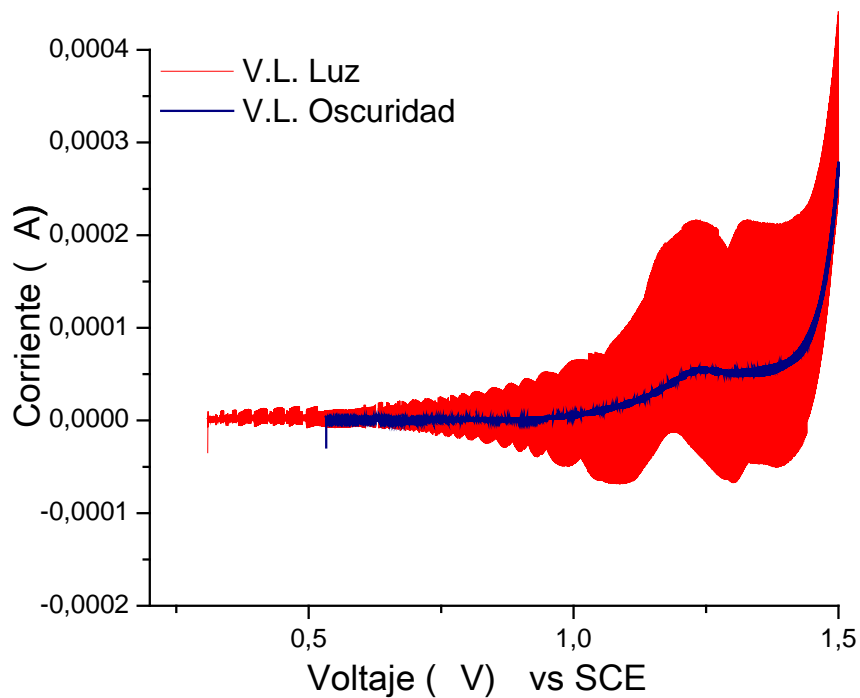
Los voltamperogramas obtenidos para todas las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (Anexo J) mostraron un aumento considerable en el pico de oxidación durante la iluminación con respecto al pico de oxidación obtenido en la oscuridad, evidenciando la contribución de la luz en el proceso de oxidación. En las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina se observó que la fotocorriente generada durante el tiempo de medida para el proceso con luz (fotoelectroquímico) en comparación con el proceso sin luz (electroquímico). no puede observarse claramente, debido a la alta relación señal ruido propiciado por una rápida recombinación del par electrón hueco que a su vez, están relacionados con una elevada concentración de estados localizados en el material, que actúan como sitios de atrapamiento de electrones.

Asimismo, para cada relación Ti: precursor de nitrógeno usado en la preparación de los diferentes fotoelectrodos, se evidenció un menor o mayor aumento de la corriente fotogenerada, obteniéndose que, en películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina una relación 1:2, conlleva a un mayor aumento de corriente bajo iluminación (figura 9).

Las películas de etilendiamina no presentan diferencias significativas entre sí, sin embargo, es posible apreciar una mejor respuesta para una relación 1:2. Lo

interesante en el comportamiento de estas últimas es el ensanchamiento en la línea de las curvas que están bajo iluminación (ver figura 10), lo cual se atribuye a la alta recombinación de los pares electrón-hueco

**Figura 10.** Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:2) sobre una solución de 50 ppm de fenol y 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, a 10 mV s<sup>-1</sup>

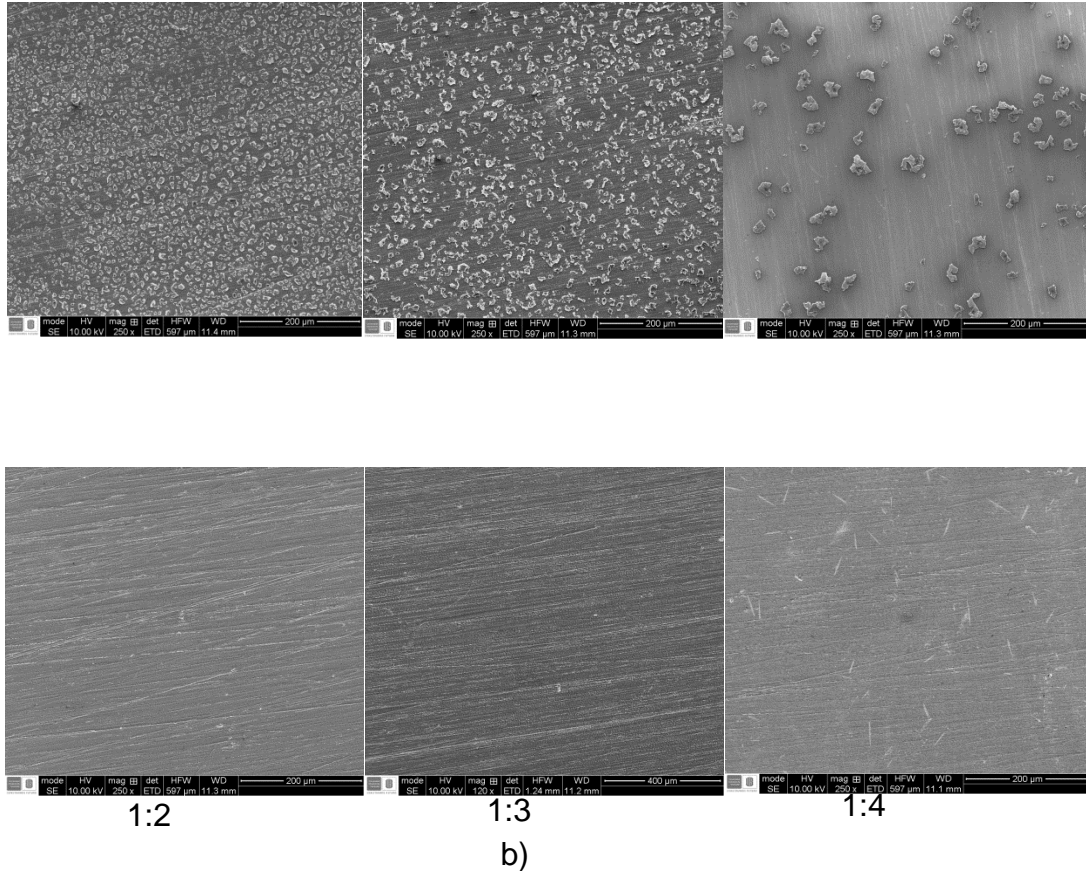


Fuente: autores

### 5.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías a una magnificación de 250 mediante esta técnica, permiten observar diferencias morfológicas entre las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina y N-TiO<sub>2</sub> etanolamina.

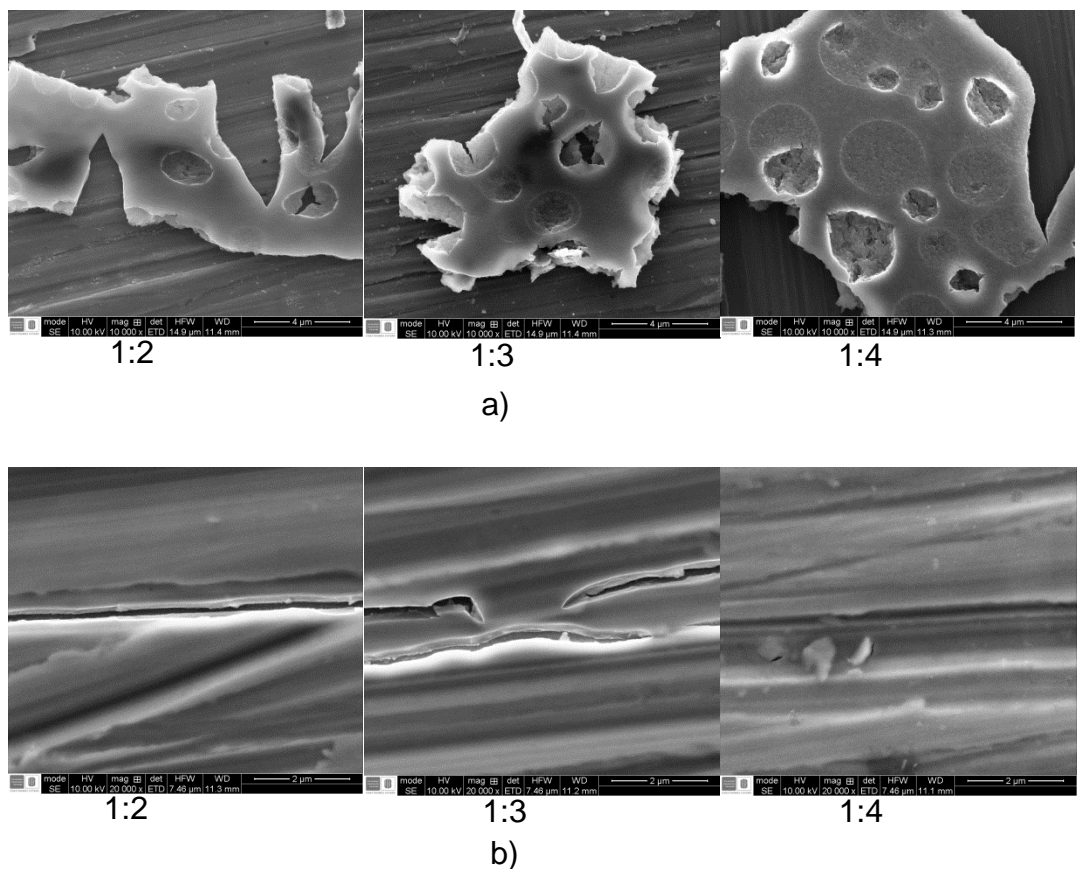
**Figura 11.** Micrografías SEM de las películas de a) N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4) y b) N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2, 1:3 y 1:4) magnificación 250x



Como se aprecia en la figura 11, las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina presentan una superficie no homogénea compuesta por agregados, cuyo tamaño y distribución varía entre una proporción y otra, observándose que al aumentar la proporción butóxido de titanio (IV): precursor de nitrógeno aumenta el tamaño de los agregados y disminuye la cantidad distribuida sobre la película mientras que las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina son homogéneas y son muy similares entre las diferentes proporciones molares precursor de titanio: precursor de nitrógeno empleadas (1:2, 1:3 y 1:4) para su preparación.

Un mayor acercamiento (figura 12) permite observar que los agregados presentes en las películas de etilendiamina son estructuras porosas, con diferentes formas y diámetro (tamaño) de poro, cuyos valores aproximados se encuentran en el rango de 1 a 4  $\mu\text{m}$ .

**Figura 12.** Micrografía SEM de las películas de a) N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4) magnificación 10.000x y b) N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2, 1:3 y 1:4) magnificación 20.000x

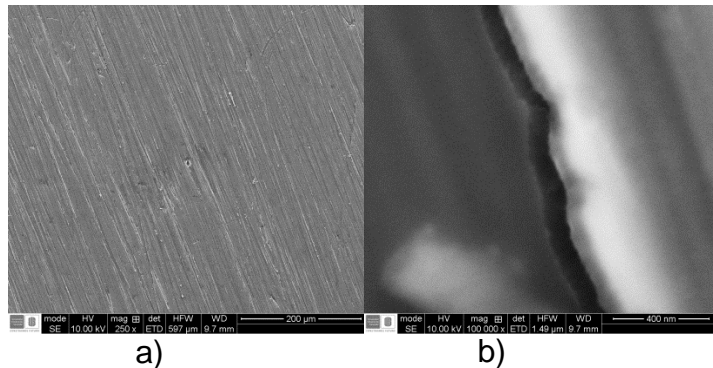


Es posible diferenciar en las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina la presencia de un recubrimiento con espesor diferenciable sobre la lámina de acero inoxidable empleada como sustrato. Además tomando como ejemplo la película con relación

1:4 la presencia de partículas de tamaño nanométrico del recubrimiento sobre el acero.

La figura 13 corresponde a las micrografías de la película de  $\text{TiO}_2$ , la cual evidencia una superficie homogénea, similar a las preparadas con etanolamina pero de menor espesor.

**Figura 13.** Micrografía SEM de las películas  $\text{TiO}_2$  magnificación a) 250x b)100.000x



Los análisis de composición porcentual elemental puntual obtenido por EDS (Anexo K) para las películas de N- $\text{TiO}_2$  etanolamina y N- $\text{TiO}_2$  etilendiamina reflejan que las películas de N- $\text{TiO}_2$  están constituidas por elementos de interés como titanio, oxígeno y nitrógeno, cuya presencia es atribuida al recubrimiento y otros como el hierro, cromo y níquel a la composición del sustrato.

En las películas de N- $\text{TiO}_2$  etilendiamina, el porcentaje de nitrógeno aumenta al pasar de una relación 1:2 a 1:4. Sin embargo, en las películas de N- $\text{TiO}_2$  etanolamina, solamente logra apreciarse el contenido de nitrógeno en una relación. Hay que considerar que los porcentajes proporcionados por el EDS, son semicualitativos y dependen de la distribución de los elementos en la muestra, su

uniformidad y homogeneidad, por lo que, no se pueden tomar como resultados generales, si solo se está observando una porción de la superficie.

El titanio y el oxígeno se encuentran en pequeñas cantidades, sin embargo cabe resaltar que para la mayoría de las películas de N-TiO<sub>2</sub>, la relación entre los porcentajes atómicos entre estos dos elementos determinados por esta técnica (ver tabla 4) se puede aproximar a una proporción 1:2 y a su vez relacionar con la presencia e identificación del TiO<sub>2</sub> en este análisis.

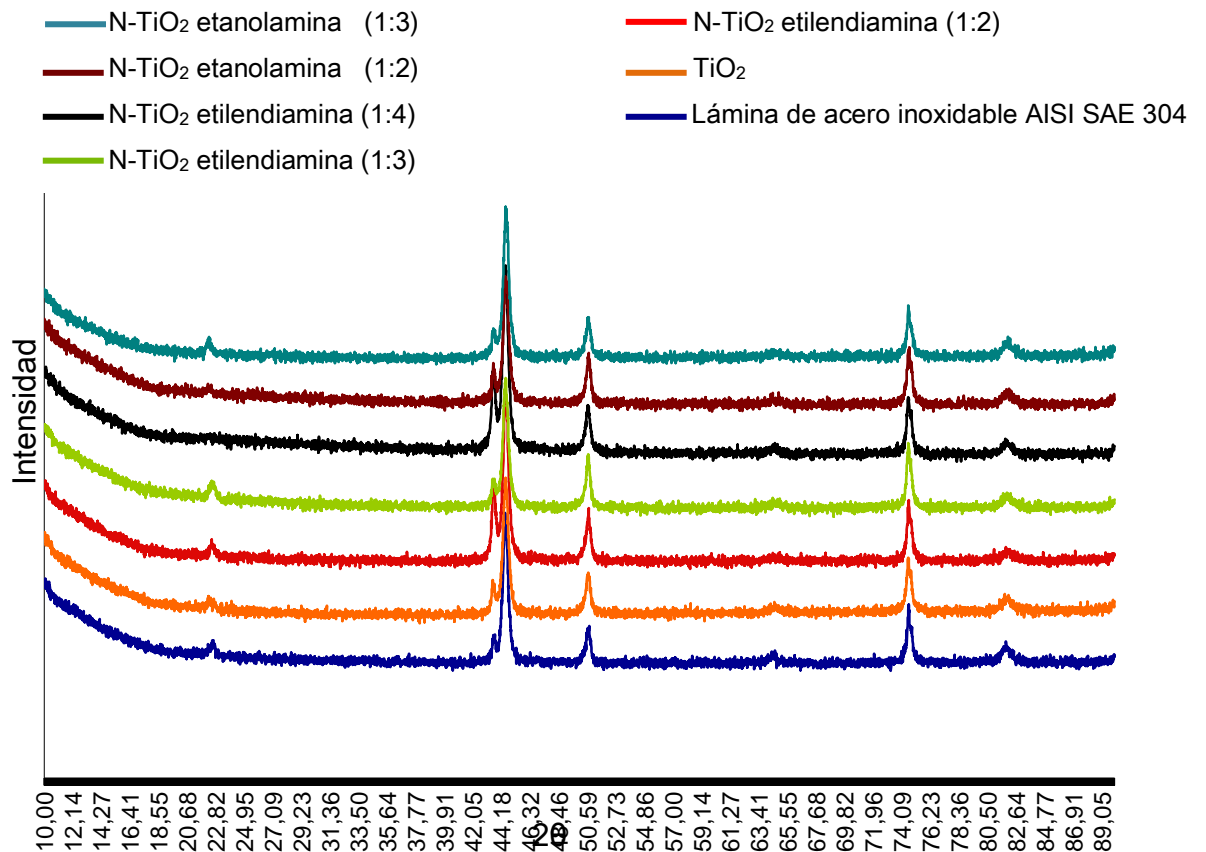
**Tabla 4.** Porcentaje atómico determinado por EDS para el titanio, oxígeno y nitrógeno en las películas de N-TiO<sub>2</sub>

<b>Película</b>	<b>% atómico Titanio</b>	<b>% atómico Oxígeno</b>	<b>% atómico Nitrógeno</b>
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:2)	2,05	11,28	0
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:3)	2,70	11,54	0,63
N-TiO <sub>2</sub> etanolamina (1:4)	2,17	11,73	0
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:2)	16,30	28,80	0.78
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:3)	9,44	20,39	1.63
N-TiO <sub>2</sub> etilendiamina (1:4)	13,21	22,88	2.74

#### 5.2.4 Difracción de rayos X

En la figura 14 se presenta el perfil de difracción de las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4), N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2 y 1:3), TiO<sub>2</sub> y de una lámina de acero inoxidable AISI-SAE 304 empleada como blanco.

**Figura 14.** Perfil de difracción de las películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina/etanolamina y TiO<sub>2</sub>

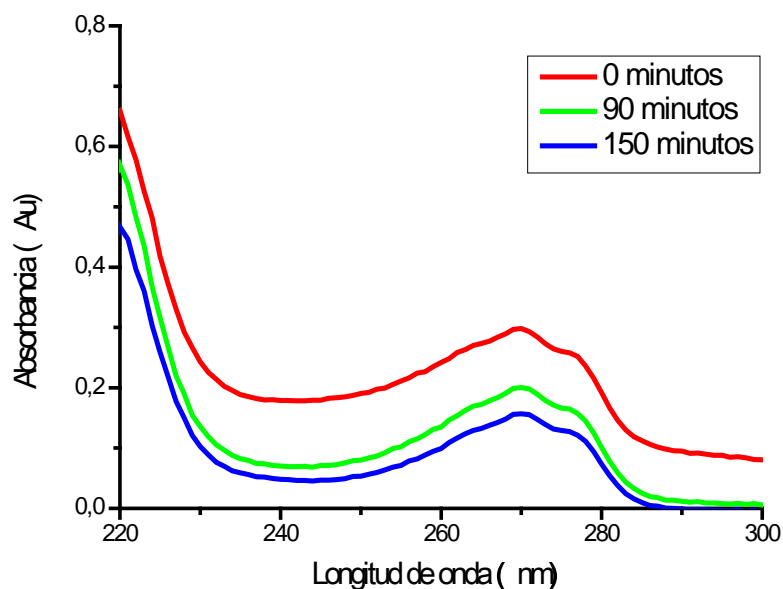


Las películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> presentan el mismo perfil de difracción del blanco. No fue posible advertir la presencia del TiO<sub>2</sub> en alguna de sus formas polimórficas (brookita, anatasa o rutilo), debido principalmente a que las fases relacionadas con el TiO<sub>2</sub> se encuentran en un porcentaje inferior al 1% el cual es el límite de detección de los rayos X.

## 6. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN DE FENOL

La figura 15 muestra el seguimiento de la reacción de oxidación de fenol empleando un fotoánodo de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2). Un perfil similar se encontró para todas las películas evaluadas.

**Figura 15.** Seguimiento de la reacción de oxidación de fenol usando una película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2)



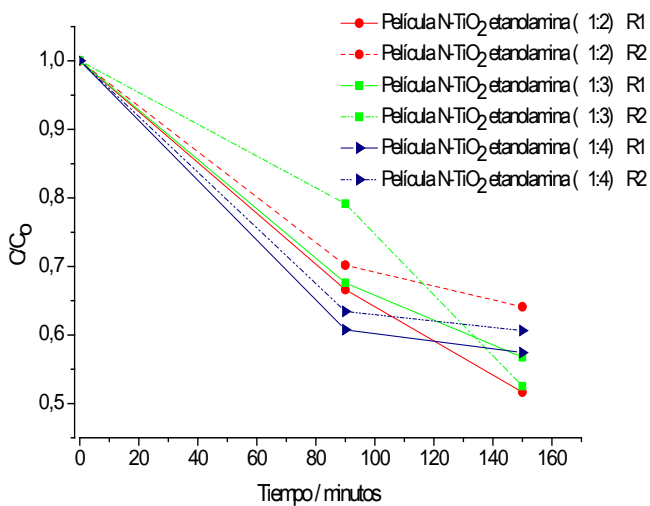
Fuente: autores

En la figura es posible apreciar una disminución en la absorbancia de la banda característica del fenol, ubicada a 270 nm. Las concentraciones de fenol para cada punto monitoreado durante las reacciones de oxidación fueron determinadas usando la ecuación de la curva de calibración (Anexo E). En las figuras 16 y 17 se relacionan las concentraciones de fenol en función del tiempo, obtenidas durante

las evaluaciones fotoelectrocatalíticas (R1 y R2) sobre fotoánodos de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina/etanolamina (1:2, 1:3 y 1:4).

En las gráficas se observa el comportamiento de cada película frente a la reacción de oxidación de fenol y su variación entre las dos reacciones (R1 y R2) realizadas bajo las mismas condiciones.

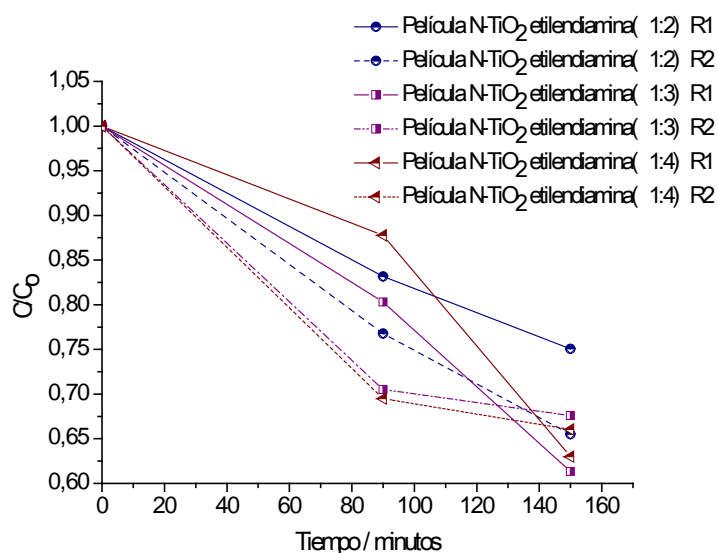
**Figura 16.** Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocatalisis de una solución de 50 ppm de fenol usando fotoánodos de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina



Fuente: autores

La gráfica permite ver que hay un comportamiento homogéneo entre las dos reacciones para la película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:4) durante los 150 minutos de reacción, mientras que el comportamiento de la película de N-TiO<sub>2</sub> (1:2) es uniforme hasta los 90 minutos de reacción, tiempo a partir del cual el cambian considerablemente los valores de disminución de la concentración de fenol entre una y otra reacción. Las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:3) tienen diferente comportamiento, sin embargo llegan a valores de disminución de la concentración de fenol cercanos.

**Figura 17.** Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocatalisis de una solución de 50 ppm de fenol, usando fotoánodos de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina

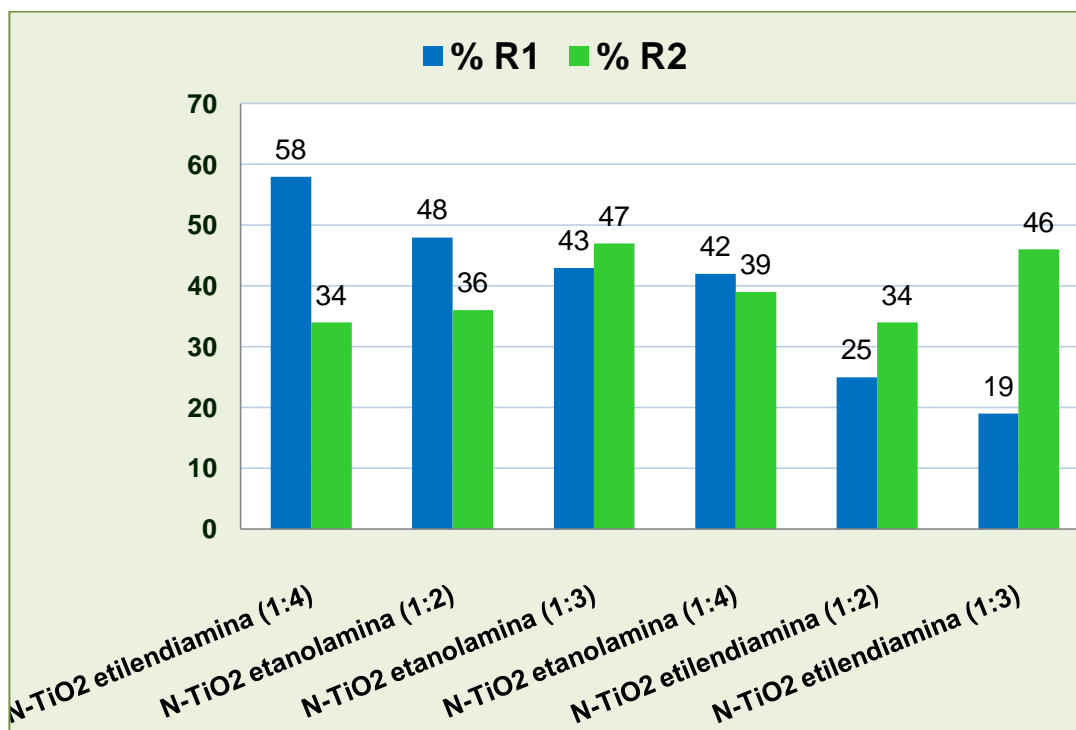


Fuente: autores

Las películas de N-TiO<sub>2</sub> no presentan un comportamiento uniforme entre cada reacción, lo que se atribuye tanto a la falta de reproducibilidad en la película, como a la celda de reacción fotoelectrocatalítica, cuyo diseño y variables óptimas de trabajo no se han estudiado de manera profunda.

Los porcentajes de disminución de la concentración de fenol obtenidos con cada película se presentan en la figura 18.

**Figura 18.** Porcentajes de disminución de la concentración de fenol durante las reacciones fotoelectrocatalíticas (R1 y R2) usando como fotoánodos películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina/etilendiamina (1:2, 1:3 y 1:4)



En la figura 18 es posible notar que las películas de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina exhiben un mejor comportamiento frente al proceso de fotoelectrocatalisis de fenol en comparación con las de etilendiamina, cuyos porcentajes de disminución de la concentración varían significativamente entre una y otra reacción.

Esta variación se puede relacionar con la morfología de las películas, como se pudo apreciar por microscopía electrónica de barrido, las películas de etilendiamina están formadas por agregados y están distribuidas con poca uniformidad, por lo que exhiben diferentes áreas de contacto con el fenol.

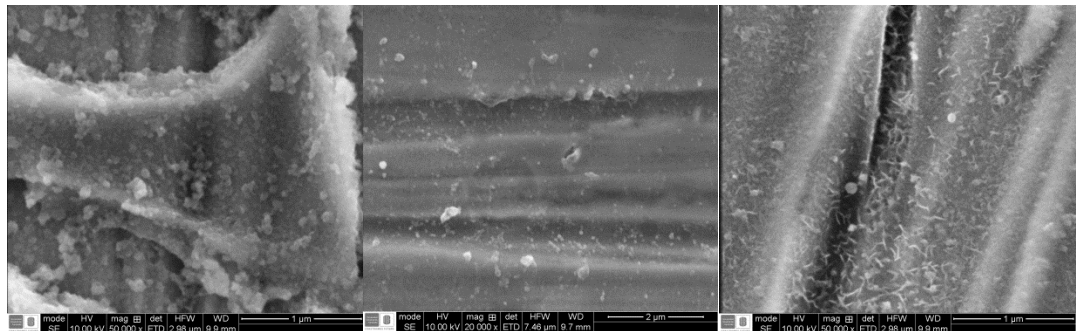
Es importante mencionar que la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol puede conducirse por una vía directa o una vía indirecta, o por vías relacionadas con reacciones electroquímicas. La vía directa está relacionada con la adsorción del fenol sobre la superficie del N-TiO<sub>2</sub> y su posterior transformación. La vía indirecta se da cuando en el medio se forman inicialmente radicales hidroxilo y estos se encargan de dar inicio al proceso de oxidación. Asimismo se proponen vías electroquímicas como la electropolimerización, que sucede cuando se trabaja a valores de pH mayores que la pKa del fenol (9.89), en los cuales éste existe como anión fenolato, que al interaccionar con los huecos generados en el fotoánodo da lugar a la formación del radical fenoxi, que puede reaccionar con otros radicales, promoviendo la polimerización del fenol <sup>[55]</sup>. El esquema de la reacción fotoelectroquímica de oxidación de fenol se presenta en el Anexo L

La disminución de la absorción de la banda ubicada a 270 nm (figura 14), evidencia claramente la transformación del fenol, sin embargo, no brinda la información suficiente para deducir si se está llevando a cabo una oxidación directa o indirecta.

Las condiciones de la evaluación dan indicio de que la reacción está conducida, entre otras, por una vía de electropolimerización, lo que se ve reafirmado por la aparición de un precipitado marrón durante el transcurso de la reacción (Anexo M) y la deposición de pequeñas partículas sobre la superficie y/o recubrimiento de la película al analizar las micrografías tomadas a las películas después de haber sido empleadas en la reacción fotoelectrolítica (figura 19). La formación de este precipitado afecta el rendimiento de la reacción, ya que se deposita sobre los electrodos originando su pasivación y por ende, su desactivación, razón por la cual no se han observado porcentajes mayores al 60%

Esta deposición también afecta el comportamiento visto en las gráficas de disminución, considerando que los electrodos no se ensuciaban siempre en la misma región.

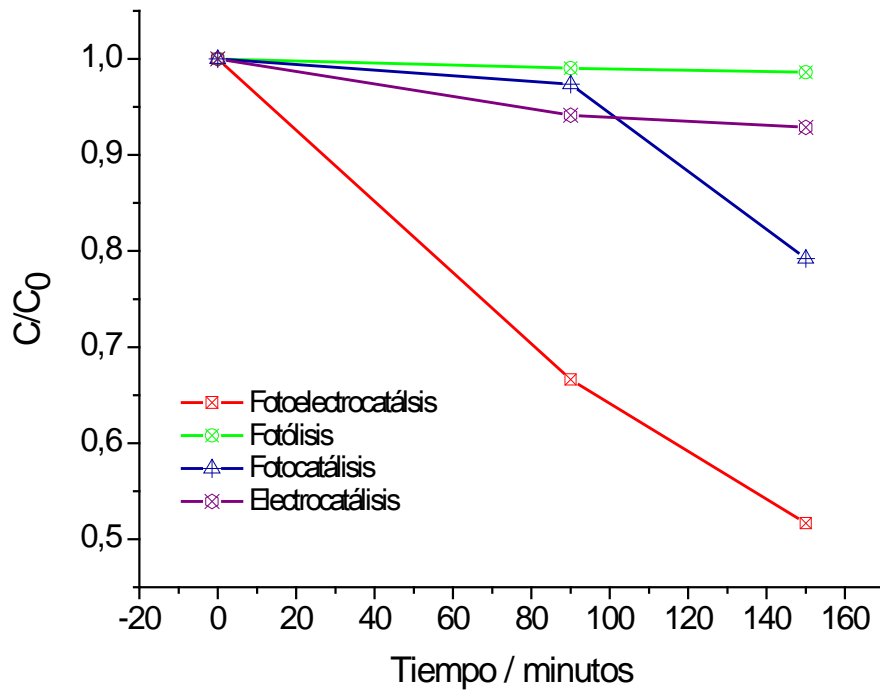
**Figura 19.** Micrografía SEM de las películas N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2) empleadas en la reacción fotoelectrocatalítica, magnificación a) 20.000x b) 50.000x



Con el fin de comparar la fotoelectrocatalisis con los procesos de fotólisis, fotocatalisis y electrocatalisis, se realizaron los blancos o experimentos control para cada película (Anexo N), bajo las mismas condiciones de las reacciones fotoelectrocatalíticas.

Según se observa en la figura 20, la concentración de fenol no se ve alterada considerablemente durante la fotólisis (exposición directa a la luz en ausencia de fotoánodo), proceso en el cual se obtuvo una disminución equivalente al 1.38%. Asimismo, se ve que el proceso fotocatalítico tiene un mejor rendimiento que frente al electrocatalítico, sin embargo, la oxidación mediante fotoelectrocatalisis es más eficiente.

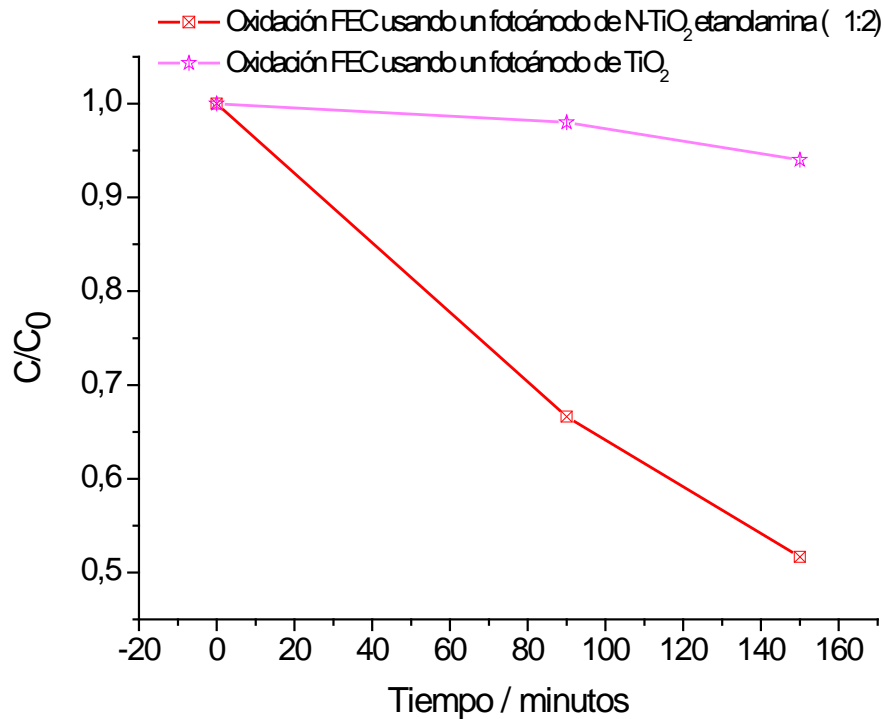
**Figura 20.** Comparación entre la fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2)



Fuente: autores.

La influencia del dopaje sobre el comportamiento de las películas en las reacciones de oxidación de fenol por fotoelectrocatalisis, se observa al comparar los resultados obtenidos para la mejor película de N-TiO<sub>2</sub> con los resultados de la oxidación usando TiO<sub>2</sub> sin dopar, señalados en la figura 20. La iluminación se realizó con una lámpara cuya emisión abarca desde 340 a 780 nm, y una longitud de onda máxima de 590 nm

**Figura 21.** Comparación entre las oxidaciones fotoelectrocatalíticas de fenol usando una película de N-TiO<sub>2</sub> y una película de TiO<sub>2</sub>

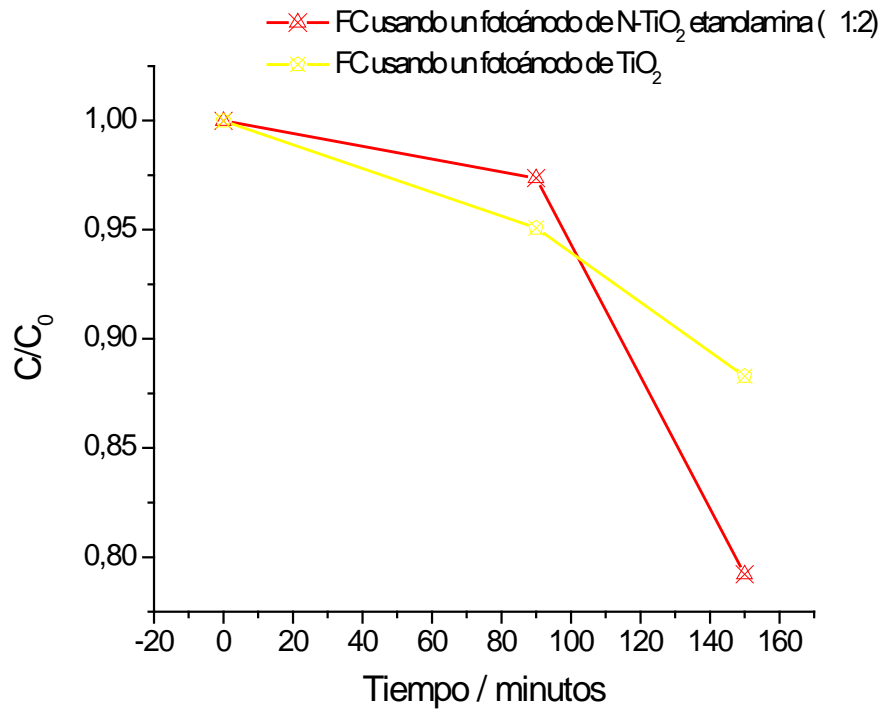


Fuente: autores.

El porcentaje de disminución para reacción de oxidación empleando una película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2) es 48% y con el empleo de una película de TiO<sub>2</sub> es de 6%, por lo que se ve que al dopar el material existe un aumento en la respuesta del material frente a la reacción, llevada a cabo con luz visible.

De igual forma se realiza una comparación entre las reacciones fotocatalíticas (figura 22), buscando confirmar que la fotorespuesta de las películas de N-TiO<sub>2</sub> a la luz visible es mayor con respecto a la fotorespuesta de la película de TiO<sub>2</sub>. La iluminación se hizo con una lámpara de halogenuro metálico con un rango de emisión entre 340 y 780 nm, y una longitud de onda máxima de 590 nm.

**Figura 22.** Comparación entre la oxidación fotocatalítica sobre una película de N-TiO<sub>2</sub> y una de TiO<sub>2</sub>



Fuente: autores

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno a partir de soles estables, empleando etilendiamina y etanolamina como precursores de nitrógeno y butóxido de titanio (IV) como precursor de titanio.

El análisis morfológico de las películas mostró la presencia de nanopartículas compactas en las película de  $\text{N-TiO}_2$  etanolamina y la presencia agregados el caso de las películas de  $\text{N-TiO}_2$  etilendiamina.

Las películas delgadas de  $\text{N-TiO}_2$  mostraron fotoactividad bajo irradiación con luz visible.

La oxidación fotoelectrocatalítica de fenol sobre las películas delgadas de  $\text{N-TiO}_2$  evidenció mejores resultados en comparación con los procesos fotocatalítico y electrocatalítico.

La reacción fotoelectrocatalítica de oxidación de fenol fue en parte conducida por una vía de electropolimerización ofreciendo la ventaja de permitir una fácil separación del contaminante.

## RECOMENDACIONES

Usar precursores de nitrógeno con estructura similar a la etanolamina, para evidenciar su efecto en la estabilización de los soles y en las propiedades de los materiales preparados a partir de ellos.

Estudiar las variables de preparación de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub> (número de capas, temperatura y tiempo de secado, velocidad de calcinación) y analizar la reproducibilidad en los materiales finales.

Usar técnicas de recubrimiento y procesos de limpieza más adecuados que permitan obtener películas más homogéneas.

Mejorar el diseño de la celda fotoelectrocatalítica, para hacer más eficientes las reacciones de oxidación.

Estudiar detalladamente variables de oxidación, entre ellas la relación área del electrodo-volumen de solución, el tiempo de reacción, la distancia entre los electrodos, y asimismo fijar las condiciones de seguimiento de la reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] GARCÍA-OCHOA, F.; Santos A. Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.pdf> [28 de diciembre de 2012]

[2] XIAO, M.; ZHOU, J.; TAN, Y.; ZHANG, A.; XIA, Y.; JI L. Treatment of highly-concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber. *Desalination* 195 (2006). p. 281-293.

[3] BÓDALO, A. J.; GÓMEZ, E.; GÓMEZ, A. M.; HIDALGO, M; MURCIA, D. y GÓMEZ, M. Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales (I) Tratamientos químicos. Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Murcia. <http://www.autoprofesional.com/html/files/pdf/amb/iq/432/09ARTICULOFEb.pdf> [21 de diciembre de 2012]

[4] BRAVO, J.; GIRALDO, S.; CENTENO A.; PAEZ, M. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-259.pdf> [21 de diciembre de 2012]

[5] DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.; LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Blesa M. Editor (ISBN-987-43-3809-1), La Plata, Argentina, 3-25 (2001). <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf>  
[21 de diciembre de 2012]

[6] NAKATAA, K.; y FUJISHIMMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012). p. 169– 189

[7] CHATTERJEE, D. y DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6 (2005). p. 186–205

[8] ZHANG, Y.; XIONG, X.; HAN, Y.; ZHANG, X. ; SHEN, F. ; DENG, S. ; XIAO, H.; YANG, X.; YANG, G. ; PENG, H. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview. *Applied Catalysis B: Chemosphere* 88 (2012). p. 145–154

[9] LÓPEZ OJEDA, G.; VARGAS ZAVALA, A.; GUTIÉRREZ LARA, M. R.; RAMÍREZ ZAMORA, R.; DURÁN MORENO, A. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (1) (2011). p. 75-84.

- [10] FINKLEA, H. O. Semiconductor electrode concepts and terminology. En: FINKLEA, H. Semiconductor electrodes . Nueva York. Elsevier (1988a). p. 1–42.
- [11] FINKLEA, H. O. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>). En: FINKLEA, H. Semiconductor electrode. Nueva York. Elsevier (1988). p 43–145.
- [12] ANANPATTARACHAIA, J.; KAJITVICHYANUKULB, P.; SERAPHIN, S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. *Journal of Hazardous Materials*, 168, (2009). p. 253–261
- [13] NOLANA, N. T.; SYNNOTTA, D.; SEERY, -M. K.; HINDER, S. J.; WASSENHOVEND, A.; PILLAI, S. C. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials* 88-94 (2012). p. 211– 212
- [14] ZHANGA, F.; LI, M.; LI, W.; FENG, CH.; JIN, Y.; GUOB, X. y CUIA, J. Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. *Chemical Engineering Journal* 175 (2011). p. 349– 355
- [15] MARCU, V. Heterogeneous photocatalysis. En: RICHARDS, R. Surface and nanomolecular Catalysis. Estados Unidos. (2006). p. (428-461)

[16] BILMES, S.; CANDAL, R.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial. Capítulo 8, <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf> [2 de enero de 2013]

[17] CANDAL, R. J.; BILMES, S.; BLES, M. Semiconductores con actividad fotocatalítica <http://horus.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf> [20 de agosto de 2011]

[18] LLANO, B.; MARIN, J.; RESTREPO, G.; RIOS, L. Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO<sub>2</sub>/Fibra óptica. *Scientia et Technica*. Vol XIII. No 036, (2007). p. 325-329

[19] TUESTA, E. G. Y GUTARRA, A. Aplicaciones electrocromáticas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *REVCUNI* 8 (2), (2004). p. 22-24

[20] HERNÁNDEZ, ENRÍQUEZ, J. M.; GARCÍA SERRANO, L. A.; ZEIFERT SOARES, B. H. Instituto Politécnico. *J Phys. Chem Nacional*. Vol. 111 (30), (2007) 1.

[21] CANDAL, R.J.; BILMES, S.A.; BLES, M. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Segunda parte: fundamentos. Capítulo 4. <http://horus.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf> [2 de enero de 2013]

[22] MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108, (1997). p. 1-35.

[23] GRIGOROV, K.G.; OLIVIERA, I.C.; MACIEL, H.S.; MASI, M.; OLIVIERA, M.S.; AMORIM, J.; CUNHA, C.A. Optical and morphological properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Surface Science*, 605 (2011). p. 775–782

[24] PERALES, I. Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>-Ir y TiO<sub>2</sub>-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica. [Tesis en Maestría de Tecnología Avanzada] Querétaro. Instituto Politécnico Nacional. (2011). p. 21.

[25]. NAKANO, Y.; MORIKAWA, T.; OHAKI, T.; TAGA, Y. Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO<sub>2</sub> films. *Chemical Physics* 339 (2007). p. 20–26

[26] VIVEROS GARCIA, T. Laboratorio de procesos y diseño. Proyecto final. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. México. (1995). p. (24-48)

[27] GUPTA, R. y KUMAR, A. Sol-Gel Materials for Biotechnological and Bioengineering Applications. En: FANUN, M. *Colloids in Biotechnology*. CRC Press. (2011). p. 455-515.

[28] HEINRICHS, B.; LAMBERT, S.; JOB, N. y PIRARD, J.P. Sol-Gel Synthesis of Supported Metals. En: HEINRICHS, B.; LAMBERT, S.; JOB, N.; PIRAD, J.P.

Catalyst preparation: science and engineering. Taylor and Francis Group. (2007).  
p. 164-196

[29] RABINOVICH, E. Sol gel processing: general principles. En: KLEIN, L. C. Sol-Gel optics: Processing and applications. New Jersey. AT & T Bell Laboratories. p. 1-39

[30] GUZMÁN, A. M.; FERNÁNDEZ, A. M.; FRANCO, Y.; BAUTISTA, J. H. & RODRÍGUEZ, J. E. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Revista académica colombiana de ciencias Vol XXXI, No 121, (2007). p. 529-536.

[31] ROJAS CERVANTES, M. L. Diseño Y Síntesis de Materiales "a Medida" Mediante El Método Sol-gel. Editorial UNED. Madrid. (2012). p. 74-81

[32] BYRAGOAK. Handbook of hydrothermal technology. (2001)

[33] SATO, S. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub> – doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region. *Chem Phys Let.* 123 (1986) 126.

[34] CAPASA, E.; ESCOBAR, L.; CAMACHO, M.; SOLIS, D. Visible-light photocatalytic activity of nitrated TiO<sub>2</sub> thin films. *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010), 80–83.

[35] DONG, C. X.; XIAN, A. P.; HAN, E. H.; SHANG, J. K. Acid-mediated sol-gel synthesis of visible-light active photocatalysts. *J Mater Sci* 41(2006), 6168–6170

[36] IHARA, T.; MIYOSHI, M.; IRIYAMA, Y.; MATSUMOTO, O.; SUGIHARA, S. Visible-light-active Titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403–409

[37] MICHALOW, A.; LOGVINOVICH, D.; WEIDENKAFF, A.; AMBERG, M.; HEEL A.; GRAULE, T.; REKAS, M. Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanopowder. *Catalysis Today* 144 (2009), 7–12

[38] SREETHAWONG, T.; LAEHSALEE, S.; CHAVADEJ, S. Comparative investigation of mesoporous and non-mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub> nanocrystals

for photocatalytic H<sub>2</sub> production over N-doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008), 5947 – 5957

[39] NIETO, J.; FREER, J.; CONTRERAS, D.; CANDAL, R.J.; SILEO, E.E.; MANSILLA, H.D. Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO<sub>2</sub> and simulated solar light. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008), 45–50

[40] SONGWANG, Y.; LIAN, G. New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004), 1803–1805

[41] MROWETZ, M.; BALCERSKI, W.; COLUSSI, A. J.; HOFFMANN, M. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts under Visible Illumination. *J. Phys. Chem. B*, 108(45), 2004

[42] MING-SHOW, W.; WEN-CHEN, C.; DER-SHAN, S.; HSUAN-SHUN, H.; JIANN-HWA, C.; PEI-JANE, T.; NIEN-TSUNG, L.; MEI-SHIUAN, Y.; SHANG, F. Visible-Light-Induced Bactericidal Activity of a Nitrogen-Doped Titanium Photocatalyst against Human Pathogens. *Applied and Environmental microbiology*. 2006,. 6111–6116

[43] LIVRAGHI, S.; VOTTA, A.; PAGANINI, M.C.; GIAMELLO, E. The nature of paramagnetic species in nitrogen doped TiO<sub>2</sub> active in visible light photocatalysis. *Chem. Commun.*, 2005, 498–500.

[44] ARAMENDÍA, A. Catálisis heterogénea y química verde. *An. Quim.* 2007, 103(1), 30-37

[45] LIVAGE, J.; BAHONNEAUN, F.; SANCHEZ, C. Sol- Gel chemistry for optical materials. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée. Paris. France. Pag 39

[46] KOBAYAKAWA, K.; MURAKAMI, Y.; SATO, Y. Visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by heating of titanium hydroxide and urea. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2005) 170, 2, 177–179

[47] SENTHILNATAN, J.; PHILIP, L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and Visible light using N-doped TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* (2010). 161, 1–2, 83–92

[48] PARK, H.; VECITIS, C.; HOFFMANN, M. Solar-Powered Electrochemical Oxidation of Organic Compounds Coupled with the Cathodic Production of Molecular Hydrogen. *J. Phys. Chem. A* (2008), 112, 33, 7616-7626

[49] ALVARADO, E.; VESGA, B. Síntesis de fotoánodo de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método dip-coating y su evaluación en la remoción electroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas. Tesis de pre-grado en Ingeniería Química, UIS, Santander, 2008.

[50] CÁRDENAS, D. Desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatitas/TiO<sub>2</sub> por sol-gel sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas. Tesis de pre-grado en Ingeniería Metalúrgica. UIS, Santander, 2009

[51] SUBBA RAO, K.V. Titanium oxide-loaded zeolites as photocatalysts. *Catalysis Letters*, 90 (2003). p. 95

[52] ZAYAT, M.; LEVY, D. Preparación de recubrimientos por sol-gel. En: ALBELLA J. M. Láminas delgadas y recubrimiento. Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid. (2003). p. (319-334). Madrid.

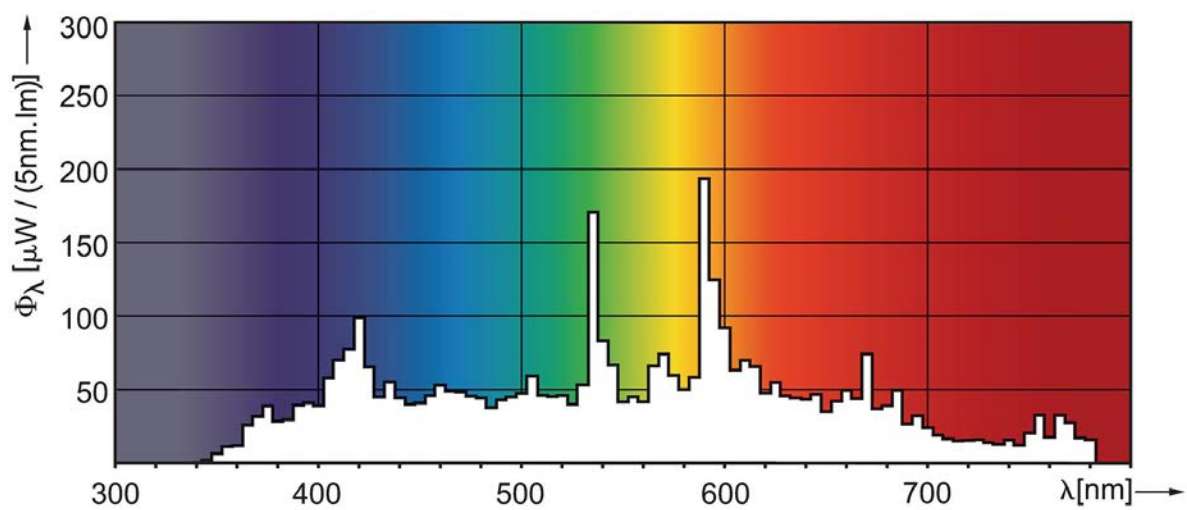
[53] ASahi, R.; MORIKAWA, A. y OHWAKI, T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001). p. 269–271

[54] MELÉNDEZ, A. M.; LIMA, E.; GONZÁLEZ, I. Influence of the Cation Na/Ca/Ag Ratio on the Ion Exchange Rate in Zeolite A-Modified Carbon Paste Electrodes. *J. Phys. Chem. C* 112, (2008). p. 17206–17213.

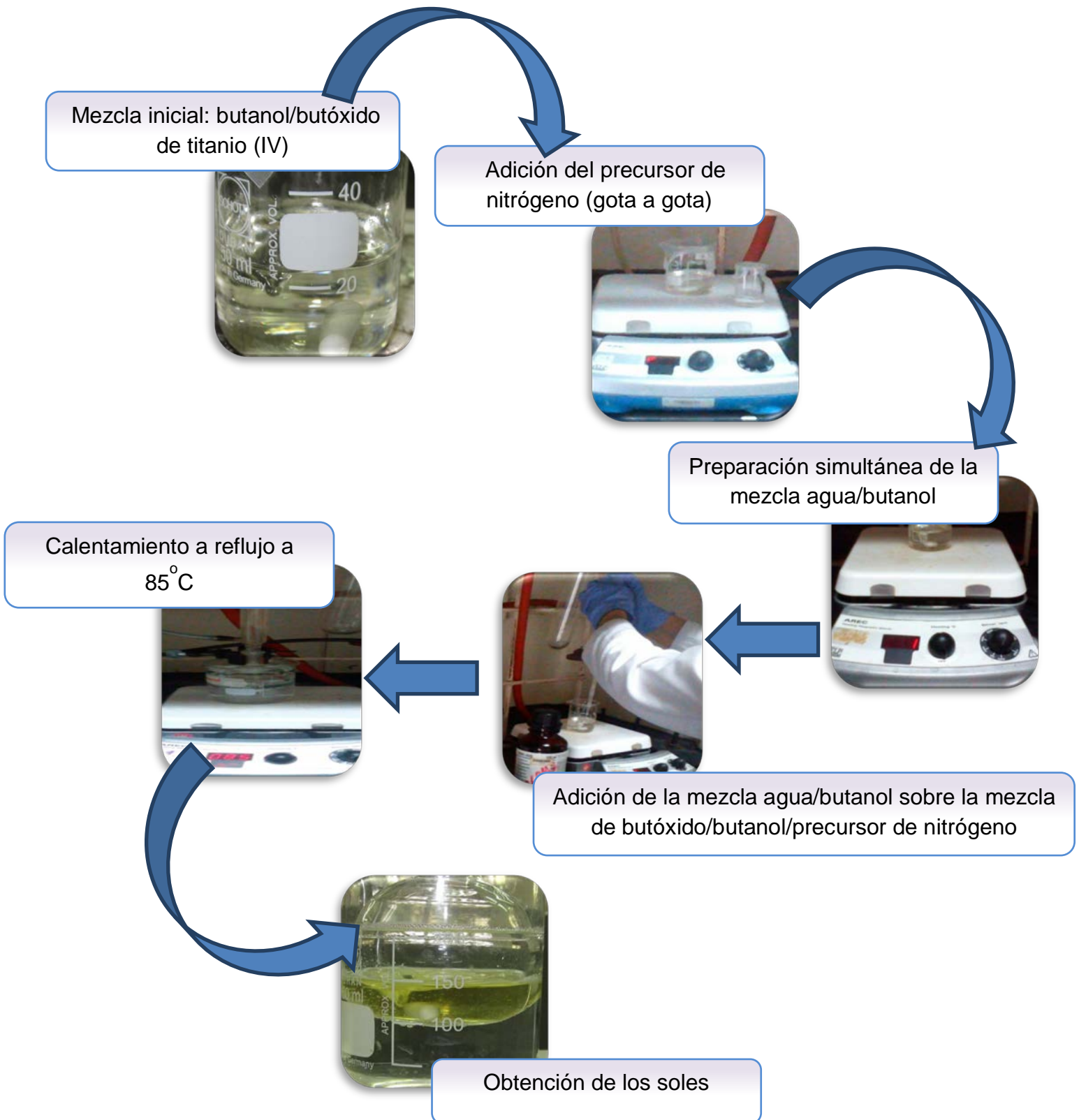
[55] BELHADJ TAHARA, N y SAVALL, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta* 54 (2009). p. 4809–4816.

## ANEXOS

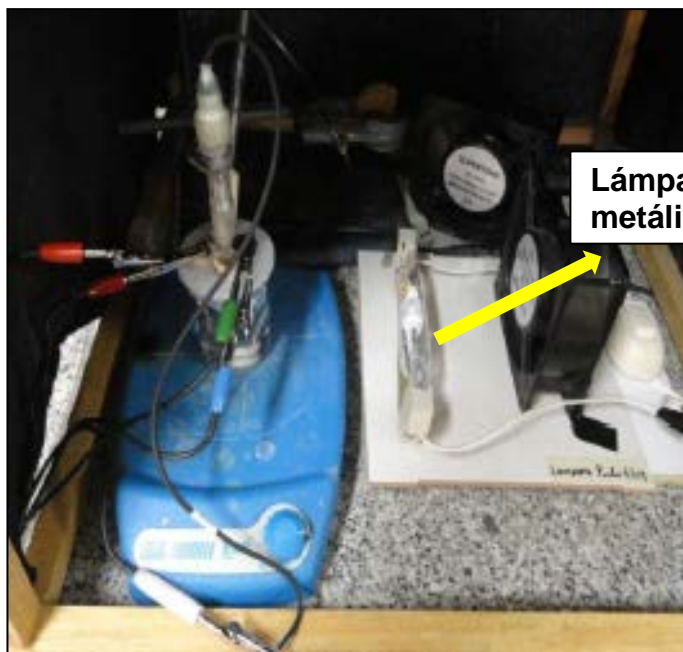
### ANEXO A. ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA LÁMPARA DE HALOGENURO METÁLICO PHILIPS 150 W



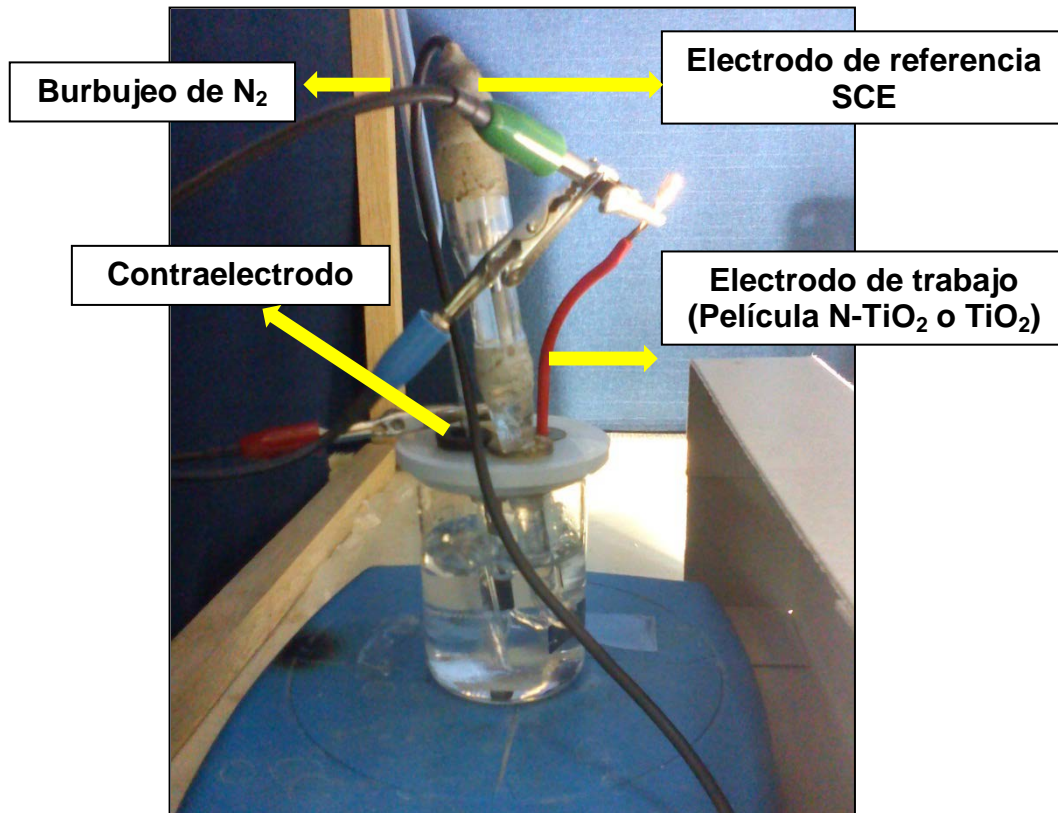
## ANEXO B. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE N-TIO<sub>2</sub> Y TIO<sub>2</sub>



## ANEXO C. CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS



Lámpara de halogenuro metálico de 150 W



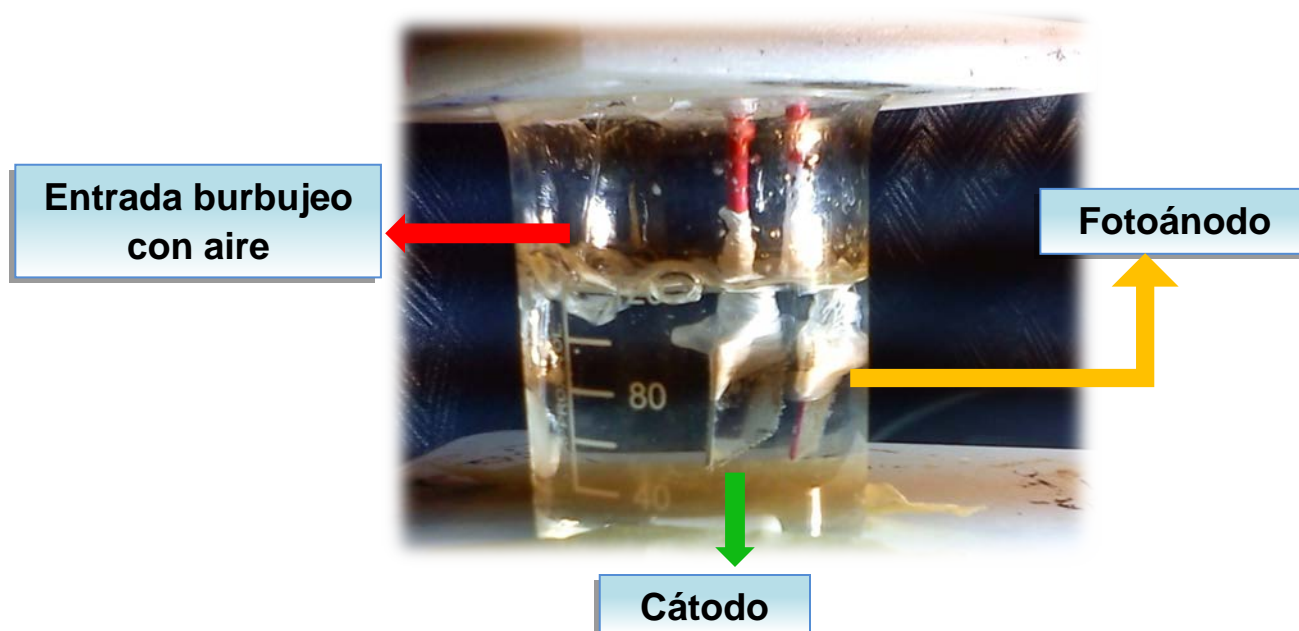
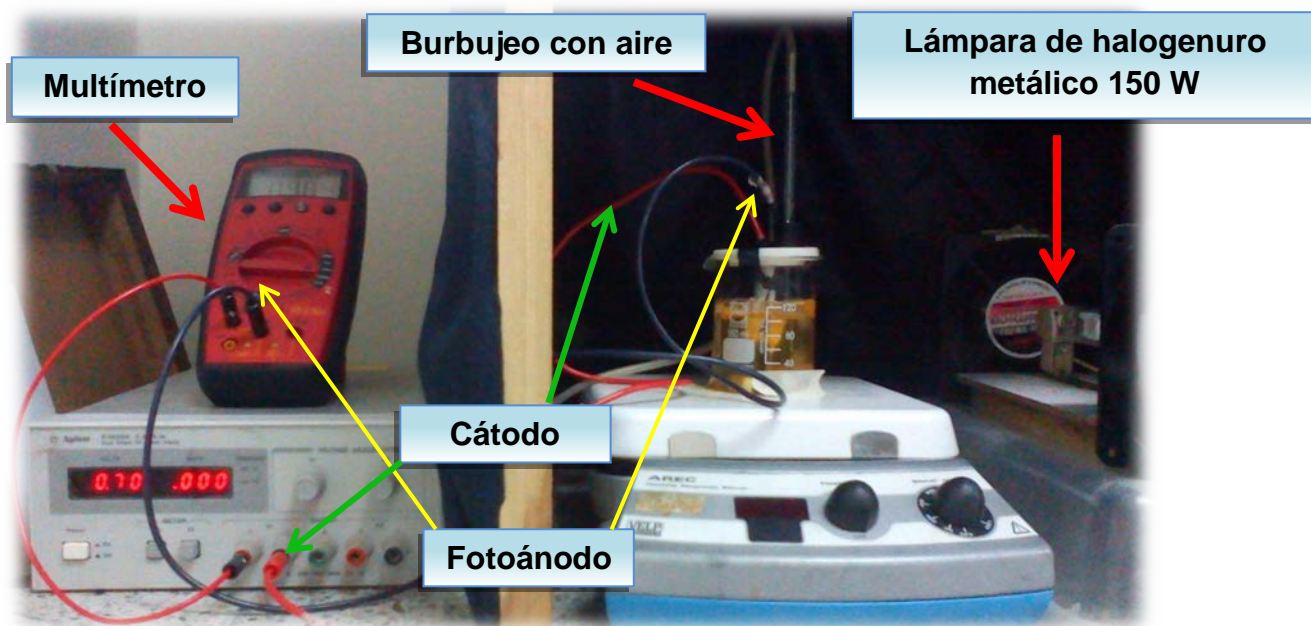
Burbujeo de  $N_2$

Electrodo de referencia SCE

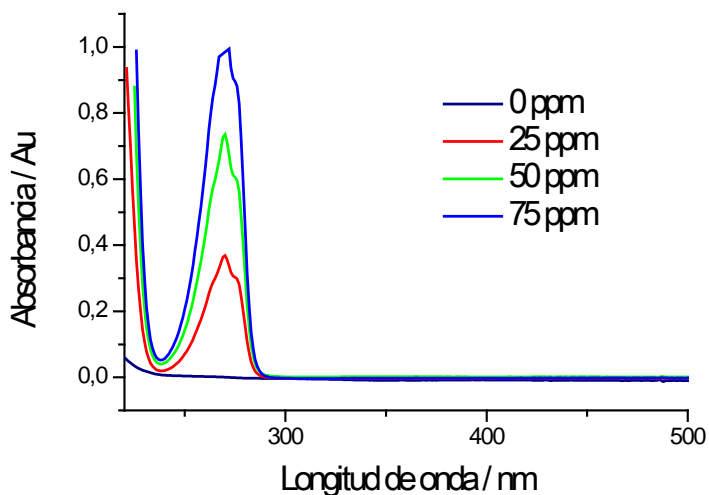
Contraelectrodo

Electrodo de trabajo (Película  $N-TiO_2$  o  $TiO_2$ )

## ANEXO D. CELDA FOTOELECTROCATALÍTICA DE DOS ELECTRODOS

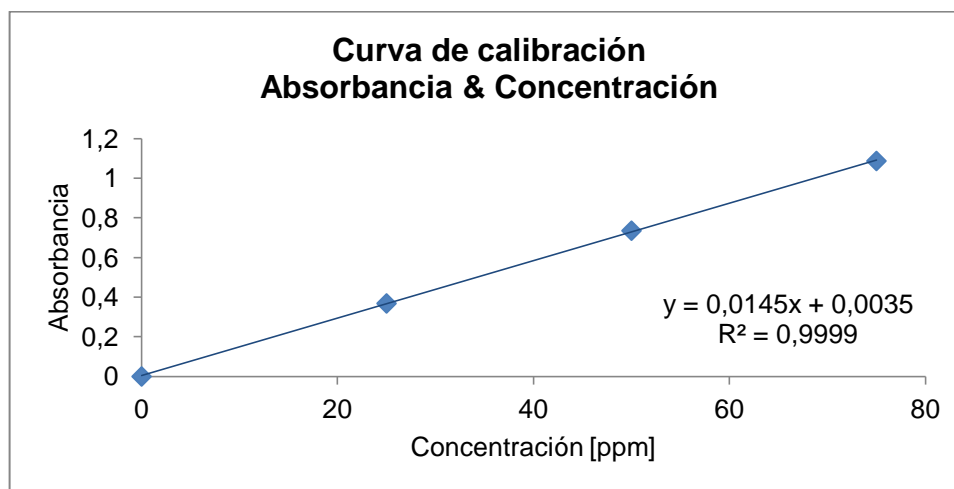


## ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL FENOL



**Tabla 1.** Datos de absorbancia a 270 nm para la banda de absorción de fenol.

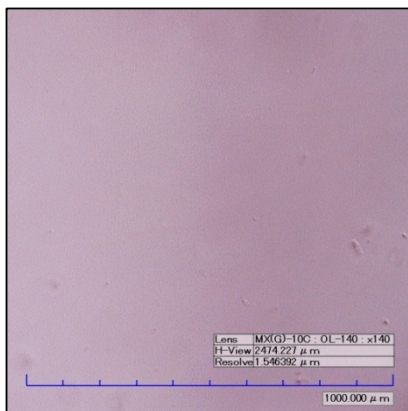
Nº Patrón	Concentración [ppm]	Absorbancia
1	0	0
2	25	0,368359
3	50	0,735126
4	75	1,08672



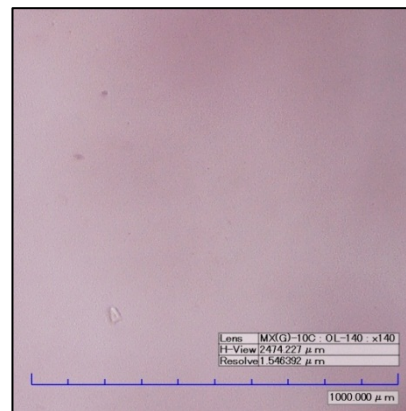
**ANEXO F. CAMBIO DE COLORACIÓN PARA LOS SOLES DE N-TiO<sub>2</sub>  
ETANOLAMINA, DE ACUERDO A LA RELACIÓN MOLAR BUTÓXIDO DE  
TITANIO (IV): ETANOLAMINA**



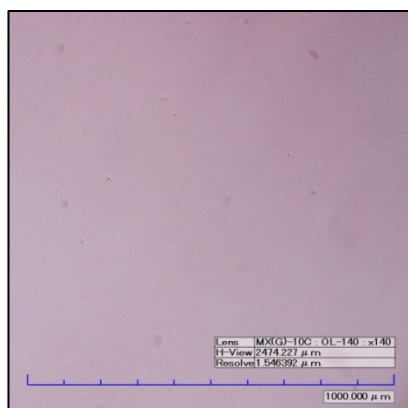
## ANEXO G. IMÁGENES MICROSCOPIO ÓPTICO BIFOCAL HIROX HD-7700



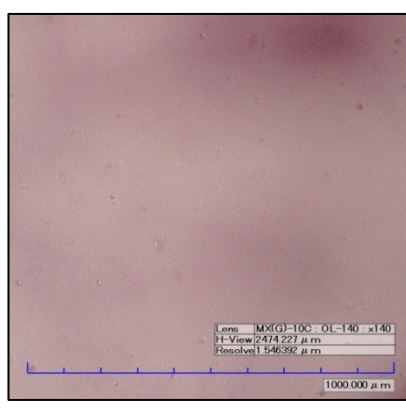
Sol de N-TiO<sub>2</sub> Etilendiamina (1:2)



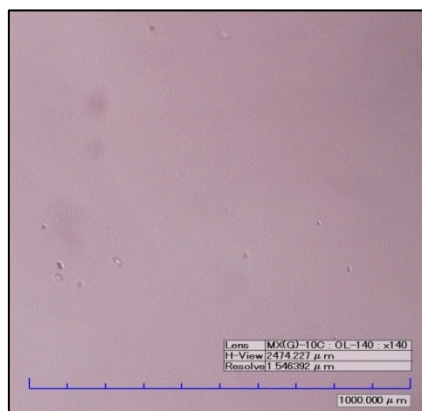
Sol de N-TiO<sub>2</sub> Etanolamina (1:2)



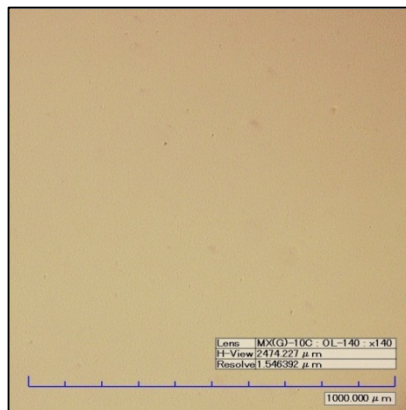
Sol N-TiO<sub>2</sub> Etilendiamina (1:3)



Sol de N-TiO<sub>2</sub> Etanolamina (1:3)



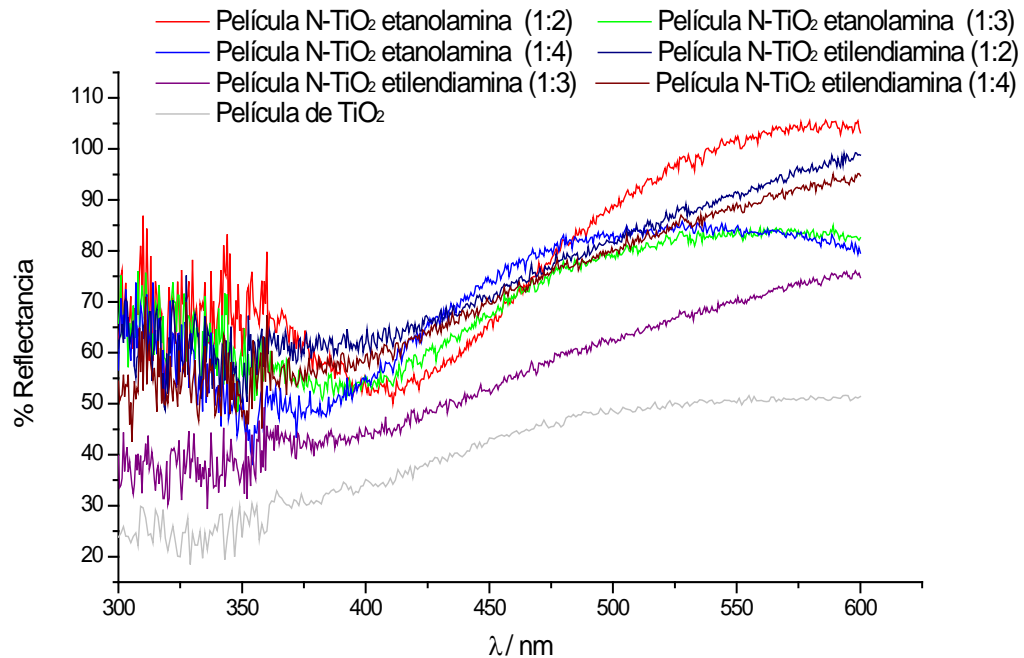
Sol N-TiO<sub>2</sub> Etilendiamina (1:4)



Sol de N-TiO<sub>2</sub> Etanolamina (1:4)

## ANEXO H. DETERMINACIÓN DEL BAND GAP DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub> A PARTIR DEL MODELO DE KUBELKA-MUNK

Los datos obtenidos a partir del espectro de reflectancia de las películas, se emplearon para la determinación del band gap.



Fórmulas para calcular la energía de band gap.

1. Convertir la longitud de onda  $\lambda$  en nanómetros (nm) a metros (m).

$$\lambda (m) = \lambda (nm) \times (1 \times 10^{-9}) \quad (1)$$

2. Calcular la energía en eV de la energía de excitación de luz, empleando la ecuación de Planck.

$$E(eV) = hv = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{donde } h = 4.1356673 \times 10^{-15} \text{ eV s y } c = 2.997924581 \text{ m/s} \quad (2)$$

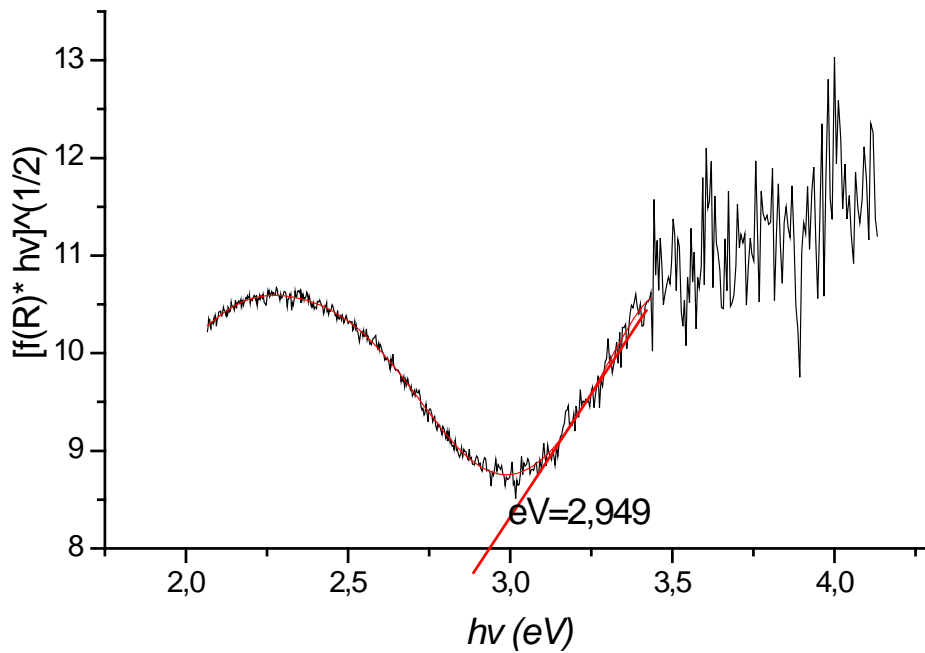
3. Aplicar la función de Kubelka-Munk

$$F(R_{(\infty)}) = \frac{(1-R_{(\infty)})^2}{2R_{(\infty)}} \quad (3)$$

Siendo  $R_{(\infty)}$  el porcentaje de reflectancia.

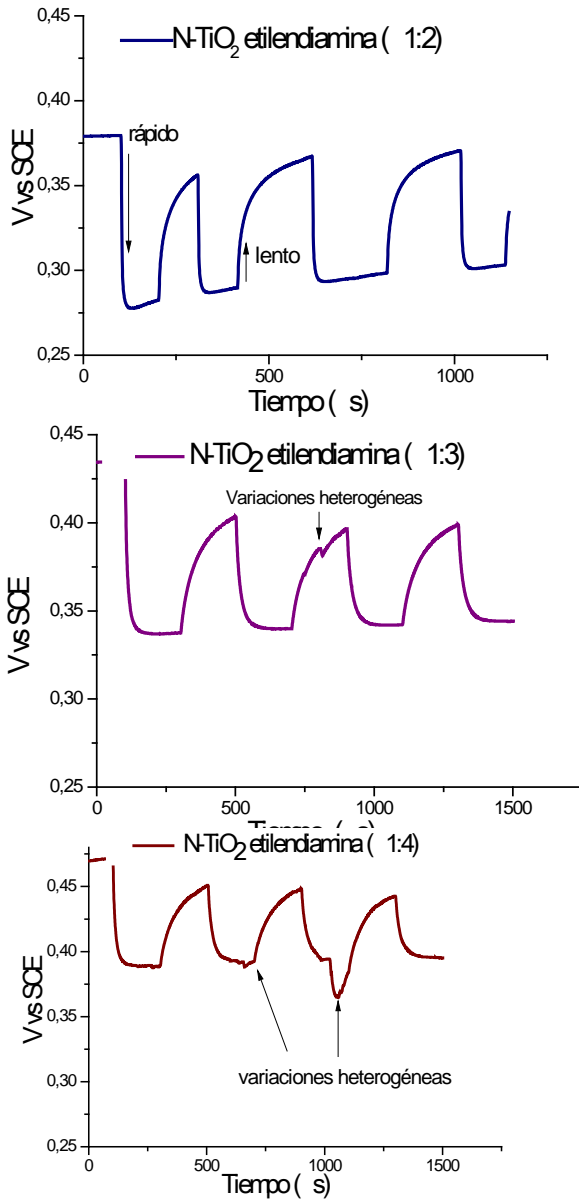
4. Graficar la función de Kubelka-Munk Vs Energía de excitación de luz

$$[f(R_{(\infty)}) * hv]^{1/2} \text{ Vs } hv$$

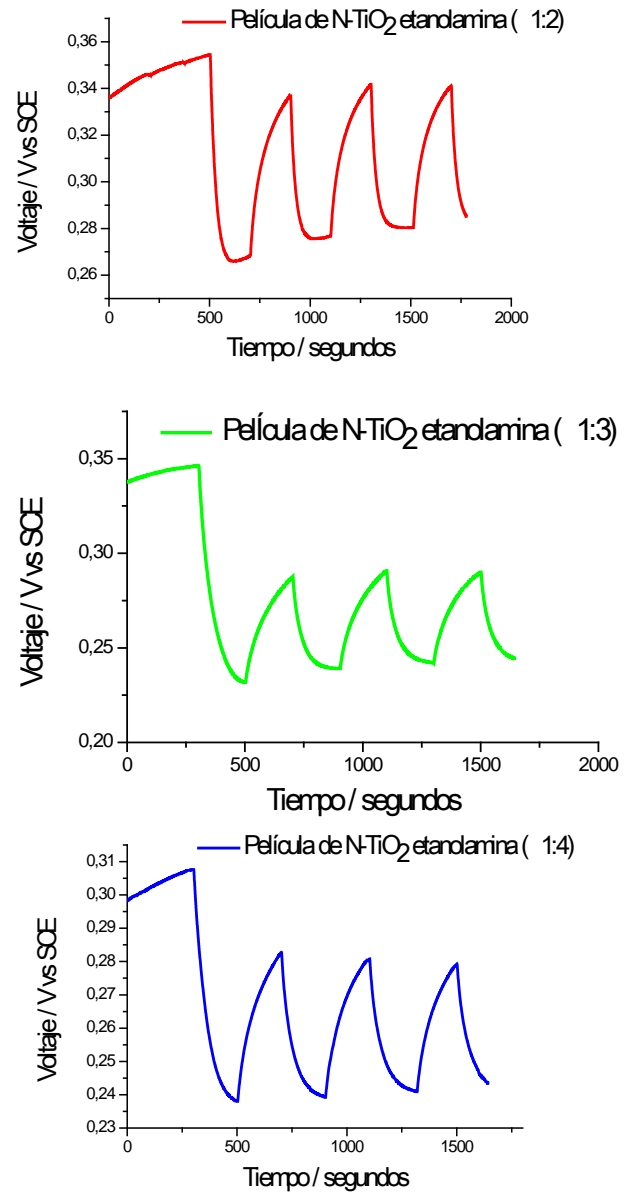


## ANEXO I. EVOLUCIÓN DEL OCP DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> ETANOLAMINA, N-TiO<sub>2</sub> ETILENDIAMINA Y TiO<sub>2</sub>

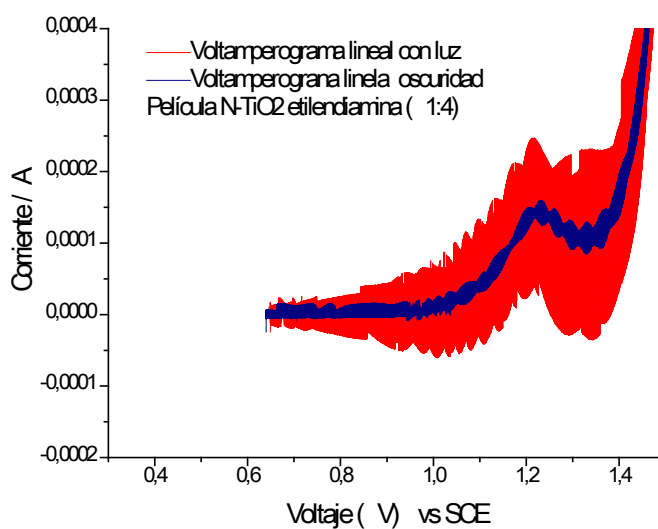
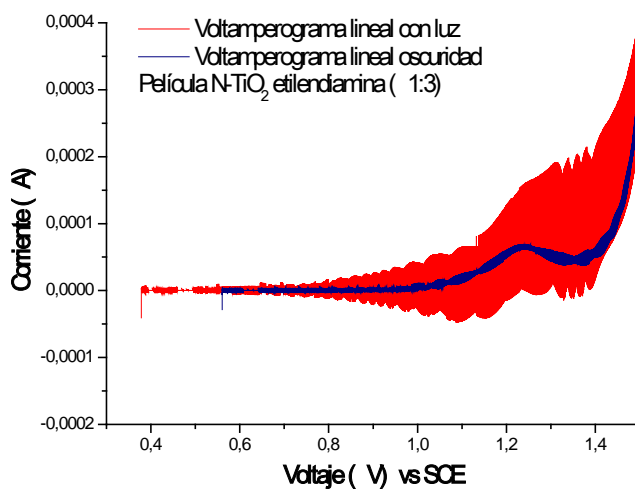
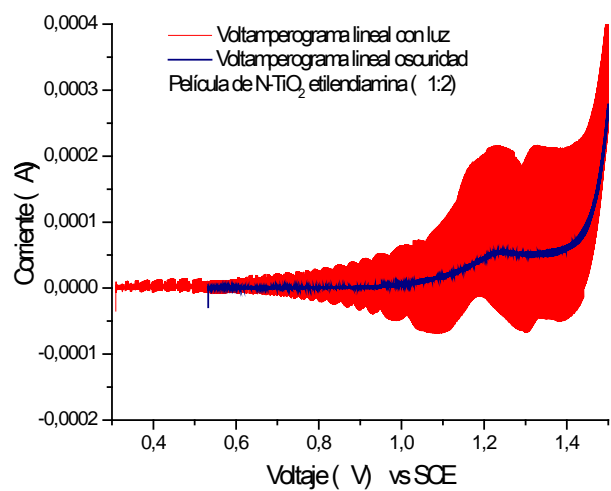
Películas de N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina

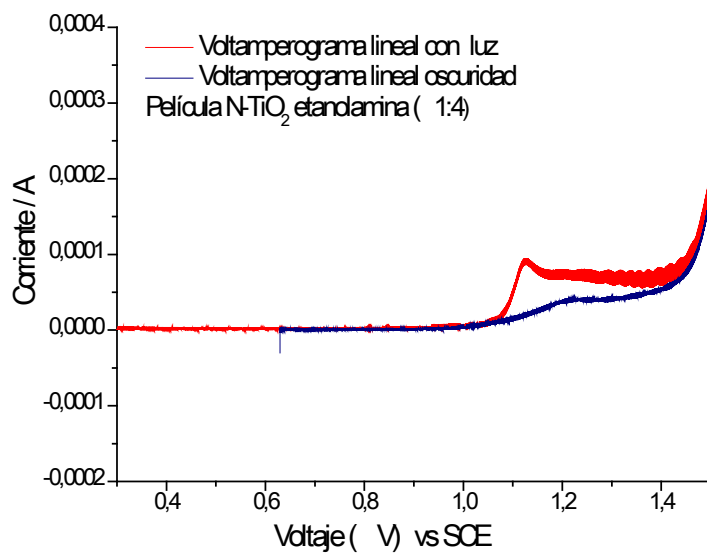
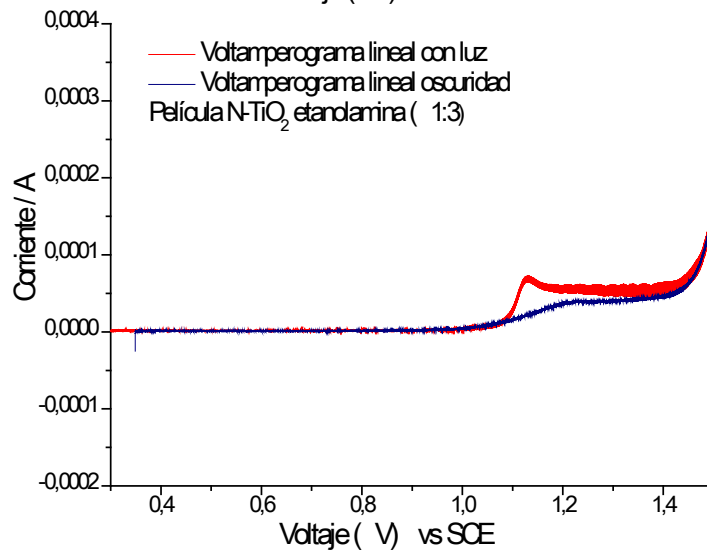
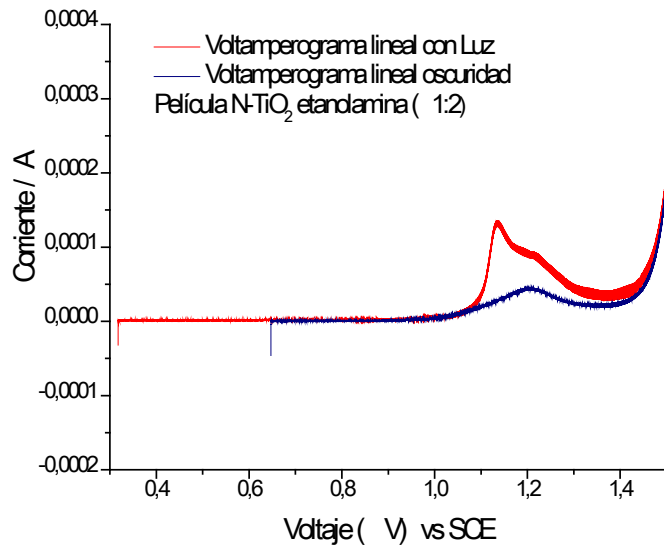


Película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina



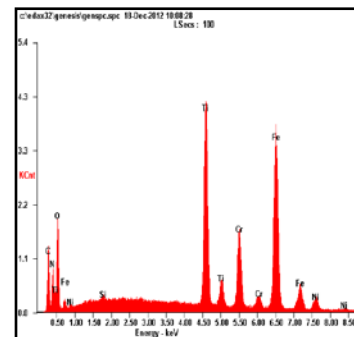
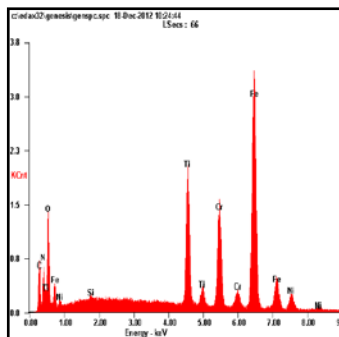
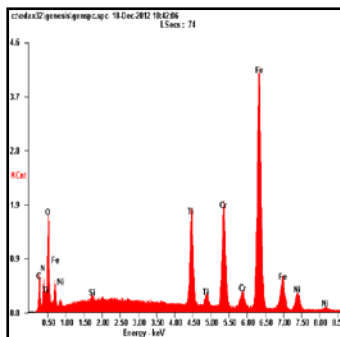
## ANEXO J. VOLTAMPEROGRAMAS DE BARRIDO LINEAL DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>



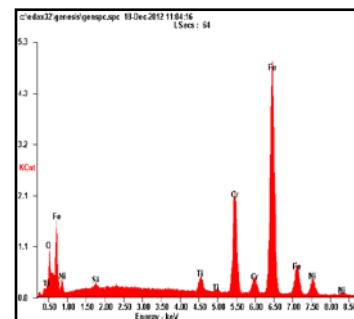
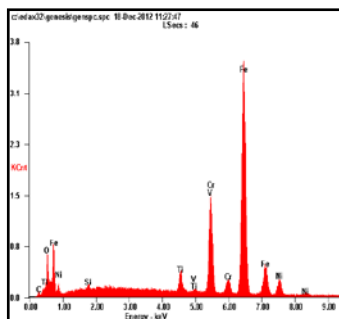
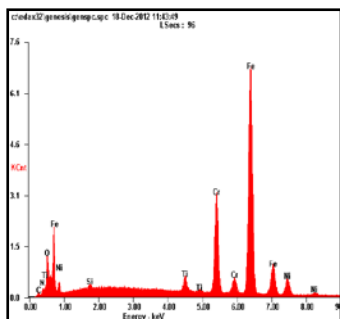


## ANEXO K. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN PORCENTUAL ELEMENTAL (EDS) DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>

- Películas N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina



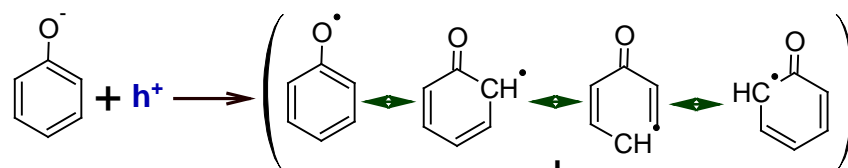
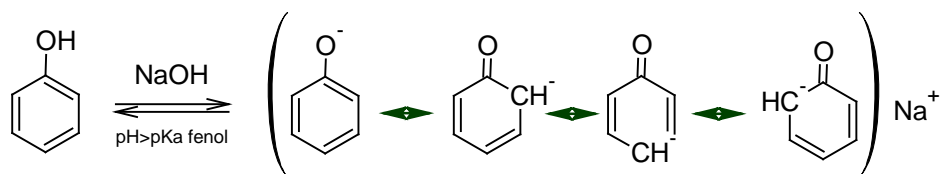
- Películas N-TiO<sub>2</sub> etilendiamina



**Tabla 2.** Porcentaje de nitrógeno (Wt%) determinado por EDS para las películas de N-TiO<sub>2</sub>

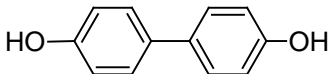
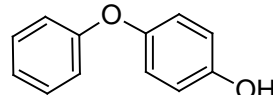
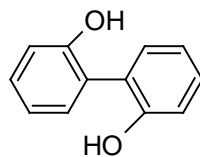
Relación molar butóxido de titanio (IV):Precursor de nitrógeno	Etilendiamina	Etanolamina
1:2	0.78	0
1:3	1.63	0
1:4	2.74	0

## ANEXO L. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DEL FENOL POR FOTOELECTRÓLISIS



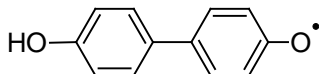
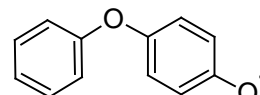
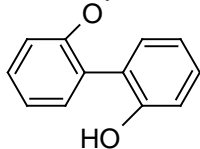
acoplamiento C-C

acoplamiento C-O

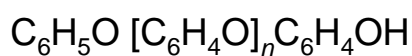


CH<sub>4</sub>

-H<sup>+</sup>, -e<sup>-</sup> h<sup>+</sup>



$-(n-1)\text{H}^+$ ,  
 $-(n-1)\text{e}^-$



Polímero

## ANEXO M. FORMACIÓN DE PRECIPITADO, CONSECUENCIA DE LA POLIMERIZACIÓN DE FENOL



Presencia de precipitado marrón en la solución después de 150 minutos de reacción fotoelectrocatalítica.

Se empleó como fotoánodo la película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2)



Depósito de precipitado sobre el fotoánodo (película de N-TiO<sub>2</sub> etanolamina (1:2))

## ANEXO N. CURVAS CINÉTICAS: REACCIONES FOTOELECTROCATÁLITICAS, FOTOCATÁLISIS Y ELECTROCATÁLISIS, PARA LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>

