

**PREPARACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TIO<sub>2</sub>  
UTILIZANDO COMO PRECURSORES BUTÓXIDO DE TITANIO (IV)  
POLIMERO, BUTOXIDO DE TITANIO (IV) Y ETILENODIAMINA PARA LA  
OXIDACIÓN DEL FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**

**Katherin Gissela Archila Hernández**

**Sergio Mauricio Manosalva Moncada**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS.  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA  
2013**

**PREPARACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TIO<sub>2</sub>  
UTILIZANDO COMO PRECURSORES BUTÓXIDO DE TITANIO (IV)  
POLIMERO, BUTOXIDO DE TITANIO (IV) Y ETILENODIAMINA PARA LA  
OXIDACIÓN DEL FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**

**Katherin Gissela Archila Hernandez**

**Sergio Mauricio Manosalva Moncada**

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

**Director:**

**Dr. Martha E. Niño. Química, Ph.D**

**Co-Director**

**Andrés Fabián Gualdrón Reyes, Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA  
2013**

*A mis padres, Cecilia Hernández Ramírez y Antonio Archila Grimaldos, que siempre me han dado su apoyo y cariño incondicional y a quienes debo este triunfo profesional, por todo su trabajo y dedicación para darme una formación académica y sobre todo por aportarme valores que me han definido como persona. De ellos es este triunfo y para ellos es todo mi agradecimiento.*

*A mi hermana que siempre ha estado junto a mí y brindándome su apoyo, muchas veces poniéndose en el papel de madre.*

*A Mauricio Manosabva Moncada, por ser alguien muy especial en mi vida y por demostrarme que en todo momento cuento con él*

*A mis amigos por pasar a mi lado los momentos de mi vida universitaria y estar siempre en las buenas y en las malas.*

*Katherin G. Archila Hernández*

*A mi mamá Hilda Moncada Fuentes por toda su paciencia y amor, por todo lo que soy y lo que seré, esta meta fue por ella y gracias a ella. Te amo madre.*

*A Héctor Manosalva (Tozo), gracias a su inmenso apoyo, sin su gran ayuda este logro profesional y personal no sería posible.*

*A mi familia, gracias a sus consejos, firmeza, apoyo, llamadas, y paciencia...*

*A Katherin Archila Hernández por ser mi compañera, mi amiga, mi colega, mi amor, porque en este tiempo pasamos por todo, pero siempre seguimos adelante,*

*A todos aquellos que me encontré en el camino o que caminaban a nuestro lado, Adelina y  
Combo 2051 Gracias...*

*Sergio Mauricio Manosalva Moncada*

## **AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo de investigación fue realizado bajo la supervisión de la Dra. Marta E. Niño y el Químico Andrés Fabián Gualdrón, a quienes expresamos nuestros más sinceros agradecimientos, por hacer posible la realización de este trabajo, además de agradecer su paciencia, tiempo y dedicación para con nosotros.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Química, por nuestra formación como profesionales íntegros y por permitirnos la participación activa en el área investigativa.

A los estudiantes de pos-grado María Isabel Carreño y José Luis Roperó por sus enseñanzas, consejos, apoyo y disposición que permitieron el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y al Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por su acogida, disposición de sus equipos y contribución en el desarrollo de esta tesis.

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.

A Erika, Julieth, Gabriel, Diana, Eduard, Natalia y Laura, en general a nuestros compañeros del CICAT por su ayuda y por compartir ideas, conocimiento, sueños, risas y preocupaciones.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>19</b>
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>21</b>
2.1. MATERIALES SEMICONDUCTORES .....	21
2.2. TEORÍA DE BANDAS .....	22
2.3. FOTOELECTROCATÁLISIS .....	23
2.3.1. Reacción fotocatalítica $\text{TiO}_2$ .....	24
2.4. MÉTODO DE SOL-GEL.....	25
2.4.1. Hidrólisis .....	26
2.4.2. Condensación .....	26
2.5. DIP-COATING .....	27
<b>3. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>28</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
4.1. PREPARACIÓN DE LOS SOLES .....	31
4.1.1. Preparación de soles de $\text{N-TiO}_2$ utilizando Butóxido de Titanio (IV) ...	32
4.1.2. Preparación de soles de $\text{N-TiO}_2$ utilizando polímero de butóxido de Titanio (IV).....	32
4.1.3. Preparación de soles de $\text{TiO}_2$ .....	32
4.2. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	33
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	33
4.3.1. Espectroscopia de reflectancia difusa .....	33
4.3.2. Microscopía de barrido electrónico.....	34
4.3.3. Difracción de rayos X.....	34
4.3.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) .....	34
4.3.5. Caracterización electroquímica de los fotoánodos .....	34
4.4. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{N-TiO}_2$ Y $\text{TiO}_2$ EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL .....	35
<b>5. ANALISIS Y RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
5.1. PREPARACIÓN DE LOS SOLES .....	36
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	40
5.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa .....	40
5.2.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM) .....	42
5.2.3. Difracción de rayos X.....	47

5.2.4.	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) .....	48
5.2.5.	Caracterización electroquímica de los fotoánodos .....	50
5.2.5.1.	Determinación de la fotorespuesta de las películas de N-TiO <sub>2</sub> .....	50
5.2.5.2.	Voltamperometría de barrido lineal .....	53
5.3.	EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TIO <sub>2</sub> Y TIO <sub>2</sub> MEDIANTE LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL .....	57
5.3.1.	Degradaciones de fenol .....	58
5.3.2.	Mecanismo propuesto en la degradación.....	62
5.3.2.1.	Mecanismo de formación del polímero (Vía directa) .....	63
5.3.2.2.	Mecanismo de oxidación avanzada del fenol (Vía indirecta) .....	64
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>66</b>
	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>67</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>68</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>75</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Pág.**

<b>Figura 1.</b> Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal. (a) Semiconductor intrínseco. (b) Estructura y distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K (d). Lo grisáceo indica los estados ocupados por electrones; $E_f$ es la energía de fermi.....	22
<b>Figura 2.</b> Proceso de fotoelectrocatalisis.....	24
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de reacción del sol-gel catalizada por ácido.....	38
<b>Figura 4.</b> Band gaps para las películas N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> . A) Espectro de absorción UV-VIS; B) función de Kubelka-Munk vs energía (eV).....	41
<b>Figura 5.</b> Micrografías SEM para las películas de N-TiO <sub>2</sub> 13 y N-TiO <sub>2</sub> 16. <b>A)</b> 250x. <b>B)</b> 3500x. <b>C)</b> 20000.....	43
<b>Figura 6.</b> Micrografías SEM para las películas de N-TiO <sub>2</sub> 13 y 13 A. <b>A)</b> 250x. <b>B)</b> 3500x. <b>C)</b> 20000x.....	44
<b>Figura 7.</b> Micrografías SEM A) TiO <sub>2</sub> Butóxido vs N-TiO <sub>2</sub> 13. B) TiO <sub>2</sub> Polímero vs N-TiO <sub>2</sub> 13A. Magnificación 250x.....	45
<b>Figura 8.</b> Composición porcentual elemental obtenido por EDS para película N-TiO <sub>2</sub> 13 .....	46
<b>Figura 9.</b> Superposición de los perfiles de difracción por haz rasante.....	47
<b>Figura 10.</b> Espectros (FT-IR) para los polvos de N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> A) Butóxido de titanio (IV). B) Polímero de butóxido de titanio (IV).....	48

<b>Figura 11.</b> Representación de la transferencia de carga.....	50
<b>Figura 12.</b> Evolución del OCP entre 0 y 600 segundos para la película N-TiO <sub>2</sub> 16. Fenol 50 ppm, HClO <sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.34.....	51
<b>Figura 13.</b> OCP Películas de N-TiO <sub>2</sub> ., Fenol 50 ppm, HClO <sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.....	52
<b>Figura 14.</b> LSV para la película N-TiO <sub>2</sub> 13. pH 5.34, HClO <sub>4</sub> 0.1M, Fenol 50 ppm.....	53
<b>Figura 15.</b> LSV para la película N-TiO <sub>2</sub> , a diferentes pH A) 1.34; B) 5.34; C) 9.58. HClO <sub>4</sub> a 0.1M, Fenol 50 ppm.....	54
<b>Figura 16.</b> LSV para la película N-TiO <sub>2</sub> , adicionando A) HNO <sub>3</sub> al 65% B) HNO <sub>3</sub> 0.1M. C) Agua. Fenol 50 ppm, HClO <sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.34.....	55
<b>Figura 17.</b> LSV de las películas A) N-TiO <sub>2</sub> 13 y N-TiO <sub>2</sub> 13 A. B) N-TiO <sub>2</sub> 13 y N-TiO <sub>2</sub> 16.....	56
<b>Figura 18.</b> Espectro UV-Vis de la oxidación de Fenol (50 ppm) utilizando la película N-TiO <sub>2</sub> 13. pH 5.34, NaClO <sub>4</sub> (0.1M).....	57
<b>Figura 19.</b> Eficiencia de la degradación del fenol (50 ppm) para la película N-TiO <sub>2</sub> 13 vía fotoelectrocatalisis (FE), fotocatalisis (FC), electrocatalisis (EC) y fotólisis (F). pH 5.34, NaClO <sub>4</sub> 0.1M, 180 minutos de reacción.....	58
<b>Figura 20.</b> Eficiencia de degradación del fenol (50 ppm) para la película de N-TiO <sub>2</sub> 13 y TiO <sub>2</sub> Butóxido de Titanio (IV). pH 5.34, NaClO <sub>4</sub> 0.1M, 180 minutos de reacción.....	59
<b>Figura 21.</b> Comparación de las películas de N-TiO <sub>2</sub> en la degradación de fenol (50 ppm), vía fotoelectrocatalítica. pH 5.34, NaClO <sub>4</sub> (0.1M). 180 minutos de reacción.....	60

**Figura 22.** Porcentajes de degradación de fenol (50 ppm) usando como fotoánodos las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13 A, N-TiO<sub>2</sub> 16, TiO<sub>2</sub> butóxido y TiO<sub>2</sub> polímero. pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M). 180 minutos.....60

**Figura 23.** Linealización en la disminución de la concentración para el fenol (50 ppm) pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M). 180 minutos.....61

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Relaciones molares empleadas en la preparación de soles.....	31
<b>Tabla 2.</b> Estabilidad soles de butóxido de titanio (IV) y polímero butóxido de titanio (IV)/etilendiamina/ácido/agua .....	37
<b>Tabla 3.</b> Viscosidad de los soles para a partir de butóxido de titanio (IV) y polímero butóxido de titanio (IV).....	39
<b>Tabla 4.</b> Tamaño de partícula de los soles a partir de DLS.....	40
<b>Tabla 5.</b> Valores de band gap a partir del modelo de Kubelka-Munk para las películas N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> : butóxido de titanio y polímero butóxido de titanio (IV).....	42
<b>Tabla 6.</b> Valores de $\Delta OCP$ .....	52
<b>Tabla 7.</b> Corriente para las películas de N-TiO <sub>2</sub> .....	53
<b>Tabla 8.</b> Constantes de velocidad aparate para las películas de N-TiO <sub>2</sub> 13, N-TiO <sub>2</sub> 13A y N-TiO <sub>2</sub> 16 .....	62
<b>Tabla 9.</b> Calibración para la cuantificación de fenol.....	80

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A</b> Espectro de emisión de la lámpara de halogenuro metálico Philips 150 W.....	75
<b>ANEXO B</b> Preparación de los soles de N-TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> .....	76
<b>ANEXO C</b> Rampa de calentamiento de las películas de N-TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>ANEXO D</b> Montaje para la caracterización electroquímica de los fotoánodos.....	78
<b>ANEXO E</b> Montaje de la celda para la degradación de fenol.....	79
<b>ANEXO F</b> Curva de calibración para la cuantificación de fenol.....	80
<b>ANEXO G</b> Determinación del band-gap a partir del modelo de Kubelk-Munk.....	81
<b>ANEXO H</b> Análisis de composición porcentual elemental (EDS).....	83
<b>ANEXO I</b> Determinación de la foto-actividad de las películas de N-TiO <sub>2</sub> .....	84
<b>ANEXO J</b> Voltamperometría de barrido lineal de las películas de N-TiO <sub>2</sub> .....	85
<b>ANEXO K</b> Degradación de fenol por las películas N-TiO <sub>2</sub> 13 A y N-TiO <sub>2</sub> 16.....	86
<b>ANEXO L</b> Imágenes después de la fotoelectrocatalisis de fenol.....	87
<b>ANEXO M.</b> Soles preparados de N-TiO <sub>2</sub> .....	88

## **RESUMEN**

**TÍTULO:** PREPARACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO<sub>2</sub> UTILIZANDO COMO PRECURSORES BUTÓXIDO DE TITANIO (IV) POLIMERO, BUTOXIDO DE TITANIO (IV) Y ETILENODIAMINA PARA LA OXIDACIÓN DEL FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS. \*

**AUTORES:** ARCHILA HERNÁNDEZ Katherin; MANOSALVA MONCADA Mauricio. \*\*1

**PALABRAS CLAVES:** N-Dióxido de titanio dopado, Fotelectrocatalisis, oxidación de fenol.

Películas semiconductoras de N-TiO<sub>2</sub> fueron preparadas por el método sol-gel, empleando como precursores de titanio: polímero de butóxido de titanio (IV) y butóxido de titanio (IV); y como precursor de nitrógeno etilenodiamina. Se utilizaron relaciones molares, alcóxidos de titanio/nitrógeno (1:1.5; 1:3.0), y como catalizador HNO<sub>3</sub> (0.1 M), posteriormente estas películas fueron caracterizadas por técnicas espectroscópicas (Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), UV de Reflectancia difusa (UV-DR) y difracción de rayos X (XRD)), técnicas microscópicas (microscopia electrónica de barrido (SEM)), técnicas electroquímicas (voltamperometría lineal y medidas de potencial a circuito abierto) y propiedades físicas como: tamaño de partícula y viscosidad.

Por último se evaluó el efecto del precursor de titanio y la relación de alcohol en la eficiencia de las películas N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13A y N-TiO<sub>2</sub> 16 empleándolas como fotoánodos en la fotelectrocatalisis de soluciones acuosas de fenol, en este proceso se utilizo como cátodo la placa de acero AISI/SAE 304 se operó con un voltaje de 1.0 V sobre un área efectiva de 3 cm<sup>2</sup>, alcanzando una densidad de corriente de 0.022 mA/cm<sup>2</sup>. Se trabajo con una solución electrolítica que contenía 50 ppm de fenol y 0.1 M de NaClO<sub>4</sub> en un medio de reacción ácido pH (5.37). La cantidad de fenol degradado se cuantifico por UV-visible.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dra. NIÑO GÓMEZ Martha E. Co-Director: Qco. GUALDRÓN REYES Andrés Fabián

## **ABSTRACT**

**TITLE:** SEMICONDUCTOR FILMS PREPARATION OF N-TiO<sub>2</sub> USING AS PRECURSORS BUTOXIDE TITANIUM (IV) POLYMER, TITANIUM BUTOXIDE (IV) AND ETHYLENEDIAMINE FOR THE OXIDATION OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTIONS.\*

**AUTHORS:** ARCHILA HERNÁNDEZ Katherin; MANOSALVA MONCADA Mauricio. \*\*2

**KEYWORDS:** N-doped titanium dioxide, Photoelectrocatalytic, oxidation of phenol.

Semiconductor films of N-TiO<sub>2</sub> were prepared by method sol-gel, using as precursors titanium: titanium butoxide polymer, titanium butoxide; as nitrogen precursors: ethylenediamine, using molar ratios titanium alkoxide / ethylenediamine (1:1.5; 1:3.0) and employing as catalyst HNO<sub>3</sub> (0.1 M). Later these films were characterized by spectroscopic techniques (Fourier transform infrared (FT-IR), Diffuse Reflectance UV (DR-UV) and X ray diffraction (XRD)), microscopic techniques (scanning electron microscopy (SEM)), electrochemical techniques (linear voltammetry and measures open circuit potential) and physical properties such as particle size and viscosity.

Finally, the effect of the titanium precursor and alcohol relation were evaluated on films efficiency N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13A and N-TiO<sub>2</sub> 16, being used as photo-anodes in photoelectrocatalysis of phenol aqueous solutions, in this process was used as cathode the steel plate AISI/SAE 304 was run at a voltage of 1V over an effective area at 3 cm<sup>2</sup>, reaching a current density of 0.022 mA/ cm<sup>2</sup>. They worked with an electrolytic solution which contained 50 ppm phenol and 0.1 M HClO<sub>4</sub>, this under acidic conditions of pH (5.34). The amount of degraded phenol was quantified by UV-visible.

---

\* Degree project

\*\* Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Dr. Martha E. GOMEZ BOY Co-Director: Qco. Fabián Andrés REYES Gualdrón

## 1. INTRODUCCIÓN

Los fenoles son compuestos orgánicos, que frecuentemente se dan de manera natural, en las aguas residuales. Estos compuestos son catalogados como de alta toxicidad. <sup>[1]</sup> Pueden tener origen de las diferentes actividades industriales como lo son: extracción de petróleo, industria minera, producción de plásticos sintéticos, pinturas, polímeros, plaguicidas, detergentes, desodorantes, papel y celulosa entre otros. <sup>[2]</sup>

Según la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., los fenoles constituyen un grupo de compuestos orgánicos que con frecuencia se encuentran en diversos efluentes industriales y reportados en sitios de desechos peligrosos. Por otra parte de acuerdo con las normas de protección del medio ambiente de la Junta de Control de Contaminación del Centro (CPCB) el límite de vertido de fenoles en aguas continentales es de 1 mg/L. Los métodos de tratamiento de aguas residuales convencionales como floculación, precipitación, adsorción sobre carbón activado granular, aire de extracción o de ósmosis inversa, la combustión, y los métodos biológicos son incapaces de eliminar muchos contaminantes biorrecalcitrantes como fenoles. Esto significa que se necesitan nuevos métodos de tratamiento eficaces para degradar estos contaminantes. Por lo tanto se requiere una tecnología alternativa para el tratamiento de estos contaminantes. <sup>[3]</sup>

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor de brecha amplia que se conoce como un fotocatalizador eficiente debido a su excelente funcionalidad, estabilidad a largo plazo, y la no toxicidad. <sup>[4]</sup> Además ha atraído un gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas únicas, como su fotoelectroquímica y actividad fotocatalítica excelentes y su buena estabilidad química. <sup>[5]</sup> Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  sólo se activa bajo la irradiación con luz ultravioleta (UV), ya que absorbe a longitudes inferiores de 370 nm. <sup>[6]</sup> además su energía excede la banda prohibida de 3.2 eV en la fase cristalina anatasa. <sup>[4]</sup>

La modificación del  $\text{TiO}_2$  para que sea sensible a la luz visible es una de las metas más importantes actualmente, esto con el fin de aumentar la utilidad como fotocatalizador, debido a que la radiación de luz visible constituye una fracción importante de la radiación solar. <sup>[4]</sup> Muchas técnicas se han examinado para lograr este propósito, incluido el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con metales de transición como (Cr, Fe, Ni y

V), pero estos materiales dopados sufren de inestabilidad térmica y un aumento del número de centros de recombinación del portador. <sup>[4, 7]</sup> Recientemente se ha demostrado que el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) muestra una mayor eficiencia en términos de mejora de la actividad fotocatalítica en la región de luz visible. <sup>[4]</sup> La introducción de nitrógeno como dopante en los sitios de sustitución de oxígeno en el TiO<sub>2</sub> ha demostrado ser indispensable para reducir la banda prohibida y aumentar la actividad fotocatalítica. <sup>[4]</sup> La sensibilidad de este material a la luz es debida a que el nitrógeno sustituye parcialmente el oxígeno y al solapamiento de los niveles N<sub>2p</sub> y O<sub>2p</sub>, lo que resulta en una reducción de la banda prohibida. <sup>[8]</sup>

A su vez, al combinar la fotocatalisis y la electrólisis, se genera un proceso fotoelectrocatalítico, o electrólisis fotoasistida, estas películas se utilizan como fotoánodos soportados sobre una superficie conductora. <sup>[9]</sup> Un cátodo apropiado entra en contacto con el electrolito formando el circuito eléctrico correspondiente. La corriente neta en este proceso esta generada por un potencial externo y la fotogenerada al irradiar luz UV-Vis sobre el catalizador. <sup>[9]</sup> Este proceso genera reacciones redox, en el ánodo se lleva el proceso de oxidación del fenol mientras que en el cátodo se genera la reducción del agua y formación de hidrógeno. La electrólisis fotoasistida se considera como una tecnología promisoría en la purificación de aguas contaminadas con residuos industriales ya que no presentaría el inconveniente de la generación de subproductos tóxicos al medio ambiente. <sup>[9, 10, 11]</sup>

En el presente trabajo, se llevo a cabo la síntesis y caracterización de las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas por el método de sol-gel y la técnica dip-coating. Las películas N-TiO<sub>2</sub> mostraron un incremento de su fotorespuesta en relación con las películas de TiO<sub>2</sub> sin dopar. Por último se evaluó el efecto del precursor de titanio y la cantidad de alcohol en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los materiales semiconductores son aquellos que presentan una resistencia al paso de la corriente eléctrica mayor a la de los aislantes pero más baja que la de los conductores. Los más utilizados son aquellos de Silicio (Si) y Germanio (Ge). Estas sustancias son tetravalentes, forman una estructura tetraédrica mediante enlaces covalentes. Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. [11]

Los semiconductores intrínsecos son cristales puros, en donde los electrones de la banda de valencia atraviesan a la banda prohibida hasta llegar a la banda de conducción. En estos la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la banda de conducción son iguales a los huecos que se ubican en la banda de valencia. [11]

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que dentro de su red cristalina contienen un porcentaje de impurezas, estas impurezas generalmente son materiales trivalentes o pentavalentes, dependiendo del tipo de impurezas, se denominan como Tipo P y Tipo N. [11]

Los de tipo P son aquellos que tiene átomos de impurezas que favorece la formación de huecos sin que aparezcan electrones asociados, generalmente son aquellos átomos trivalentes, como el Boro. [11]

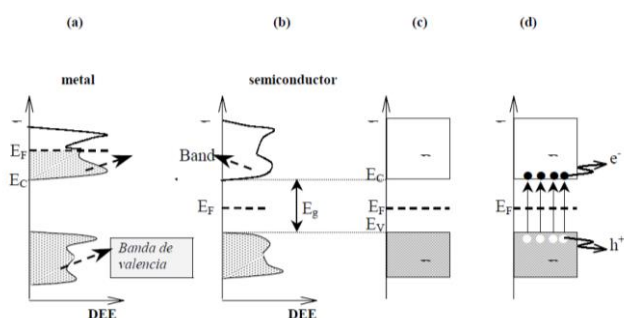
Los semiconductores extrínsecos tipo N se denominan de esta manera porque sus impurezas son átomos que favorecen la aparición de electrones sin huecos asociados, estos átomos se denominan donadores, y generalmente son átomos pentavalentes, como el nitrógeno. [11]

## 2.2. TEORÍA DE BANDAS

Para fines de la fotocatalisis, las bandas que limitan el band gap son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos (HOMO) y los niveles desocupados más bajos (LUMO).<sup>[11]</sup>

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho del band gap. Para los semiconductores es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.<sup>[11]</sup>

**Figura 1.** Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal. (a) Semiconductor intrínseco. (b) Estructura y distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a  $T \gg 0$  K (d). Lo grisáceo indica los estados ocupados por electrones;  $E_F$  es la energía de Fermi



Fuente: Candal Roberto, Bilmes Sara, Blesa Miguel. "Semiconductores con actividad fotocatalítica"

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Fig. 1 a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Fig. 1d). Electrones ( $e_{bc}^-$ ) y huecos ( $h_{bv}^+$ ) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo. [11]

La *banda de valencia* (BV): está ocupada por los *electrones de valencia* de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. [12]

La *banda de conducción* (BC): está ocupada por los *electrones libres*, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica. [12]

En los semiconductores, la banda de valencia también está llena y hay una separación entre las dos bandas, pero la zona prohibida no es tan grande, energéticamente hablando, y algunos electrones pueden saltar a la banda de conducción. Estos electrones y los huecos dejados en la banda de valencia permiten que haya cierta conductividad eléctrica. La conductividad en los semiconductores aumenta con la temperatura, ya que se facilitan los saltos de los electrones a la banda de conducción.

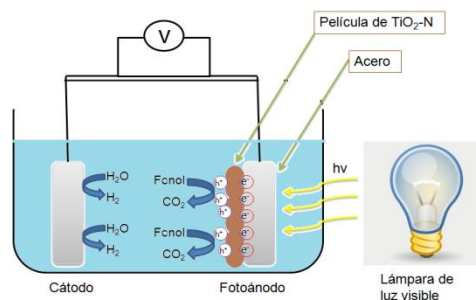
### 2.3. FOTOELECTROCATÁLISIS

El término fotoelectroquímico en general es aplicado a los fenómenos donde la absorción del fotón es acompañada por un proceso electroquímico.

Los requerimientos usuales para la actividad fotoelectroquímica son: [13]

- El carácter semiconductor del material del electrodo
- La existencia de una concentración electrolítica lo suficientemente alta para exceder significativamente la densidad de los portadores de carga en los semiconductores.
- Los semiconductores deberían polarizarse inversamente con respecto a la solución

**Figura 2.** Proceso de fotoelectrocatalisis



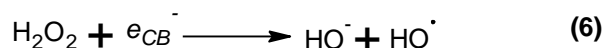
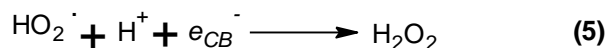
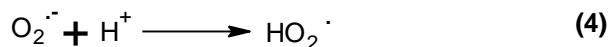
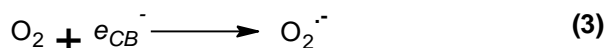
**Fuente:** Autores

### 2.3.1. Reacción fotocatalítica $\text{TiO}_2$

La fotoelectrocatalisis sobre un semiconductor es un proceso de oxidación avanzada usado para remover contaminantes orgánicos del agua. Las reacciones de oxidación fotoelectrocatalíticas se inician cuando un fotón de energía superior o igual a la energía de la banda prohibida es absorbido por un catalizador semiconductor promoviendo un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción con la generación simultánea de un hueco positivo en la banda de valencia. [3]

La absorción de la luz visible sobre la superficie de las películas delgadas de  $\text{N-TiO}_2$ , es seguido por la generación del par electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) (Ec. 1); estos portadores de carga pueden migrar rápidamente a la superficie del catalizador. Por lo tanto, el hueco atrapado puede reaccionar en la superficie mediante un proceso de quimisorción de  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{HO}^-$  para producir radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Ec. 2 y 7). [14] La presencia de oxígeno en los sistemas fotocatalíticos puede afectar significativamente el destino de

la especie fotogenerada, es decir, que reacciona con los electrones de la banda de conducción para formar anión radical superóxido  $O_2^{\cdot-}$  (Ec. 3), y se combina con radicales orgánicos generados por el ataque de los radicales hidroxilo o por la reacción con foto-huecos. <sup>[15]</sup> En solución ácida, el ion superóxido  $O_2^{\cdot-}$  puede estar protonado para formar el radical hidroperoxilo  $HO_2^{\cdot}$  (Ec. 4). El radical hidroperoxilo  $HO_2^{\cdot}$  vuelve a reaccionar con el medio protonándose y continua una interacción con un foto-electrón, formando  $H_2O_2$  (Ec 5). El peróxido reacciona nuevamente con un electrón de la banda de conducción dando como productos  $HO^-$  y  $HO^{\cdot}$  (Ec. 6). Evidentemente, los radicales  $HO^{\cdot}$  formados por la fotoelectrocatalisis de las películas de N-TiO<sub>2</sub> se derivan a partir de dos enfoques diferentes; la oxidación quimisorbida de H<sub>2</sub>O ó HO<sup>-</sup> por foto-huecos y la reducción del oxígeno disuelto por fotoelectrones. <sup>[14,16]</sup>



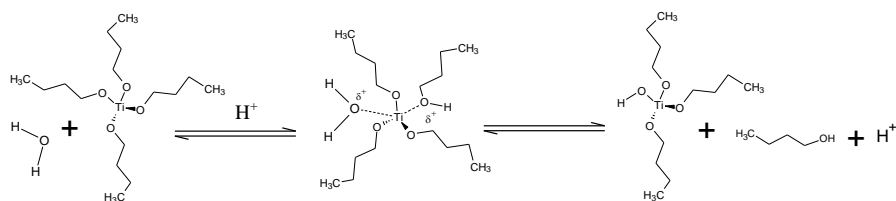
## 2.4. MÉTODO DE SOL-GEL

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. <sup>[17]</sup> Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen

solventes y agua en el material. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se formara la película delgada. <sup>[18]</sup> Se emplea para la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad consiste que se realiza a condiciones suaves de presión y temperatura.

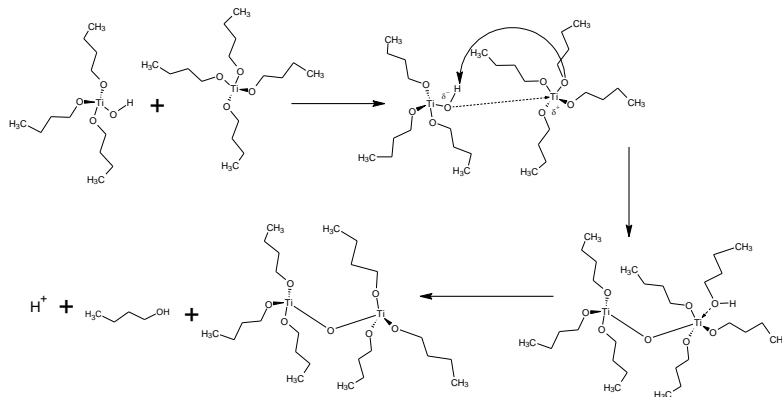
### 2.4.1. Hidrólisis

Se puede definir como la reacción que tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo. En el caso de catálisis ácida la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso, los iones  $H^+$  que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados. <sup>[19, 20]</sup>

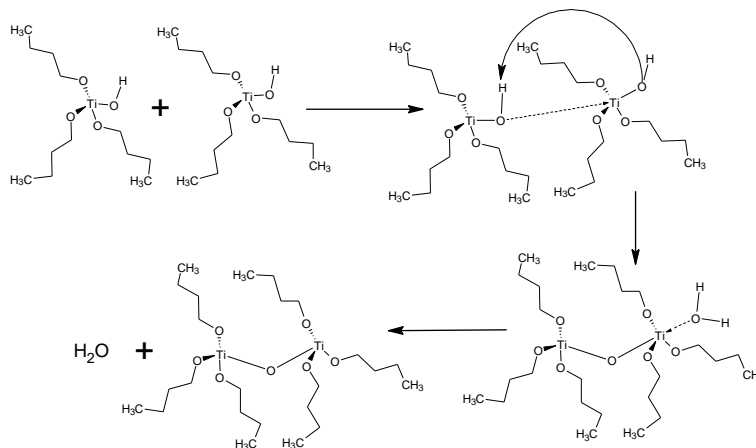


### 2.4.2. Condensación

**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. <sup>[19, 20]</sup>



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



## 2.5. DIP-COATING

En un proceso de revestimiento por inmersión, un sustrato se sumerge en una solución de recubrimiento líquido y luego se retira a una velocidad controlada. [21] Muchos factores contribuyen para determinar el estado final del baño de película delgada como: [21]

- La superficie del sustrato inicial
- Tiempo de inmersión

- La velocidad de retiro
- El número de ciclos de inmersión
- Composición de la solución
- La concentración y la temperatura
- El número de soluciones en cada secuencia de inmersión
- La humedad ambiente

$$h = c \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

En los procesos de sol-gel,  $\eta$  y  $U$  no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial ( $\gamma$ ), paralela a la gravedad [22, 23]

$$h = 0.94 \left( \frac{\eta U}{\gamma} \right)^{2/3} \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Donde;

$h$ = Espesor del recubrimiento

$U$ = velocidad con la que se retira el sustrato

$\eta$ = viscosidad

$g$ = gravedad

$C$ = 0.8, para líquidos newtonianos

$\rho$ =densidad del líquido

$\gamma$ = líquido-vapor tensión superficial

### 3. ESTADO DEL ARTE

La deficiencia de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se presenta debido al ancho de banda prohibida (3 a 3.2 eV) esto limita su capacidad de captura de luz a aproximadamente el 5% de la radiación solar que incide en la superficie de la tierra. [9, 24, 25] Con el fin de utilizar eficientemente la luz se han realizado numerosos estudios que buscan reducir el ancho de la banda prohibida. Esto se realiza con el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con C, N y S,

con lo cual se espera que mejore su capacidad captadora de luz. [26, 27, 28, 29] Los resultados obtenidos por INVESQUIA mostraron que las películas de N-TiO<sub>2</sub> tenían actividad foto-catalítica, mientras que las películas de TiO<sub>2</sub> pura no presentan actividad. [30] Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se utilizan actualmente en los campos eléctricos, ópticos y los dispositivos electrocrómico. [31,32]

Las primeras investigaciones se efectuaron sobre TiO<sub>2</sub> en polvo, para demostrar las reacciones fotocatalíticas con luz visible, el TiO<sub>2</sub> en polvo fue dopado con átomos de nitrógeno mediante el uso de compuestos orgánicos como la urea. Los N-TiO<sub>2</sub> dopados mostraron actividad fotocatalítica para la descomposición del 2-propanol en solución acuosa en presencia de luz visible. La desactivación de la actividad fotocatalítica se basó en la liberación de los átomos de nitrógeno, se observó la reacción en el sistema de suspensión acuosa. [33]

El TiO<sub>2</sub> dopado con metales (Cr, Fe, Ni, y V), siguió teniendo problemas como la inestabilidad térmica y la eficiencia de baja conversión. El dopaje con átomos no metálicos como el N pareció ser más exitoso. La introducción de átomos de N en la matriz de TiO<sub>2</sub> mejoró la absorción óptica en la región visible, y condujo a la actividad fotoquímica correspondiente. [4, 7, 27]

Tras diversas investigaciones, fue desarrollado un método muy simple, eficiente y rentable para la deposición de varios sustratos utilizando el peróxido de titanio (titanio peroxo complejo) como precursor de titanio, formando películas delgadas de TiO<sub>2</sub> anatasa, las películas fueron fácilmente ancladas en el sustrato y pudieron ser utilizados para la deposición de los sustratos que tenían una superficie compleja o de gran extensión. El método también fue adecuado para la deposición de otros sustratos como en las placas de acero inoxidable, placas de aluminio, sílice / anillos de vidrio Rashig, sílice / hélice de vidrio y lana de vidrio. [34]

R.S Sonawane encontró que al sintetizar películas, a partir de butóxido de titanio, agua desionizada y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, estas tienen aspecto transparente amarillo, homogéneo y uniforme, las películas mostraron una excelente adhesión a todos los sustratos. El espesor de la película dependió de la concentración de titanio en el sol y la viscosidad del sol. En numerosos estudios se encontró que las películas que estaban dentro del rango de viscosidad de 4000 a 12000 (cps) fueron uniformes, y la adherencia fue

mejor. También se encontró que las películas fueron calentadas a diferentes temperaturas (200 a 600 °C) en su mayoría fueron de tipo anatasa pura. Las películas se calcinaron a 400 °C, mostrando una actividad fotocatalítica excelente para la completa descomposición del ácido salicílico, así como el azul de metileno en el agua. [34]

Los fotocatalizadores fueron sintetizados a temperatura ambiente a través de nitrificación directa de TiO<sub>2</sub> anatasa con sales de amonio. Las pruebas realizadas en una variedad de condiciones demostró la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>\_xNx + Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≥ TiO<sub>2</sub>\_xNx + PdCl<sub>2</sub> ≥ TiO<sub>2</sub>\_xNx ≥ TiO<sub>2</sub> coloidal. [35] Por otro lado se obtuvo una acentuación en el espesor del recubrimiento, además aumentó la fotocatalisis bajo la iluminación de luz UV, pero no mostró un efecto tan pronunciado cuando la luz visible se utilizó para la excitación. Los fotocatalizadores sintetizados presentaron una excelente estabilidad a largo plazo, esencial para su aplicación práctica. [35] Se encontró que las películas tuvieron una estructura anatasa TiO<sub>2</sub> cristalina dopadas con nitrógeno en los sitios de oxígeno, del TiO<sub>2</sub> lo que condujo a un estrechamiento de la banda prohibida. También se confirmó que los bordes de la absorción de las películas pasaron de 320 nm a 360 nm para la película TiO<sub>2</sub> y xNx. En las pruebas de fotocatalisis se utilizaron la solución de azul de metileno, la película TiO<sub>2</sub> y xNx fue activada por la irradiación de la luz normal fluorescente (luz visible), así como la irradiación con luz UV. [25, 36, 37]

En otras investigaciones realizadas, se utilizó como precursor de titanio, butóxido de titanio (IV), se sintetizó TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel, las tres formas cristalinas que se generan son la Broquita, Rutilo y la Anatasa, esta última se forma a temperaturas mayores de 250 °C. [9, 38, 39] Esta clase de materiales tienen un sin número de aplicaciones, entre los cuales están: pigmentos, soportes catalíticos, sensores de gases, sensores de humedad y recubrimientos de superficies, las cuales son autolimpiables. [39] cabe destacar que la aplicación más importante es que este material se utiliza en soportes catalíticos, dicha aplicación se realiza en campos a nivel ambiental, como en el tratamientos de aguas residuales. [40]

Los procesos de oxidación avanzada se propusieron como método de degradación de compuestos orgánicos debido a la singularidad de los radicales hidroxilos para aumentar la velocidad de la oxidación de la materia orgánica y baja selectividad a

productos intermedios. El proceso presenta ventajas, tales como bajos precios y la estabilidad química de los catalizadores y la capacidad de combinar procesos con los métodos de descontaminación biológica. <sup>[24,41]</sup> La posibilidad de utilizar la luz solar para producir moléculas de bajo peso molecular y compuestos biodegradables. <sup>[24,42]</sup>

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. PREPARACIÓN DE LOS SOLES

Se emplearon como precursores de titanio los alcóxidos butóxido de titanio (IV) 97% (Aldrich), polímero butóxido de titanio (IV) 97% (Aldrich), y como precursor de nitrógeno etilendiamina 99% (Aldrich), además de butanol 99.4% (Aldrich), como solvente. Las relaciones molares empleadas que dieron soles estables se presentan en la tabla 1; el anexo B presenta la forma de preparar los soles y en el anexo M se presentan todas las relaciones de los soles preparados

**Tabla 1.** Relaciones molares empleadas en la preparación de soles

Sol	Relación Molar Butóxido:BuOH:en:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O	Sol	Relación Molar polímero: BuOH:en:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O
<b>N-TiO<sub>2</sub> 10</b>	1:21,12:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 10 A	1:21,12:1,5:0,054:0,19
<b>N-TiO<sub>2</sub> 13</b>	1:10:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 13 A	1:10:1,5:0,054:0,19
<b>N-TiO<sub>2</sub> 16</b>	1:15:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 16 A	1:15:1,5:0,054:0,19
<b>N-TiO<sub>2</sub> 19</b>	1:21,12:3:0.054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 19 A	1:21,12:3:0.054:0,19

**Fuente:** Autores

#### 4.1.1. Preparación de soles de N-TiO<sub>2</sub> utilizando Butóxido de Titanio (IV)

Los soles de butóxido fueron preparados en agitación constante de 800 rpm. En un vaso de precipitado de 50 ml se procedió a agregar butanol del 99.4% (Aldrich), más adelante se adicionó etilendiamina al 99% (Aldrich), y se dejó en agitación durante 30 minutos con el fin de homogenizar la mezcla. Pasado este tiempo se agregó butóxido de titanio (IV) (Aldrich) gota a gota por 5 minutos, y se agitó por 30 minutos más. Por último se le añadió ácido nítrico 0.1 M (Aldrich) para catalizar la reacción y controlar el proceso de hidrólisis y gelificación. Dejando en agitación 1100 rpm por una hora.

#### 4.1.2. Preparación de soles de N-TiO<sub>2</sub> utilizando polímero de butóxido de Titanio (IV)

Los soles de polímero butóxido de titanio fueron preparados de manera similar a los de butóxido de titanio, se mantuvieron en agitación constante de 800 rpm en un vaso de precipitado de 50 ml. A diferencia del butóxido, el polímero tuvo que ser pesado y a esta cantidad se le adicionó la mezcla de Butanol-etilendiamina gota a gota por 15 minutos. De manera análoga esta mezcla se dejó 30 minutos en agitación, pasado este tiempo se le adicionó el ácido.

#### 4.1.3. Preparación de soles de TiO<sub>2</sub>

En esta parte se prepararon soles siguiendo los procedimientos tanto para el butóxido como para el polímero, es decir se prepararon soles de TiO<sub>2</sub> butóxido y soles de TiO<sub>2</sub> polímero. Teniendo en cuenta que a su vez se omitió la adición del precursor de nitrógeno (Etilendiamina) para ambos casos.

- **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.

## **4.2. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS**

En 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-SAE 304 de dimensiones 2x2 cm. Antes de realizar los recubrimientos, los sustratos fueron lijados manualmente, con lijas calibre 120, 320, 400. Las láminas se lavaron en etanol durante 30 minutos, por último se seco a temperatura ambiente.

El recubrimiento de las dos capas se realizó por inmersión-extracción a una velocidad de 7.36 cm/min. Las láminas recubiertas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas entre capas.

Las películas se sometieron a procesos térmicos manejando tres temperaturas 100, 200, 400 °C, y tres velocidades diferentes. (1.31, 1.82, 2.22 °C/min). En la primera parte se calentó a una velocidad de 1.31 °C/min durante 55 minutos hasta llegar a 100 °C, posteriormente esta temperatura se mantuvo constante en un periodo de 60 minutos. Más adelante las muestras se calentaron a una velocidad de 1.82 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 200 °C, de manera similar, la temperatura adquirida se mantuvo constante en un nuevo intervalo de 60 minutos. Después de este periodo la velocidad de calentamiento aumento a 2.22 °C/min hasta llegar a 400 °C dejando las muestras a esta temperatura, durante 60 minutos. (Anexo C)

## **4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS**

La morfología, la cristalinidad y las propiedades ópticas de las películas de N-TiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub> preparadas se examinaron a través de las siguientes técnicas

### **4.3.1. Espectroscopia de reflectancia difusa**

El band gap de las películas de N-TiO<sub>2</sub> tanto para el butóxido de titanio (IV), como para el polímero butóxido de titanio (IV) se determinó por espectroscopia de reflectancia difusa. El proceso se realizó en el equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, realizando un barrido espectral de 300 a 600 nm. Utilizando como blanco de Reflectancia difusa una lámina de acero inoxidable AISI-SAE 304 con su respectiva

superficie limpia y libre de recubrimiento. Adicionalmente se utilizó la función de Kubelka-Munk para calcular el band gap de las películas de N-TiO<sub>2</sub> trazando  $[f_{R(\omega)} * hv]^{1/2}$  versus la energía de la luz ( $hv$ )

#### **4.3.2. Microscopía de barrido electrónico**

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

#### **4.3.3. Difracción de rayos X**

Las películas se situaron y ajustaron sobre la plataforma de la cuna Euleriana del equipo. La medición se realizó en un difractómetro de rayos-X marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci. Voltaje 40 kV, corriente 30 mA, RD 0.1 mm, RS 2.5°, muestreo 0.015° 2θ, ángulo de incidencia 2°, rango de medición 10°-70° 2θ, radiación CuKα1, filtro de níquel y detector Centelleo (0D).

#### **4.3.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)**

Este análisis se hizo en un equipo BUKER TENSOR 27 (detector DLATGS). El método utilizado fue un barrido espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4, un ancho de rendija de 12 mm, una velocidad de escaneo de 10 KHz, Scan de muestra y Background de 16 scans. Para este análisis, se utilizó el polvo calcinado proveniente de los soles, una muestra de dicho polvo se tomó, se prensó y se procedió a tomar el respectivo espectro.

#### **4.3.5. Caracterización electroquímica de los fotoánodos**

La caracterización electroquímica de los fotoánodos fue evaluada haciendo uso de técnicas potenciodinámicas como voltamperometría de barrido lineal y mediciones de potencial a circuito abierto con luz y sin luz; estas medidas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab y una celda de tres electrodos (Anexo D). Se

empleó un electrodo de referencia de calomel saturado de la marca GAMRY, acondicionado una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo. 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 3 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 un volumen total de 60 ml, a una concentración de 0.1 M de electrolito (NaClO<sub>4</sub>) y 50 ppm de fenol. Anteriormente se eliminó la especie oxidante (O<sub>2</sub>) de la solución burbujeando nitrógeno (N<sub>2</sub>) de forma continua durante 30 minutos.

#### **4.4. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TIO<sub>2</sub> Y TIO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

En la evaluación de las películas se utilizó la celda de degradación (Anexo E) de dos electrodos separados alrededor de 1.5 cm; en este procedimiento se manejó como cátodo una lámina de acero inoxidable, y como fotoánodo las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas. El voltaje fue suministrado por una fuente de alimentación de corriente continua Agilent 08001<sup>a</sup>. La irradiación con luz visible se hizo con una lámpara de halogenuro metálico de 150 W. La corriente ejercida en este procedimiento se midió a través de un multímetro. En todos los experimentos se utilizaron soluciones de 60 ml compuestas por 50 ppm de fenol y una concentración de NaClO<sub>4</sub> de 0,1 M. Se trabajó a un pH de 5.34, y el voltaje suministrado fue de 1.0 V sobre un área efectiva de 3 cm<sup>2</sup> alcanzando una densidad de corriente de 0.022 mA/cm<sup>2</sup>. El tiempo de reacción efectiva fue de 3 horas, ubicando la cara del fotoánodo directamente a la radiación procedente de la lámpara. Antes de cada fotoirradiación, la solución de trabajo se burbujeo con oxígeno y se mantuvo con agitación durante un tiempo de 30 minutos manteniendo estas variables durante todo el tiempo de transcurrido el ensayo.

La influencia del precursor de titanio, así como el efecto de la luz y la corriente suministrada sobre la película se analizaron a través de una serie de experimentos control, en donde se trabajó bajo los mismos parámetros de reacción. El primero de

estos experimentos de control fue el de incidir directamente la luz sobre la solución de fenol (fotólisis). El segundo fue la exposición de las películas únicamente a la radiación (fotocatálisis). El tercer experimento fue la aplicación de voltaje sobre las películas, esto sin tener en cuenta las otras variables (electrocatalisis). Por último se realizó la reacción bajo el parámetro de todas las condiciones (fotoelectrocatalisis) pero en este caso se trabajó con material sin dopar, es decir se trabajó con butóxido de titanio y polímero de butóxido de titanio.

En cada ensayo se tomaron muestras de 2 ml, a los 0, 45, 90, 135, y 180 minutos sin contar el tiempo en que no se irradió con la lámpara. Estas muestras se centrifugaron y se filtraron con filtros de Nylon de 0.20  $\mu\text{m}$ . El seguimiento de la reacción se manejó por medio de espectroscopia ultravioleta visible UV-VIS en un espectrofotómetro Agilent lent 8453, con un rango de 200 a 350 nm. Para la cuantificación del fenol se empleó una curva de calibración a partir de las soluciones patrón de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm (Anexo F)

## **5. ANALISIS Y RESULTADOS**

### **5.1. Preparación de los soles**

Con el fin de determinar las condiciones necesarias para la preparación de soles estables, se tuvieron en cuenta las siguientes variables: relación molar de los Alcoxidos de titanio (IV)/ butanol y Alcoxidos de titanio (IV) /Etilendiamina. Sobre esa base, los soles con mayor estabilidad, fueron aquellos en los cuales las relaciones molares alcóxidos/Butanol se encontraban entre 1:21.2 y 1:10 (Tabla 2), a relaciones molares más bajas o más altas, se obtuvieron soles con poca o ninguna estabilidad. A su vez se prepararon soles con relaciones alcóxido/Etilendiamina entre 1:1.5 y 1:3 (tabla 2); aunque se logró preparar soles estables a mayores relaciones (1:4.5), en el caso particular para el polímero de butóxido el sol se gelificó inmediatamente después de la adición del agente dopante y las películas hechas a partir polímero del tuvieron poca adherencia. En el proceso de calcinación las películas se carbonizaron, impidiendo que hubiera un recubrimiento efectivo sobre el sustrato de acero. En el

anexo M se presentó la estabilidad de todos los soles junto con sus relaciones molares.

**Tabla 2.** Estabilidad soles de butóxido de titanio (IV) y polímero butóxido de titanio (IV)/etilendiamina/ácido/agua

Estabilidad (semanas)	Relación Molar	Sol	Sol
	Alcóxido:BuOH:en:HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O	Butóxido	Polímero
6	1:21,12:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 10	N-TiO <sub>2</sub> 10 A
6	1:10:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 13	N-TiO <sub>2</sub> 13 A
6	1:15:1,5:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 16	N-TiO <sub>2</sub> 16 A
4	1:21,12:3.0:0,054:0,19	N-TiO <sub>2</sub> 19	N-TiO <sub>2</sub> 19 A

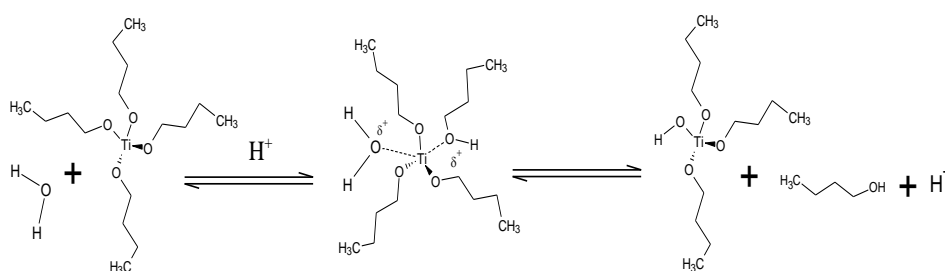
**Fuente:** Autores

La elección de los precursores de titanio se debió a que numerosos autores sugieren que los grupos alcoxi que se utilizan más frecuentemente en la síntesis de TiO<sub>2</sub> deben contener desde dos hasta cuatro átomos de carbono. <sup>[43]</sup> Específicamente el butóxido de titanio (IV) es un alcóxido metálico de baja polaridad, conformado por cadenas alquílicas de mayor longitud en comparación con las de los grupos alquilos de otros alcóxidos, esto le confiere una menor reactividad durante los procesos de hidrólisis. <sup>[20]</sup> La elección del polímero de butóxido de titanio (IV) se debió a que el incremento de la longitud de la cadena hace que la reactividad disminuya, 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 lo tanto menor reactividad del alcóxido con el agua. <sup>[20]</sup>

La gran sensibilidad de los alcóxidos de titanio a la hidrólisis hace que la transformación de su sol a gel sea muy rápida y por lo tanto difícil de controlar. La

dilución de alcóxido de titanio en un disolvente tal como butanol, aumenta la solubilidad del medio y permite obtener soles con buena homogeneidad, en relación a esto el alcohol que se utilizó fue del mismo tipo al alcóxido, a fin de evitar fenómenos de re-esterificación. Simultáneamente la síntesis de los soles se puede realizar bajo condiciones ácidas o básicas. En el caso de la catálisis ácida (fig. 3) la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso los iones  $H^+$  que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados, bajo estas condiciones se forman especies ligeramente entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas cortas y aisladas. <sup>[19]</sup> Por otro lado la cantidad de agua juega un papel importante por su participación en las reacciones de hidrólisis y condensación. Los soles preparados mediante catálisis ácida con bajas concentraciones de agua conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor, se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales, y geles monolíticos. <sup>[19]</sup> Es por esto que el uso de un ácido inorgánico como el  $HNO_3$ , es una manera eficaz de limitar la tasa de hidrólisis y condensación del alcóxido de titanio <sup>[44]</sup> además esto explica por qué en la preparación de los soles, las cantidades de agua fueron sub-estequiométricas, en comparación con los respectivos alcóxidos (tabla 2).

**Figura 3.** Mecanismo de reacción del sol-gel catalizada por ácido.



**Fuente:** Adaptado de Gómez Noemí, “Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de  $TiO_2$ -anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos”

**Tabla 3.** Viscosidad de los soles para a partir de butóxido de titanio (IV) y polímero butóxido de titanio (IV)

Sol	Viscosidad (cP) Butóxido de Titanio (IV)	Sol	Viscosidad (cP) Polímero Butóxido de titanio (IV)
<b>TiO<sub>2</sub> B</b>	4.01	<b>TiO<sub>2</sub> PB</b>	5.12
<b>N-TiO<sub>2</sub> 13</b>	4.72	<b>N-TiO<sub>2</sub> 13A</b>	6.16
<b>N-TiO<sub>2</sub> 16</b>	4.12	<b>N-TiO<sub>2</sub> 16A</b>	5.87

**Fuente:** Autores

En la tabla 3 se muestran las diferentes viscosidades para los soles preparados a partir de butóxido de titanio (IV) y polímero de butóxido de titanio (IV), se puede observar que la viscosidad para los primeros es menor en comparación a los segundos, esta diferencia entre los dos alcóxidos se debe a que durante la transición entre el sol-gel y el punto de gelificación, el entrecruzamiento de las especies poliméricas afectan dicha transición e incrementan la viscosidad del sol. Por otro lado al comparar los soles N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 16, se puede afirmar que a menor relación molar de alcohol en comparación al alcóxido, la viscosidad aumentó; esto se puede explicar desde el punto de vista del sol-gel y la función que cumple el alcohol en este proceso. El alcohol es el encargado de disminuir la reactividad del alcóxido; entonces se podría decir que en un sol en donde la relación de alcohol es baja, la reactividad el alcóxido es mayor, esto genera procesos de condensación más apreciables, y por ende soles más viscosos.

En la tabla 4 se muestra el tamaño promedio de las partículas de los soles preparados, entre 274 y 1047 nm. El tamaño de partícula para los soles preparados a partir de butóxido fueron menores en comparación con los soles de polímero, esto se puede explicar por la estructura molecular de este alcóxido; el polímero está conformado por

macromoléculas las cuales tienden a reaccionar en los procesos de sol-gel con estructuras menores, originando así, estructuras de mayor tamaño que estarían entrecruzadas densamente. Otro factor importante que pudo haber influido fueron los valores de pH de 11.5 para los soles de butóxido/etilendiamina, 12.5 para los soles de polímero de butóxido/etilendiamina y de 4 y 5 para los soles de butóxido y polímero de titanio (IV), respectivamente. Se puede entrever que al incrementarse el pH y la estructura molecular del sol, el tamaño promedio de las partículas aumentó de manera análoga.

**Tabla 4.** Tamaño de partícula de los soles a partir de DLS

Sol	Tamaño de partícula (nm) Butóxido de Titanio (IV)	Sol	Tamaño de partícula (nm) Polímero Butóxido de titanio (IV)
<b>TiO<sub>2</sub> B</b>	274.1	<b>TiO<sub>2</sub> PB</b>	931.8
<b>N-TiO<sub>2</sub> 13</b>	290.5	<b>N-TiO<sub>2</sub> 13A</b>	873.6
<b>N-TiO<sub>2</sub> 16</b>	265.1	<b>N-TiO<sub>2</sub> 16A</b>	1047.7

**Fuente:** Autores

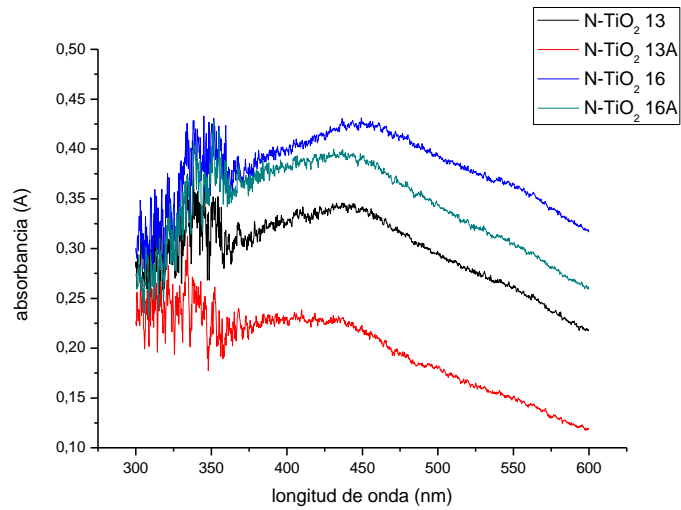
## 5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

### 5.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa

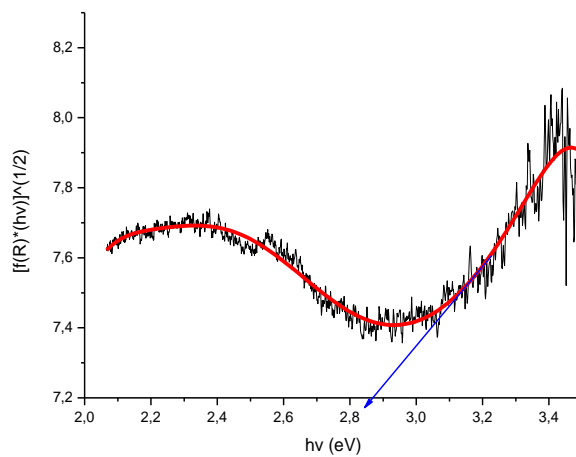
Las muestras N-TiO<sub>2</sub> presentan una absorción significativa en la región del visible entre 400 y 550 nm, que es la típica absorción característica del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno. (Figura 4A).<sup>[45]</sup> A partir del modelo de Kubelka-Munk se calculó el band gap de las películas preparadas de N-TiO<sub>2</sub>, trazando  $[f_{R,\infty} * hv]^{1/2}$  versus la energía de la luz  $hv$  (Figura 4B).<sup>[46,47]</sup> En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos de los

band gaps para las películas de butóxido de titanio (IV); polímero butóxido de titanio (IV).

**Figura 4.** Band gaps para las películas N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. A) Espectro de absorción UV-VIS; B) función de Kubelka-Munk vs energía (eV)



(A)



(B)

**Fuente:** Autores

**Tabla 5.** Valores de band gap a partir del modelo de Kubelka-Munk para las películas N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>: butóxido de titanio y polímero butóxido de titanio (IV)

Sol	Band gap (eV)	Sol	Band gap (eV)
	Alcóxido Butóxido		Alcóxido polímero
<b>N-TiO<sub>2</sub> 10</b>	2.94	<b>N-TiO<sub>2</sub> 10 A</b>	2.77
<b>N-TiO<sub>2</sub> 13</b>	2.68	<b>N-TiO<sub>2</sub> 13 A</b>	2.78
<b>N-TiO<sub>2</sub> 16</b>	2.63	<b>N-TiO<sub>2</sub> 16 A</b>	2.70
<b>N-TiO<sub>2</sub> 19</b>	2.68	<b>N-TiO<sub>2</sub> 19 A</b>	2.77
<b>TiO<sub>2</sub> B</b>	3.21	<b>TiO<sub>2</sub> PB</b>	3.56

**Fuente:** Autores

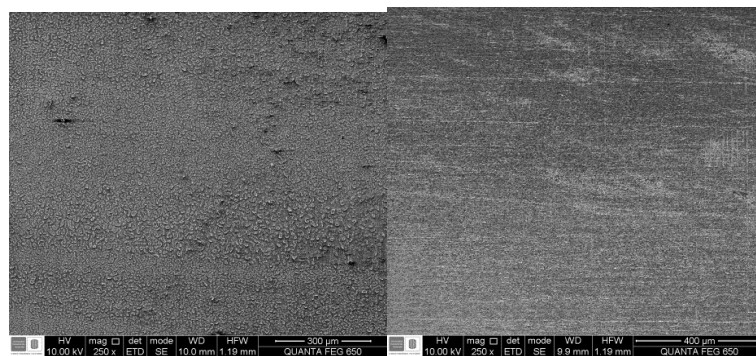
La presencia de estados localizados ocasionados por la inserción de átomos de nitrógeno en la red del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) da lugar a la reducción de los valores de band gap y dan indicio de la fotoactividad del material dopado con este. <sup>[20]</sup> Las líneas tangentes extrapolados a  $[f_{R(\infty)} * hv]^{1/2} = 0$  indicaron que los band gaps se están extendiendo entre 2.68 y 2.94 eV (Tabla 5), además se logró identificar que las películas N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 16 y N-TiO<sub>2</sub> 19 presentaron una mayor disminución de sus respectivos band gaps en relación con N-TiO<sub>2</sub> 10 y N-TiO<sub>2</sub> 10A. Por otro lado a partir de estos resultados se puede indicar que aunque los band gaps de las películas de N-TiO<sub>2</sub> butóxido y N-TiO<sub>2</sub> polímero estuvieron en el rango visible, la energía de las segundas se ubicaron un poco más cerca del ultravioleta cercano, lo que indicaría que las películas de N-TiO<sub>2</sub> butóxido tendrían una mayor actividad.

### 5.2.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

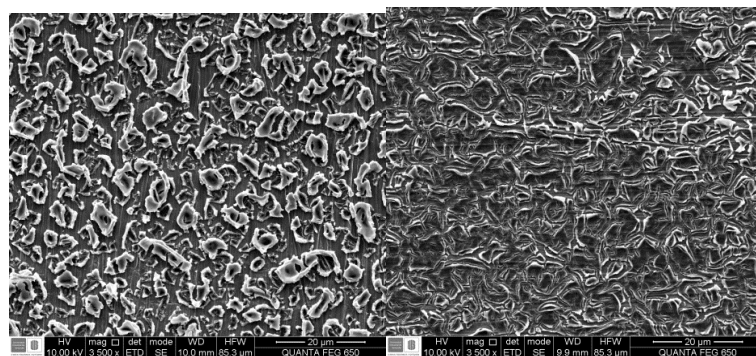
La microscopia de barrido electrónico (SEM) permitió observar las propiedades morfológicas para el material preparado de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. En la figura 5 A, se muestran las micrografías para las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 16. Se pudo determinar que la película N-TiO<sub>2</sub> 13 presentó una superficie no homogénea compuesta por agregados distribuidos sobre toda el área de recubrimiento. En comparación, la película N-TiO<sub>2</sub> 16 evidenció una superficie aparentemente de

conglomerados 3500x (fig. 5 B), pero la poca distancia entre estos, asemejo que la película tuviera una única capa con signos de fractura; otra característica morfológica que cabe anotar, es que, a esta magnificación los diferentes conglomerados de la película N-TiO<sub>2</sub> 13 reflejaron predisposiciones espaciales por encima y por debajo entre ellos. Por último la figura 5 C se muestra las micrografías a 20000x, estas permitieron el estudio del tamaño de las aglomeraciones, hallando un tamaño alrededor de 4 μm para las películas N-TiO<sub>2</sub> 13; y de 5 μm para la película N-TiO<sub>2</sub> 16. Una explicación probable, a la diferencia en el tamaño de los aglomerados, se halló en el hecho que las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 16 contienen disímiles relaciones molares Alcóxido/Alcohol. Al parecer las películas que tienen menor cantidad de alcohol en su preparación generan aglomerados más dispersos. Por el contrario películas que contienen mayor relación de alcohol generaron en este caso conglomerados contiguos.

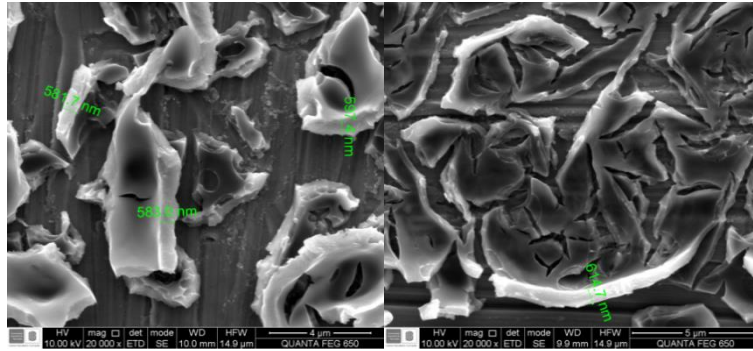
**Figura 5.** Micrografías SEM para las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 16. **A)** 250x. **B)** 3500x. **C)** 20000x



**A)**



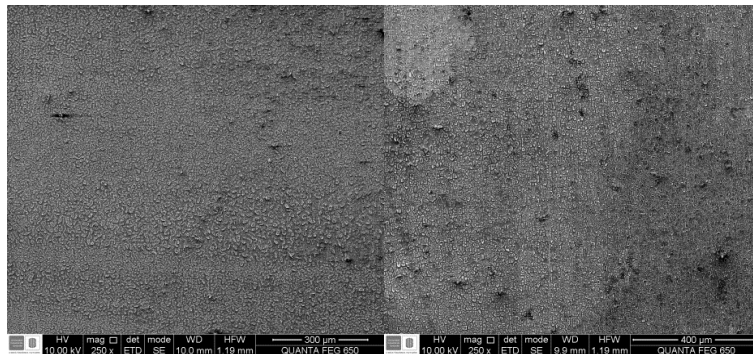
B)



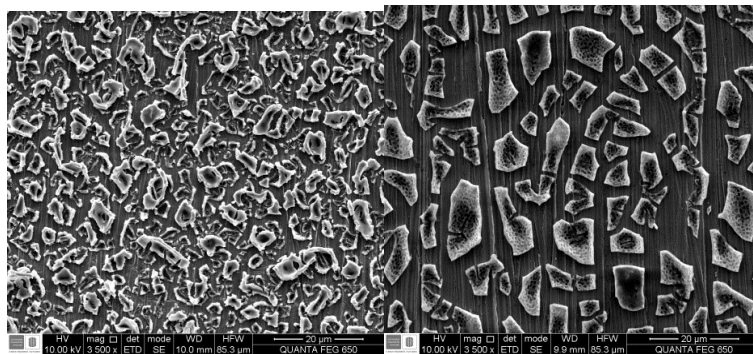
C)

Fuente: Autores

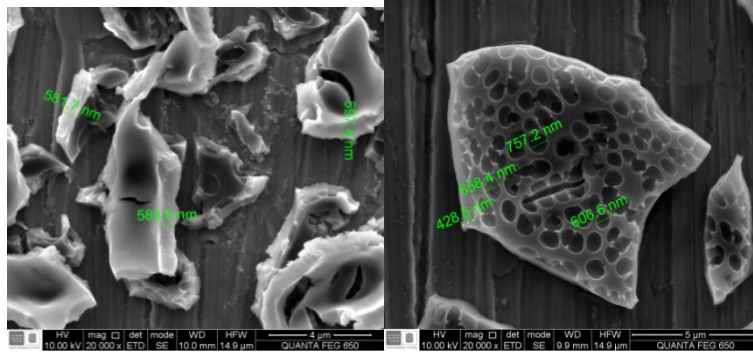
Figura 6. Micrografías SEM para las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13 y 13 A. A) 250x. B) 3500x. C) 20000x



A)



B)

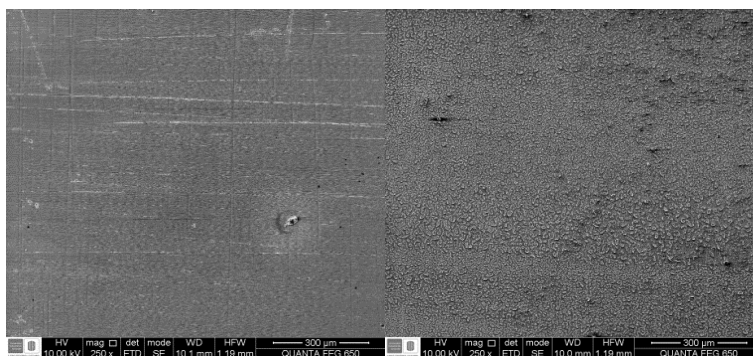


C)

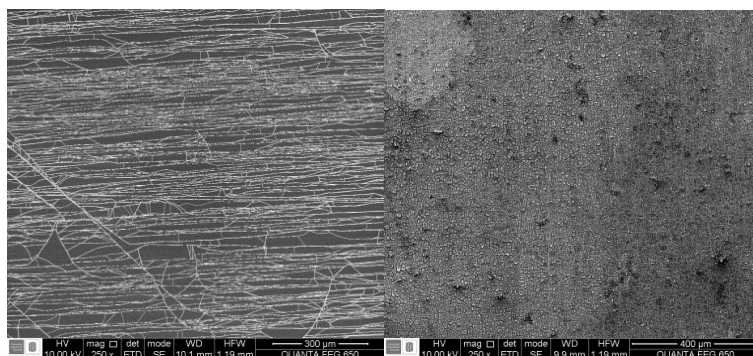
**Fuente:** Autores

A su vez en la figura 6 A, se presentan las micrografías para las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 13A, en este caso la variable que afecto la morfología de las películas fue el alcóxido, estas micrografías expusieron que la estructura polimérica generó una menor cantidad de agregados distribuidos sobre la superficie, además, las micrografías tomadas a magnificaciones de 3500x y 20000x mostraron otra semejanza importante entre estas películas, en este caso el material preparado a partir del polímero, exhibió estructuras mesoporosas con tamaños de poro nanométricos.

**Figura 7.** Micrografías SEM A) TiO<sub>2</sub> Butóxido vs N-TiO<sub>2</sub> 13. B) TiO<sub>2</sub> Polímero, vs N-TiO<sub>2</sub> 13A. Magnificación 250x



A)

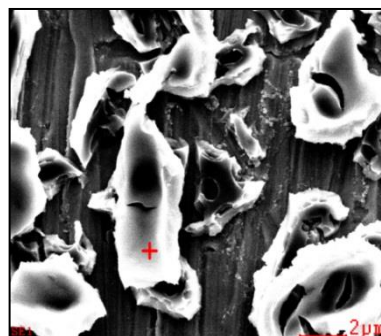
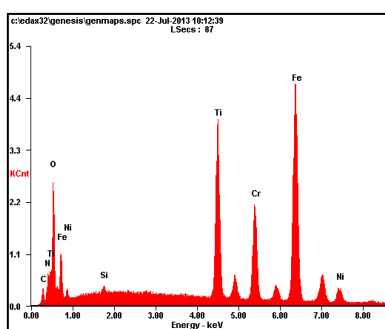


B)

**Fuente:** Autores

En la figura 7 se hizo la comparación del material de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y el material de  $\text{N-TiO}_2$  para las películas preparadas a partir del butóxido y polímero, es claro que el material dopado presentó estructuras de conglomerados en comparación con el material no dopado. Además también la película a partir de butóxido es homogénea en toda el área recubierta, pudiéndose observar un solo conglomerado de tamaño importante sobre la superficie fotografiada, entretanto, el polímero de butóxido presentó una estructura laminar evidenciándose agrietamientos sobre toda su área, dichas diferencias se notaron en todos las magnificaciones analizadas.

**Figura 8.** Composición porcentual elemental obtenido por EDS para película  $\text{N-TiO}_2$  13



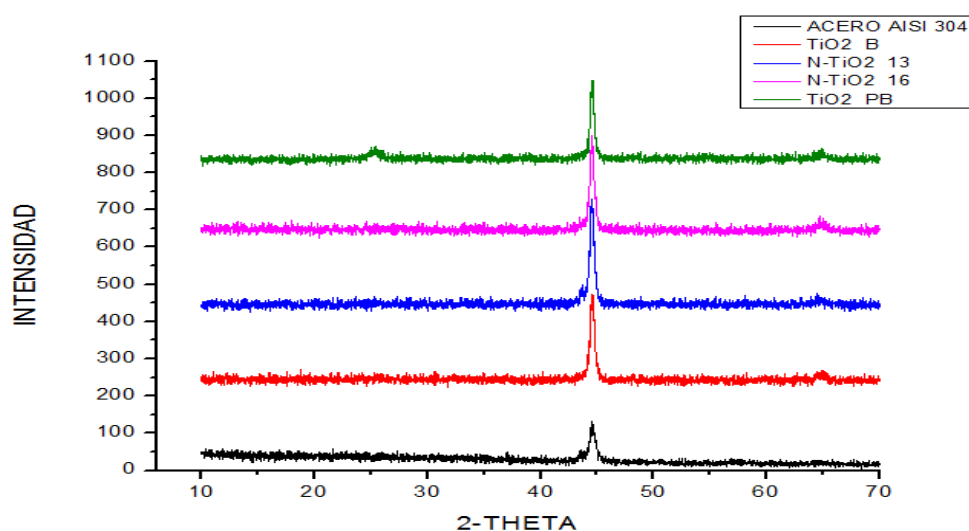
**Fuente:** autores

Por último en la figura 8 se muestra el perfil EDS para la película N-TiO<sub>2</sub> 13. Se logró determinar la composición atómica de las películas, hallando, titanio (0.51%), oxígeno (10.9%) y nitrógeno (0.74%) y a su vez otros elementos como hierro (29.68%), cromo (8.97%) y níquel (3.11%) característicos del sustrato. Cabe anotar que estos porcentajes son semicualitativos y dependieron de la distribución, uniformidad y homogeneidad del recubrimiento por lo que no se pueden tomar como resultados generales, pero si nos da un fuerte indicio, que efectivamente en el proceso de síntesis del material, hubo una formación de estructuras moleculares de los elementos de interés, y de igual manera, tuvo un dopamiento con átomos de nitrógeno. En el anexo H se indicó los perfiles EDS para las diferentes películas que se prepararon.

### 5.2.3. Difracción de rayos X

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

**Figura 9.** Superposición de los perfiles de difracción por haz rasante

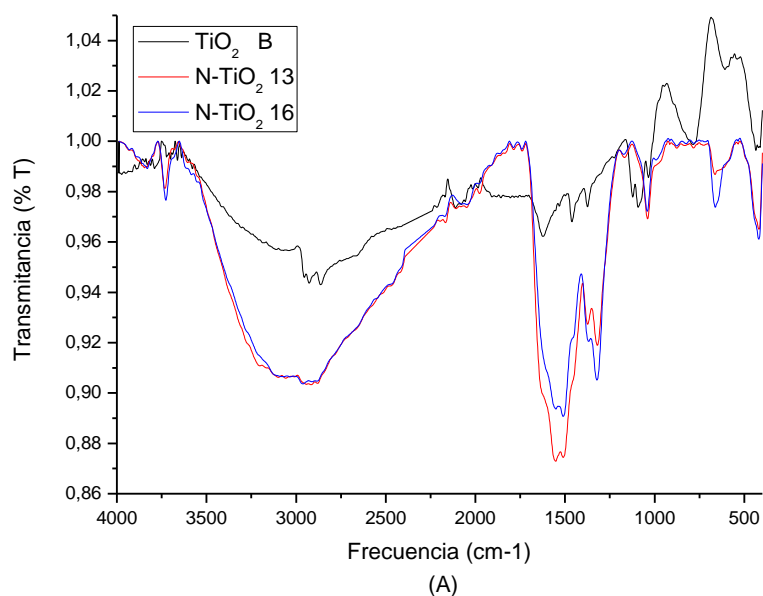


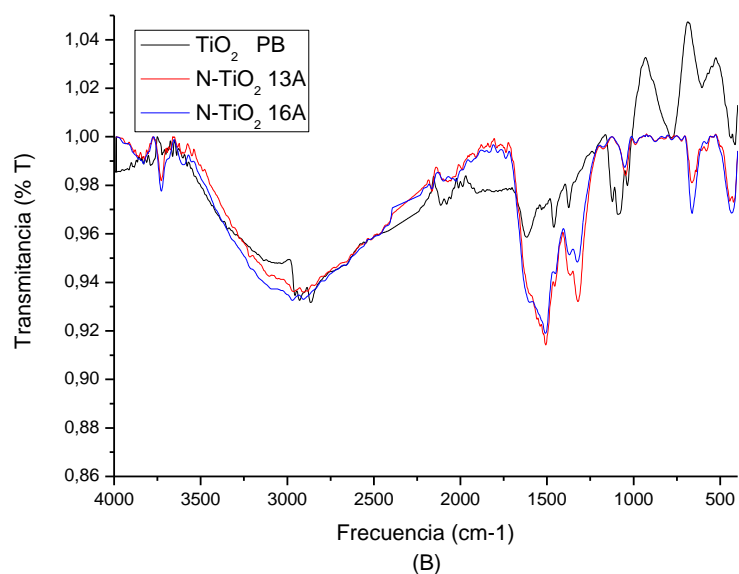
**Fuente:** Autores

En la figura 9, se observó la fase anatasa ( $2\theta = 25.2$ ) en la película de  $\text{TiO}_2$  PB, mientras que en el resto de las películas solo se pudo evidenciar el sustrato (Acero AISI 304); esto pudo ser por varias razones, como lo fueron la cantidad de material depositado y algunas deformidades del sustrato en cuanto a su planicie; debido a estas razones el haz rasante pudo no haber detectado las señales características de esta fase cristalina.

#### 5.2.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

**Figura 10.** Espectros (FT-IR) para los polvos de  $\text{N-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  A) Butóxido de Titanio (IV). B) Polímero de butóxido de titanio (IV).





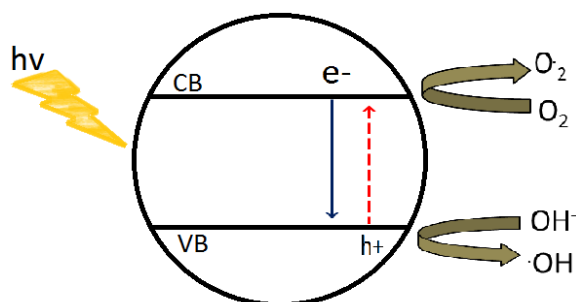
**Fuente:** Autores

Al comparar los perfiles de los polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{N-TiO}_2$  (fig. 10), se observó diferencias claras entre los espectros. El  $\text{N-TiO}_2$  presentó varias señales fuertes en la región comprendida entre  $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  mientras que para el  $\text{TiO}_2$ , solo se determinó un conjunto de señales en un rango de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1631\text{ cm}^{-1}$ , autores asignan estas señales al agua absorbida. <sup>[48]</sup> Por otro lado, las señales  $1612$  a  $1503\text{ cm}^{-1}$  son características de las vibraciones causadas por el  $\text{NH}_2$  que indican que el nitrógeno está quelado al centro del metal de titanio incrementando el número de coordinación a seis y formando complejos quelados. <sup>[48]</sup> simultáneamente otros escritores sugieren que las bandas características en  $3400\text{ cm}^{-1}$  representan a los OH del Ti-O-H, mientras que las señales en  $1643\text{ cm}^{-1}$  son las concordantes al agua adsorbida. <sup>[46, 47]</sup> La señal a  $1050\text{ cm}^{-1}$  es aquella designada a la formación del anión hiponitrito  $[(\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}]$ , este es particular del nitrógeno intersticial de los  $\text{TiO}_2$  dopados. <sup>[47]</sup> Por último las bandas ubicadas en  $423\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces Ti-O-Ti de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . <sup>[46, 47]</sup>

### 5.2.5. Caracterización electroquímica de los fotoánodos

Las herramientas electroquímicas son poderosas y efectivas para la caracterización de películas delgadas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{N-TiO}_2$ . Estas técnicas son posibles gracias a que están soportadas en sustratos conductores. [49] Las soluciones ácidas facilitan la adsorción en la superficie de  $\text{TiO}_2$  de la especie a oxidar, el fenol, promoviendo una mejor degradación. [50] La interacción entre la superficie del catalizador cargado positivamente y la especie a oxidar, muestra una alta capacidad de adsorción a pH ácido. Además, los iones superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) Generados por la reacción del oxígeno disuelto y los electrones liberados de la banda de conducción, producen más fácilmente las especies activas (radicales hidroxilo). [50]

**Figura 11.** Representación de la transferencia de carga



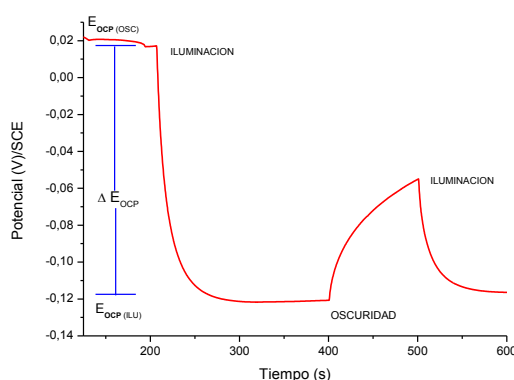
**Adaptado:** Agatino Di Paola. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation

#### 5.2.5.1. Determinación de la fotorespuesta de las películas de $\text{N-TiO}_2$

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 los fenómenos espontáneos que ocurren a corriente cero. [20] Al iluminar el electrodo de  $\text{N-TiO}_2$  se generan pares electrón-hueco, dentro del material, si el electrodo se encuentra en circuito abierto, los pares  $e^-$ ,  $h^+$  se

acumulan dentro del semiconductor y a su vez cuando el electrolito contiene un oxidante o un reductor, capaz de aceptar a alguna de las dos especies ( $e^-$  ó  $h^+$ ) del semiconductor, una de las especies se acumulará provocando una variación del  $E_{OCP}$ . [51]

**Figura 12.** Evolución del OCP entre 0 y 600 segundos para las películas N-TiO<sub>2</sub>. Fenol 50 ppm, HClO<sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.34



**Fuente:** Autores

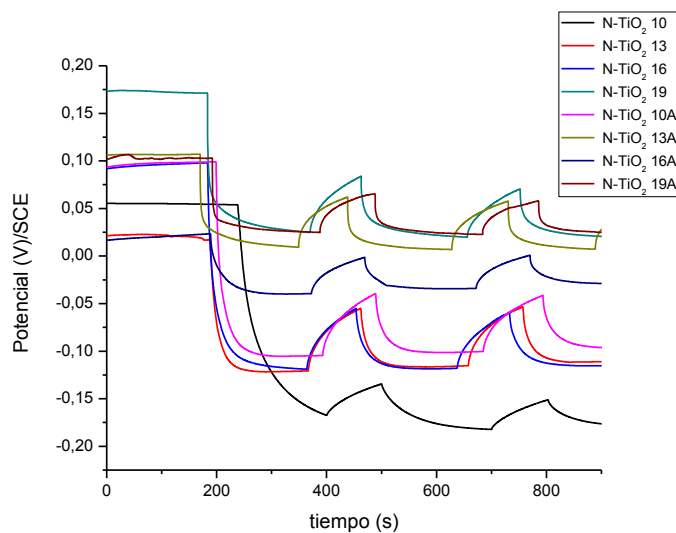
La variación de  $E_{OCP}$  en el tiempo, para las películas de N-TiO<sub>2</sub>, se presenta en la Figura 12. En este caso, la especie oxidante (O<sub>2</sub>) fue eliminada de la solución burbujando N<sub>2</sub> para garantizar que los  $h^+$  del semiconductor aceptaran los  $e^-$  de los iones OH<sup>-</sup>. Al irradiar con luz visible el fotoánodo se provocó una acumulación de electrones dentro del N-TiO<sub>2</sub>, que se reflejó como una variación del  $E_{OCP}$  hacia valores más negativos subsiguientemente el  $E_{OCP}$  se mantuvo constante; Esto es debido a que se generó un equilibrio entre la generación/recombinación de las especies  $e^-$ ,  $h^+$  y la reacción anódica. Esta evolución del sistema sucedió hasta que se dejó de iluminar el electrodo. Cuando se deja de irradiar con luz visible el fotoánodo, los electrones se recombinaron causando una variación del  $E_{OCP}$ , hacia valores de potencial menos negativos; hasta que finalmente se vuelve a establecer un equilibrio en la oscuridad. [51] En la tabla 6. (Anexo I) Se muestran los diferentes  $\Delta OCP$  para las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas

**Tabla 6.** Valores de  $\Delta OCP$

Película	$\Delta OCP$ (V)	Película	$\Delta OCP$ (V)
Alcóxido Butóxido		Alcóxido Polímero	
<b>N-TiO<sub>2</sub> 10</b>	0.220	<b>N-TiO<sub>2</sub> 10A</b>	0.203
<b>N-TiO<sub>2</sub> 13</b>	0.140	<b>N-TiO<sub>2</sub> 13A</b>	0.097
<b>N-TiO<sub>2</sub> 16</b>	0.216	<b>N-TiO<sub>2</sub> 16A</b>	0.062
<b>N-TiO<sub>2</sub> 19</b>	0.136	<b>N-TiO<sub>2</sub> 19A</b>	0.078

Fuente: Autores

**Figura 13.** OCP Películas de N-TiO<sub>2</sub>., Fenol 50 ppm, HClO<sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.34.

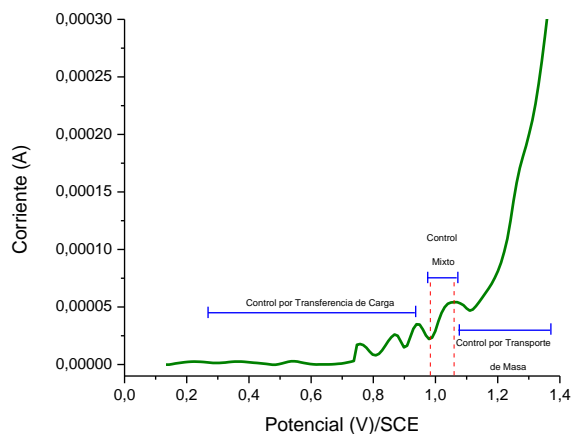


Fuente: Autores

Al observar cada uno de los OCPs (fig. 13) de las películas caracterizadas y determinar su  $\Delta OCP$ , se atribuye a las películas N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13A y N-TiO<sub>2</sub> 16, el mejor comportamiento frente a su respuesta a la luz debido a los altos valores de  $\Delta OCP$  y a la rápida recuperación con respecto a su estado inicial.

### 5.2.5.2. Voltamperometría de barrido lineal

**Figura 14.** LSV para la película N-TiO<sub>2</sub> 13. pH 5.34, HClO<sub>4</sub> 0.1M, Fenol 50 ppm



**Fuente:** Autores

**Tabla 7.** Corriente para las películas de N-TiO<sub>2</sub>

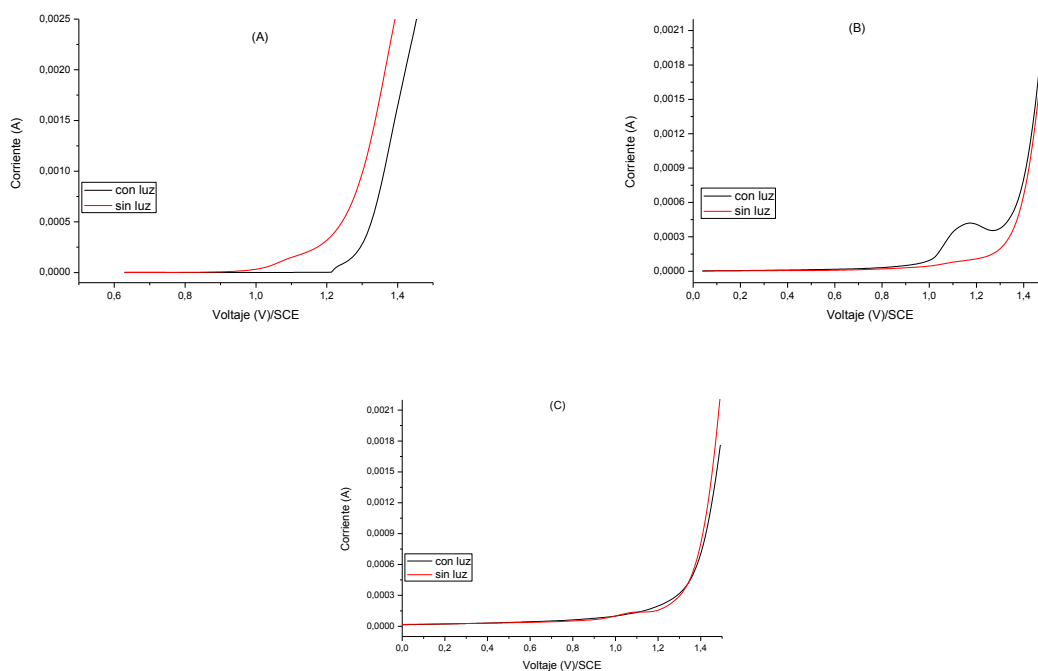
Película	Máximos de fotocorriente (mA)
N-TiO <sub>2</sub> 10 A	$4.02 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 13	$5.35 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 13 A	$6.52 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 16	$3.05 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 16 A	$2.64 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 19	$1.95 \cdot 10^{-2}$
N-TiO <sub>2</sub> 19 A	$5.0 \cdot 10^{-2}$

**Fuente:** Autores

En la figura 14 se pudo observar tres fases que controlan las reacciones de oxidación del fenol. Estas son llamadas de control por transferencia de carga, control mixto y control por transporte de masa. La región controlada por transferencia electrónica, es cuando, la velocidad de reacción está gobernada por una barrera de energía de

activación en la superficie del electrodo. [52] El rango de corriente donde se observó el control de transferencia de carga está determinado por valores bajos, mientras que a corrientes mayores se encuentran los procesos limitados por transporte de masa. Se pudo determinar que al someter el sistema a una diferencia de potencial de 1V, el fotoánodo recibió aproximadamente 0.8V /SCE, ubicándose en la región de control por transferencia de carga ( $\approx 5.4 \cdot 10^{-2}$  mA) Lo que indicó que el proceso por el cual se llevó a cabo, fue el primer límite electródico, lo que implicó que el fotoánodo actuó como un catalizador. Por último en la tabla 7 se expone las diferentes relaciones para las películas de N-TiO<sub>2</sub>; donde se pudo establecer que las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 13A presentaron una mayor fotocorriente en comparación con las demás. (Anexo J)

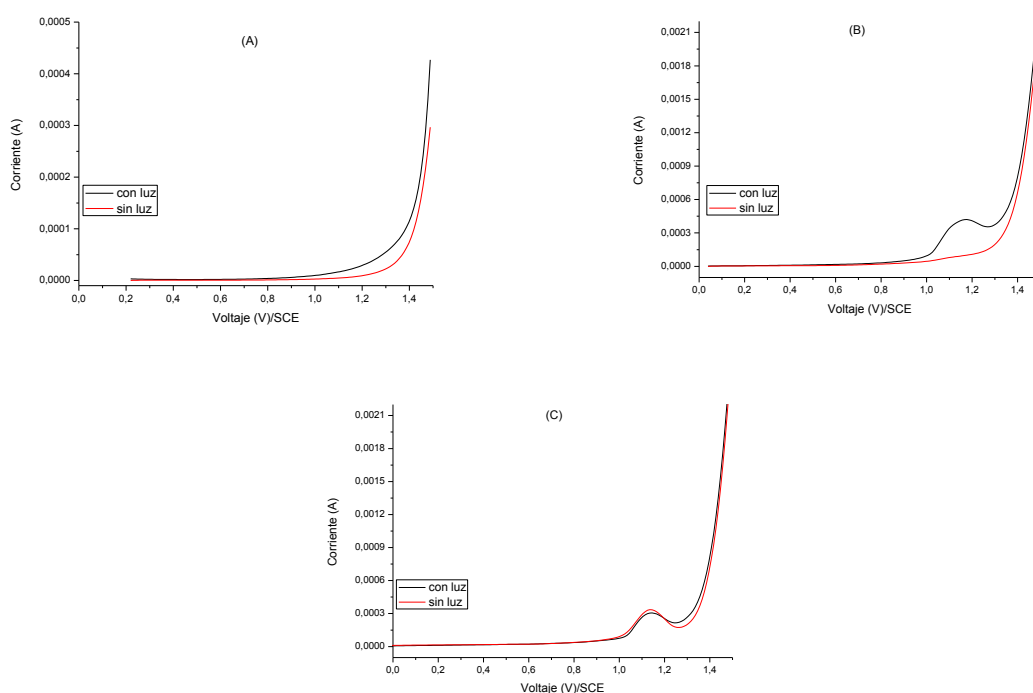
**Figura 15.** LSV para la película N-TiO<sub>2</sub>, a diferentes pH A) 1.34; B) 5.34; C) 9.58. HClO<sub>4</sub> a 0.1M, Fenol 50 ppm.



**Fuente:** Autores

El análisis de LSV se llevó a cabo para estudiar las propiedades Redox. La oxidación anódica del Fenol se evaluó en un rango de 0,0 a 1,5 V. Las variables estudiadas fueron el pH de la solución, medio preparación del sol-gel (ácido al 65%, ácido 0.1 M y agua), y relaciones molares Alcóxidos/Butanol; Alcóxidos/ etilendiamina. La influencia del pH en la solución de fenol se observó a través de los máximos de corriente en los voltanperogramas, estos se ubicaron en un rango de 1.0 a 1.2 V (Fig. 15). El pH evaluado fue de 1.34, 5.34 y 9.58, donde el máximo de corriente fue ( $4.18 \cdot 10^{-1}$  mA) a pH 5,34 (Fig.15 B). A su vez se muestra que el potencial de oxidación de fenol ocurrió alrededor de 1,1 V.

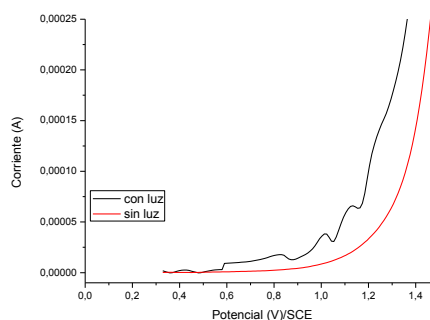
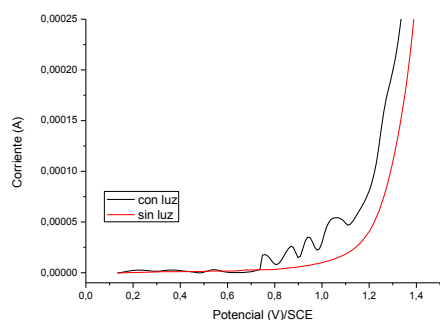
**Figura 16.** LSV para la película N-TiO<sub>2</sub>, adicionando A) HNO<sub>3</sub> al 65% B) HNO<sub>3</sub> 0.1M. C) Agua. Fenol 50 ppm, HClO<sub>4</sub> a 0.1M, pH 5.34



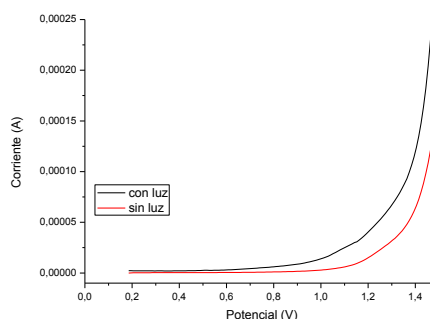
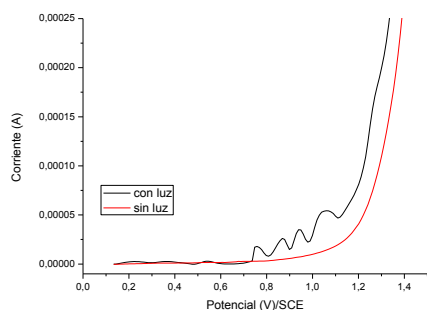
**Fuente:** Autores

En la figura 16, se presenta el efecto de la concentración del HNO<sub>3</sub> al 65%, HNO<sub>3</sub> 0,1 M y Agua, sobre la fotocorriente de la película. Los resultados muestran que con ácido diluido tienen una mejor fotorrespuesta a la luz.

**Figura 17.** LSV de las películas A) N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 13 A. B) N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 16



(A)



(B)

**Fuente:** Autores

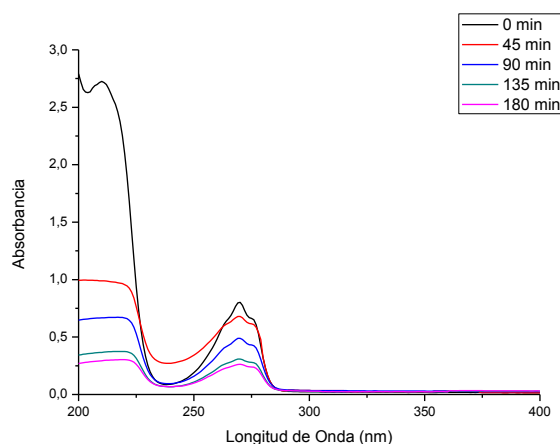
En la figura 17 A, se muestran los LSV para las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y N-TiO<sub>2</sub> 13 A, donde se comparan el tipo de alcóxido y como este afectó la transferencia de carga, se podría decir que aquellos preparados con butóxido necesitaron menos potencial para oxidar el fenol, esto tendría relación con sus OCP y su morfología, donde las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13 A presentaron valores más bajos de ΔOCP y su morfología fue

porosa y dispersa; lo cual indica que este tipo de materiales pudo tener trampas electrónicas aumentando la tortuosidad del paso de electrones en la transferencia de carga al medio de reacción. En la figura 17 B, se puede observar como la relación alcóxido/alcohol perturbó la fotocorriente de las películas, en donde se podría decir que aquellas películas con menor relación de alcohol 1:10 (N-TiO<sub>2</sub> 13) pueden responder más efectivamente a la luz que aquellas donde la relación alcóxido/alcohol es mayor 1:15 (N-TiO<sub>2</sub> 16).

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

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica, se encontró que las películas N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13 A y N-TiO<sub>2</sub> 16; evidenciaron las mejores fotocorrientes en relación con las demás, a su vez se logró establecer el mejor entorno para la oxidación de fenol, encontrándose que a un pH 5.34 hubo más actividad de las mismas. En la figura 18, se muestra el seguimiento de la actividad fotoelectrocatalítica de la película N-TiO<sub>2</sub> 13, en donde es posible apreciar la disminución de la absorbancia de la banda característica ubicada en 270 nm. La cuantificación se hizo a través de la curva de calibración (Anexo F).

**Figura 18.** Espectro UV-Vis de la oxidación de Fenol (50 ppm) utilizando la película N-TiO<sub>2</sub> 13. pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M).

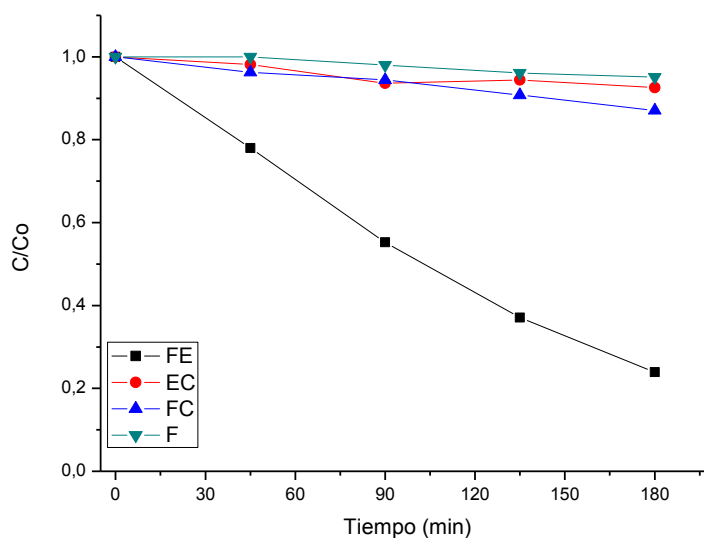


**Fuente:** Autores

### 5.3.1. Degradaciones de fenol

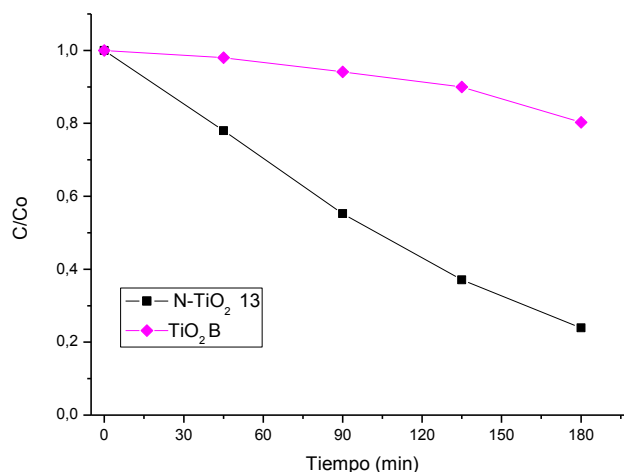
En la figura 19 se muestra la actividad de la película de N-TiO<sub>2</sub> 13 en la degradación de fenol vía fotoelectrocatalisis (FE), fotocatalisis (FC), electrocatalisis (EC) y fotólisis directa (F). Aunque se evidencia que en estos procesos hubo una oxidación del fenol (12.84% FC, 7.30% EC y 4.86% F) la sinergia de la fotoelectrocatalisis generó un mayor rendimiento que en dichos procesos (76.1%), por lo tanto es factible una mayor participación del par electrón/hueco en las reacciones de oxidación/reducción del sistema. La influencia del dopaje se observó en la figura 20, al comparar la eficacia de degradación para las películas N-TiO<sub>2</sub> 13 y TiO<sub>2</sub> B, es claro que la película que se preparó sin ningún tipo de dopaje presentó una degradación del 19.6% TiO<sub>2</sub> B. Esto se puede explicar desde el punto de vista energético. El TiO<sub>2</sub> solo se activa bajo la irradiación de luz UV debido a su band gap (3.2 eV), esto pudo limitar la foto-absorción de la película, en comparación con la película N-TiO<sub>2</sub>.

**Figura 19.** Eficiencia de la degradación del fenol (50 ppm) para la película N-TiO<sub>2</sub> 13 vía fotoelectrocatalisis (FE), fotocatalisis (FC), electrocatalisis (EC) y fotólisis (F). pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> 0.1M, 180 minutos de reacción



**Fuente:** Autores

**Figura 20.** Eficiencia de degradación del fenol (50 ppm) para la película de N-TiO<sub>2</sub> 13 y TiO<sub>2</sub> Butóxido de Titanio (IV). pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> 0.1M, 180 minutos de reacción



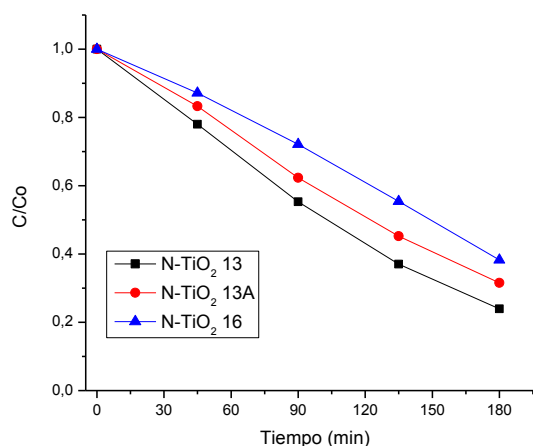
**Fuente:** Autores

En la figura 21 y 22, se relaciona la concentración de fenol degradado en función del tiempo transcurrido, y los porcentajes obtenidos de dichas degradaciones, evaluando la eficiencia de las películas de N-TiO<sub>2</sub> frente a procesos Fotoelectrocatalíticos.

La película de N-TiO<sub>2</sub> 13 presentó una mayor degradación (76.1%) en comparación con las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13A y N-TiO<sub>2</sub> 16 (68.4% y 61.8%). Una posible explicación, se puede dar desde el punto de vista morfológico; las micrografías de N-TiO<sub>2</sub> 13 evidenciaron aglomerados “lisos” mientras que las micrografías de N-TiO<sub>2</sub> 13A presentaron a su vez aglomeraciones, pero con porosidades dentro de sus estructuras; al parecer esto pudo haber generado trampas electrónicas, concibiendo así recombinaciones de los pares electrón/hueco que afectaron los procesos de oxidación del fenol. Por otro lado, la cantidad de alcohol en la película N-TiO<sub>2</sub> 16 es mayor que en la película N-TiO<sub>2</sub> 13, es probable que al tener una mayor cantidad de alcohol la reactividad en el proceso sol gel disminuye, por lo tanto es factible que los procesos sustitucionales e intersticiales que se realizaron fueron menores a los de la película de N-TiO<sub>2</sub> 13. Por último, la divergencia mínima entre las actividades de las películas de N-TiO<sub>2</sub> preparadas pudiese haber sido un efecto del proceso de

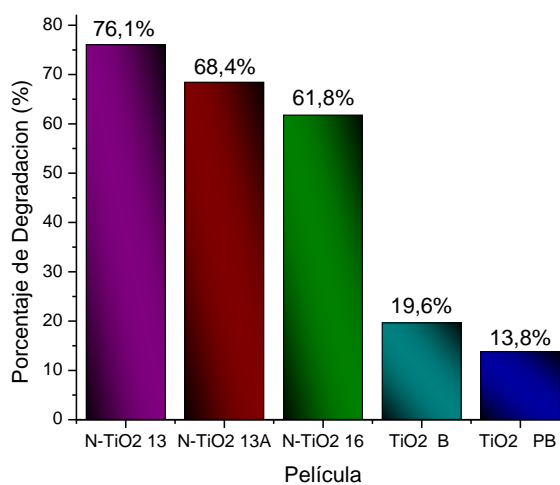
calcinación, ya que todas se hicieron bajo condiciones similares, se puede decir entonces que todas tuvieron una fase única Anatasa.

**Figura 21.** Comparación de las películas de N-TiO<sub>2</sub> en la degradación de fenol (50 ppm), vía fotoelectrocatalítica. pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M). 180 minutos de reacción.



**Fuente:** Autores

**Figura 22.** Porcentajes de degradación de fenol (50 ppm) usando como fotoánodos las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13 A, N-TiO<sub>2</sub> 16, TiO<sub>2</sub> butóxido y TiO<sub>2</sub> polímero. pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M), 180 minutos de reacción.



**Fuente:** Autores

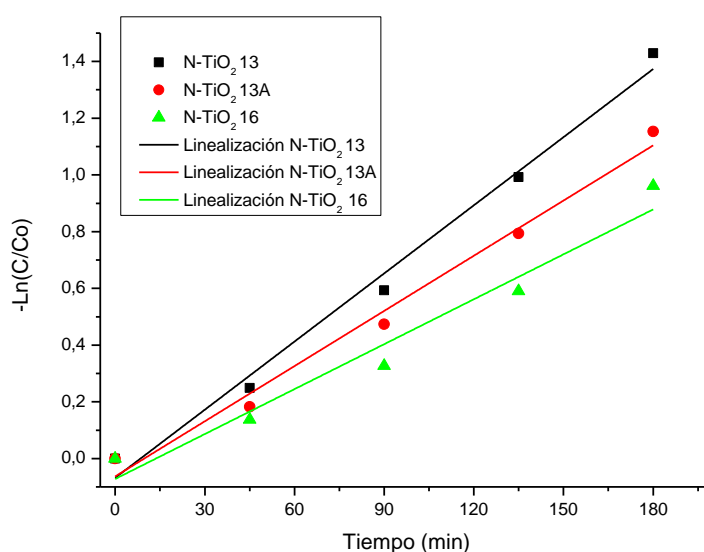
En general, la reacción de fotoelectrocatalisis puede ser descrita por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Las degradaciones fotoelectrocatalíticas de los contaminantes orgánicos utilizando como electrodos películas de N-TiO<sub>2</sub> siguen una cinética de primer o pseudo primer orden. [53]

Las constantes de velocidad fueron halladas suponiendo que las reacciones fotoelectrocatalíticas realizadas siguieron una cinética de pseudo primer orden. En la ecuación 8 se describió dicho proceso

$$\ln \frac{[fenol]_0}{[fenol]_t} = k_{ap} t \quad (8)$$

En donde  $[fenol]_t$  es la concentración de fenol en un tiempo determinado y  $k_{ap}$  es la constante de velocidad aparente, cuyo valor se obtiene de la pendiente de las gráficas de linealización de las curvas de disminución de la concentración de fenol,

**Figura 23.** Linealización en la disminución de la concentración para el fenol (50 ppm) pH 5.34, NaClO<sub>4</sub> (0.1M). 180 minutos



Fuente: autores

**Tabla 8.** Constantes de velocidad aparente para las películas de N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 13A y N-TiO<sub>2</sub> 16

Película	k <sub>ap</sub>	R <sup>2</sup>
N-TiO <sub>2</sub> 13	8.01*10 <sup>-3</sup>	0.986
N-TiO <sub>2</sub> 13A	6.48*10 <sup>-3</sup>	0.983
N-TiO <sub>2</sub> 16	5.28*10 <sup>-3</sup>	0.952

**Fuente:** autores

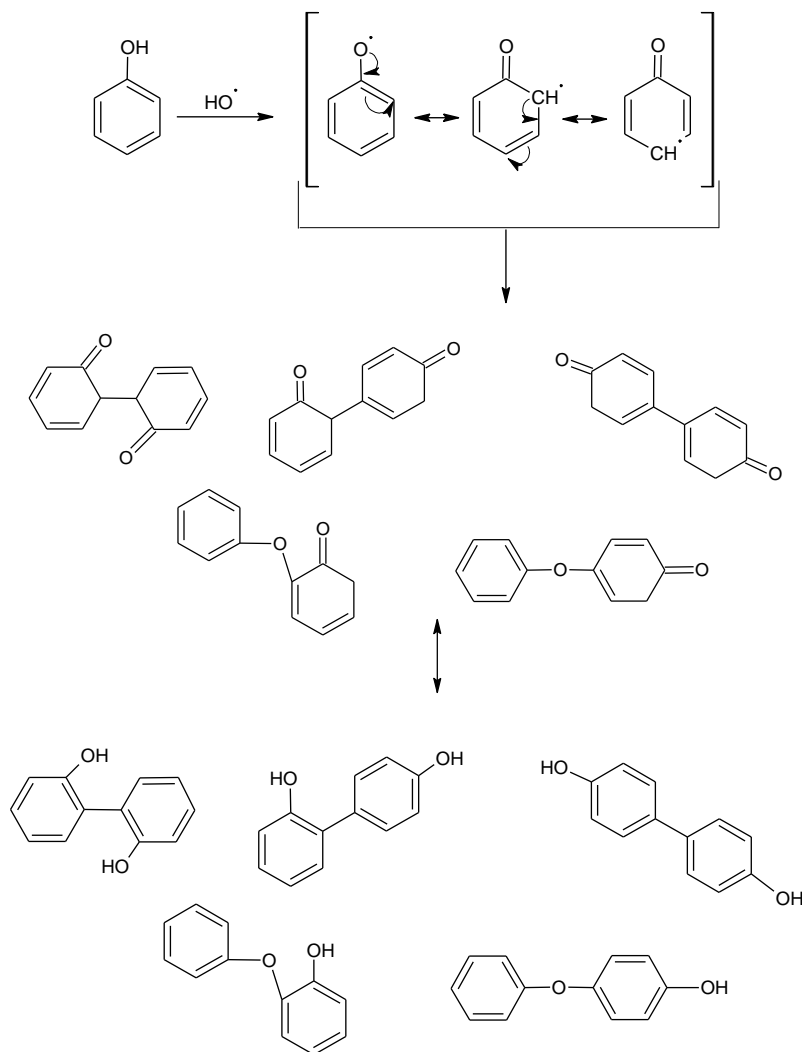
En la figura 23 y en la Tabla 8 se presentaron las constantes cinéticas para estas degradaciones, de acuerdo a los resultados obtenidos se puede estimar que la película N-TiO<sub>2</sub> 13, presentó una mayor tasa de degradación para el fenol presentado un K<sub>ap</sub> 8.01\*10<sup>-3</sup>

### 5.3.2. Mecanismo propuesto en la degradación

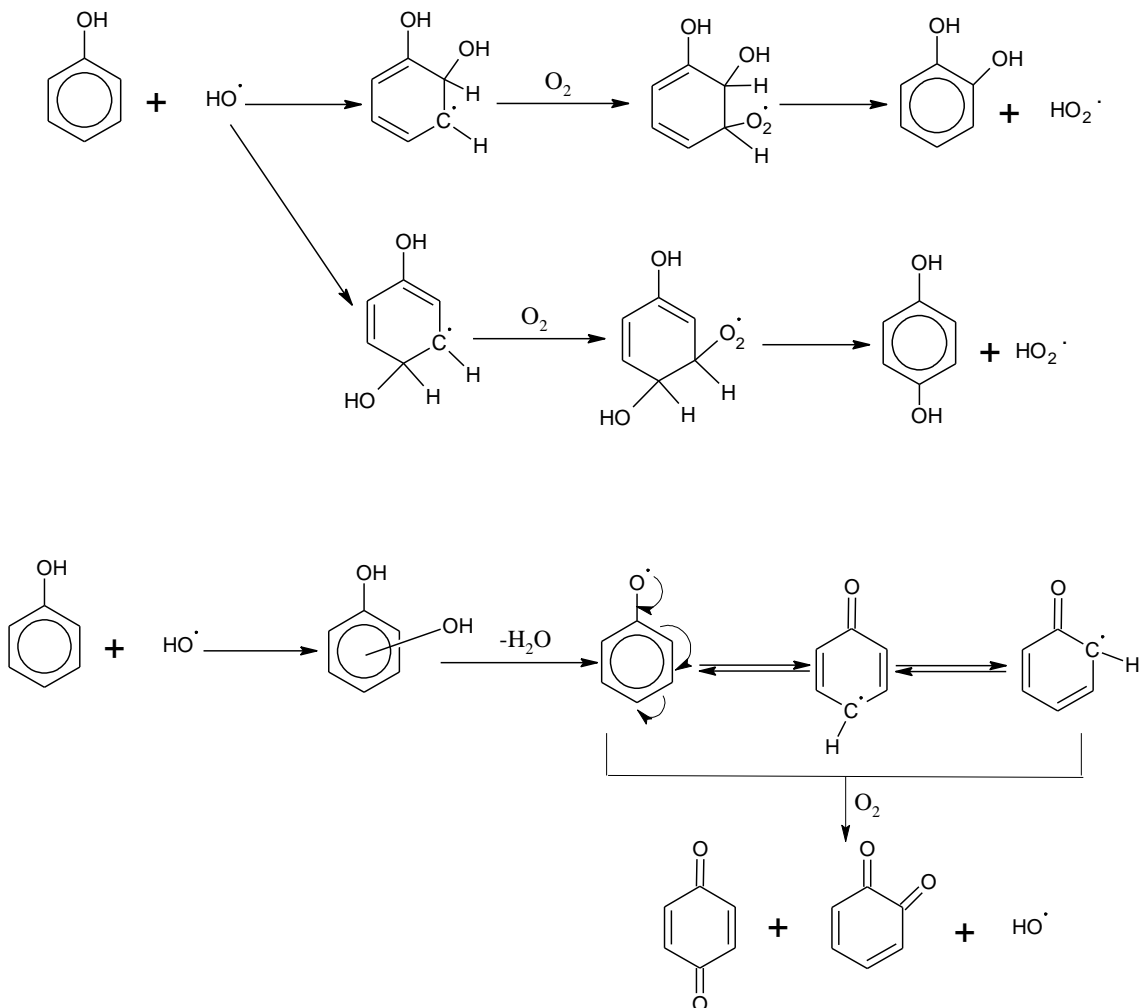
El mecanismo por el que transcurre la reacción, parece establecido por radicales libres. <sup>[54]</sup> La oxidación del grupo aromático puede comenzar por la activación de la molécula de oxígeno o de la molécula de hidrocarburo y el oxígeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador o desde la estructura del óxido metálico. La presencia del catalizador crea un ambiente iónico que favorece las reacciones heterolíticas. Los radicales libres, que se forman en la superficie del catalizador, se propagan de forma homogénea. El mecanismo de propagación por radicales libres explica también la gran influencia que tiene el pH en la oxidación de fenol. Se forma una gran variedad de compuestos intermedio, debido a una oxidación parcial entre ellos, catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos maléico, oxálico, acético, etc. Parece que los intermedios de tipo bencenodiol o quinonas, una vez formados, se transforman rápidamente a compuestos de bajo peso molecular, siendo los ácidos los más refractarios a la oxidación total, a CO<sub>2</sub>. <sup>[54]</sup>

Los resultados experimentales de la oxidación de fenol sugieren dos mecanismos de reacción. El primero es la polimerización, en este se obtienen dímeros de quinonas, esto se pudo observar por la presencia de partículas que le otorgaron una coloración amarilla a la solución. [55] El segundo mecanismo fue por procesos de oxidación avanzada, el cual buscó obtener como producto final  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los corolarios de degradación que se obtuvieron mediante medidas de UV-Vis mostraron un desplazamiento y una disminución en las bandas ubicadas a 270 nm, indica la presencia de estos productos intermedios. [56]

### 5.3.2.1. Mecanismo de formación del polímero (Vía directa)



5.3.2.2. **Mecanismo de oxidación avanzada del fenol (Vía indirecta)**





## CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de las películas de N-TiO<sub>2</sub> mediante el método de sol-gel, a partir de los precursores polímero butóxido de titanio (IV), butóxido de titanio (IV) y etilendiamina.
- Las películas de N-TiO<sub>2</sub> mostraron absorción de la luz en la región visible.
- La morfología se vio afectada por la relación molar de alcohol y la naturaleza del alcoxido
- La caracterización electroquímica evidenció que Las películas N-TiO<sub>2</sub> 13, N-TiO<sub>2</sub> 16 y N-TiO<sub>2</sub> 13 A, reunieron las mejores condiciones, para ser evaluadas como fotoánodos.
- Las películas TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno contribuyeron a una mayor oxidación de fenol que las películas de TiO<sub>2</sub> sin dopar.
- La oxidación fotoelectrocatalítica de fenol evidenció mejores resultados en comparación a los demás procesos catalíticos.

## RECOMENDACIONES

Diseñar un reactor adecuado para el montaje de las reacciones fotoelectrocatalíticas con el propósito de aumentar la eficiencia en la reacción y así obtener mayores porcentajes de remoción del fenol.

Mejorar el proceso de corte de las láminas de acero, con el fin de obtener un soporte de recubrimiento con un mínimo de imperfecciones.

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

Estudiar el potencial adecuado para aplicar sobre la celda con el fin de favorecer el mecanismo de reacción por vía indirecta.

Seguir la reacción de oxidación del fenol a través de técnicas instrumentales como HPLC, como apoyo en la determinación del mecanismo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bravo S. Juan J., Giraldo Sonia A., Centeno Aristóbulo y Páez Mozo Edgar. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación". Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-259.pdf>. [Citado 15 de Junio de 2013]
- [2] Sousa Ana R, Trancosov Maria A, " Validation of an environmental friendly segmented flow method for the determination of phenol index in waters as alternative to the conventional one" *Talanta*, **2009**, Vol. 79, 796-803.
- [3] Saravanan Pichiah, Pakshirajan K., Saha Prabirkumar. "Degradation of phenol by TiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight". *Journal of Hydro-environment Research*, **2009**, Vol. 3, 45-50
- [4] Nakano Y., Morikawa T., Ohwaki T., Taga Y. "Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO<sub>2</sub> films". *Chemical Physics* , **2007**, Vol. 339, 20–26.
- [5] Jing Li, Chang-Jian lin, Yue-kun Lai, Rong-Gui Du. "Photogenerated cathodic protection of flower-like, nanostructured, N-doped TiO<sub>2</sub> film on stainless steel". *Surface & Coatings Technology*, **2010**, Vol. 205, 557–564.
- [6] Reyes Gil Karla, Reyes G. Enrique, Rafteryz Daniel. "Photoelectrochemical Analysis of Anion-Doped TiO<sub>2</sub> Colloidal and Powder Thin-Film Electrodes". *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, Vol. 153, A1296-A1301.
- [7] Dholam R., Patel N., Adami M., Miotello A. "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO<sub>2</sub> composite thin films photocatalyst". *International journal of hydrogen energy*. **2009**, Vol. 34, 5337-5346.
- [8] Téllez C. Luz, Díaz M. Fabián. "Síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible". Trabajo de Grado. Bucaramanga: Universidad

Industrial de Santander de Colombia. Facultad de Fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Química, **2010**, 60p.

[9] Alvarado J. Edna, Vesga P. Bibiana. "Síntesis de foto ánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método de dip-coating y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas". Trabajo de Grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander de Colombia. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, **2008**, 61p.

[10] Mc Murray T, Byrne J, Dunlop P, Mc Adams E. " Photocatalytic and Electrochemically Assisted Photocatalytic Oxidation of Formic Acid on TiO<sub>2</sub> Films Under UVA and UVB irradiation". *Journal of applied electrochemistry*, **2005**, Vol. 35, No 7-8, 723-731.

[11] Candal Roberto, Bilmes Sara, Blesa Miguel., "Semiconductores con actividad fotocatalítica". Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/10cap04.pdf>. [Citado 18 de julio 2011, 8:00 a.m]

[12] Teoría Atómica. Disponible en: <http://www.ifent.org/lecciones/teoriaatomica/ta14.htm>. [Citado 20 de julio 2011, 8:00 a.m]

[13] Doménech Carbó Antonio, "Electrochemistry of Porous Materials". University of Valencia, España, **2009**, Cap. 11

[14] Yanga Juan, Daia Jun, Chenb Chuncheng, Zhao Jincai. "Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO<sub>2</sub>-film electrodes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**, Vol. 208, 66–77

[15] Blazkova A., CsOlleova I., Brezova V., "Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO= photocatalysts immobilized on glass fibres". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, Vol. 113, 251-256

[16] Subrahmanyam A., Biju K. P., Rajes P., Kumar K. Jagadeesh, Kiran M. Raveendra. "Surface modification of sol gel TiO<sub>2</sub> surface with sputtered metallic silver for Sun light photocatalytic activity: Initial studies". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2012**, Vol. 101, 241–248

[17] Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science". *Academic Press, Boston USA*. (1990).

[18] Castañeda-Contreras J., Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. Centro Universitario de Los lagos, Universidad de Guadalajara.

[19] Jareño Gomez Noemí; "Recubrimientos mesoporosos de mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método de sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos". Tesis de grado. Facultad de ciencias, Departamento de química inorgánica. Universidad Autónoma de Madrid. 2012

[20] Celis Erika, Suesca Julieth; Evaluación de la etilendiamina y etanolamina como materiales Dopantes en la preparación de películas de N-TiO<sub>2</sub> para la Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado. Centro de investigación en catálisis. Universidad Industrial de Santander. 2013

[21] Guillen Baca Yessy B., Montoya Portugal Alberto, Palo Tejada Ernesto, Pastor Rodríguez Ronald. "Diseño y construcción de un equipo para deposición de películas delgadas por la técnica de dip-coating". Universidad Nacional de San Agustín Arequipa-Perú. Disponible en: <http://www.perusolar.org/include/simposios/archivos16/ponencias16/dip%20coating%20DISENO%20Y%20CONSTRUCCION%20DE%20UN%20EQUIPO%20PARA%20DEPOSICION%20DE%20PELICULAS%20DELGADAS.pdf>. [Citado 3 de Agosto 2011]

[22] Yañez Zamora Cynthia E., "Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO<sub>2</sub>:8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica sol-gel". Tesis de Grado. México: Instituto Politécnico Nacional de Mexico. **2008**, 130p. disponible en: [http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/3882/1/SINTESISCARA CPELICULAS.pdf](http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/3882/1/SINTESISCARA%20PELICULAS.pdf). [Citado 3 de Agosto 2011]

- [23] Schmidt H., Mennig M., "Wet Coating Technologies for Glass". *INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany*. Disponible en: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>. [Citado 8 de Agosto 2011]
- [24] 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*, **2008**, Vol. 155, 45–50.
- [25] Gole James L., Stout John D., Burda Clemens, Lou Yongbing, Chen Xiaobo, "Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale". *J. Phys. Chem. B*, **2004**, Vol. 108, 1230-1240
- [26] Campsa Enrique, Escobar Alarcón L., Camacho López Marco Antonio, Solis Casados Dora A., "Visible-light photocatalytic activity of nitrated TiO<sub>2</sub> thin Films". *Materials Science and Engineering B*. **2010**, Vol. 174, 80–83.
- [27] Yu Guo, Xi-Wen Zhang, Gao-Rong Han. "Investigation of structure and properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by APCVD". *Materials Science and Engineering B*. **2006**, Vol. 135, 83–87.
- [28] Ming-Show Wong, Wen-Chen Chu, Der-Shan Sun., "Visible-Ligth-Induced Bactericidal Activity of a Nitrogen-Doped Titanium Photocatalyst against Human Pathogens". *Applied and Environmental Microbiology*, **2006**, Vol. 72, 6111-6116.
- [29] Martyanov Igor N., Uma Sitharaman, Rodrigues Shalini and Klabunde Kenneth. "Structural defects cause TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts to be active in visible light". *Chem. Commun.*, **2004**, 2476-2477
- [30] Procesos de Oxidación Avanzada. Disponible en: <http://www.iqdinvesquia.com/procesos-oxidacion-avanzada.pdf>. [Citado 8 de febrero 2012, 2:04 pm]
- [31] Barlier V., Bounor-Legare V., Boiteux G., Davenas J., Léonard D., "Hydrolysis–condensation reactions of titanium alkoxides in thin films: A study of the steric

hindrance effect by X-ray photoelectron spectroscopy". *Applied Surface Science*, **2008**, Vol. 254, 5408–5412.

[32] Serpone N., "Is the Band Gap of Pristine TiO<sub>2</sub> Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?". *J. Phys. Chem. B*, **2006**, Vol. 110, 24287.

[33] Nosaka Yoshio, Matsushita Masami, Nishino Junichi, Nosaka Atsuko Y., "Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds". *STAM*, **2005**, Vol. 6, 143–148.

[34] Sonawane R.S., Hegde S.G., Dongare M.K., "Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating". *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, Vol. 77, 744–750.

[35] Kumar Surajit, Fedorov Andrei G., Golea James L., "Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from titania nanoparticle slurries". *Applied Catalysis B: Environmental*. **2005**, Vol. 57, 93–107.

[36] Suda Yoshiaki, Kawasaki Hiroharu, Ueda Tsuyoshi, Ohshima Tamiko. "Preparation of high quality nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method". *Thin Solid Films*. **2004**, 453–454, 162–166.

[37] Michalow Katarzyna A., Logvinovich Dmitry, Weidenkaff Anke, Amberg Martin, Fortunato Giuseppino, Heel Andre, Graule Thomas, Rekas Mieczyslaw. " Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanopowder". *Catalysis Today*, **2009**, Vol. 144, 7–12

[38] López T., Ortiz-Islas E., Vinogradova E., Manjarrez J., Azamar J.A., Alvarado-Gil J.J., Quintana P., "Structural, optical and vibrational properties of sol–gel titania valproic acid reservoirs". *Optical Materials*, **2006**, Vol. 29, 82–87

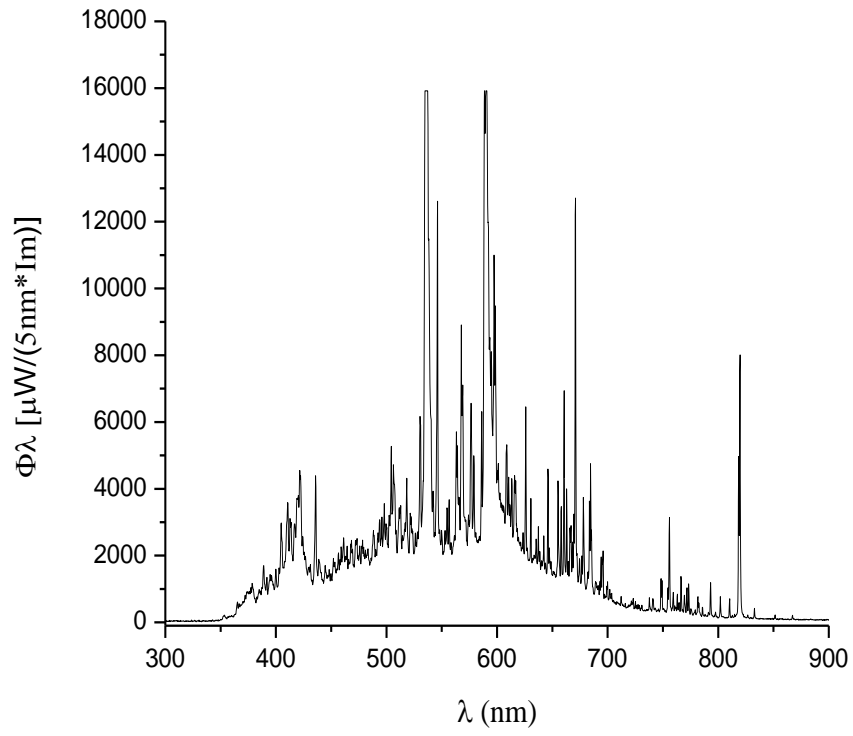
[39] Sahni S., Bhaskar Reddy S., Murty B.S.. "Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol–gel route". *Materials Science and Engineering A*, **2007**, 452–453, 758–762

- [40] Silveyra Rocio, Saenz Luis, Flores Wilber. "Doping of TiO<sub>2</sub> with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation" *Catalysis Today*, **2005**, 107-108, 602-605.
- [41] Hoffmann Michael R., Martin S., Choi W., Bahnemann D., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.*, **1995**, Vol. 95, 69–96.
- [42] Herrmann J.-M., "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications". *Top. Catal.*, **2005**, Vol. 34, 49–65.
- [43] Guzmán A.M., Fernández A.M., Franc Y., Bautista J.H, Rodríguez Páez J.E., "Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona". *Colomb. Cienc*, **2007**, Vol. 31 (121), 529-536,
- [44] Burgos M., Langlet M., "The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study". *Thin Solid Films*, **1999**, Vol. 349, 19-23
- [45] Ma Yunfei, Zhang Jinlong, Tian Baozhu, Chen Feng, Wang Lingzhi. "Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity". *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, Vol. 182, 386–393
- [46] Chainaronga Siriphan, Sikonga Lek, Pavasupreec Sorapong, Niyomwasb Sutham. "Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light". *Energy Procedia*, **2011**, Vol. 9, 418 – 427
- [47] Halide Diker, Canan Varlikli, Koray Mizrak, Aykutlu Dana. "Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO<sub>2</sub> depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources". *Energy*, **2011**, Vol. 36, 1243-1254
- [48] Nolan Nicholas T., Synnott Damian W., Seery Michael K., Hinder Steven J., Van Wassenhovend Axel, Pillai Suresh C., "Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO<sub>2</sub>". *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 211– 212, 88– 94

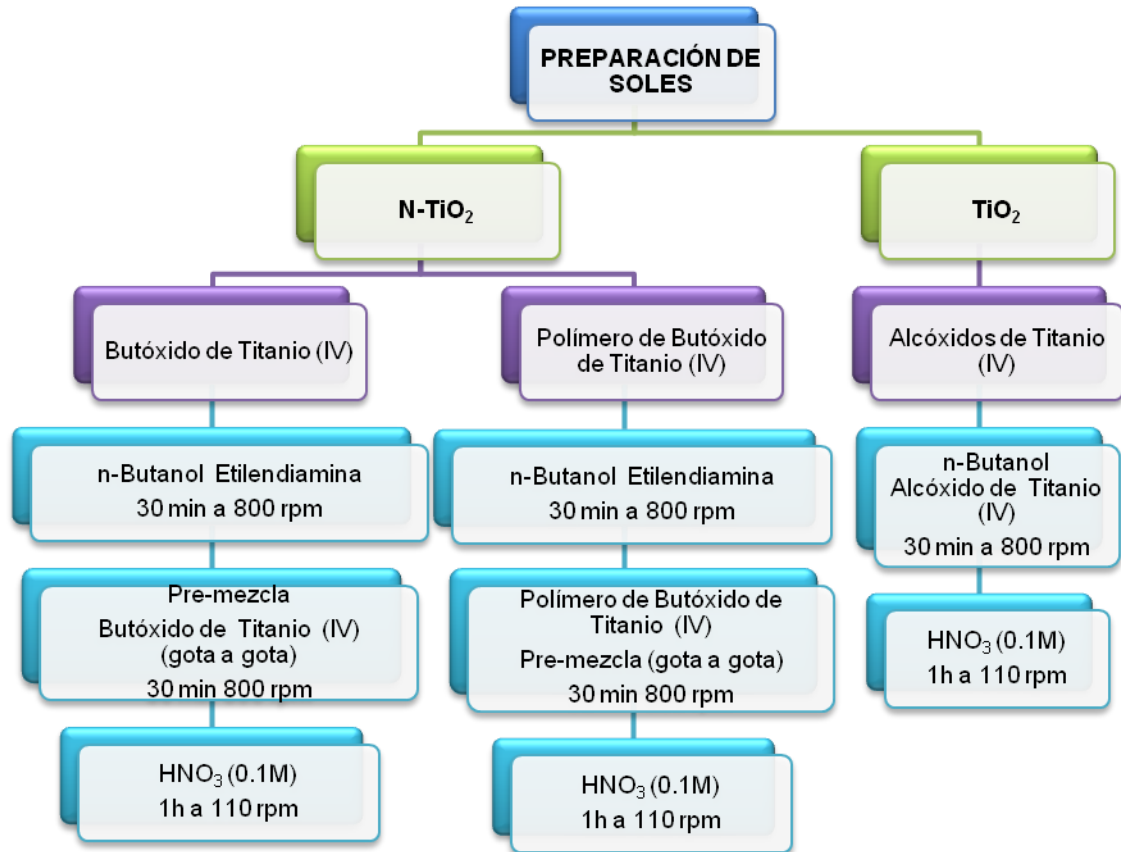
- [49] Zheng Jinyu, Yu Hua, Li Xinjun, Zhang Shanqing. "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration". *Applied Surface Science*, **2008**, Vol. 254, 1630–1635
- [50] Qinb Guohui, Wua Quanping, Sunb Zhe, Wangb Ying, Luob Jiangzhou, Xueb Song. "Enhanced photoelectrocatalytic degradation of phenols with bifunctionalized dye-sensitized TiO<sub>2</sub> film". *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 199– 200, 226– 232
- [51] Acevedo-Peña P., González I., Vázquez G., Manríquez J. "GENERACIÓN DE ESTADOS SUPERFICIALES DURANTE LA FORMACIÓN ELECTROFORÉTICA CATÓDICA DE PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> SOBRE ITO". *Quim. Nova*, **2011**. Disponible en: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n3/05.pdf>. [Citado 10 de Junio de 2013]
- [52] Walsh Frank. *Un Primer Curso De Ingeniería Electroquímica*. Editorial Club Universitario. Alicante. España
- [53] Zhang Yanzong, Xiong Xiaoyan, Han Yue, Zhang Xiaohong, Shen Fei, Deng Shihuai, Xiao Hong, Yang Xinyao, Yang Gang, Peng Hong. "Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview" *Chemosphere*, **2012**, Vol. 88, 145–154
- [54] García-Ochoa Félix y Santos Aurora. Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales. Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- [55] Liu Yanfang, Zhu Yanyan, Xu Jing, Bai Xiaojuan, Zong Ruilong, Zhu Yongfa. "Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO<sub>4</sub> photocatalysis assisted with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, 142– 143, 561– 567
- [56] Xiao-yan Li, Yu-hong Cui, Yu-jie Feng, Zhao-ming Xie, Ji-Dong Gu. "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes". *Water Research*, **2005**, Vol. 39, 1972–1981.

## ANEXOS

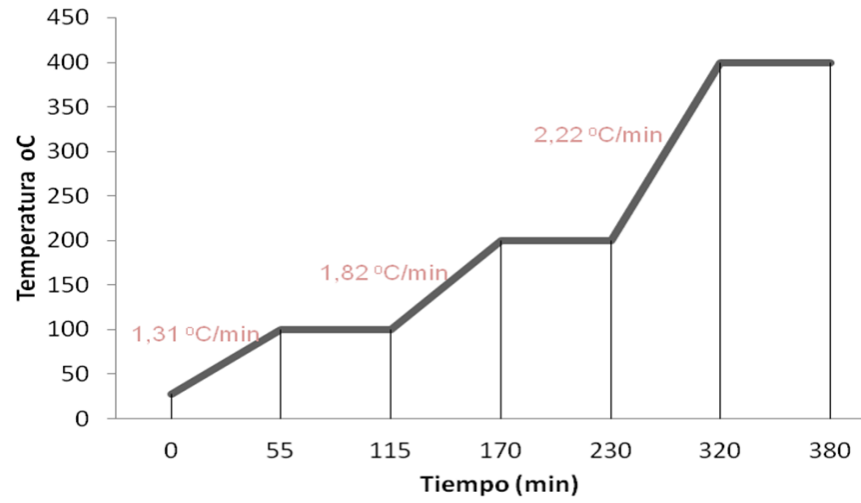
### ANEXO A. ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA LÁMPARA DE HALOGENURO METÁLICO PHILIPS 150 W



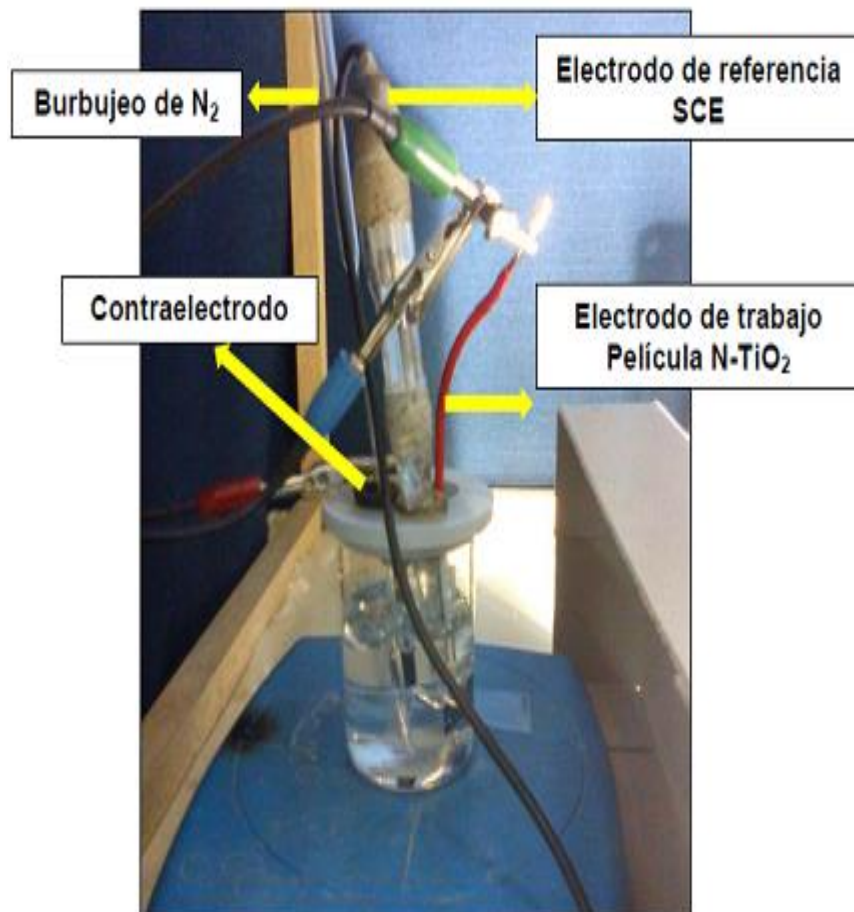
**ANEXO B: PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE N-TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>**



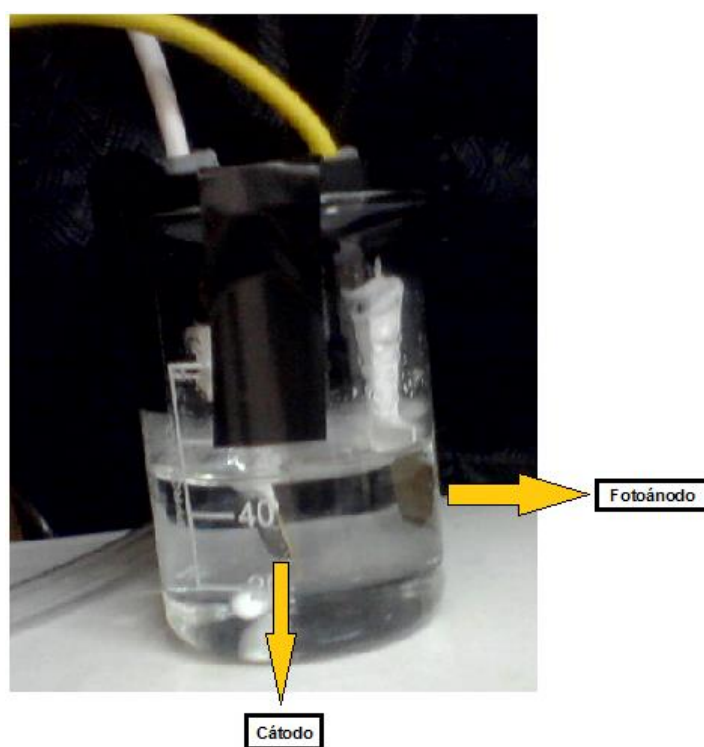
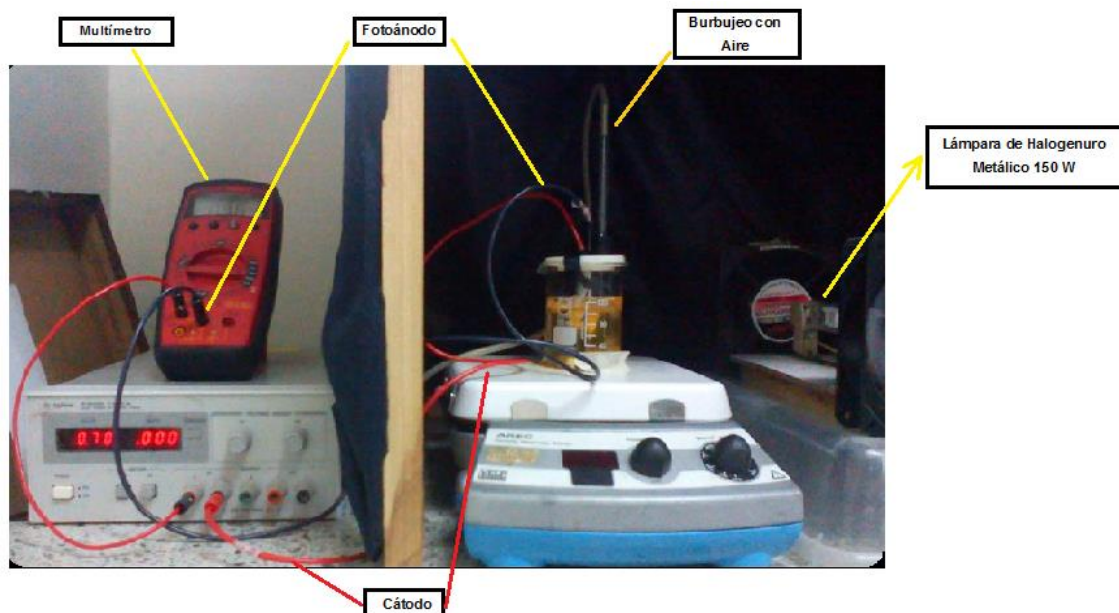
## ANEXO C RAMPA DE CALENTAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE N-TIO<sub>2</sub>



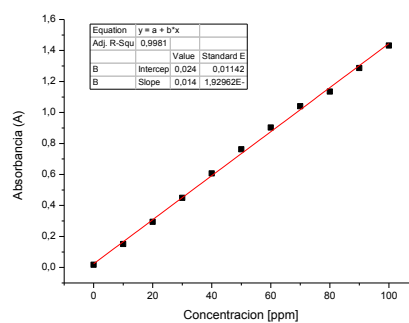
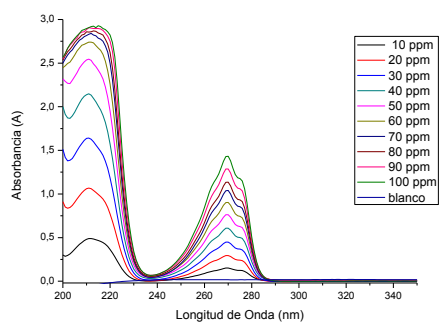
**ANEXO D: MONTAJE PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS FOTOÁNODOS**



## ANEXO E: MONTAJE DE LA CELDA PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL



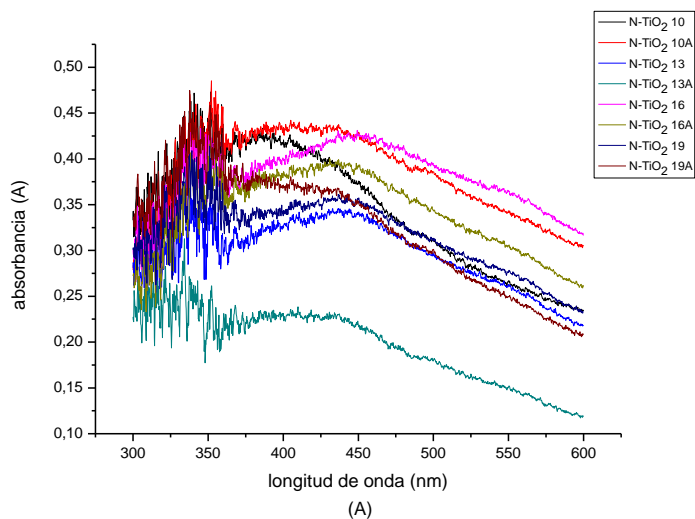
## ANEXO F: CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FENOL



**Tabla 9.** Calibración para la cuantificación de fenol

CONCENTRACIÓN [ppm]	ABSORBANCIA
0	0,017
10	0,151
20	0,294
30	0,449
40	0,607
50	0,762
60	0,903
70	1,04
80	1,135
90	1,287
100	1,432

## ANEXO G: DETERMINACIÓN DEL BAND-GAP APARTIR DEL MODELO DE KUBELK-MUNK



### Calculo la energía del band gap

1. Longitud de onda  $\lambda$  en nanómetros (nm) a metros (m)

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

2. Energía de excitación de la luz en eV a partir de la ecuación de Planck

$$E \text{ (eV)} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Donde:  $h = 4.1356673 \times 10^{-15} \text{ eV}$ ; y  $c = 2.997924581 \text{ m/s}$

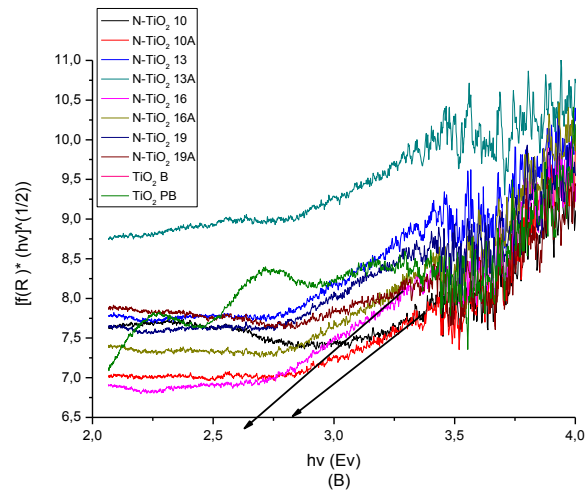
3. Función de Kubelka-Munk

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

Donde:  $R_{\infty}$  es el porcentaje de reflectancia.

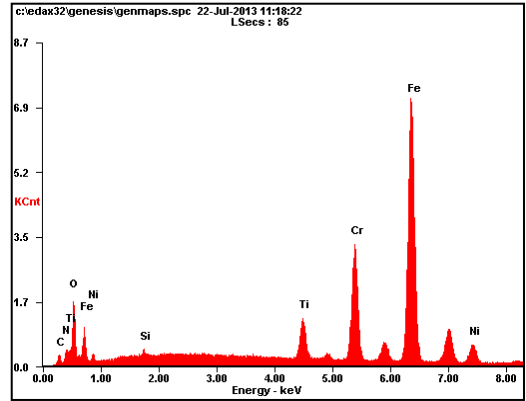
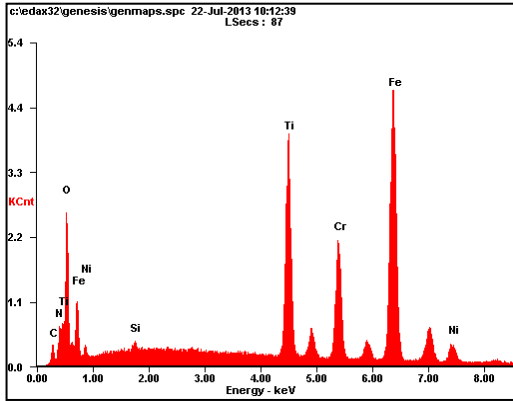
4. Graficar la función de Kubelka-Munk vs Energía de excitación de la luz

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

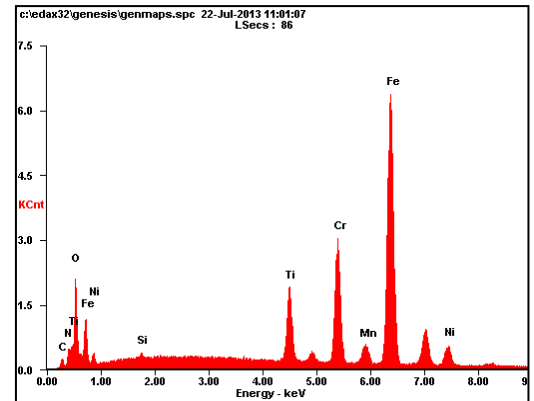
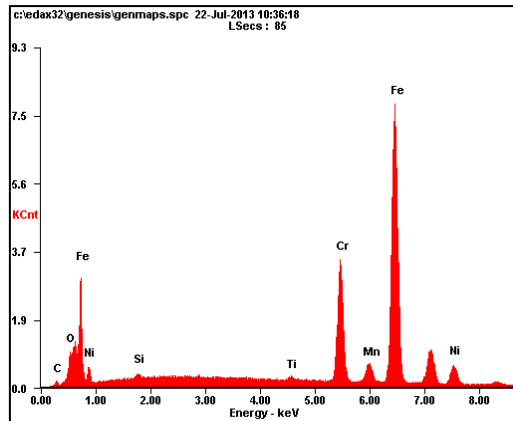


## ANEXO H: ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN PORCENTUAL ELEMENTAL (EDS)

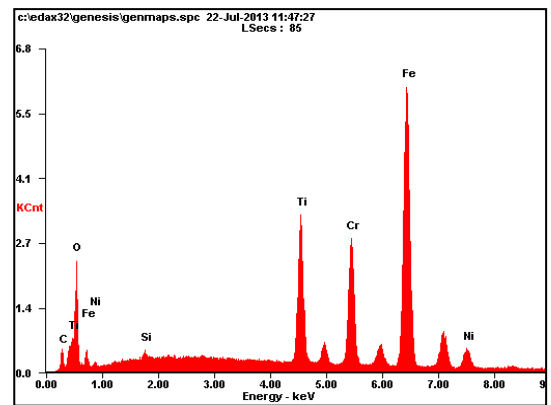
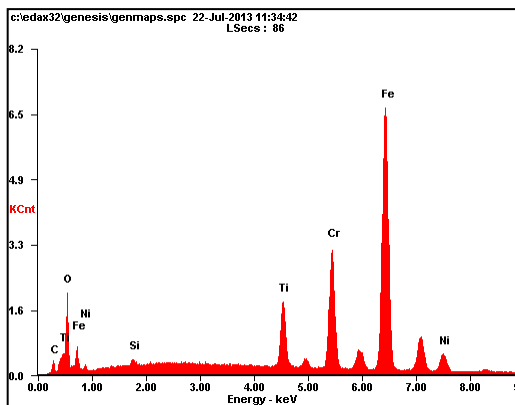
- Películas de N-TiO<sub>2</sub> Butóxido:



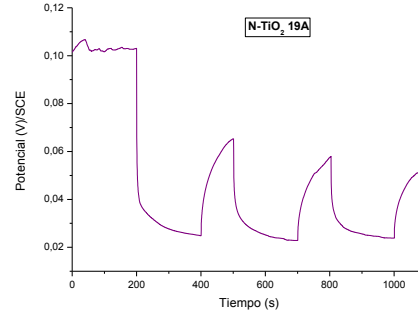
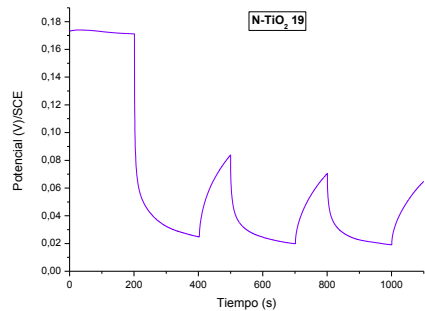
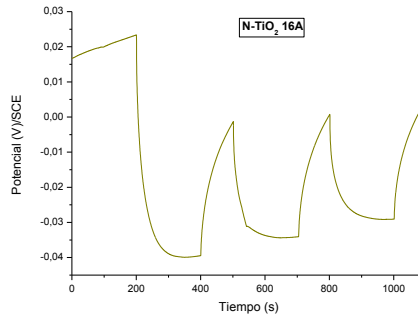
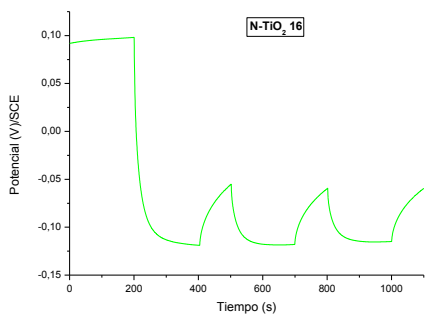
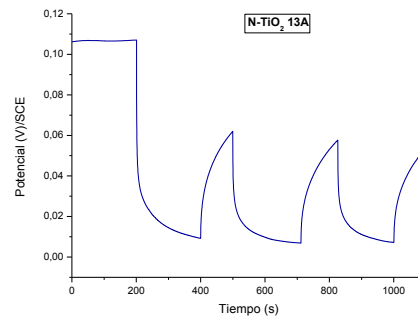
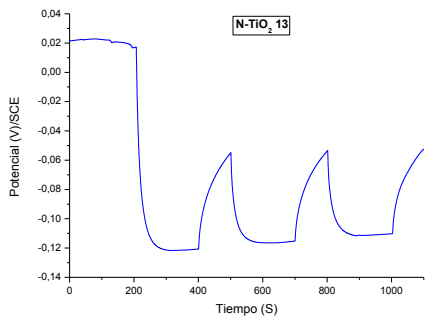
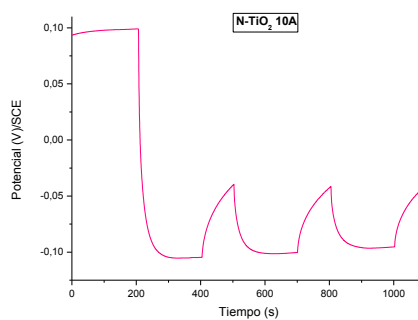
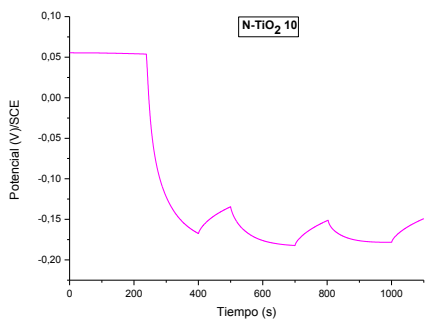
- Películas de N-TiO<sub>2</sub> Polímero de Butóxido



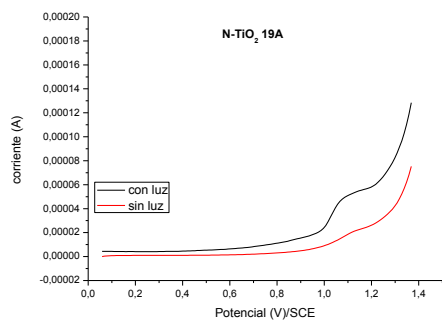
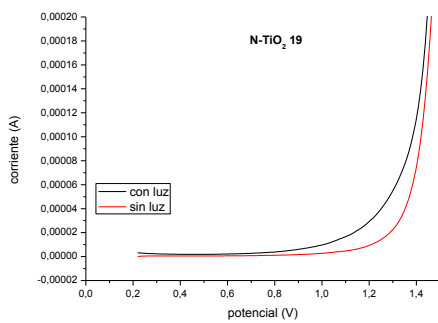
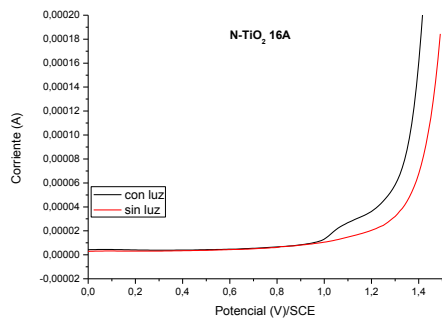
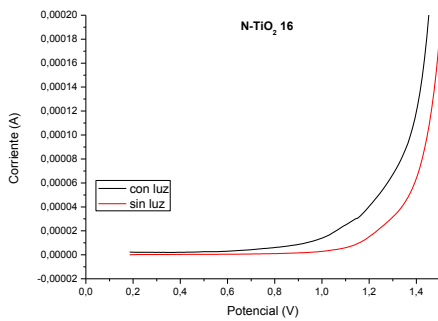
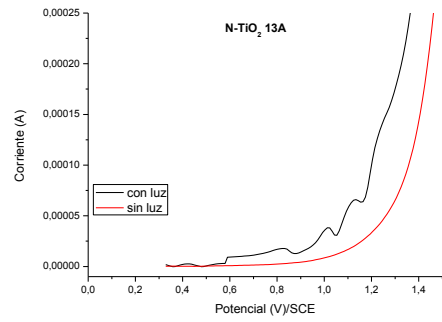
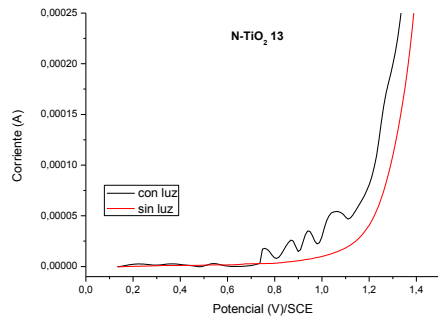
- Películas de TiO<sub>2</sub>



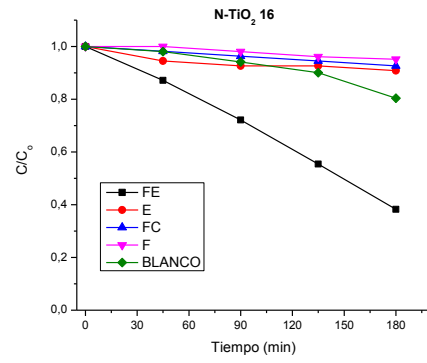
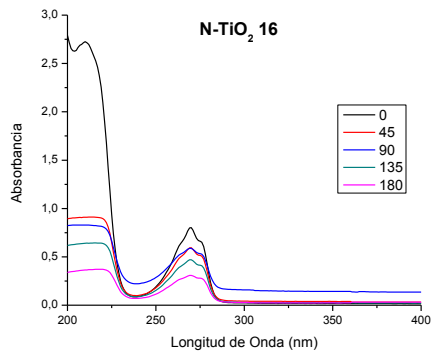
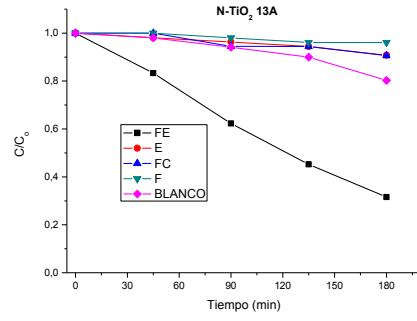
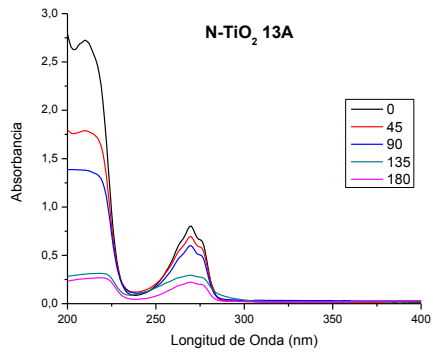
# ANEXO I: DETERMINACIÓN DE LA FOTO-ACTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub>



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



## ANEXO K: DEGRADACIÓN DE FENOL POR LAS PELICULAS N-TiO<sub>2</sub> 13 A Y N-TiO<sub>2</sub> 16

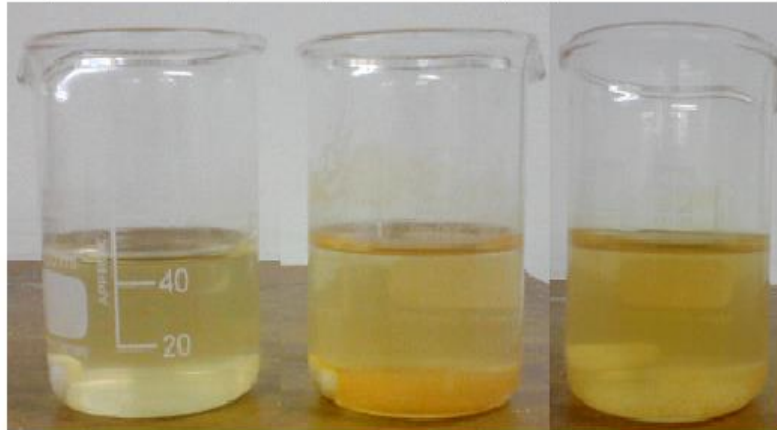


**ANEXO L. IMÁGENES DE LA FOTOELECTROCATÁLISIS  
DE FENOL**

**N-TiO<sub>2</sub> 13**

**N-TiO<sub>2</sub> 16**

**N-TiO<sub>2</sub> 13 A**



### ANEXO M: SOLES PREPARADOS DE N-TiO<sub>2</sub>

Estabilidad	Sol Butóxido	Relación molar	Sol Polímero	Relación molar
0	N-TiO <sub>2</sub> 1	1: 21,12:1,5:0,2	N-TiO <sub>2</sub> 1 A	1: 21,12:1,5:0,2
0	N-TiO <sub>2</sub> 2	1: 21,12:1,5:0,3	N-TiO <sub>2</sub> 2 A	1: 21,12:1,5:0,3
6	N-TiO <sub>2</sub> 3	1: 21,12:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 3 A	1: 21,12:1,5:0,054
1	N-TiO <sub>2</sub> 4	1: 21,12:1,5:0,028	N-TiO <sub>2</sub> 4 A	1: 21,12:1,5:0,028
6	N-TiO <sub>2</sub> 5	1: 21,12:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 5 A	1: 21,12:1,5:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 6	1: 15:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 6 A	1: 15:1,5:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 7	1: 10:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 7 A	1: 10:1,5:0,054
2	N-TiO <sub>2</sub> 8	1: 8:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 8 A	1: 8:1,5:0,054
4	N-TiO <sub>2</sub> 9	1: 21,12:3,0:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 9 A	1: 21,12:3,0:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 10	1: 21,12:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 10 A	1: 21,12:1,5:0,054
1	N-TiO <sub>2</sub> 11	1: 21,12:4,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 11 A	1: 21,12:4,5:0,054
0	N-TiO <sub>2</sub> 12	1: 21,12:5,0:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 12 A	1: 21,12:5,0:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 13	1: 10:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 13 A	1: 10:1,5:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 14	1: 10:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 14 A	1: 10:1,5:0,054
2	N-TiO <sub>2</sub> 15	1: 8:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 15 A	1: 8:1,5:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 16	1: 15:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 16 A	1: 15:1,5:0,054
6	N-TiO <sub>2</sub> 17	1: 10:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 17 A	1: 10:1,5:0,054
2	N-TiO <sub>2</sub> 18	1: 8:1,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 18 A	1: 8:1,5:0,054
4	N-TiO <sub>2</sub> 19	1: 21,12:3,0:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 19 A	1: 21,12:3,0:0,054
1	N-TiO <sub>2</sub> 20	1: 21,12:4,5:0,054	N-TiO <sub>2</sub> 20 A	1: 21,12:4,5:0,054