

**Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto  
(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible**

**Lina Juliana Hoyos Rodríguez**

**Diego Fernando Rivera Osorio**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

**Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto  
(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible**

**Lina Juliana Hoyos Rodríguez  
Diego Fernando Rivera Osorio**

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

**Directora  
Martha Eugenia Niño Gómez, Dra**

**Co-director  
Andrés Fabián Gualdrón Reyes, Ms.C**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

## DEDICATORIA

Dedicamos este libro a todos aquellos quienes influyeron en nuestro desarrollo intelectual y personal durante nuestro paso por la Universidad.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a las siguientes personas: a nuestras respectivas madres pues sin ellas no estaríamos aquí, a la profe Martha por acogernos bajo su ala, por sus ocurrencias y por siempre mantener una actitud amable y paciente haciéndonos sentir afortunados de trabajar con ella; a Andrés quien más que un co-director fue un compañero y amigo; finalmente a Jose L. Roperio compartirnos de su valioso tiempo y experiencia.

Especiales agradecimientos al Laboratorio de Microscopia, al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) y al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), ubicados en el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG).

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
1. OBJETIVOS .....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	19
2.1 Glicerol como subproducto de la industrial del biodiesel .....	19
2.2 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> y métodos de síntesis .....	20
2.2.1 Método de anodización electroquímica.....	20
2.3 Oxidación fotoelectrocatalítica de moléculas orgánicas.....	24
2.4 Técnicas de análisis.....	27
2.4.1 Técnicas electroquímicas.....	27
2.4.1.1 Cronoamperometría .....	27
2.4.1.2 Voltamperometría de barrido lineal .....	28
2.4.2 Técnicas fisicoquímicas .....	30
2.4.2.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	30
2.4.2.2 Espectroscopia de Rayos X.....	31
2.4.2.3 Espectroscopia Raman .....	32
2.4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	32
2.4.2.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	33
2.4.3 Cromatografía de gases.....	35
3. ESTADO DEL ARTE.....	36
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Síntesis de NT TiO <sub>2</sub> .....	38
4.1.1 Anodización electroquímica .....	38
4.1.2 Elección del cátodo: Pt vs Grafito .....	39
4.1.3 Evaluación del medio de reacción: Etilenglicol vs Glicerol.....	40
4.1.4 Influencia del electrolito: NH <sub>4</sub> F vs HF.....	40

4.1.5 Determinación de la concentración de electrolito.....	41
4.2 Sensibilización de los NTs TiO <sub>2</sub> .....	41
4.2.1 Preparación del sol de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
4.2.2 Deposición del sol de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre NTs-TiO <sub>2</sub> .....	42
4.2.3 Caracterización fotoelectroquímica.....	42
4.2.4 Caracterización fisicoquímica.....	44
4.2.4.1 Microscopia SEM y espectroscopia EDS.....	44
4.2.4.2 Espectroscopia Raman.....	44
4.2.4.3 Difracción de rayos X.....	44
4.2.4.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	45
4.3 Experimentos de degradación.....	45
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
5.1 Síntesis de NT TiO <sub>2</sub> .....	46
5.1.1 Elección del cátodo: Pt vs Grafito.....	46
5.1.2 Evaluación del medio de reacción: Etilenglicol vs Glicerol.....	48
5.1.3 Influencia del electrolito: NH <sub>4</sub> F vs HF.....	51
5.1.4 Determinación de la concentración de electrolito.....	51
5.2 Sensibilización de los NTs TiO <sub>2</sub> .....	56
5.2.1 Caracterización fotoelectroquímica.....	56
5.2.2 Caracterización fisicoquímica de los NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	58
5.2.2.1 Caracterización superficial por SEM-EDS.....	58
5.2.2.2 Espectroscopia Raman.....	60
5.2.2.3 Difracción de rayos X.....	63
5.2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	65
5.3 Degradación de glicerol.....	67
6. CONCLUSIONES.....	71
7. RECOMENDACIONES.....	71
REFERENCIAS.....	73
ANEXOS.....	80

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Preparaciones de NTs-TiO <sub>2</sub> con Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Tabla 2. Análisis cuantitativo de los espectros EDS medidos para Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti y NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -5.....	59

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transporte de electrones fotogenerados (flecha negra) en A. láminas nanoparticuladas y B. nanotubos.....	16
Figura 2. Transesterificación de triglicéridos con alcohol.....	19
Figura 3. Proceso de oxidación anódica y posibles morfologías obtenidas. ....	21
Figura 4. Propiedades electroquímicas de una lámina de Ti al ser sometida al proceso de oxidación anódica en un electrolito que contiene iones fluoruro. ....	22
Figura 5. Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductora de TiO <sub>2</sub> .....	25
Figura 6. Esquema de un transitorio de fotocorriente típico.....	28
Figura 7. Voltamperograma de barrido lineal.....	29
Figura 8. Modos de reflexión de luz incidente sobre una muestra sólida.....	30
Figura 9. Medición de reflectancia en esferas de integración. a) Ignorando la reflexión especular. b) Teniendo en cuenta la reflexión especular. ....	31
Figura 10. Ejemplo de un espectro EDS de TiO <sub>2</sub> .....	34
Figura 11. Diagrama de un cromatógrafo de gases.....	35
Figura 12. Montaje experimental de anodización electroquímica. ....	39
Figura 13. Montaje experimental de tres celdas en el potencióstato. ....	43
Figura 14. Micrografías SEM de NTs-TiO <sub>2</sub> obtenidos bajo las condiciones establecidas en el numeral 5.1.1. A. Amplificación de 80000x. B. Amplificación de 160000x. ....	47
Figura 15. Comportamiento fotoelectrocatalítico de NTs sintetizados en GLI usando cátodos de Pt y grafito, en presencia y ausencia de luz. ....	47
Figura 16. Micrografías SEM de NTs-TiO <sub>2</sub> sintetizados usando GLI (A, 50000x y B, 160000x) y EG (C, 50000x y D, 160000x) como solventes. ....	49
Figura 17. Comportamiento fotoelectrocatalítico de NT-TiO <sub>2</sub> sintetizados usando Pt como cátodo y variando el solvente (EG y GLI) en presencia y ausencia de luz. ....	50
Figura 18. Comportamiento fotoelectrocatalítico de los NTs TiO <sub>2</sub> obtenidos bajo diferentes concentraciones de NH <sub>4</sub> F. ....	52
Figura 19. Micrografía SEM de NTs-TiO <sub>2</sub> obtenidos empleando 0.5% p/p de NH <sub>4</sub> F. Amplificación de 160000x. ....	53
Figura 20. Micrografías SEM de NTs-TiO <sub>2</sub> obtenidos con diferentes concentraciones de NH <sub>4</sub> F: A. 0.84% p/p, B. 1.0% p/p, C. 1.2% p/p. Amplificación de 50000x en todas. ....	54
Figura 21. Micrografía SEM tomada desde la parte inferior de los NTs-TiO <sub>2</sub> . A. Con una amplificación de 150000x. B. Con una amplificación de 50000x. ....	55

Figura 22. Comparación del comportamiento fotoelectrocatalítico de los NTs-TiO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -X comparados con NTs TiO <sub>2</sub> sin sensibilizar. ....	57
Figura 23. Espectro EDS de NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -5 (A) y Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti (B). ....	59
Figura 24. Micrografías SEM de NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -5: A. 50000x y B. 15000x. ....	60
Figura 25. Espectro Raman de (A) NTs Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -5 y (B) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti.....	61
Figura 26. Patrón de GIXRD de NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (superior) y Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti (inferior). Los picos correspondientes a anatasa se denotan con (A). Los picos correspondientes a Ti se denotan con (*). ....	63
Figura 27. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de NT-TiO <sub>2</sub> y NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -3. ....	65
Figura 28. Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para NT-TiO <sub>2</sub> y NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -3. ....	66
Figura 29. Curvas de degradación de glicerol en el tiempo con NT-TiO <sub>2</sub> y NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -3 para (A) pH ~ 1, sin agitación y (B) pH ~ 8, con agitación constante.. ....	70

## RESUMEN

**TÍTULO:** PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  SENSIBILIZADOS CON ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ ) PARA LA DEGRADACIÓN DE GLICEROL BAJO LUZ VISIBLE

**AUTORES:** HOYOS RODRÍGUEZ, Lina Juliana; RIVERA OSORIO, Diego Fernando. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Nanotubos,  $\text{TiO}_2$ , sensibilización con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fotoelectrocatalisis, fotodegradación, glicerol.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanotubos (NTs) de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) vía anodización electroquímica usando como electrolito una solución de etilenglicol (EG), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$ . Para ello, una lámina de Ti se usó como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contraelectrodo. Posteriormente, los nanotubos fueron impregnados con un sol de bismuto utilizando la técnica de *dip-coating*. Las variables de preparación de los nanotubos fueron: el solvente, el material del contraelectrodo y el electrolito soporte. Durante el proceso de síntesis de los NTs sensibilizados las variables fueron: el número de capas y la concentración del sol. Las propiedades fotoelectroquímicas de los NTs de  $\text{TiO}_2$  fueron determinadas utilizando voltamperometría de barrido lineal (LSV). La morfología de los nanotubos fue observada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y la composición mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fueron determinadas por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman, respectivamente. El *band-gap* de los NTs se calculó por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y la ecuación de Kubelka – Munk. El material exhibió una alta actividad en la degradación fotoelectrocatalítica del glicerol. Finalmente, el proceso de degradación de una solución acuosa de glicerol fue llevado a cabo mediante cronoamperometría y seguido usando cromatografía de gases.

---

\*Proyecto de grado

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

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBE ARRAYS SENSITIZED WITH Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti) FOR THE VISIBLE-LIGHT PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION OF GLYCEROL

**AUTHORS:** HOYOS RODRÍGUEZ, Lina Juliana; RIVERA OSORIO, Diego Fernando. \*\*

**KEYWORDS:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensitization, photoelectrocatalysis, photodegradation, glycerol.

In this work, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotube arrays (NTs) were prepared by photoelectrochemical anodization (or anodic oxidation) of titanium (Ti) foils using ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) as electrolyte, ethyleneglycol as solvent, the Ti foils as working electrode and a Pt wire as counter electrode. Subsequently, the TiO<sub>2</sub> NTs were impregnated with a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol by the dip-coating technique. The effect of solvent, electrolyte and counter electrode type on the resulting nanotubes as well as the sensitizing effect of the concentration and number of layers of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol to be impregnated on the NTs was studied. In order to obtain the desired crystalline phases for TiO<sub>2</sub> (anatase) and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta$  phase), the foils were calcined after anodization and again after impregnation. The photoelectrochemical (PEC) properties of the material were determined using linear sweep voltammetry (LSV) measurements. The morphology and composition of the nanotubes were observed via scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively, and TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal structures were characterized by X-ray Diffraction (DRX) and Raman spectroscopy, respectively. Additionally, the NTs band-gap was calculated through diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and the Kubelka – Munk equation. The material exhibited high activity in the photoelectrocatalytic degradation of glycerol. Finally, glycerol degradation was achieved by using chronoamperometry and its progress followed with gas chromatography.

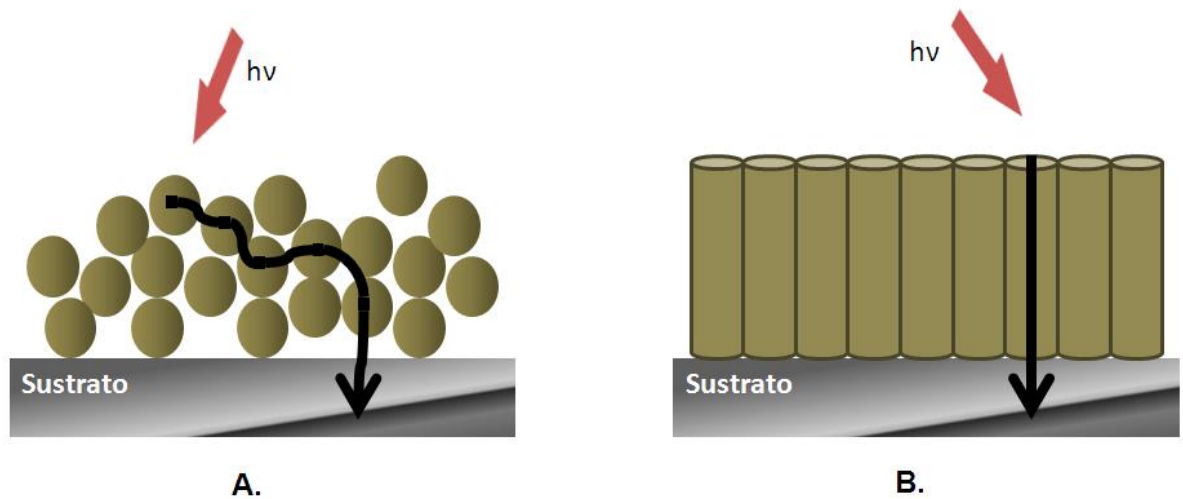
---

\* Final year project

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

## INTRODUCCIÓN

La alta demanda por combustibles alternativos, ha llevado a la producción del biodiesel y en consecuencia a la producción excesiva de glicerol, subproducto del proceso de transesterificación. En el último año se produjeron 540 mil toneladas de biodiesel [17], 10% del cual corresponde a glicerol, parte de éste es destinado a las industrias cosmética y farmacéutica, principalmente. Sin embargo dado que no es obtenido completamente puro, sino como una mezcla entre metanol, agua, sales inorgánicas, y otros materiales orgánicos no es apto si no se purifica [22], implicando mayores costos. Una opción para el glicerol impuro obtenido es degradarlo esperando cogeneración de electricidad y/o total mineralización o producción de químicos de mayor valor agregado, esto se puede lograr por varias alternativas, como la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis, las cuales implican el empleo de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor bien sea en forma de películas o de nanotubos que a su vez pueden estar asociados a otros materiales como sensibilizadores. Históricamente, el estudio de materiales a base de  $\text{TiO}_2$  despertó gran interés desde su uso por primera vez como electrodo en la fotoelectrólisis del agua por Honda y Fujishima [18], así como en la conversión de energía solar en eléctrica reportada en los trabajos de Grätzel y O'regan [24]. Este material ha sido ampliamente empleado en películas [7, 8, 55], sin embargo éstas presentan ciertas desventajas con respecto a las estructuras nanotubulares principalmente en lo que se refiere al transporte electrónico. En una lámina nanoparticulada soportada los electrones fotogenerados deben tomar en ocasiones caminos muy largos (con probabilidades altas de recombinación) para llegar al sustrato colector de corriente. En los nanotubos el transporte es direccionado por el eje de los tubos (perpendicular al sustrato) lo cual mejora significativamente el tiempo de vida de los transportadores de carga influyendo en su eficiencia fotocatalítica (figura 1), eso sin mencionar que en el caso de NTs  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  los tubos crecen directamente sobre el sustrato, eliminando defectos estructurales presentes en el acoplamiento de una lámina a un sustrato cualquiera.



**Figura 1.** Transporte de electrones fotogenerados (flecha negra) en **A.** láminas nanoparticuladas y **B.** nanotubos.

*Fuente: Autores.*

Tales características estructurales son especialmente favorables para aplicaciones ambientales de purificación [7, 55, 57].

Como un semiconductor, el  $\text{TiO}_2$  posee un valor de band gap intrínseco (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo) por lo que requiere luz ultravioleta para ser excitado, la cual representa menos del 5% de la radiación solar que incide en la Tierra. Además, la rápida recombinación de los huecos y electrones fotoinducidos reduce enormemente su eficiencia fotocatalítica [7, 13]. Por tanto, con el fin de preparar fotocatalizadores con respuesta a la luz visible, el  $\text{TiO}_2$  ha sido sensibilizado formando heterouniones con semiconductores de menor band gap tales como CdS [2], CdSe [5, 16], CdTe [32], CuO [47] y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [46]. Bajo luz visible, los electrones excitados del semiconductor de menor band gap son inyectados al  $\text{TiO}_2$ , asistiendo en la separación de portadores de carga y mejorando la actividad fotocatalítica. El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en particular, es un semiconductor

tipo-p atractivo para la heterounión ya que tiene un band gap de 2.8 eV. La sensibilización de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ha sido reportada por Xu Chao et al. [38] y Li D et al. [37] en la degradación de contaminantes orgánicos, como el naranja de metilo y el CBZ.

En este orden de ideas, se propuso la síntesis de NTs de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  sensibilizados con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  empleando el método sol-gel y la técnica *dip-coating*. La influencia del tipo y concentración del electrolito, así como el tipo de solvente en la estructura de los NTs fue analizada. Además, se estudió el efecto de la concentración del sol de bismuto, así como del número de capas depositadas en los NTs. La caracterización de los NTs se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD), espectroscopia Raman y medidas electroquímicas como voltamperometría lineal de barrido (LSV) y cronoamperometria. Finalmente se evaluó la actividad fotoelectroquímica de los NTs sensibilizados con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la degradación de soluciones acuosas de glicerol.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Preparar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para la oxidación fotoelectroquímicamente asistida de soluciones acuosas contaminadas con glicerol.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1.2.1 Preparar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de oxidación anódica de láminas de Ti.

1.2.2 Sensibilizar los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

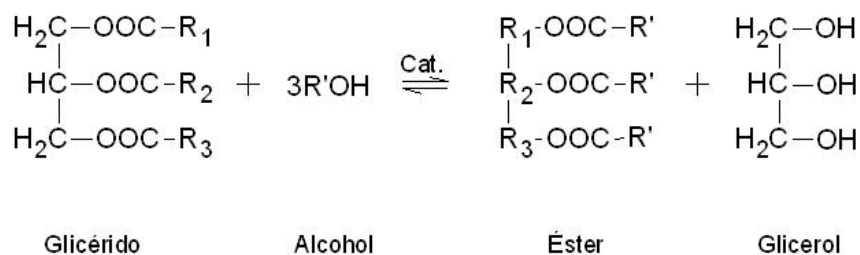
1.2.3 Caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  en presencia de solución acuosa de glicerol empleando luz visible.

1.2.4 Evaluar el desempeño de nanotubos  $\text{TiO}_2$  modificados con bismuto para la oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol en solución acuosa.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 Glicerol como subproducto de la industrial del biodiesel

El biodiesel se produce típicamente a partir de la transesterificación de aceites vegetales (figura 2) la reacción involucra el uso de un alcohol y un catalizador ácido o básico [25]. Durante el proceso se produce alrededor de un 10% de glicerol como subproducto, éste puede contener cerca de un 20% de agua por lo que puede tratarse como una solución de glicerol [42]. Como resultado del aumento en la utilización de biodiesel, la producción de glicerol también se ha incrementado.



**Figura 2.** Transesterificación de triglicéridos con alcohol.

*Fuente: Referencia [25]*

El glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), también conocido como glicerina, es un líquido viscoso inodoro e incoloro y, aunque se usa extensivamente como aditivo en alimentos y formulaciones farmacéuticas, entre otros [43], su oferta supera su demanda de manera que el residual es incinerado para usarlo como combustible aun cuando es un comburente muy pobre además de dejar residuos corrosivos [35].

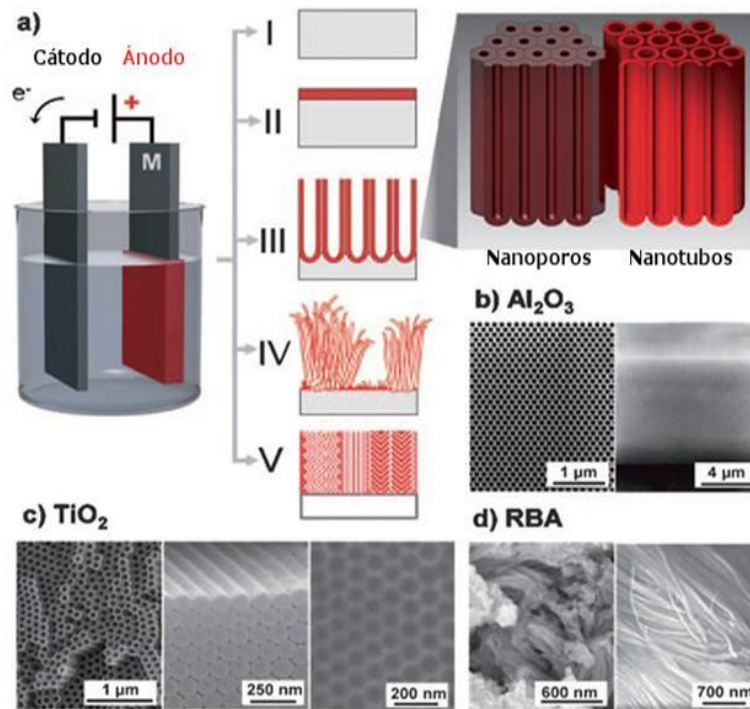
La degradación de dicho glicerol en celdas fotoelectroquímicas con cogeneración de electricidad constituye una alternativa más amigable con el ambiente.

## **2.2 Nanotubos de TiO<sub>2</sub> y métodos de síntesis**

Los nanotubos son estructuras que se forman de manera altamente organizada (figura 3). Éstos se pueden formar de varias maneras, dependiendo del camino sintético empleado. Existen varias rutas, entre las que se encuentran métodos asistidos por plantillas, hidro/solvotermales y electroquímicos (anodización) [7].

### **2.2.1 Método de anodización electroquímica**

Cuando los metales son expuestos a un voltaje anódico suficiente (figura 3), se inicia una reacción de oxidación  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ . Dependiendo del electrolito y de los parámetros de anodización existen tres posibles caminos de reacción: 1) Los iones  $M^{n+}$  se solvatan en el electrolito, es decir, el metal está siendo disuelto continuamente (se observa corrosión o electropulido del metal). 2) Los iones  $M^{n+}$  formados reaccionan con  $O^{2-}$  (proveídos por el  $H_2O$  en el electrolito) y forman una capa de óxido compacto (MO) si ésta no es soluble en el electrolito. 3) Bajo algunas condiciones electroquímicas, se establece una competencia entre la solvatación y la formación del óxido (llevando a MO poroso). Bajo condiciones experimentales incluso más específicas, se establece una situación donde se ve la autoorganización durante el crecimiento del óxido; es más, bajo condiciones particulares se da el crecimiento rápido y desorganizado de nanotubos de TiO<sub>2</sub> o se puede observar la formación de capas delgadas mesoporosas auto-organizadas (figura 3) [7].



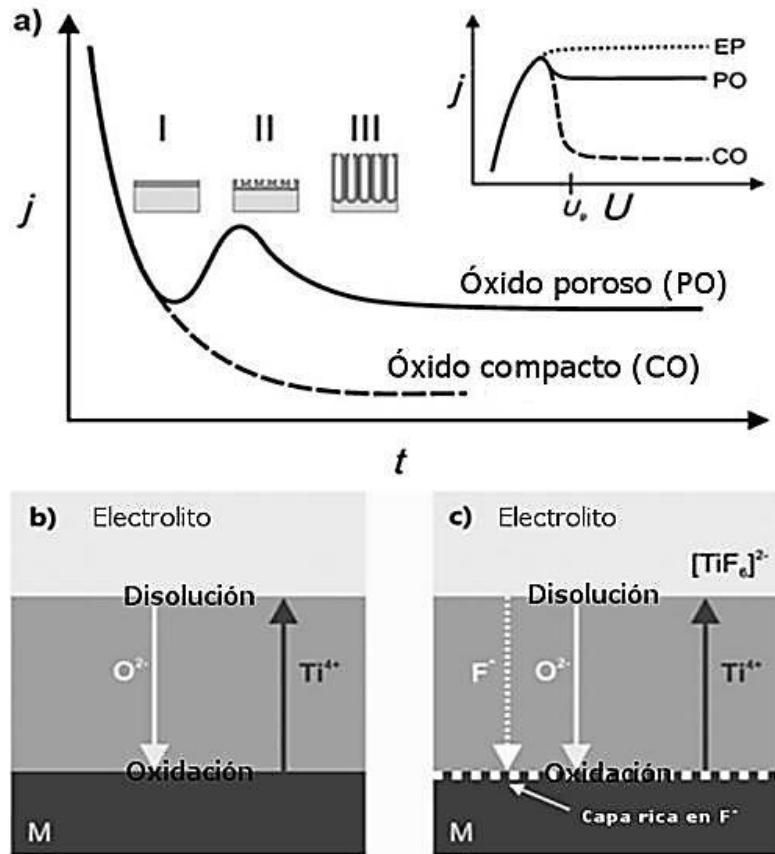
**Figura 3.** Proceso de oxidación anódica y posibles morfologías obtenidas.

*Fuente: Referencia [7]*

En la figura 3 se puede observar: a) I) Electropulido del metal. II) Formación de óxidos compactos. III) Óxidos auto-organizados (nanotubos o nanoporos). IV) Formación rápida de nanotubos (desorganizados). V) Capas ordenadas de nanotubos. Ejemplos de morfologías obtenidas: b) Alúmina nanoporosa clásica. c) Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente organizados (vista superior y lateral), estructura porosa de la superficie del metal (derecha) cuando los nanotubos son removidos. d) Nanotubos desordenados de  $\text{TiO}_2$  creciendo en rollos (RBA = anodización de culminación rápida) [7].

La anodización para formar capas tubulares se lleva a cabo usualmente aplicando una rampa de potencial con un voltaje constante (entre 1 y 30 V en electrolitos acuosos o entre 5 y 150 V en electrolitos no acuosos con entre 0.1 y 1 % en peso

de iones fluoruro). El crecimiento del óxido puede ser monitoreado registrando las características tiempo-corriente (figura 4).



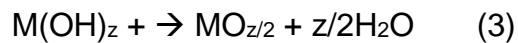
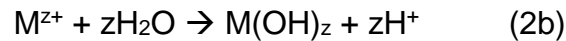
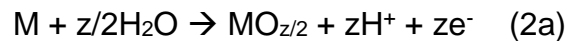
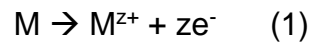
**Figura 4.** Propiedades electroquímicas de una lámina de Ti al ser sometida al proceso de oxidación anódica en un electrolito que contiene iones fluoruro.

*Fuente: Referencia [7]*

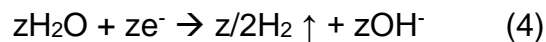
En la figura 4 se pueden observar: a) Características típicas de tiempo corriente ( $j - t$ ) después de un aumento de voltaje en ausencia (- - -) y presencia (—) de iones fluoruro en el electrolito. La formación del óxido compacto (libre de fluoruro) o del óxido metálico poroso/tubular (con iones fluoruro) está acompañada de diferentes estados morfológicos (I – III). Las ampliaciones muestran voltamperogramas de barrido lineal típicos (curvas  $j - U$ ) para diferentes

concentraciones de iones fluoruro resultando ya sea en metal electropulido (EP; alta concentración de fluoruro), óxido compacto (CO; muy baja concentración de fluoruro) o formación de tubos (PO; concentración intermedia de fluoruro). b, c) Dibujo esquemático mostrando el transporte asistido por campo de iones móviles a través de capas de óxido en ausencia y presencia de iones fluoruro: una migración rápida de fluoruro lleva a la acumulación en la interfaz metal – óxido [7].

En ausencia de iones fluoruro se forma una capa de óxido compacto en la superficie del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a las ecuaciones (1) – (3):



De manera simultánea, la contra reacción, la cual consiste en evolución de hidrógeno, se da en el cátodo de acuerdo a la ecuación (4).

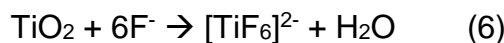
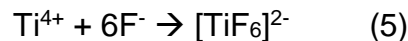


Este es el esquema clásico de anodización, el cual involucra la formación de iones  $[\text{Ti}^{4+}$ ; ecuación (1)], reacción con  $\text{O}^{2-}$  [creado por desprotonación asistida por campo de  $\text{H}_2\text{O}$  o de  $\text{OH}^-$ ; ecuaciones (2) y (3)] y migración de iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  de campo alto a través del óxido (figura 4b) [7].

Después del inicio, el crecimiento de la capa de óxido anódica es determinado por el transporte asistido por campo de los iones móviles a través del óxido (figura 4b).

Dependiendo de la velocidad de migración de las especies iónicas involucradas ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), el crecimiento de la nueva capa de óxido puede proceder en la interfaz entre el metal y el óxido o en la interfaz entre el óxido y el electrolito. Reacciones electroquímicas como los procesos de anodización pueden caracterizarse mediante curvas de corriente voltaje (Figura 4a. inserto), a partir de las cuales pueden determinarse las velocidades de los procesos electroquímicos y el voltaje  $U_p$  para la formación del óxido.

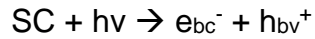
La presencia de fluoruro en el electrolito afecta fuertemente el proceso de anodización, ya que los fluoruros forman especies de  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  solubles en agua. Por un lado la formación del complejo ocurre con los iones  $\text{Ti}^{4+}$  que son eyectados a la interfaz óxido-electrolito [después de su migración a través de la película de óxido, ecuación (5)] y por otro lado por el ataque químico del  $\text{TiO}_2$  formado [ecuación (6)].



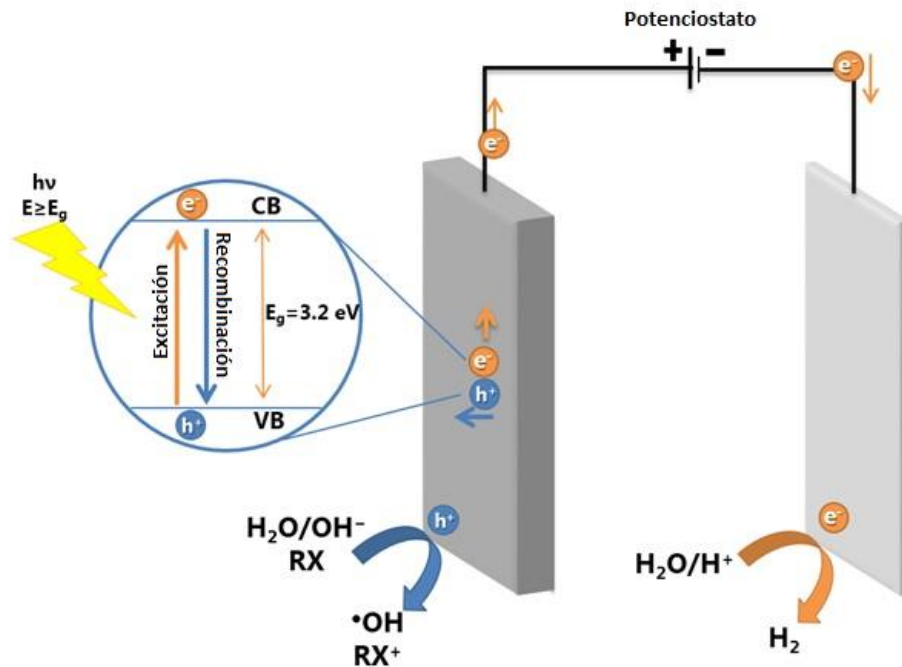
Finalmente, dependiendo de la concentración de fluoruro puede formarse solamente una capa de óxido compacto, no formarse, u observarse la formación de óxido poroso o nanotubos.

### **2.3 Oxidación fotoelectrocatalítica de moléculas orgánicas**

Para llevar a cabo un proceso fotoelectrocatalítico, es necesaria la absorción de radiación (fotoexcitación) adecuada por parte del semiconductor (SC) con el fin de dar lugar a la formación de transportadores de carga conocidos como par hueco-electrón ( $e^- - h^+$ ) y que se producen por la promoción de un electrón de la banda de valencia (bv) a la banda de conducción (bc):



Los electrones y los huecos fotogenerados pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que los huecos ubicados en la banda de valencia poseen una naturaleza oxidante mientras que los electrones de la banda de conducción pueden llevar a cabo reacciones de reducción (figura 5) [9].

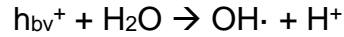


**Figura 5.** Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor de TiO<sub>2</sub>.

*Fuente: Referencia [9]*

Las aguas de desecho provenientes de la industria generalmente están constituidas por agua, oxígeno molecular y especies disueltas (moléculas orgánicas) como contaminantes. Los huecos pueden reaccionar con estas especies (previamente adsorbidas), pero normalmente son capturados por el agua

o grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) superficiales formando radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), normalmente ubicados en la superficie del semiconductor:



Estos radicales son muy reactivos ante la mayoría de moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de moléculas mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, haciendo que se fragmenten hasta alcanzar la mineralización completa. De esta manera, los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Por otro lado, los electrones ubicados en la banda de conducción fluyen por un circuito externo hacia un contra electrodo, donde pueden darse reacciones de reducción tales como la reducción de iones  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , en el caso de soluciones acuosas:



De esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco [7, 9].

## **2.4 Técnicas de análisis**

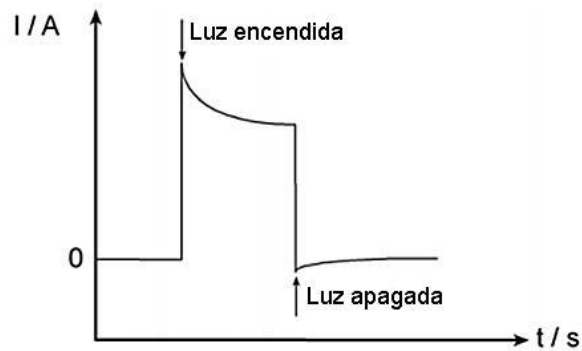
A continuación se van a presentar las diferentes técnicas experimentales a utilizar para caracterizar y analizar los resultados. Las técnicas a emplear son del tipo electroquímico y fisicoquímico.

### **2.4.1 Técnicas electroquímicas**

Estas técnicas se basan en perturbar una variable eléctrica del sistema bien sea el potencial o intensidad de corriente, y enseguida medir la respuesta del sistema en función de una variable electroquímica conjugada.

#### **2.4.1.1 Cronoamperometría**

La cronoamperometría es una técnica que consiste en el registro de un transitorio corriente-tiempo a potencial constante tras una alteración de las condiciones de iluminación. En fotoelectroquímica este tipo de medidas permiten obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfaz semiconductor-electrolito. En la figura 6 se muestra un esquema de un transitorio de fotocorriente para un fotoánodo. La cronoamperometría presenta una ventaja sobre otras técnicas amperométricas y es que la corriente es integrada sobre intervalos mayores de tiempo, mejorando así la relación señal/ruido [27, 34].



**Figura 6.** Esquema de un transitorio de fotocorriente típico.

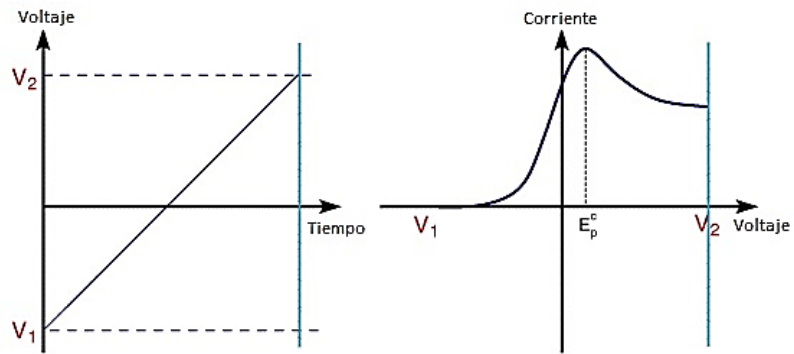
*Fuente: Referencia [34]*

#### **2.4.1.2 Voltamperometría de barrido lineal**

En voltamperometría de barrido lineal (LSV) se emplea un rango fijo de potenciales, escaneando el voltaje desde un límite inferior hasta uno superior. Las características del voltamperograma dependen de varios factores en los que se incluyen:

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

En una medida de LSV se grafica la respuesta de corriente en función del voltaje (Figura 7).



**Figura 7.** Voltamperograma de barrido lineal.

*Fuente: Referencia [24]*

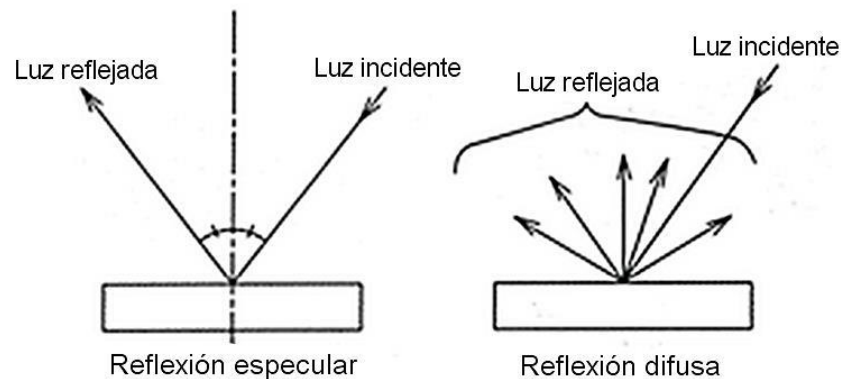
El barrido comienza desde la parte izquierda del gráfico donde no circula corriente. A medida que se barre hacia la derecha, la corriente empieza a fluir hasta alcanzar un valor máximo antes de caer. Este comportamiento puede entenderse considerando la influencia del voltaje en el equilibrio establecido en la superficie del electrodo (recordando que se genera un par redox, como por ejemplo  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ) ya que, a medida que el voltaje es barrido de  $V_1$  a  $V_2$ , la posición de equilibrio se desplaza de no conversión ( $V_1$ ) a conversión total ( $V_2$ ) de reactante en la superficie del electrodo, causando el flujo de corriente. La forma exacta del voltamperograma se entiende considerando los efectos del voltaje y transporte de masa. Cuando el voltaje empieza a volverse más negativo (en el caso de reducción) que el potencial estándar de reducción de la especie en solución, la concentración de ésta en la superficie del electrodo se empieza a acercarse a cero por lo que el transporte de masa hacia el electrodo llega al máximo y, posteriormente, existe un efecto de vaciado cuando toda la especie en solución es reducida, por lo que el transporte de masa disminuye nuevamente; todo lo anterior se traduce en la aparición de un pico. Cuando la dirección del voltaje es inversa se observa exactamente el mismo fenómeno (excepto que se trata de oxidación) [24, 53].

## 2.4.2 Técnicas fisicoquímicas

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

### 2.4.2.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

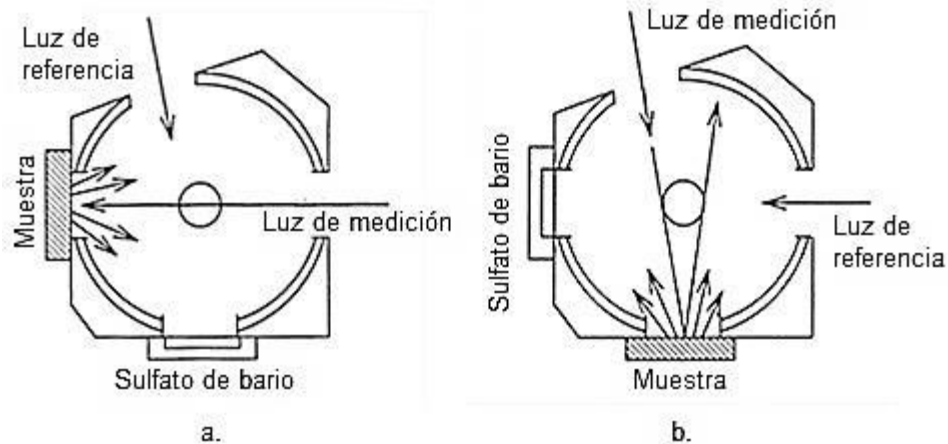
Dado que la luz no puede penetrar muestras sólidas, es reflejada en la superficie de las mismas. Como se muestra en la figura 8, dependiendo del ángulo de incidencia de la luz con respecto a la muestra se tienen dos tipos de reflexiones: especular y difusa.



**Figura 8.** Modos de reflexión de luz incidente sobre una muestra sólida.

*Fuente: Referencia [50]*

Usando esferas de integración hay dos maneras de medir la reflectancia, cuando se tiene en cuenta la reflexión especular o cuando se ignora (figura 9), la medida se realiza ubicando la muestra en frente de la luz incidente y concentrando la luz reflejada de la muestra en el detector utilizando una esfera cubierta en su interior con sulfato de bario.



**Figura 9.** Medición de reflectancia en esferas de integración. a) Ignorando la reflexión especular. b) Teniendo en cuenta la reflexión especular.

*Fuente: Referencia [50]*

El valor obtenido es entonces la reflectancia relativa con respecto a la reflectancia estándar del sulfato de bario la cual es tomada como un 100% de reflectancia (es decir, un blanco) [50].

#### 2.4.2.2 Espectroscopia de Rayos X

La espectroscopia de rayos X (difracción de rayos X o cristalografía de rayos X) es una herramienta para identificar la estructura molecular y atómica de un cristal, en el cual los átomos organizados hacen que la radiación de rayos X sea difractada en diferentes direcciones. Midiendo los ángulos e intensidades de los rayos

difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad electrónica en el cristal. A partir de esa densidad, se pueden determinar las posiciones de los átomos, sus tipos de enlaces y su grado de desorden en el cristal [21].

#### **2.4.2.3 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman provee información acerca de las vibraciones moleculares que puede ser usada para cuantificación e identificación. La técnica involucra la incidencia de luz monocromática (láser) en una muestra y la detección. La mayoría de la luz dispersada es de la misma frecuencia que la fuente de excitación, esto se conoce como dispersión Rayleigh (elástica). Una cantidad muy pequeña de la luz dispersada (aproximadamente  $1 \cdot 10^{-5}\%$  de la intensidad de la luz incidente) sufre un desplazamiento de energía hacia una energía menor que la del láser debido a interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía vibracional de las moléculas en la muestra. Graficando la intensidad de la luz desplazada vs la frecuencia se obtiene el espectro Raman de la muestra. Generalmente, estos espectros son graficados con respecto a la frecuencia del láser de manera que la banda de Rayleigh se ubique en  $0 \text{ cm}^{-1}$ . En esta escala, la posición de las bandas se ubicará en frecuencias que correspondan a niveles de energía vibracional de diferentes grupos funcionales. Así, el espectro Raman puede interpretarse similarmente a un infrarrojo [30].

#### **2.4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

En esta técnica se emplea un rayo concentrado de electrones que produce una imagen de acuerdo a la interacción de los electrones con la muestra. Dicha interacción puede producir los siguientes tipos de señales: electrones secundarios

(SE), electrones dispersos (BSE), rayos X característicos, cátodo luminiscencia (CL), corriente de espécimen y electrones transmitidos. La señal estándar en todos los equipos es la SE, también pueden tener incorporados detectores para otras señales, aunque equipos que detecten todas las señales son muy raros. Un equipo SEM puede revelar detalles menores a 1 nm (amplificación de hasta 500 mil veces la del ojo humano) y, como el rayo de electrones que se usa es muy angosto, se obtienen imágenes tridimensionales con alto campo de fondo, útiles para entender las características superficiales de la muestra.

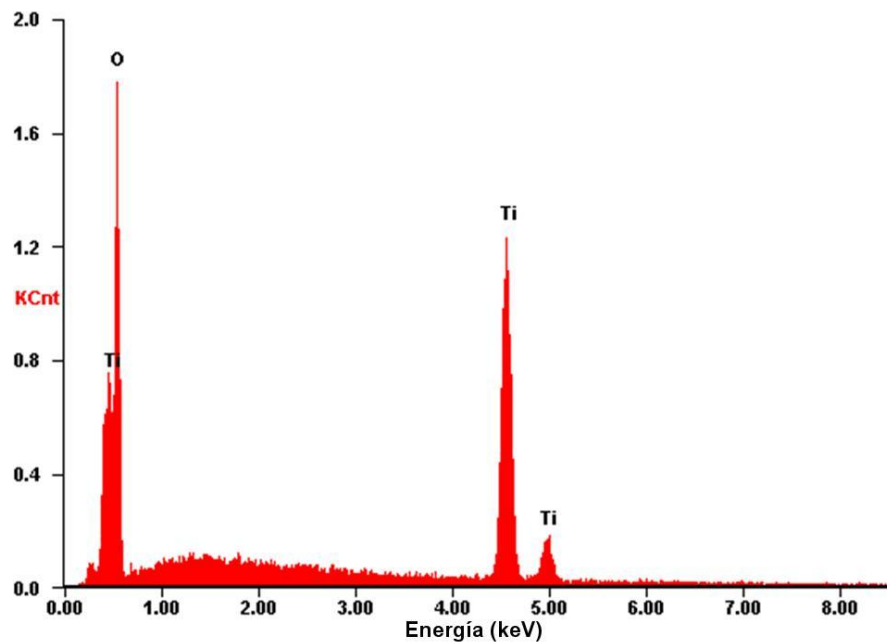
Para poder tomar imágenes con SEM las muestras deben ser conductoras de electricidad (al menos en la superficie) y deben estar conectadas a tierra para evitar acumulación de cargas en la superficie. Las muestras metálicas usualmente no necesitan tratamiento previo, sin embargo, muestras no conductoras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

#### **2.4.2.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

Cuando un rayo de electrones incide contra una muestra, éste rebota sobre la muestra generando electrones secundarios dejando miles (de millones) de átomos con huecos en sus capas internas. La presencia de esos huecos desestabiliza los átomos, por lo que los electrones que se encuentran en niveles superiores disminuyen su energía para rellenar los huecos, al hacerlo liberan energía en forma de rayos X.

Los rayos X emitidos son característicos tanto del átomo como de los niveles de energía en los que se encontraban los electrones. Por ejemplo, si el electrón de la capa más interna (capa K) en un átomo de Ti es reemplazado por un electrón de

la capa siguiente (capa L), se produce radiación  $K\alpha$  de 4507 eV, por otro lado si un hueco en la capa K es ocupado por un electrón de la capa más externa (capa M) se produce radiación  $K\beta$  de 4962 eV y si, finalmente, un hueco en la capa L es ocupado por un electrón de la capa M se libera radiación  $L\alpha$  de 502 eV. En el caso de  $TiO_2$  los oxígenos también hacen presencia con un pico en 532 eV correspondiente a la radiación producida por su transición  $K\beta$  (electrones del nivel L pasan al nivel K), por lo tanto un espectro EDS de  $TiO_2$  mostraría tres señales de Ti:  $L\alpha$  en 502 eV,  $K\alpha$  en 4507 eV y  $K\beta$  en 4962 eV y una de O:  $K\beta$  en 532 eV (figura 10).



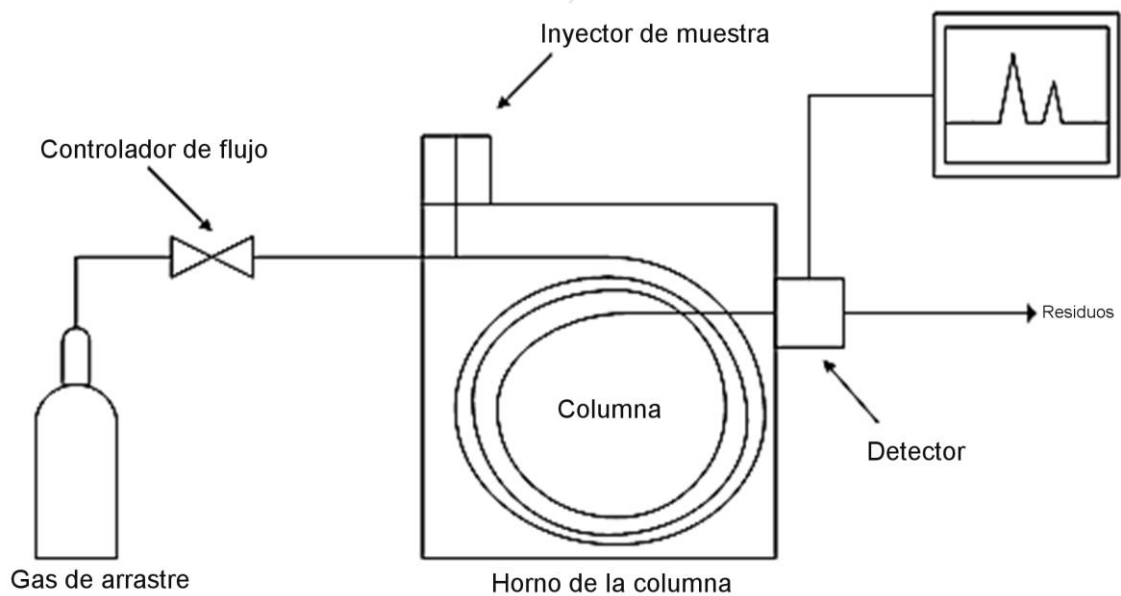
**Figura 10.** Ejemplo de un espectro EDS de  $TiO_2$ .

*Fuente: Autores*

Como cada átomo tiene niveles de energía diferentes, éstos pueden ser identificados mediante esta técnica no destructiva. Adicionalmente, los átomos pueden ser cuantificados calculando el área bajo la curva de cada elemento detectado [48].

### 2.4.3 Cromatografía de gases

En cromatografía de gases la muestra líquida inyectada al instrumento es transportada por una corriente de gas químicamente inerte (comúnmente He o N<sub>2</sub>) hacia una columna dentro de la cual es separada en función de su afinidad con la columna y la temperatura de ebullición de cada uno de sus componentes, ya que la columna se ubica dentro de un horno, puede programarse una rampa de calentamiento que permita mejorar el nivel de separación. El detector mide la cantidad de componentes que salen de la columna diferenciándolos por el tiempo de retención de cada uno. Para medir una muestra de concentración desconocida, se incluye un estándar de concentración conocida en la muestra. El tiempo de retención del estándar y su correspondiente área se comparan con la de la muestra para calcular la concentración (figura 11). [51]



**Figura 11.** Diagrama de un cromatógrafo de gases

*Fuente: Referencia [51]*

### 3. ESTADO DEL ARTE

Históricamente el  $\text{TiO}_2$  ha sido usado en pigmentos, crema de dientes, construcción, implantes, almacenamiento de residuos nucleares, joyería, aeronáutica y procesos químicos [13, 18, 19]. Entre los procesos químicos son de interés la fotocatalisis, y fotoelectrocatalisis. En el uso del  $\text{TiO}_2$  se vieron varios avances clave que iban impulsando los esfuerzos investigativos a medida que aparecían, en electrocatalisis fue por parte de Honda y Fujishima [18] quienes utilizaron un electrodo de  $\text{TiO}_2$  para realizar la electrólisis fotoasistida, en cuanto a conversión de energía solar en eléctrica se encuentran los trabajos de Grätzel y O'rgan [24] y Dare-Edwards [14] y, finalmente, en materia de nanotubos hay que destacar el descubrimiento de éstos por parte de Hoyer [28] quien le abrió el camino a una nueva generación de investigadores en el campo de ciencia de materiales y la catálisis en general.

Por citar algunos, Bessegato et al sintetizaron nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con boro por electrodeposición en un proceso de anodización electroquímica de un paso y evaluaron su actividad en la degradación fotoelectroquímica de un colorante de cabello. Los nanotubos mostraron absorción de luz visible con un band gap de 2.22 eV, obteniendo una mayor fotoactividad y tasa de degradación en comparación a los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. El efecto del potencial aplicado en la actividad fotoelectrocatalítica (PEC) aumentó la velocidad de degradación en casi el doble con respecto a un proceso fotocatalítico (PC) [10].

Con respecto a la sensibilización de NTs de  $\text{TiO}_2$  con semiconductores a base de Bi, hasta el momento se tiene el trabajo de Dai et al; quienes estudiaron la actividad PEC hacia la degradación de metil naranja utilizando nanotubos de  $\text{BiOI/TiO}_2$ , los cuales fueron sintetizados usando la técnica de anodización electroquímica para posteriormente impregnarlos con  $\text{BiOI}$  usando un método de impregnación-hidroxilación a partir de  $\text{BiI}_3$ . Los investigadores usaron una unión de

dos tipos de semiconductores, el BiOI tipo p y el TiO<sub>2</sub> tipo n, lo cual es también llamado heterounión. La combinación de esos dos semiconductores condujo a una actividad fotoelectrocatalítica mejorada, en parte debido a una capacidad de absorción aumentada entre 400 y 650 nm. El naranja de metilo fue 100% degradado en ~160 min usando los nanotubos de BiOI/TiO<sub>2</sub>, en contraste, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> sin dopar apenas alcanzaron ~19% de degradación después de 160 min. Lo anterior confirmó el efecto sinérgico entre los dos materiales [13]. Por otra parte, Zhao et al prepararon arreglos de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante impregnación por *dip-coating* a partir de un complejo heteronuclear de Bi, obteniendo una densidad de fotocorriente mejorada con respecto a NTs de TiO<sub>2</sub> sin sensibilizar y logrando degradar contaminantes orgánicos con un 100% de rendimiento [38]. Finalmente, Li et al prepararon fotocatalizadores nanotubulares de β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mediante electrodeposición de Bi a partir de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, obteniendo materiales altamente activos ante radiación visible y a su vez altamente estables, siendo usables hasta más de 10 veces sin pérdida de actividad fotocatalítica [37].

## 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntesis de NT TiO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Anodización electroquímica

Los nanotubos se hicieron crecer sobre láminas de titanio (99.95% Alfa Aesar, 0,25 mm de espesor y área total 4 cm<sup>2</sup>) previamente pulidas con papel abrasivo (Nº 120, 240, 320, 400, 600 y 800) y sonicadas en etanol absoluto (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 99.5% Sigma) durante 15 minutos. Las láminas fueron secadas a temperatura ambiente antes de llevar a cabo el proceso de anodización.

Para la primer anodización se empleó una celda de dos electrodos, en la cual se usó la lámina de Ti pre-tratada como ánodo y un alambre de Pt (99.98% Alfa Aesar) como cátodo. Como medio de reacción se empleó una solución conteniendo 90% en peso de un solvente orgánico (glicerol, 85% Merck, etilenglicol, 99.98% Merck), 10% en peso de agua desionizada y un 0.84% en peso de un electrolito portador de iones F<sup>-</sup> (NH<sub>4</sub>F, 99.998% Merck). La distancia entre los electrodos (2 cm) y la agitación (200 rpm) se dejaron constantes (figura 12). Se aplicó un voltaje de 30.9 V con una fuente de poder de salida sencilla DC Agilent U8001A durante 2 horas.



**Figura 12.** Montaje experimental de anodización electroquímica.

*Fuente: Autores*

Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente ( $\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Posterior a la anodización, las láminas fueron sometidas a un proceso de calcinación, con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de permanencia de 2 horas con tal de garantizar la formación de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.1.2 Elección del cátodo: Pt vs Grafito**

Se realizaron pruebas empleando el mismo procedimiento descrito en el numeral 4.1.1 pero variando el material del cátodo; grafito (99.9995% Alfa Aesar) y alambre de Pt. Éstas fueron realizadas para observar el efecto que el contra electrodo ejerce sobre la morfología de los tubos, así como en la densidad de fotocorriente.

La escogencia de estos materiales radica en sus propiedades conductoras y su naturaleza, lo cual es esencial para el proceso de anodización ya que se requiere que el material del cátodo sea lo suficientemente inerte con tal de que resista las condiciones de reacción tales como las altas concentraciones de sales, valores bajos de pH, y/o cambios en energía potencial sin sufrir cambios durante el proceso. Para estos experimentos se usó glicerol como solvente.

#### **4.1.3 Evaluación del medio de reacción: Etilenglicol vs Glicerol**

En esta prueba se empleó el contra electrodo escogido en el numeral **4.1.2**, empleando las mismas condiciones descritas en el numeral **4.1.1** pero variando los solventes usados; etilenglicol (EG) y glicerol (GLI).

#### **4.1.4 Influencia del electrolito: $\text{NH}_4\text{F}$ vs HF**

Con el fin de determinar el electrolito más adecuado para la síntesis se pusieron a prueba el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) y el ácido fluorhídrico (HF, 40% p/p Merck). En el caso de  $\text{NH}_4\text{F}$  se tuvieron en cuenta los resultados de las pruebas **4.1.2** y **4.1.3**, empleando una concentración constante de 0.84% p/p. Con el HF se probaron varias condiciones (usando siempre el cátodo de Pt y una concentración de HF de 0.25 M):

1. Solvente: EG. Tiempo de anodizado: 2 horas.
2. Solvente: EG. Tiempo de anodizado: 15 minutos.
3. Solvente: agua. Tiempo de anodizado: 30 minutos.

#### **4.1.5 Determinación de la concentración de electrolito**

Una vez determinadas las mejores condiciones con respecto al material del cátodo y las naturalezas del electrolito y del solvente, se realizaron experimentos para seleccionar la concentración de electrolito ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). Para esto se sintetizaron los nanotubos bajo las mismas condiciones anteriormente descritas variando únicamente la concentración de electrolito entre 0.5 y 1.2% p/p (0.15 – 0.36 M).

#### **4.2 Sensibilización de los NTs $\text{TiO}_2$**

##### **4.2.1 Preparación del sol de $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

El sol de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  usado en la sensibilización fue preparado de acuerdo al procedimiento descrito por Roper et al. [46]. En un tubo de ensayo se pesaron 0.148 g de acetato de bismuto (III) ( $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , sal del 99.995% Sigma) y se disolvieron en 0.133 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65% p/p Merck). Posteriormente se agregaron 1.215 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (99.5% Merck) y se agitó el tubo vigorosamente hasta homogenización completa. Para estabilizar la mezcla se agregaron 0.4 mL de Tween 80 y se agitó nuevamente por 30 minutos. Aparte, en un erlenmeyer, se preparó una solución acuosa de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 85% Sigma) 0.1 M a la cual fue añadida la mezcla anterior. La suspensión resultante fue sometida a agitación vigorosa (800 rpm) por 5 minutos tras lo cual siguió un periodo de agitación suave (300 rpm) de 24 horas a temperatura ambiente.

Adicionalmente, parte del sol obtenido fue llevado a centrifugación (4500 rpm, 3 ciclos de 20 minutos cada uno, a 4 °C). Se le extrajo el 80% de volumen de líquido (aproximadamente 80 mL de solución) el cual fue descartado y el restante del sol

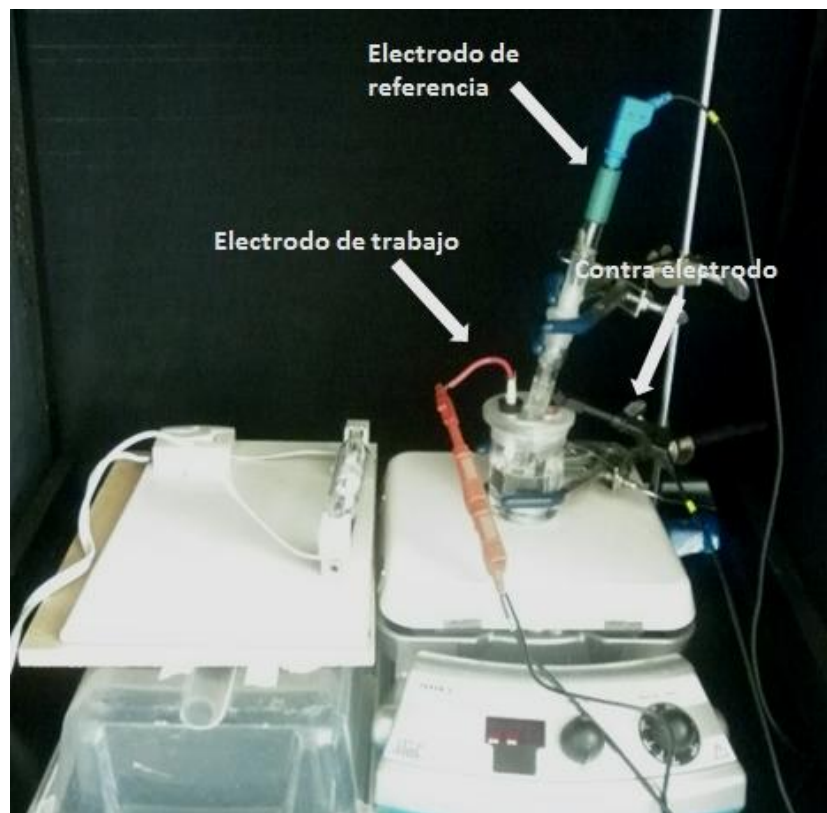
fue puesto en ultrasonido por 2 horas a 50 °C para redisolverlo, obteniéndose así el sol concentrado.

#### **4.2.2 Deposición del sol de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre NTs-TiO<sub>2</sub>**

Los soles diluidos fueron depositados sobre los NTs de TiO<sub>2</sub> con 1, 2, 3, y 4 capas (NTs-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-X, donde X representa el número de capas de sol depositadas sobre los NTs). El sol concentrado fue depositado en 3 capas sobre los NTs de TiO<sub>2</sub> (NTs-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-5) y sobre una lámina de Ti (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti). Todo lo anterior se realizó mediante la técnica *dip-coating*, empleando una velocidad de sumersión/retirado de 6 cm/min, dejando las láminas sumergidas en el sol por 1 minuto. Después de aplicar cada capa de sol las láminas fueron secadas a 120 °C por 5 minutos. Finalmente, las láminas fueron calcinadas a 450 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de permanencia de 2 horas para garantizar la formación de la fase  $\beta$  del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **4.2.3 Caracterización fotoelectroquímica**

Las medidas de fotocorriente por LSV para la determinación de la concentración apropiada de electrolito, el solvente adecuado, y la concentración óptima de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnado en las láminas, fueron realizadas en un potencióstato marca AUTOLAB PGSTAT 302N. El montaje utilizado consistió en una celda de tres electrodos empleando NTs como electrodos de trabajo, una barra de grafito (99.9995% Alfa aesar) como contra electrodo y Ag/AgCl (en KCl 3 M) como electrodo de referencia, cubiertos por una caja negra bloqueadora de luz ambiente y una lámpara de luz visible Phillips de 150 W (figura 13).



**Figura 13.** Montaje experimental de tres celdas en el potenciostato.

*Fuente: Autores*

Los voltamperogramas fueron obtenidos usando una velocidad de barrido de 10 mV/s usando una solución 0.1 M de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ , 70% Panreac) como electrolito de soporte. Los experimentos se llevaron a cabo con y sin iluminación. El rango de barrido de potencial se realizó hasta 1.6 V en todas las medidas.

## **4.2.4 Caracterización fisicoquímica**

### **4.2.4.1 Microscopia SEM y espectroscopia EDS**

Para la determinación de la morfología de los NTs se tomaron micrografías con un microscopio de emisión de campo Quanta FEG 650 operado entre 10 y 30 kV. El análisis elemental fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva utilizando un detector EDAX APOLO X.

### **4.2.4.2 Espectroscopia Raman**

Los espectros Raman fueron medidos en un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR con una longitud de onda de excitación de 532 nm, con el fin de verificar la obtención de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que exhiben las mejores propiedades conductoras y por tanto la mejor eficiencia fotoelectrocatalítica.

### **4.2.4.3 Difracción de rayos X**

Los perfiles de difracción de rayos X fueron medidos en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA, microrendija de divergencia de 1 mm de diámetro, colimador de 1 mm de diámetro, con un rango de medición de  $13 - 64^\circ 2\theta$  (en 2 intervalos), radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$ , un detector bidimensional Vantec-500, un barrido a pasos y un tiempo de medición de 432 segundos. El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante comparación de los perfiles obtenidos con los reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

#### 4.2.4.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU PC 2401, en un intervalo entre 200 y 700 nm empleando sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como referencia. Se midieron con el fin de calcular el *band-gap* de los NTs- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

#### 4.3 Experimentos de degradación

La degradación de una solución acuosa 1 M de glicerol fue realizada mediante cronoamperometría en un equipo AUTOLAB PGSTAT 302N, empleando una celda de tres electrodos igual a la descrita en el numeral **5.4**. El pH de la solución a degradar fue variado, pH ~ 1 y ~8, usando  $\text{HClO}_4$  0.1 M y  $\text{HClO}_4$  0.1 M + NaOH 1.0 M (99.998% Merck) como electrolitos de soporte y utilizando un pulso de 0.85 V por 2 horas. En la solución de pH ~ 1 no se empleó agitación mientras que la de pH ~8 fue mantenida bajo una agitación constante de 400 rpm.

Con el fin de realizar un seguimiento al proceso de degradación se tomaron alícuotas de 1 mL de la solución; una antes de aplicar el pulso y luego una cada 30 minutos hasta llegar a las 2 horas. El glicerol en las alícuotas fue extraído usando alcohol benzílico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , 99% Sigma) y posteriormente cuantificado en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 Series GC System G1540A, siguiendo la programación descrita en el **ANEXO 1**.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

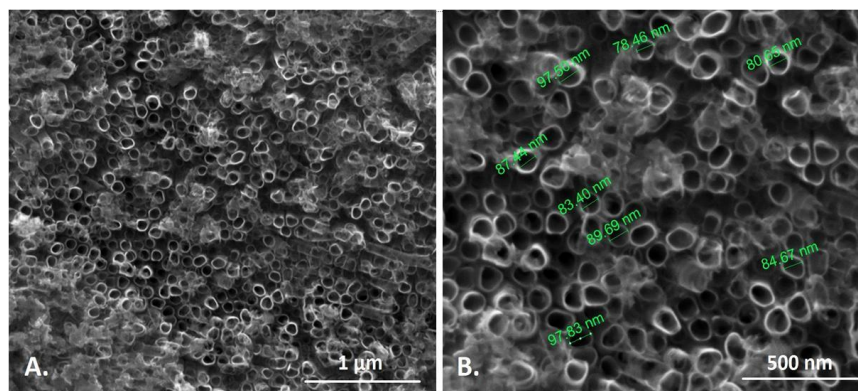
### 5.1 Síntesis de NT TiO<sub>2</sub>

Los parámetros distancia entre electrodos y voltaje de anodización fueron seleccionados y mantenidos constantes con base en reportes anteriores donde se estimó que estos parámetros influyen significativamente sobre la morfología de los nanotubos. A distancias entre electrodos menores a 2 cm se establece un campo eléctrico de mayor fuerza de manera que se incrementa el transporte iónico promoviendo la formación de tubos muy separados y de diámetros de poro pequeños, mientras a distancias mayores los nanotubos se aglomeran perdiendo uniformidad. Distancia media entre tubos y diámetro de poro mayores son requeridos para favorecer la sensibilización. [15, 56].

De la misma forma Lockman et al reportaron que la longitud de los nanotubos incrementa a 30 V, condición clave en el direccionamiento de los electrones hacia el titanio, lo cual incrementa la respuesta de fotocorriente y por tanto la eficiencia fotoelectrocatalítica de la celda [39].

#### 5.1.1 Elección del cátodo: Pt vs Grafito

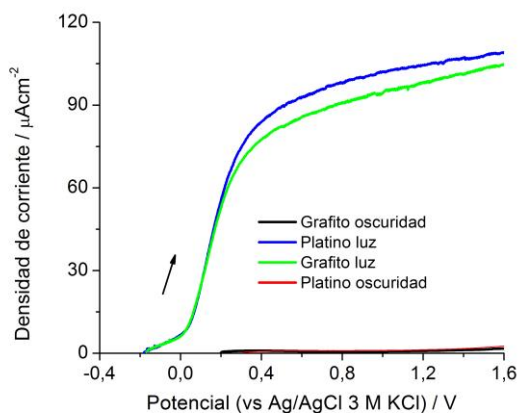
Los NTs fueron obtenidos con un área aproximada de 3 cm<sup>2</sup> (1.5 x 2.0 cm) en todas las pruebas y un diámetro de poro de aproximadamente 85 nm (figura 14B).



**Figura 14.** Micrografías SEM de NTs-TiO<sub>2</sub> obtenidos bajo las condiciones establecidas en el numeral 5.1.1. A. Amplificación de 80000x. B. Amplificación de 160000x.

*Fuente: Autores*

En un principio se usó GLI como solvente variando el material de cátodo (Pt y grafito). Con esta variable se sintetizaron NTs con los que se realizaron medidas de LSV (figura 15).



**Figura 15.** Comportamiento fotoelectrocatalítico de NTs sintetizados en GLI usando cátodos de Pt y grafito, en presencia y ausencia de luz.

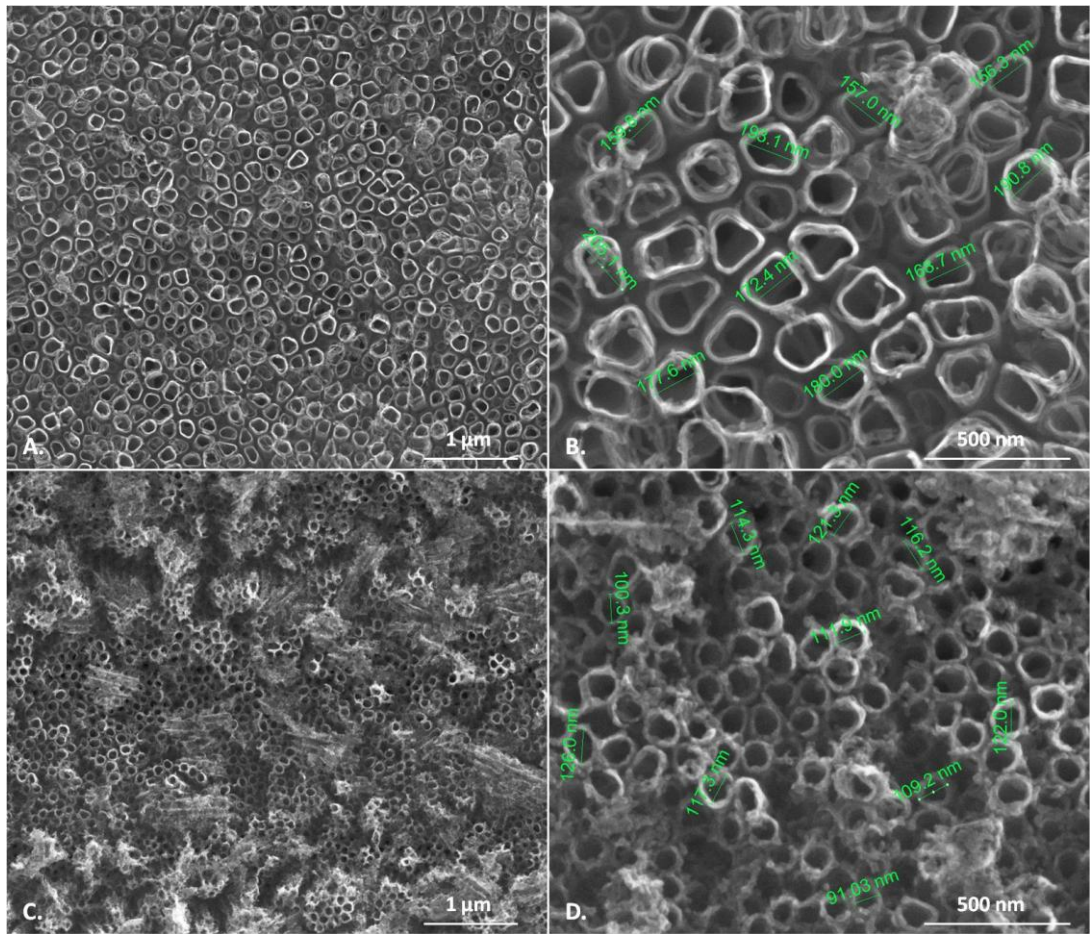
*Fuente: Autores*

A pesar de disponerse de un área superficial mucho mayor en el grafito que en el alambre de Pt, se puede observar una densidad de corriente más alta en los NTs sintetizados utilizando Pt como contra electrodo. Esto puede deberse a la baja resistividad del Pt con respecto al grafito ( $1.07 \cdot 10^{-7}$  y  $2.5$  a  $5.0 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ , respectivamente [45, 49]) la cual podría ayudar a evitar posibles pérdidas en la energía potencial suministrada al sistema. Además si bien es cierto que el área del grafito es mayor, ésta no está distribuida uniformemente frente al ánodo lo cual puede generar irregularidades en los nanotubos que se están haciendo crecer, especialmente en los bordes de la lámina debido a las variaciones en el campo eléctrico a través de la misma [49].

Adicionalmente, el grafito presenta un alto grado de porosidad, la cual se ha establecido que tiene un efecto perjudicial en la conductividad eléctrica [3, 12, 36].

### **5.1.2 Evaluación del medio de reacción: Etilenglicol vs Glicerol**

El efecto del solvente, etilenglicol (EG) o glicerol (GLI) en la morfología de los NTs  $TiO_2$  se muestra en las siguientes micrografías SEM (figura 16).



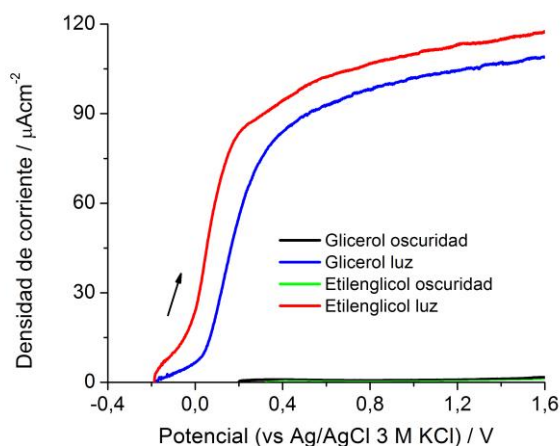
**Figura 16.** Micrografías SEM de NTs-TiO<sub>2</sub> sintetizados usando GLI (A, 50000x y B, 160000x) y EG (C, 50000x y D, 160000x) como solventes.

*Fuente: Autores*

En las imágenes anteriores es evidente la diferencia en el diámetro de poro que presentan los NTs sintetizados en GLI con respecto a EG. En GLI los tubos presentan, en promedio, diámetros de 170 nm (figura 16B) mientras que en EG el diámetro promedio de los NTs es apenas de 107 nm (figura 16D), lo cual concuerda razonablemente con lo reportado por Schmuki et al. [7]. Adicionalmente, los tubos obtenidos en GLI se encuentran notablemente separados entre ellos, además de presentar poros irregulares y paredes suaves. En contraste, los tubos en EG se encuentran unidos, poseen poros en general

circulares y paredes de apariencia tosca. La separación entre tubos se debe principalmente al contenido de agua en los solventes, específicamente en el GLI ya que éste contiene un 15% en peso de agua, la cual genera precisamente la separación de los tubos a medida que crecen [7].

Aún así, a pesar de la “mejor” apariencia de los NTs obtenidos en GLI, las medidas de LSV demuestran que el solvente más adecuado a usar en la síntesis es el EG (figura 17).



**Figura 17.** Comportamiento fotoelectrocatalítico de NT-TiO<sub>2</sub> sintetizados usando Pt como cátodo y variando el solvente (EG y GLI) en presencia y ausencia de luz.

*Fuente: Autores*

Esto puede deberse a que los NTs formados cuando se usa EG como solvente poseen longitudes muy por encima de las obtenidas con GLI, permitiendo una mayor acumulación y movimiento de electrones [7].

De las figuras 15 y 17 hay que resaltar la diferencia en el comportamiento de los NTs en presencia y ausencia de luz. Evidentemente los NTs sintetizados con Pt/grafito y EG/GLI muestran una actividad fotoelectrocatalítica muy superior en

presencia de luz que en ausencia de ésta, lo cual confirma la absorción de radiación en la región visible por parte de los materiales sintetizados.

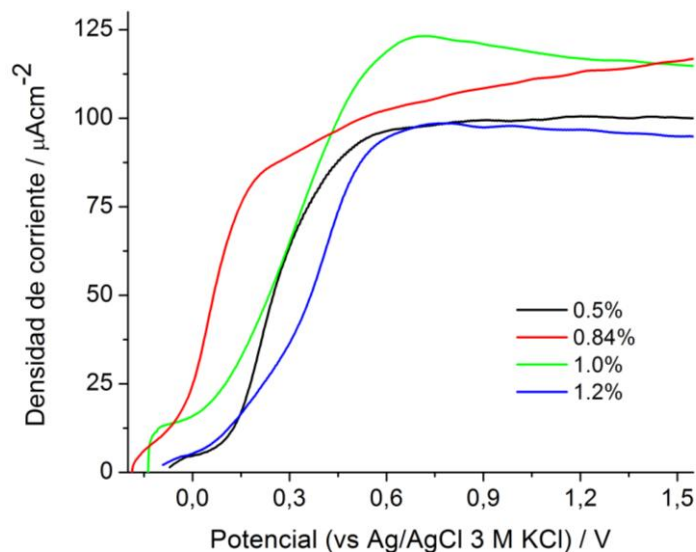
### **5.1.3 Influencia del electrolito: $\text{NH}_4\text{F}$ vs HF**

El uso de  $\text{NH}_4\text{F}$ , con EG y alambre de Pt como cátodo, permitió la obtención de NTs bien definidos, conforme a los resultados obtenidos en las pruebas anteriores. Por otro lado, la utilización de HF no permitió la formación de NTs, de hecho en las pruebas en las que éste fue empleado se obtuvieron láminas de Ti electropulidas.

Se puede afirmar que las condiciones usadas no fueron las adecuadas, ya que en otros trabajos en los que se ha usado HF también se emplean otras sustancias (generalmente electrolitos a base de sulfato como el sulfato de sodio;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; o ácido sulfúrico;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ya que éste, de por sí, es un muy mal conductor de la electricidad [6, 11, 44].

### **5.1.4 Determinación de la concentración de electrolito**

Una vez seleccionado como electrolito el  $\text{NH}_4\text{F}$  se procedió a realizar las pruebas de concentración. En primera instancia, las medidas de LSV ofrecieron una vista preliminar hacia el efecto que la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  ejerce sobre la actividad fotoelectrocatalítica.



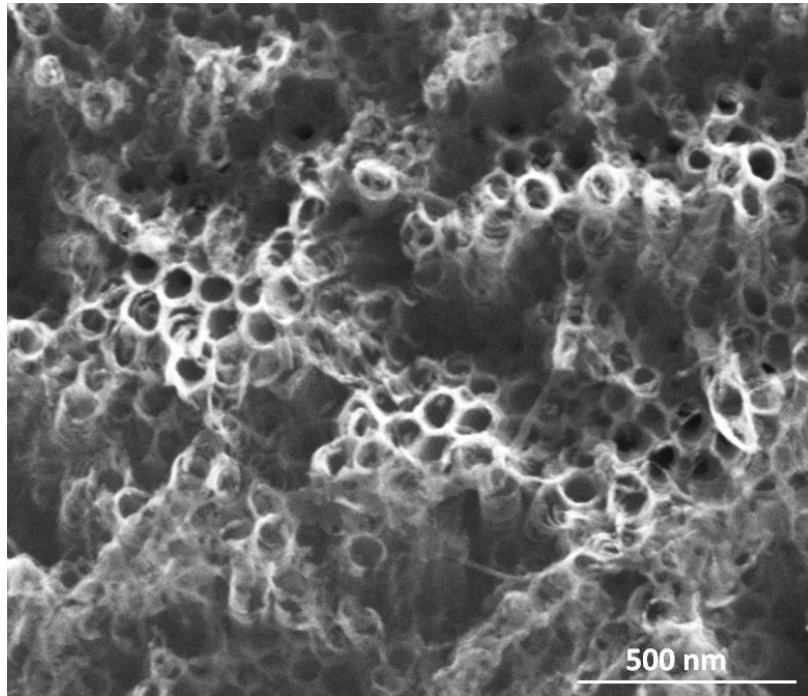
**Figura 18.** Comportamiento fotoelectrocatalítico de los NTs  $\text{TiO}_2$  obtenidos bajo diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

*Fuente: Autores*

Como se puede observar en la figura 18, la mayor fotocorriente se obtiene al emplearse una concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  de 1.0% p/p (0.30 M). Este valor resulta en un punto medio de crecimiento de los nanotubos ya que por debajo de éste (0.5-0.8% p/p), los tubos no alcanzan a formarse adecuadamente debido a que la concentración de iones  $\text{F}^-$  es muy baja para lograr dicho crecimiento y en el caso de concentraciones mayores a 1% p/p, los tubos tienden a formarse de manera inestable ya que la gran cantidad de iones  $\text{F}^-$  disuelve el  $\text{TiO}_2$  que se forma, debilitando las paredes de los tubos y al mismo tiempo ejerciendo una fuerza de empuje mayor, ocasionando que los tubos crezcan más de lo deseado y/o con una mayor cantidad de defectos estructurales [7].

En el caso de  $\text{NH}_4\text{F}$  0.5% p/p (0.15 M), se observa la formación de nanotubos pegados e irregulares (figura 19), posiblemente la concentración de iones  $\text{F}^-$  no es la suficiente para promover un crecimiento uniforme de los tubos, en contraste a lo

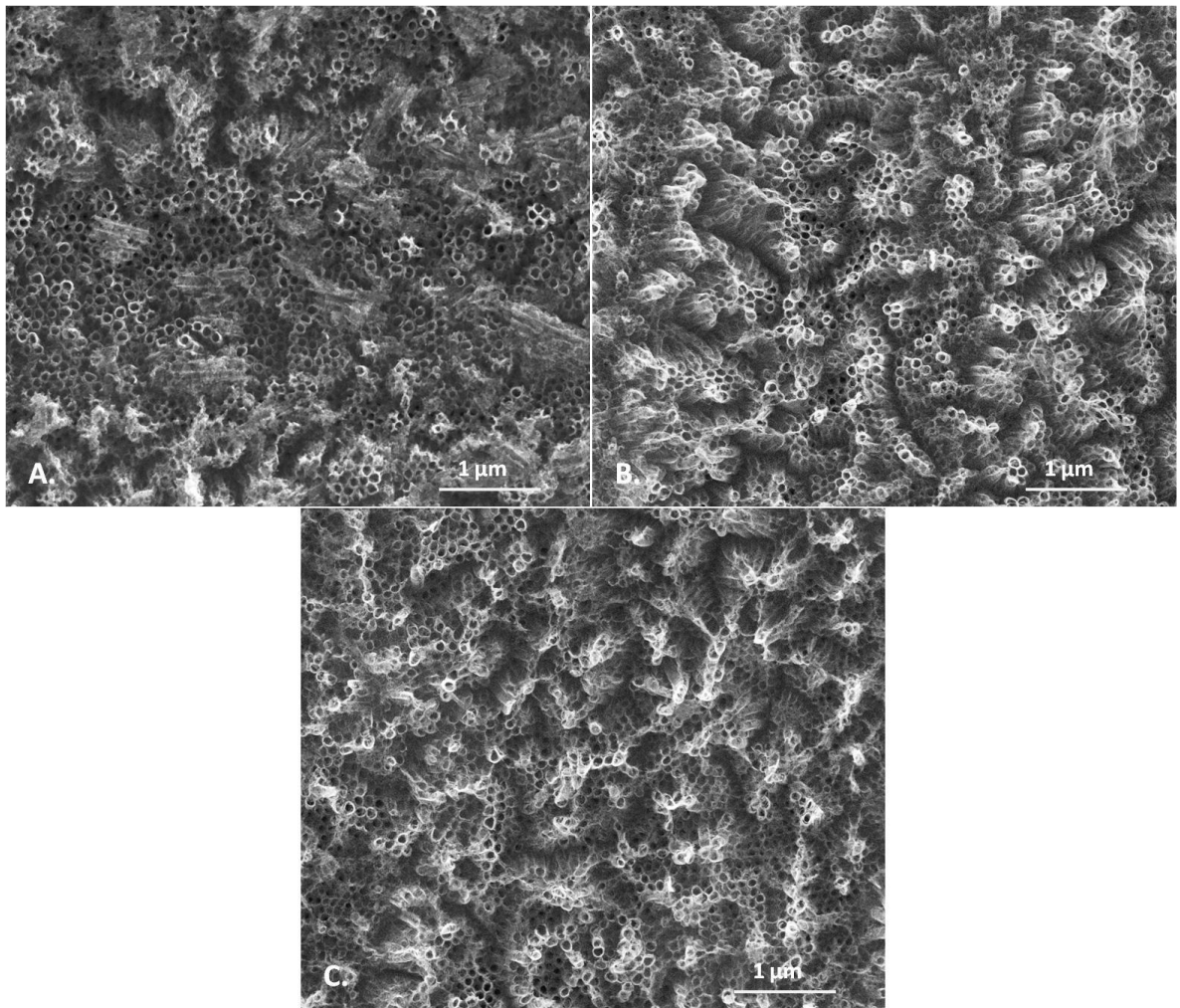
obtenido en otros trabajos, en donde usualmente se reporta la obtención de NTs empleando concentraciones incluso menores de  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.2 – 0.6% p/p) [1, 9, 13, 15].



**Figura 19.** Micrografía SEM de NTs- $\text{TiO}_2$  obtenidos empleando 0.5% p/p de  $\text{NH}_4\text{F}$ .  
Amplificación de 160000x.

*Fuente: Autores*

En el caso de  $\text{NH}_4\text{F}$  0.84 y 1.2% (0.25 y 0.36 M) no se observa gran diferencia en la superficie del material con respecto a los NTs obtenidos con  $\text{NH}_4\text{F}$  1.0% p/p (figura 20).



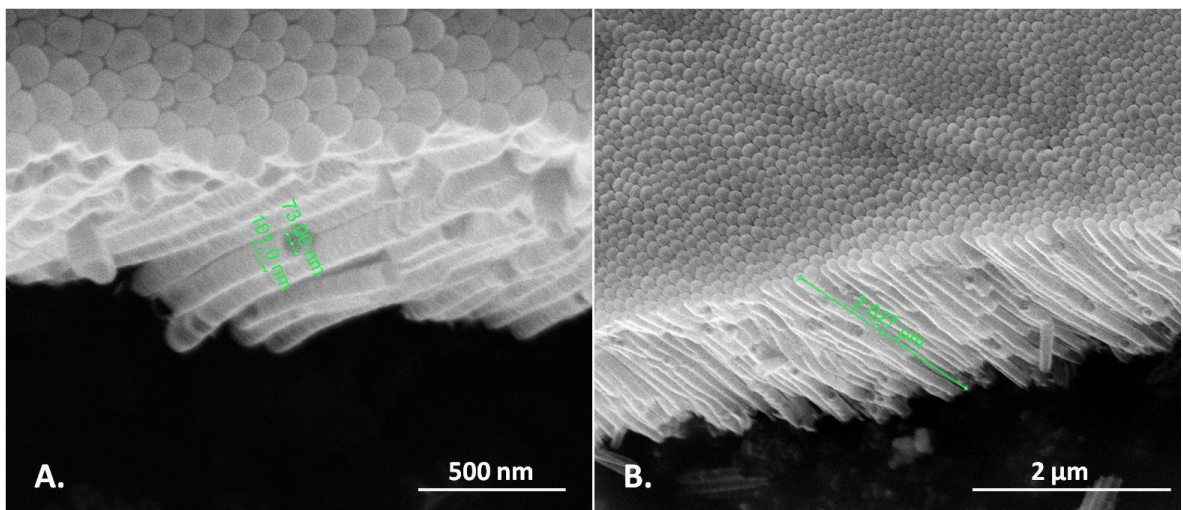
**Figura 20.** Micrografías SEM de NTs-TiO<sub>2</sub> obtenidos con diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>F: A. 0.84% p/p, B. 1.0% p/p, C. 1.2% p/p. Amplificación de 50000x.

*Fuente: Autores*

Sin embargo, las medidas de LSV difieren entre sí (figura 18), nuevamente debido al largo de los tubos obtenidos; mientras que los NTs con NH<sub>4</sub>F 0.84% p/p pueden ser muy cortos y no generar la misma magnitud de movimiento electrónico que los formados con NH<sub>4</sub>F 1.0% p/p, los NTs con NH<sub>4</sub>F 1.2% p/p pueden empezar a ser muy largos e inestables, inhibiendo el transporte electrónico ya sea por

recombinación de pares hueco-electrón (por el largo) o por la existencia de trampas de electrones (debido a posibles fallas estructurales en las paredes de los tubos).

Los NTs fueron obtenidos con un diámetro exterior de poro aproximado de 107 nm, interno de 75 nm y 2  $\mu\text{m}$  de longitud (figura 21) empleando las condiciones anteriormente establecidas.



**Figura 21.** Micrografía SEM tomada desde la parte inferior de los NTs-TiO<sub>2</sub>. A. Con una amplificación de 150000x. B. Con una amplificación de 50000x.

*Fuente: Autores*

En la figura 21 es posible observar con mayor facilidad el nivel de ordenamiento de las estructuras nanotubulares. Los resultados obtenidos permitieron definir las condiciones de síntesis y, en consecuencia, avanzar al paso de la sensibilización.

## 5.2 Sensibilización de los NTs TiO<sub>2</sub>

Los NTs-TiO<sub>2</sub>, sintetizados bajo las condiciones ya establecidas, fueron sensibilizados con un sol de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6 maneras diferentes (tabla 1).

**Tabla 1.** Preparaciones de NTs-TiO<sub>2</sub> con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

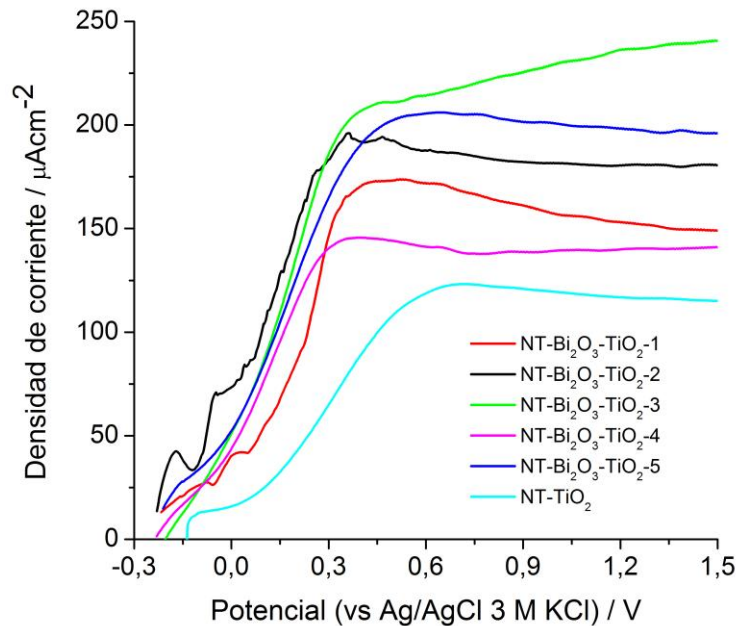
Nombre	Nº capas	Variante de sol
NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -1	1	Diluido
NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -2	2	Diluido
NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -3	3	Diluido
NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -4	4	Diluido
NT-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -5	3	Concentrado
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti	3	Concentrado

A continuación se detallan las pruebas realizadas con el fin de escoger la preparación más adecuada para la degradación del glicerol.

### 5.2.1 Caracterización fotoelectroquímica

Las medidas de LSV permitieron observar el comportamiento fotoelectrocatalítico de los materiales preparados de acuerdo a la tabla 1. Se ha reportado que la adición de metales de transición como el Bi sobre la superficie de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> puede mejorar la actividad de la degradación fotoelectrocatalítica debido a procesos de captura de carga [13, 31, 37, 38, 46].

Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos de la comparación del comportamiento fotoelectrocatalítico de las diferentes preparaciones de NTs-TiO<sub>2</sub> (figura 22).



**Figura 22.** Comparación del comportamiento fotoelectrocatalítico de los NTs-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X comparados con NTs TiO<sub>2</sub> sin sensibilizar.

*Fuente: Autores*

En ésta se puede observar que la fotocorriente más alta es alcanzada al depositar tres capas de sol de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluido sobre los NTs (NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3), seguida por la deposición de 3 capas de sol concentrado (NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-5). El efecto sensibilizador del β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es claro teniendo en cuenta que la fotocorriente obtenida para NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3, a partir de 0.3 V, es un poco más del doble que para NT-TiO<sub>2</sub> y a su vez considerablemente mayor que las demás preparaciones.

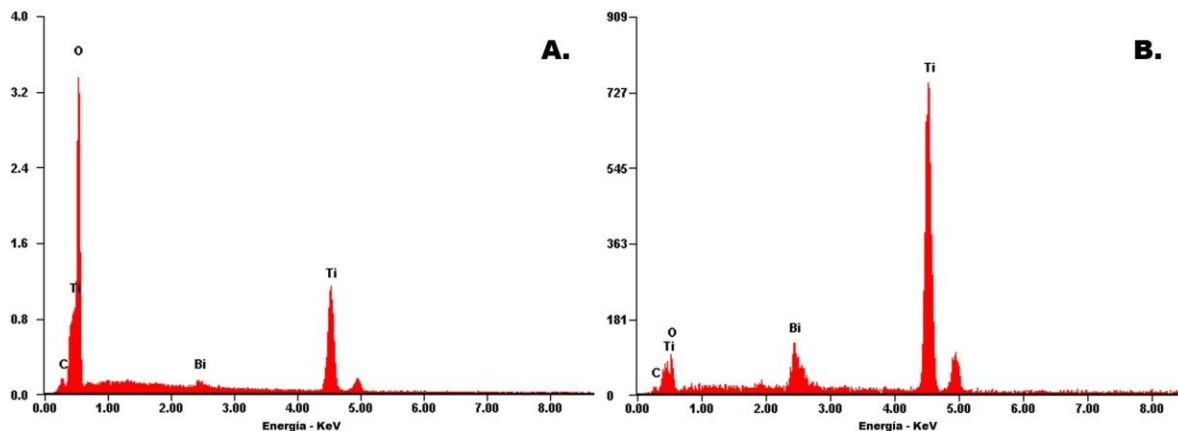
De manera similar a lo visto con las pruebas de concentración de electrolito (numeral 5.1.4), se ve un punto medio en la cantidad ideal de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ser depositado sobre los NTs. En este sentido se puede inferir que 1 y 2 capas de sol de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluido no sensibilizan lo suficiente los NTs como con 3 capas del mismo (aunque la fotocorriente observada es de todas formas muy superior a la de NTs

sin sensibilizar) y que 4 capas de sol diluido y 3 capas de sol concentrado tienen un efecto negativo en la actividad fotoelectrocatalítica, probablemente debido al surgimiento de trampas de electrones por el aumento en la concentración de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , entorpeciendo de ese modo la movilidad de electrones, de modo análogo a lo mencionado en el numeral **5.1.4** acerca de la longitud de los tubos. Estos resultados concuerdan con los reportados por Zhao et al. [38], en donde discuten acerca de la alta probabilidad de recombinación existente en el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Si bien es cierto que la utilización de una celda fotoelectroquímica sirve para mitigar (considerablemente) esa probabilidad de recombinación, la generación de pares hueco-electrón extra por parte del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no solo aumenta la concentración de transportadores de carga sino que incrementa sus posibilidades de recombinarse. Teniendo en cuenta estos resultados se optó por caracterizar las muestras NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -3, -5 y  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ .

## **5.2.2 Caracterización fisicoquímica de los NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$**

### **5.2.2.1 Caracterización superficial por SEM-EDS**

El análisis por EDS junto con las micrografías SEM permitieron verificar la deposición exitosa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre los NTs. Sin embargo, en los espectros EDS, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  solo pudo ser observado en las láminas NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -5 y  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  (figura 23A y 23B, respectivamente).



**Figura 23.** Espectro EDS de NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-5 (A) y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti (B).

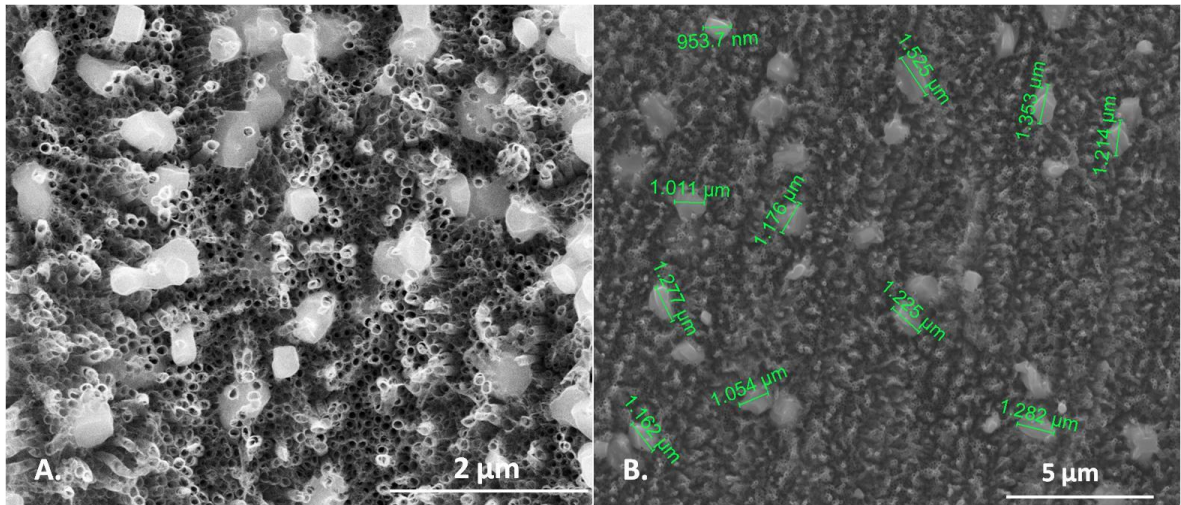
*Fuente: Autores*

Adicionalmente, los resultados del análisis cuantitativo (tabla 2) permiten corroborar la presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre los nanotubos, aunque, como es de esperar, la proporción en la que fueron depositados, con respecto al TiO<sub>2</sub>, es muy pequeña. Es importante resaltar que el contenido de carbono se debe principalmente a residuos de solvente que permanecen en el material después del tratamiento térmico.

**Tabla 2.** Análisis cuantitativo de los espectros EDS medidos para Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti y NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-5.

<i>Lámina</i>	<i>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti</i>		<i>NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-5</i>	
<b>Elemento</b>	<b>% peso</b>	<b>% atómico</b>	<b>% peso</b>	<b>% atómico</b>
C	1,32	4,2	0,86	1,87
O	16,44	39,29	42,09	68,45
Bi	14,88	2,72	3,14	0,39
Ti	67,37	53,79	53,91	29,28

Las micrografías SEM permiten visualizar los cristales de  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y estimar su tamaño, aunque esto solo resultó posible para la lámina NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -5 (figura 24).



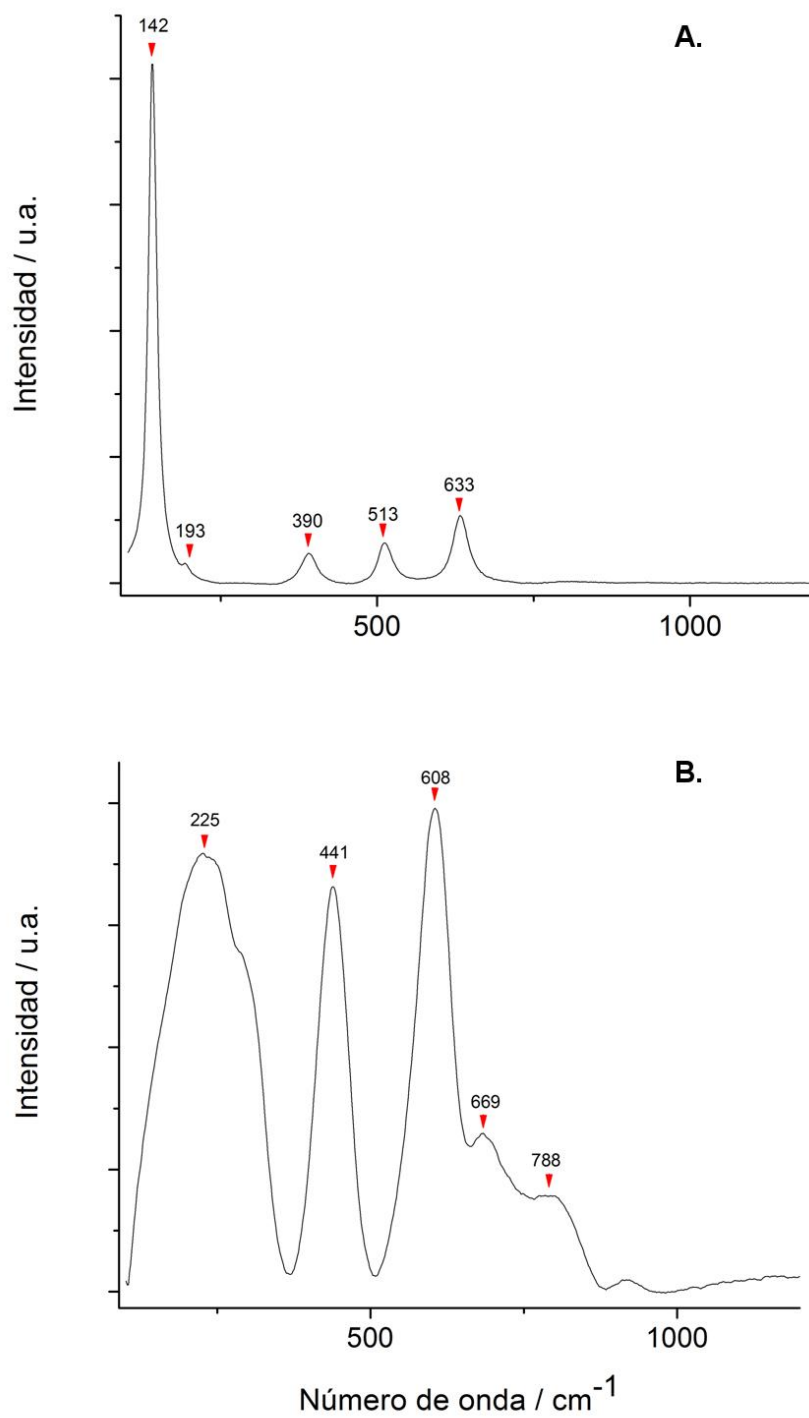
**Figura 24.** Micrografías SEM de NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -5: A. 50000x y B. 15000x.

*Fuente: Autores*

Debido al uso de sol de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentrado se lograron obtener cristales bien definidos con diámetros hasta de 1.3 µm (figura 24B). Como ya se mencionó, en las otras preparaciones no fue posible observar el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por SEM ni por EDS.

### 5.2.2.2 Espectroscopia Raman

La obtención de las fases cristalinas anatasa de  $\text{TiO}_2$  para las muestras NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -3(-5) y fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tetragonal para la lámina de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  pudo verificarse mediante los espectros Raman. Ambos espectros pueden ser fácilmente comparados con los reportados en otros trabajos [26, 37].



**Figura 25.** Espectro Raman de (A) NTs  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-5}$  y (B)  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ .

*Fuente: Autores*

Como puede verse, se encuentran los picos característicos de los modos activos de anatasa: 142, 193, 390, 513 y 633  $\text{cm}^{-1}$  (figura 25A) [37], así como los picos característicos del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ : 225, 441, 608, 669 y 778  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidos a los modos vibracionales internos del enlace Bi–O (figura 25B) [54].

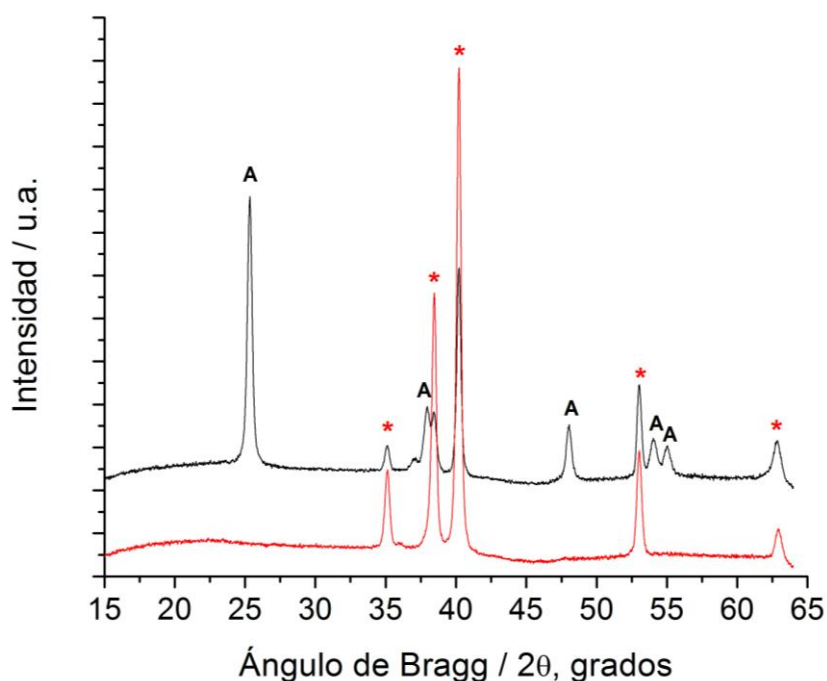
De la figura 25A se puede afirmar que, a pesar de no hallarse los picos del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , hubo sensibilización más no un dopaje del  $\text{TiO}_2$  por parte del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ya que eso implicaría la aparición de picos adicionales además de corrimientos en los picos ya presentes debido a cambios en los modos vibracionales, ocasionados por la introducción de átomos de Bi y O en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto a por qué no se pueden ver los picos de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en las muestras NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-3(-5)}$ , probablemente se deba a que la relación  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  es muy grande (como se vio en el numeral **6.2.2.1**), de manera que las bandas producidas por el  $\text{TiO}_2$  solapan completamente a las del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  dado que las intensidades de los picos de  $\text{TiO}_2$  en el espectro de NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-5}$  llegan a valores por encima de 40000 (u.a) mientras que los picos de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en el espectro de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  apenas alcanzan valores por encima de 700 (u.a) (estos datos no se muestran).

En la figura 25B puede observarse que los picos correspondientes a las vibraciones del  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se encuentran desplazados a números de onda mayores con respecto a los reportados. De acuerdo a un estudio extenso sobre los diferentes óxidos de bismuto publicado por Hardcastle y Wachs [26], este desplazamiento puede deberse a la incorporación de los átomos de Ti en la red del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Los picos débiles en 669 y 788  $\text{cm}^{-1}$  pueden deberse a la existencia de estructuras  $\text{BiO}_5$  y  $\text{BiO}_4$ , respectivamente [26].

### 5.2.2.3 Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción medidos permitieron confirmar la obtención de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$  (figura 26) en las láminas de NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -3, -5 y NT- $\text{TiO}_2$ . Los picos de Ti observados en las láminas se deben al sustrato a partir del cual se sintetizaron los NTs. De la forma y resolución de los picos se puede deducir un alto grado de cristalinidad por parte de los NTs- $\text{TiO}_2$ . Los perfiles muestran únicamente la presencia de los NTs- $\text{TiO}_2$  indicando que los cristalitos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  son pequeños y se encuentran altamente dispersos, estos resultados son congruentes con los observados por EDS, SEM y Raman.



**Figura 26.** Patrón de GIXRD de NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (superior) y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /Ti (inferior). Los picos correspondientes a anatasa se denotan con (A). Los picos correspondientes a Ti se denotan con (\*).

*Fuente: Autores*

La fase  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no pudo ser observada en ninguna lámina con nanotubos a pesar de encontrarse concentrado. Por esa misma razón, el perfil obtenido a partir de las láminas de NT- $\text{TiO}_2$  y NT- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -5 es exactamente el mismo (por lo cual solo se muestra uno) mientras que el de la lámina de Ti con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentrado solo deja ver el titanio (figura 26).

Es posible que, incluso después de haber sido sometido a concentración por centrifugación, la cantidad de éste impregnada en las láminas sea menor al límite de detección del equipo.

A partir del patrón de difracción obtenido de los NTs- $\text{TiO}_2$  se logró calcular el tamaño de cristalito, empleando la ecuación de Scherrer:

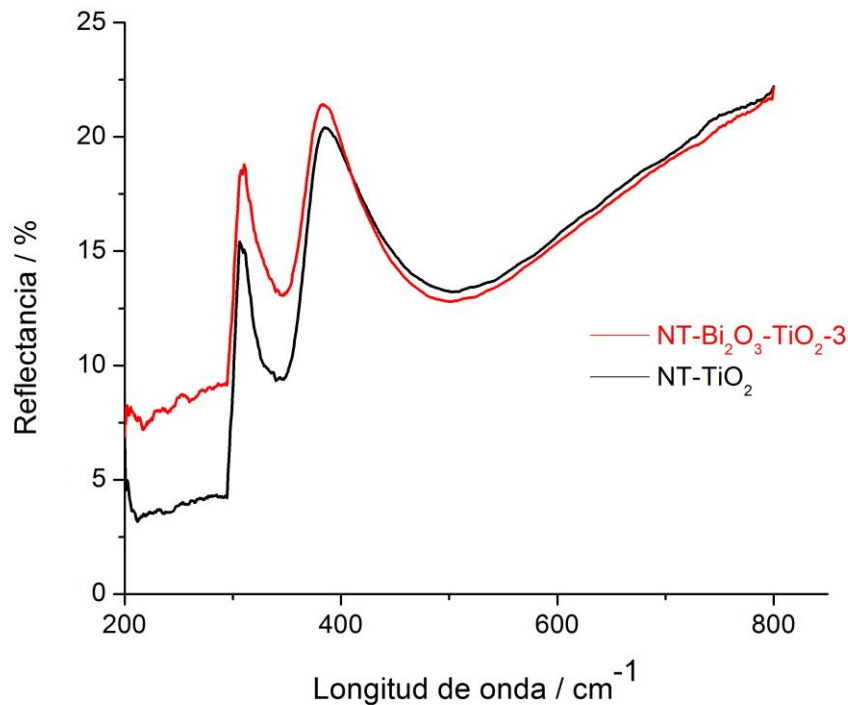
$$\text{Tamaño de cristalito (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde K es un factor morfológico equivalente aproximadamente a 0.90 [33, 41],  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (equivalente a la radiación de Cu  $K\alpha$  = 0.1541 nm),  $\beta$  es el ancho máximo del pico más intenso en su altura media (en este caso  $0.38^\circ$ ) y  $\theta$  el ángulo de Bragg en el que se encuentra el pico más intenso (en el caso de anatasa se trata del pico en  $25.34^\circ$ ). Con estos valores se obtuvo un tamaño de cristalito de 21.93 nm.

De acuerdo a reportes existentes sobre tamaño de cristalito en NTs de  $\text{TiO}_2$ , éste puede variar dependiendo de las condiciones empleadas en la síntesis, así como del tratamiento térmico al que se sometan, oscilando entre 20 y 117 nm [31, 33, 41]. Por tanto, no se puede afirmar que el tamaño de cristalito obtenido en este trabajo sea característico de los NTs- $\text{TiO}_2$ .

#### 5.2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos para las muestras NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 y NT-TiO<sub>2</sub> con el fin de observar su comportamiento frente a radiación visible y a su vez calcular el *band-gap* empleando la ecuación de Kubelka-Munk.



**Figura 27.** Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de NT-TiO<sub>2</sub> y NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3.

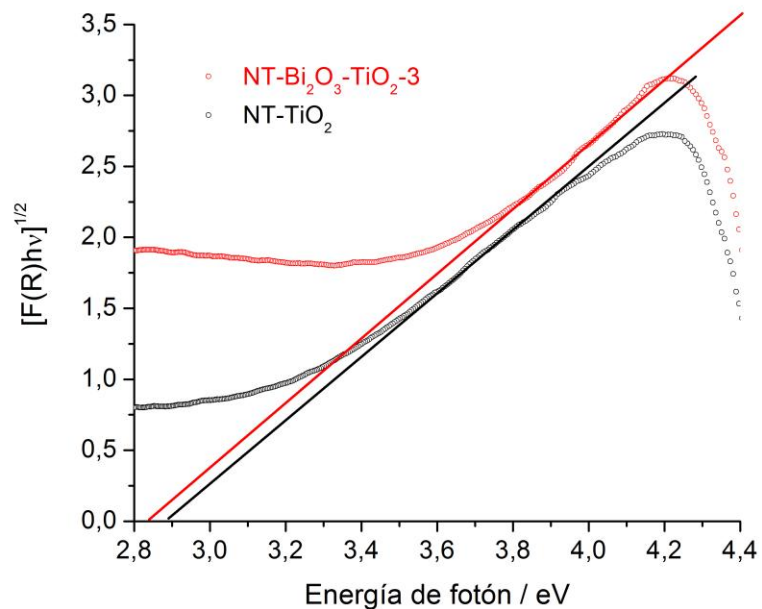
*Fuente: Autores*

Como es de esperar, el TiO<sub>2</sub> posee una gran absorción en la región ultravioleta del espectro (baja reflectancia) (figura 27). Sin embargo, es de destacar el hecho de que presenta una absorción bastante considerable en la región visible sin estar sensibilizado. Es más, cuando los NTs son sensibilizados con β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la absorción no cambia considerablemente, ni su magnitud ni su extensión.

Para intentar explicar el porqué de lo observado se recurrió a la ecuación de Kubelka-Munk:

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

Mediante la cual se puede calcular el *band-gap* de cualquier material haciendo uso de los datos que se obtienen en un espectro UV-Vis tanto de absorbancia como de reflectancia.



**Figura 28.** Gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk vs energía de fotón para NT-TiO<sub>2</sub> y NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3.

*Fuente: Autores*

En la figura 28 se representa la ecuación de Kubelka-Munk en función de la reflectancia medida anteriormente. El *band-gap* puede estimarse gráficamente

trazando la recta que más puntos tome sobre cada curva y haciendo que intersecte al eje x, correspondiente a la energía que un fotón requiere para hacer que un electrón pase de VB a CB. Se tiene entonces que el *band-gap* de NT-TiO<sub>2</sub> corresponde a 2.89 eV, mientras que el de NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 es de 2.85 eV. El valor obtenido para NT-TiO<sub>2</sub> no concuerda con el ya conocido de 3.20 eV, esto es debido a que los NTs presentan vacancias de oxígeno, las cuales son generadas por el tratamiento térmico al que son sometidos. Estas vacancias promueven la formación de estados Ti<sup>3+</sup>, los cuales son donadores de electrones, en la red cristalina de los NTs haciendo que el *band-gap* disminuya entre 0.1 y 0.8 eV [40]. Por esta razón los NTs-TiO<sub>2</sub> son capaces de ser activos frente a luz visible, contrario a lo que sucede con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que solo se activan con luz UV.

Nuevamente el efecto sensibilizador del β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es evidente a partir de la disminución del *band-gap* con respecto a los NTs sin sensibilizador. Por tanto, es de esperar una alta actividad de NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 frente a la degradación del glicerol.

### 5.3 Degradación de glicerol

La degradación de glicerol empleando las películas de NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 y NT-TiO<sub>2</sub>, se realizó aplicando un pulso de 0.85 V durante 2 horas, se seleccionó este potencial ya que corresponde a la densidad de fotocorriente máxima alcanzada en la mayoría de NTs, además de ser suficientemente alto para lograr la degradación del glicerol.

Puede verse en el **ANEXO 2** que la densidad de fotocorriente medida al final de la degradación, después de 120 minutos, corresponde a la obtenida durante la

caracterización fotoelectroquímica de los NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 y NT-TiO<sub>2</sub> mostrados en la figura 22.

Cuando el glicerol es oxidado, éste cede electrones al electrodo (ánodo en este caso) incrementando significativamente el movimiento electrónico y, en consecuencia, la densidad de corriente. En los cronoamperogramas la densidad de corriente empieza en un punto máximo y va disminuyendo con el tiempo hasta llegar aproximadamente a un mínimo, esto indica que la especie en solución que cede electrones, el glicerol, está siendo oxidada por lo tanto los cronoamperogramas son fuertes indicativos de oxidación (**ANEXO 2**).

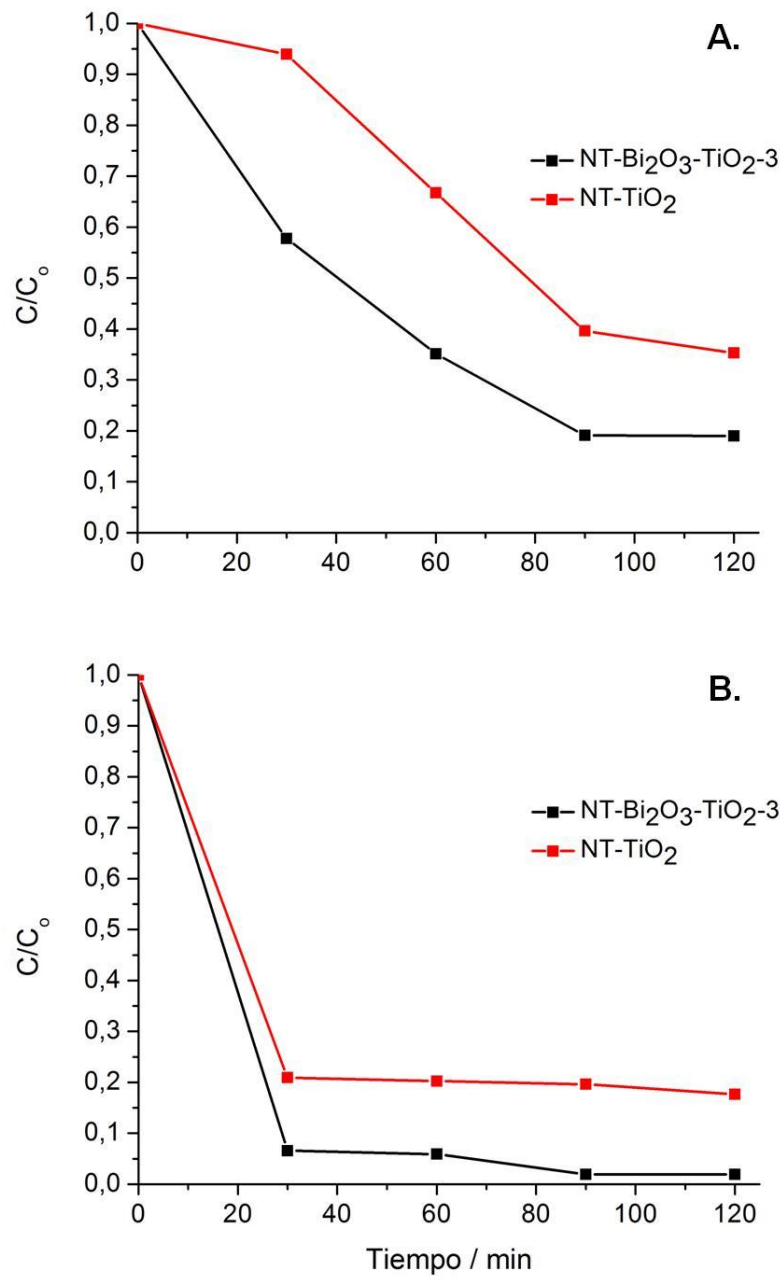
El porcentaje de glicerol degradado fue cuantificado por cromatografía de gases (CG) y los resultados analizados por el método de normalización de áreas. En el eje y de la figura 29 se muestra el área relativa del pico de glicerol en las alícuotas tomadas respecto al de un patrón 1 M de glicerol. En los primeros 30 minutos la degradación es drástica, un 80% del glicerol fue oxidado y a partir de allí la concentración de glicerol continua disminuyendo aunque en menor proporción.

Además, se evidencia un aumento en la velocidad de oxidación sobre los NTs sensibilizados, esto está de acuerdo con el comportamiento fotoelectrocatalítico mostrado por los NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 en la figura 22. Otros autores han obtenido resultados similares, por ejemplo, Som et al., reportaron que la sensibilización de varios materiales con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora considerablemente su actividad fotocatalítica, atribuyendo tal comportamiento a la ubicación favorable de los niveles de energía en el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo cual facilita la formación de radicales hidroxilo altamente reactivos ( $\cdot\text{OH}$ ) en los procesos de oxidación avanzada. El potencial de reducción del O<sub>2</sub> para el proceso de reducción de un solo electrón es:  $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$  es -0.28 V vs NHE mientras que para el proceso de reducción multielectrónico:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\cdot\text{OH}$  es de +0.40 V vs. NHE [20]. Para el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el nivel de energía de la banda conducción E<sub>CB</sub> se ubica en +0.33 V vs NHE, posicionándose exactamente en el

rango de potencial para la reducción multielectrónica de  $O_2$ . Por tanto, los electrones en la  $E_{CB}$  del  $Bi_2O_3$  pueden transferirse efectivamente al  $O_2$  adsorbido para formar radicales  $\cdot OH$ . Mientras que en los NTs sin sensibilizar la  $E_{CB}$  se encuentra en  $-0,2$  V vs NHE. Así, mientras que para el  $TiO_2$  es más probable que el  $O_2$  se reduzca por un proceso de un solo electrón, con ayuda del  $Bi_2O_3$  se favorece la oxidación multielectrónica y, en consecuencia, la formación de los radicales  $\cdot OH$  de interés [52].

La figura 29 da un indicio del efecto del pH en la solución electrolítica sobre la tasa de oxidación de glicerol, a pH ácido (figura 29A), la máxima degradación de glicerol con NT- $Bi_2O_3$ - $TiO_2$ -3 se presenta transcurridos 90 minutos de reacción, mientras que a pH básico, el 80% del glicerol es oxidado en la primera media hora. Los productos de reacción serán analizados y se espera que sean diferentes en función del pH. Hunsom y Saila reportaron la conversión de glicerol en acetol tanto en pH básico como ácido y otros productos dependiendo del pH [29].

La mayor velocidad de oxidación de glicerol fue obtenida en medio básico y puede atribuirse a dos factores: la presencia de iones  $OH^-$  provenientes del NaOH, los cuales están involucrados en la formación de radicales  $\cdot OH$  fuertemente oxidantes y la agitación de la solución, ya que ésta no solo mejora el transporte de masa hacia la superficie del electrodo sino que evita que la superficie se sature.



**Figura 29.** Curvas de degradación de glicerol en el tiempo con NT-TiO<sub>2</sub> y NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 para (A) pH ~ 1, sin agitación y (B) pH ~ 8, con agitación constante.

*Fuente: Autores*

## 6. CONCLUSIONES

Los NTs-TiO<sub>2</sub> y NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> fueron preparados satisfactoriamente.

Los NT-TiO<sub>2</sub> sensibilizados con  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron un comportamiento fotoelectrocatalítico más eficiente que los NTs-TiO<sub>2</sub> sin sensibilizar en presencia de luz visible, utilizando como electrolito soporte el HClO<sub>4</sub>.

El tamaño de las nanopartículas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juega un papel importante en el comportamiento fotoelectrocatalítico de los NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, logrando la mejor fotorespuesta con los NT-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.

La actividad fotoelectrocatalítica de los NT-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 fue mayor que la de los NT-TiO<sub>2</sub> sin sensibilizar durante la oxidación de soluciones acuosas de glicerol en medio ácido y básico, aunque en medio básico se observó una tasa de oxidación mucho mayor.

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda intentar la preparación de nanotubos de mayor longitud, con el fin de incrementar la cantidad de pares hueco-electrón generados y así generar una mayor cantidad de corriente y a su vez facilitar aún más la oxidación, no solo del glicerol, sino de contaminantes recalcitrantes como el fenol, hidrocarburos en general, solventes halogenados, etc. Para esto se sugiere incrementar el tiempo de anodizado utilizando el mismo potencial que en el presente trabajo o sino aumentar el potencial aplicado, por ejemplo a 40 o 50 V.

Sería conveniente mejorar el pre-tratamiento de las láminas de Ti (lijado y sonicado), con el objetivo de incrementar la uniformidad y la orientación de los NT.

Es importante empezar a estudiar y trabajar anodizaciones por pasos, es decir, sintetizar nanotubos sobre otros nanotubos, además de otros tipos de sensibilizadores que posiblemente demuestren poseer sinergia con el material.

Finalmente se recomienda utilizar una lámina o rejilla de Pt en vez de un alambre, ya que el incremento en el área del cátodo puede mejorar significativamente la calidad de los nanotubos sintetizados.

## REFERENCIAS

- [1] ALI, G., et al.; Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti. En: *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 6 (2011); p. 1 – 10.
- [2] ALLAM, N., EL-SAYED, M. y HAYDEN, S.; TiO<sub>2</sub> nanotube/CdS hybrid electrodes: extraordinary enhancement in the inactivation of Escherichia Coli. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 132 (2010); p. 14406 – 14408.
- [3] BÁNHEGYI, G.; Comparison of electrical mixture rules for composites. En: *Colloid Polym. Sci.* Vol. 264 (1986); p. 1030 – 1050.
- [4] BARD, A. y FAULKNER, L.; *ELECTROCHEMICAL METHODS – Fundamentals and applications*. 2da ed. John Wiley & Sons, Inc, 2001. p. 226 – 228.
- [5] BAU-MING, H., HUEI-TING, C. y YUH-LANG, L.; Highly efficient CdSe-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrode for quantum-dot-sensitized solar cell applications. En: *Chem. Mater.* Vol. 20 (2008); p. 6903 – 6905.
- [6] BERANEK, R., HILDEBRAND, H. y SCHMUKI, P.; Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes. En: *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol. 6 (2003); p. B12 – B14.
- [7] BERGER, S., ROY, P. y SCHMUKI, P.; TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. En: *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 50 (2011); p. 2904 – 2939.
- [8] BERGER, T., et al.; The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes. En: *Chem. Phys. Chem.* Vol. 13 (2012); p. 2824 – 2875.

- [9] BESSEGATO, G., BOLDRIN, M. y GUARALDO, T.; Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. En: Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science. 1er ed. InTech Publishers. 2014. p. 274.
- [10] BESSEGATO, G., CARDOSO, J. y ZANONI, M.; Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube anodes. En: Catal. Today. Vol. 240 (2014); p. 100 – 106.
- [11] BESTETTI, M., et al.; Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF solutions. En: Thin Solid Films. Vol. 515 (2007); p. 5253 – 5258.
- [12] CHAWLA, S., DAVOUDI, A. y NARAGHI, M.; Effect of twist and porosity on the electrical conductivity of carbon nanofiber yarns. En: Nanotechnology. Vol. 24 (2013); p. 255708 – 255717.
- [13] DAI, G., LIU, G. y YU, J.; Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p – n Junction BiOI/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. En: J. Phys. Chem. C. Vol. 115 (2011); p. 7339 – 7346.
- [14] DARE-EDWARDS, M., et al.; Sensitization of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes. En: Faraday Discuss. Chem. Soc. Vol. 70 (1980); p. 285 – 298.
- [15] DENG, S., JIA, L. y WANG, M.; Influence of anode area and electrode gap on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. En: J. Nanomater. Vol. 2013 (2013); p. 1 – 7.

- [16] DIGUNA, L., et al.; High efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized TiO<sub>2</sub> inverse opal solar cells. En: Appl. Phys. Lett. Vol. 91 (2007); p. 023116-1 – 023116-3.
- [17] Federación Nacional de Combustibles de Colombia, “Producción y venta de Biodiesel”. Internet: (<http://goo.gl/ZOXfxv>).
- [18] FUJISHIMA, A. y HONDA, K.; Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. En: Nature. Vol. 238 (1972); p. 37 – 38.
- [19] FUJISHIMA, A. y NAKATA, K.; TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. En: J. Photo. Chem. Rev. Vol. 13 (2012); p. 169 – 189.
- [20] GAO, E., et al.; Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite. En: Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 13 (2011); p. 2887 – 2893.
- [21] GIACOVAZZO, C., et al.; Fundamentals of Crystallography. 3er ed. Oxford Science Publications. 2011. p. 61, 150 – 151.
- [22] GIL, S., et al.; Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. En: Appl. Catal. A. Vol. 450 (2013); p. 189 – 203.
- [23] GOLDSTEIN, J., et al.; Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. 3er ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2003. p. 2, 21 – 25, 75.
- [24] GRATZEL, M. y O'REGAN, B.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. En: Nature. Vol. 353 (1991); p. 737 – 740.

- [25] HANNA, M. y MA, F.; Biodiesel production: a review. En: Bioresour. Technol. Vol. 70 (1999); 1 – 15.
- [26] HARDCASTLE, F. D. y WACHS, I. E.; The molecular structure of bismuth oxide by raman spectroscopy. En: J. Solid State Chem. Vol. 97 (1992); p. 319 – 331.
- [27] HEINEMAN, W. y KISSINGER, P.; Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. 1er ed. Dekker. 1984. p. 56 – 59.
- [28] HOYER, P.; Formation of a titanium dioxide nanotube array. En: Langmuir. Vol. 12 (1996); p. 1411 – 1413.
- [29] HUNSOM, M. y SAILA, P.; Product distribution of electrochemical conversion of glycerol via Pt electrode: effect of initial pH. En: Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 8 (2013); p. 11288 – 11300.
- [30] InPhotonics, Inc., “An introduction to Raman for the infrared spectroscopist”. Internet: (<http://goo.gl/7CBJXB>).
- [31] JASRA, R. V., KULKARNI, R. G. y TAYADE, R. J.; Transition metal ion impregnated mesoporous TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 45 (2006); 5231 – 5238.
- [32] KARAAGAC, H., et al.; A baseball-bat like CdTe/TiO<sub>2</sub> nanorods-based heterojunction core-shell solar cell. En: Scripta Materialia. Vol. 69 (2013); p. 323 – 326.

[33] KIM, J., et al.; Morphology modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis. En: J. Nanopart. Res. Vol. 13 (2011); p. 2319 – 2327.

[34] KITTEL, C.; Introduction to Solid State Physics. 8va ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005. p. 205 – 213; 221 – 230.

[35] LADISLAV, S. y TIMAR P.; Incineration Concept of Glycerine or Glycerine Mixtures and Atmospheric Vaporizer Burner, Patente: WO 2011028188 A1, 10/03/2011; Internet: [<http://goo.gl/rlz7Yq>].

[36] LI, C., ZHU, K. y ZHU, Z.; Measurement of electrical conductivity of porous titanium and Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V prepared by the powder metallurgy method. En: Chin. Phys. Lett. Vol. 24 (2007); p. 187 – 190.

[37] LI, D., et al.; Fabrication of bidirectionally doped β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-NTs with enhanced photocatalysis under visible light irradiation. En: J. Hazard. Mater. Vol. 259 (2013); p. 42 – 49.

[38] LIU, H., QU, J., y ZHAO, X.; Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode. En: Appl. Surf. Sci. Vol. 257 (2011); p. 4621 – 4624.

[39] LOCKMAN, Z., et al.; Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes. En: J. Alloys Compd. Vol. 503 (2010); p. 359 – 364.

[40] LY, N. T., et al.; Optical properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by the electrochemical anodization method. En: Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. Vol. 5 (2014); p. 1 – 5.

- [41] MOHAMMADPOUR, F., et al.; Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotube membranes using an optimized annealing profile. En: Chem. Commun. Vol. 51 (2015); p. 1631 – 1634.
- [42] MONLLAR, D. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Tesis Doctoral. Alicante, Universidad de Alicante. Departamento de Química Física, 2010. 391 p.
- [43] PAGLIARO, M., et al.; From glycerol to value-added products. En: Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 46 (2007); p. 4434 – 4440.
- [44] PAULOSE, M., et al.; Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 µm in length. En: J. Phys. Chem. B. Vol. 110 (2006); p. 16179 – 16184.
- [45] PIERSON, H. O.; Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications. 1er ed. Noyes Publications. 1993. p. 61.
- [46] ROPERO, J. L., et al.; Mixed oxide semiconductors based on bismuth for photoelectrochemical applications. En: J. Solid State Electrochem. Vol. 18 (2014); 1963 – 1971.
- [47] SAHRUL, M. y SAHRUL, S.; Performance improvement of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cell by employing polymer electrolytes. En: Int. J. Eng. Tech. Vol. 13 (2013); p. 83 – 86.
- [48] SEAL Laboratories, “How SEM-EDS works”. Internet: (<http://www.seallabs.com/how-sem-eds-works.html>).

[49] SERWAY, R. A.; Principles of physics. 2da ed. Saunders College Publications. 1998. p. 602.

[50] Shimadzu Scientific, “Diffuse reflectance measurement”. Internet: (<http://goo.gl/mf01JA>).

[51] Shimadzu Scientific, “Gas chromatography”. Internet: (<http://shimadzu.com/an/gc/index.html>).

[52] SOM, T., et al.; Graphene oxide (GO)/ $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  versatile multifunctional composites for enhanced visible light photocatalysis, chemical catalysis and solar energy conversion. En: ChemSusChem. Disponible en: (<http://goo.gl/dHs9EL>).

[53] Universidad de Cambridge, “Linear sweep and cyclic voltametry: the principles”. Internet: (<http://goo.gl/tkxTlx>).

[54] WANG, Y., et al.; Improved structural stability of titanium-doped  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  during visible-light-activated photocatalytic processes. En: J. Mater. Sci. Vol. 45 (2010); p. 1385 – 1392.

[55] YAN, J. y ZHOU, F.;  $\text{TiO}_2$  nanotubes: Structure optimization for solar cells. En: J. Mater. Chem. Vol. 21 (2011); p. 9406 – 9418.

[56] YORIYA, S.; Effect of inter-electrode spacing on electrolyte properties and morphologies of anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube array films. En: Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 7 (2012); p. 9454 – 9464.

[57] ZHANG, X., et al.; Reduced graphene oxide and PbS nanoparticles co-modified  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays as a recyclable and stable photocatalyst for efficient degradation of pentachlorophenol. En: Appl. Catal. A. Vol. 457 (2013); p. 78 – 84.

## ANEXOS

### 1. Condiciones de separación cromatografía de gases

Instrumento:	Agilent 6890 Series GC System G1540A
Liner:	Liner de PTV siliconado para inyección on column
Columna:	HP Innowax Polietilenglicol 30mx320µmx0.25µm
Jeringa de inyección:	10 µL
Gas de arrastre:	Nitrógeno
Presión:	8,67 psi N <sub>2</sub>
Flujo de la columna	1,7 mL/min, velocidad promedio de 31 cm/seg
Temperatura del horno:	Inicial 80 °C, 20 °C/minuto hasta 130 °C, 20° C/minuto hasta 215 °C, 20 °C/minuto hasta 225 °C, 20 °/minutos hasta 240 °C, todas mantenidas 5 minutos
Tipo de inyector	Inyector split-splitless
Modo de inyección	Manual
Volumen de inyección	1 µL
Presión:	8,67 psi N <sub>2</sub>
Flujo:	37,4 mL/min
Temperatura del inyector	240 °C
Detalles del detector	FID
<b>Procesamiento de datos</b>	
Software:	Agilent Chemstation

## 2. Cronoamperometría de los NT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-3 y NT-TiO<sub>2</sub>.

