

**EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO<sub>2</sub> EN LA  
OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON LUZ VISIBLE**

**Laura Marcela Joya Herrera  
Ingrid Natalia Sequeda Pico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014**

**EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO<sub>2</sub> EN LA  
OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON LUZ VISIBLE**

**Laura Marcela Joya Herrera**

**Ingrid Natalia Sequeda Pico**

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

**Directores**

**Dr. ÁNGEL M. MELÉNDEZ REYES, Químico, Ph.D**

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

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

*A Dios, porque me ha dado fortaleza en cada etapa de mi vida, por iluminar el sendero de mi existencia y por enseñarme que la vida es el regalo más hermoso.*

*A mi madre María Eugenia Pico, por estar a mi lado, por ser una de las mayores motivaciones y ejemplos a seguir en mi vida, por sus abrazos, besos, caricias y por su amor incondicional que me llevan orgullosa a dedicarle este triunfo.*

*A mi padre Javier Antonio Sequeda, que ha depositado su confianza en mí y me lleva a compartir esta felicidad tan grande.*

*A mi abuela Alcira Rodríguez, por motivarme, por sus enseñanzas, por apoyar a mi madre en mi formación y por su grande sabiduría que hace de mí la persona que soy hoy en día.*

*A mi querida hermana Alexandra Pico, por su cariño, por su comprensión y su apoyo en cada momento que la he necesitado.*

*A Isis, porque en el corto tiempo que he llevado de conocerla me ha llenado de felicidad y ternura, ha sido incondicional y me ha regalado sonrisas en los momentos más grises.*

*A todos aquellos que me apoyaron y ofrecieron su mano amiga en mi formación como profesional en este maravilloso mundo del conocimiento.*

Natalia Pico

*A esas tres damas ejemplares: Beatriz, Evila y Nubia, que me acompañaron durante todo mi proceso de formación, fueron gran apoyo y guía.*

*A mi madre por su cariño, paciencia y por sus grandes sacrificios para sacarme adelante.*

*A Andrés Ortega por ser mi cómplice y confidente.*

*A mi pequeño Casimiro por permitirme crecer a su lado.*

*A Annie, Lida y Steffany y chinchecillo por su gran amistad.*

*A mis profesores por su colaboración en el aporte de ideas y a Dios.*

Laura Joya

*“La humanidad necesita hombres prácticos, que sacan el mayor provecho de su trabajo, y, sin olvidar el interés general, salvaguardar sus propios intereses. Pero la humanidad también necesita soñadores, para quienes el desarrollo de una tarea sea tan cautivante que les resulte imposible dedicar su atención a su propio beneficio”.*

Marie Curie.

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos expresar nuestros agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander por permitir forjarnos como profesionales de alta calidad ética y profesional.

A nuestros directores de proyecto, la Dra. Martha Eugenia Niño y el Dr. Ángel M. Meléndez por su permanente colaboración, dedicación, orientación y acompañamiento. Nos es grato haber recibido parte de su conocimiento profesional y ético.

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

Al centro de investigaciones en catálisis (CICAT) por acogernos en sus instalaciones y hacernos miembros partícipes de este grupo de investigación.

Al grupo de investigación en biohidrometalurgia, minerales y ambiente (GIMBA) por acompañarnos en nuestra formación y el préstamo de sus valiosos equipos.

A Paola por darnos todo su apoyo y orientación en el edificio de investigaciones.

A los laboratorios de hornos, electroquímica, difracción de rayos-x y espectrometría de masas por el préstamo de sus servicios

A todas aquellas personas que a nuestro lado hicieron posible la realización del proyecto, que compartieron sus conocimientos, sueños, alegrías y que con ello se crearon fuertes lazos de amistad.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	20
1.1. DIÓXIDO DE TITANIO COMO MATERIAL FOTOACTIVO.....	20
1.2. DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO.....	21
1.3. MÉTODO SOL-GEL.....	23
1.4. TÉCNICA DIP-COATING.....	25
1.5. FOTOELECTROCATÁLISIS.....	26
1.5.1 Oxidación de fenol.....	28
2. ANTECEDENTES.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1. PREPARACIÓN DE SOLES DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> EMPLEANDO AMONIACO COMO PRECURSOR DE NITRÓGENO.....	32
3.1.1. Reactivos en la preparación de soles.....	32
3.1.2. Preparación de soles de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> .....	32
3.2. PREPARACIÓN DE POLVOS DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> .....	33
3.3. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> .....	34
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> .....	34
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva.....	34
3.4.2. Espectroscopia de reflectancia difusa.....	34
3.4.3. Difracción de rayos X con incidencia de haz rasante.....	35
3.4.4. Espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada.....	35
3.4.5. Caracterización electroquímica de los fotoánodos.....	35
3.5. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO <sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.....	36

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1. PREPARACIÓN DE SOLES DE N-TiO <sub>2</sub> EMPLEANDO AMONIACO COMO PRECURSOR DE NITRÓGENO.....	38
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> Y N-TiO <sub>2</sub> .....	41
4.2.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva.....	41
4.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa.....	44
4.2.3. Difracción de rayos X con incidencia de haz rasante.....	46
4.2.4. Caracterización de polvos de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> por espectroscopia infrarroja.....	47
4.2.5. Estudios electroquímicos.....	49
4.2.5.1. Voltamperometría cíclica para las temperaturas de calcinación.....	49
4.2.5.2. Voltamperometría cíclica para procedimientos 1 y 2.....	52
4.2.5.3. Medidas de potencial a circuito abierto.....	53
4.2.5.4. Caracterización electroquímica del electrodo.....	54
4.2.5.5. Voltamperometría repetitiva de 30 ciclos.....	56
4.2.5.6. Voltamperometría cíclica en un electrodo de platino.....	57
4.3. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATÁLÍTICA DE FENOL.....	58
4.3.1 DEGRADACIÓN DE FENOL.....	61
4.3.2. VELOCIDAD COMPARATIVA DE LAS REACCIONES DE FOTÓLISIS, FOTOCATÁLISIS, ELECTRÓLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS.....	65
4.3.3. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS.....	67
5. CONCLUSIONES.....	68
6. RECOMENDACIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA.....	70
ANEXOS.....	78

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Poder oxidante de algunas sustancias involucradas en AOP's.....	26
<b>Tabla 2.</b> Reactivos para la elaboración de soles de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Tabla 3.</b> Relaciones molares entre el precursor de titanio y agua en la estabilización de la solución coloidal.....	38
<b>Tabla 4.</b> Relaciones molares de agua y agente dopante respecto al butóxido de titanio (IV) en la estabilidad del sol.....	40
<b>Tabla 5.</b> Composición porcentual elemental para las películas de N-TiO <sub>2</sub> con recubrimientos de una y tres capas.....	44
<b>Tabla 6.</b> Comparación de las bandas de IR para polvo no dopado vs polvo dopado a partir del procedimiento 1.....	48
<b>Tabla 7.</b> Ventanas de potencial en función de la temperatura de calcinación	49
<b>Tabla 8.</b> Porcentajes de degradación de fenol en el tiempo.....	63
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de degradación de fenol para las reacciones de fotólisis, fotocátalisis, electrólisis y fotoelectrocátalisis.....	66

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Reacciones fotoquímicas en la superficie del TiO <sub>2</sub> .....	20
<b>Figura 2.</b> Esquema simplificado de posiciones sustitucionales e intersticiales del átomo de nitrógeno en la red de TiO <sub>2</sub> .....	21
<b>Figura 3.</b> Reducción del ancho de banda del TiO <sub>2</sub> mediante el dopaje sustitucional e intersticial de nitrógeno.....	22
<b>Figura 4.</b> Etapas del proceso dip-coating.....	25
<b>Figura 5.</b> Esquema simplificado del funcionamiento de la celda fotoelectrocatalítica.....	27
<b>Figura 6.</b> Esquema general de reacciones en la degradación de contaminantes orgánicos.....	29
<b>Figura 7.</b> Micrografías de FE-SEM de una película de N-TiO <sub>2</sub> con una capa de recubrimiento. Micrografías a a) 2500x y b) 10000x.....	41
<b>Figura 8.</b> Micrografías electrónicas de barrido de la película de N-TiO <sub>2</sub> con tres capas de recubrimiento. Micrografías a a) 2500x y b) 10000x.....	42
<b>Figura 9.</b> Micrografía electrónica de barrido a película de N-TiO <sub>2</sub> con recubrimiento de tres capas a 100000x de magnificación.....	43
<b>Figura 10.</b> DRS del a) portamuestra del equipo b) lámina de acero inoxidable c) película de N-TiO <sub>2</sub> obtenida por el procedimiento 1 y d) película de TiO <sub>2</sub> .....	44
<b>Figura 11.</b> Espectro de la función modificada de Kubelka-Munk, $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2}$ vs $h\nu$ para películas de a) N-TiO <sub>2</sub> obtenida a partir del procedimiento 1) y b) TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 12.</b> Perfil de difracción para una película de N-TiO <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 13.</b> Espectros de ATR-IR para polvos de a) N-TiO <sub>2</sub> y b) TiO <sub>2</sub> .....	47

<b>Figura 14.</b> Voltamperogramas de N-TiO <sub>2</sub> para los procedimientos 1 (azul) y 2 (rojo). Obtenidos a 300 °C (a y b), 350 °C (c y d) y 400 °C (e y f).....	50
<b>Figura 15.</b> Voltamperometría cíclica: a) Películas de N-TiO <sub>2</sub> obtenidas por el procedimiento 1. a1) Acercamiento en el OCP. b) Películas de N-TiO <sub>2</sub> obtenidas por el procedimiento 2. b1) Acercamiento en el OCP.....	53
<b>Figura 16.</b> Evolución del OCP para una película de una capa de N-TiO <sub>2</sub> obtenida calcinando a 350 °C.....	54
<b>Figura 17.</b> Voltamperograma cíclico repetitivo de una película de N-TiO <sub>2</sub> en 0.1 M de HClO <sub>4</sub> obtenida por el procedimiento 1.....	55
<b>Figura 18.</b> Voltamperometría de 30 ciclos repetitivos para película de N-TiO <sub>2</sub> (a) con iluminación y (b) sin iluminación.....	56
<b>Figura 19.</b> Micrografía FE-SEM a película de N-TiO <sub>2</sub> en voltamperometría de 30 ciclos con luz.....	57
<b>Figura 20.</b> Voltamperograma de 5 ciclos repetitivos en un electrodo de platino utilizado como ánodo.....	58
<b>Figura 21.</b> Voltamperogramas cíclicos de películas de N-TiO <sub>2</sub> a pH 11 (a), pH 9 (b), pH 1 (c), pH 5 (d), pH 3 (e) y pH 7 (f).....	59
<b>Figura 22.</b> Medida experimental de potencial vs tiempo.....	60
<b>Figura 23.</b> Curva de densidad de corriente vs tiempo en la reacción fotoelectrocatalítica de fenol (a) con luz y (b) sin luz.....	61
<b>Figura 24.</b> Espectro UV-VIS del seguimiento fotoelectrocatalítico en el tiempo.....	62
<b>Figura 25.</b> Variación del pH en función del tiempo para la reacción fotoelectrocatalítica en (a) presencia y (b) ausencia de iluminación.....	63
<b>Figura 26.</b> Micrografías a 2500x. a) Antes y b) Después del proceso fotoelectrocatalítico.....	64

<b>Figura 27.</b> Velocidad de las reacciones de fotólisis, fotocatalisis, electrólisis y fotoelectrocatalisis .....	65
<b>Figura 28.</b> Porcentajes de degradación en experimento fotoelectrocatalítico en solución de naranja de metilo.....	67

## LISTA DE ANEXOS

	<b>pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Preparación de soles de N-TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>ANEXO B.</b> Diferencia en tonalidades para los soles de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>ANEXO C.</b> Reacciones de hidrólisis y condensación en el método sol-gel..	79
<b>ANEXO D.</b> Mecanismo general de dopaje de amoniaco en TiO <sub>2</sub> .....	80
<b>ANEXO E.</b> Dispersión de la luz incidente de un láser sobre un sol estable como propiedad de los sistemas coloidales (Efecto Tyndall)	81
<b>ANEXO F.</b> Coloraciones adquiridas por polvos no dopado y dopado....	81
<b>ANEXO G.</b> Espectroscopia de energía dispersiva para películas de de N-TiO <sub>2</sub> de 1 y 3 capas.....	82
<b>ANEXO H.</b> Caracterización electroquímica del ánodo del procedimiento 2	82
<b>ANEXO I.</b> Cálculo de la energía del band-gap de las películas de TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> .....	83
<b>ANEXO J.</b> Esquema de celda de medición del potencial anódico.....	84
<b>ANEXO K.</b> Proceso fotoelectrocatalítico utilizando NaCl como electrolito	84
<b>ANEXO L.</b> Micrografías para la fotoelectrocatalisis utilizando como electrolito NaCl.....	86
<b>ANEXO M.</b> Curva de calibración de fenol.....	87
<b>ANEXO N.</b> Celda fotoelectroquímica para la oxidación de fenol.....	87
<b>ANEXO O.</b> Proceso fotoelectrocatalítico en la oxidación de naranja de metilo.....	89

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL CON LUZ VISIBLE\*

**AUTORES:** JOYA HERRERA, Laura. SEQUEDA PICO, Ingrid. \*\*

**PALABRAS CLAVE:** N-TiO<sub>2</sub>, amoniaco, fotoelectrocatalisis, oxidación de fenol.

En el presente trabajo se prepararon películas semiconductoras de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno en la reacción fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible por la técnica dip-coating. Se empleó butóxido de titanio (IV) como precursor de titanio, amoniaco acuoso como precursor de nitrógeno y láminas de acero inoxidable AISI SAE-304 como sustrato. Se estudió el efecto de la relación molar de butóxido de titanio (IV):agua y butóxido de titanio:amoniaco en la obtención de soles estables por el método sol-gel. Se caracterizaron las películas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos-x con incidencia de haz rasante (GI-XRD), espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-IR) y medidas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV) y medidas de potencial a circuito abierto (OCP). La degradación de soluciones acuosas de 1 mM de fenol (94 ppm) y 0.1 M de HClO<sub>4</sub> se realizó empleando como fotoánodo las películas de N-TiO<sub>2</sub> y como cátodo una barra de grafito de alta pureza. La solución fue irradiada con luz visible empleando una lámpara de halogenuro metálico de 150 W Philips. El seguimiento de la degradación de fenol se realizó por espectroscopia ultravioleta-visible durante 2.5 horas. Las películas de N-TiO<sub>2</sub> mostraron actividad fotoelectrocatalítica alcanzando alrededor del 72% de degradación del fenol.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Dr., Ángel M. Meléndez Reyes. Dra., Martha Eugenia Niño.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF N-TiO<sub>2</sub> SEMICONDUCTORS FILMS IN THE PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF PHENOL WITH VISIBLE LIGHT \*

**AUTHORS:** JOYA HERRERA, Laura. SEQUEDA PICO, Ingrid. \*\*

**KEYWORDS:** N-TiO<sub>2</sub>, ammonia, photoelectrocatalysis, oxidation of phenol.

In this work, TiO<sub>2</sub> semiconductor films doped with nitrogen in phototoelectrocatalytic reaction of phenol with visible light by the dip-coating technique were prepared. Titanium butoxide (IV) was using as precursors of titanium, aqueous ammonia as a nitrogen precursor and a stainless steel sheets AISI-SAE 304 as the substrate. The effect of the molar ratio of titanium butoxide (IV): water and titanium butoxide: ammonia was studied in obtaining stable sols by sol-gel method. Films were characterized by the techniques of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), grazing incidence x-ray diffraction (GI-XRD) and different electrochemical measurements as cyclic voltammetry (CV) and measures open circuit potential (OCP). The degradation of aqueous solutions of 1 mM of phenol (94 ppm) and 0.1 M of HClO<sub>4</sub> as electrolyte was carried out employing as photoanode the TiO<sub>2</sub> semiconductor films doped with nitrogen and as cathode a bar of high purity graphite. The solution was irradiated with visible light using a metal halide lamp of 150 W Philips. The monitoring of the degradation of phenol was performed by ultraviolet-visible spectroscopy for 2.5 hours. The films of N-TiO<sub>2</sub> showed photoelectrocatalytic activity reaching about 72% degradation of phenol.

---

\* Final year project

\*\*Faculty of science. School of chemistry. Directors: Dr., Ángel M. Meléndez Reyes. Dra., Martha Eugenia Niño.

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos vitales más valiosos para el ser humano y el medio ambiente, sin embargo, en las últimas décadas el vertimiento de desechos tóxicos en efluentes ha venido en aumento <sup>[1,2]</sup>. En el mundo existen innumerables plantas de tratamiento de aguas residuales que no están en la capacidad de proveer agua suficientemente apta para el consumo humano, esto se debe a la imposibilidad de degradar contaminantes como el fenol. Algunas industrias como las refinerías de petróleo, textiles, explosivos, pinturas, fertilizantes, plástico, adhesivos, entre otras, son productoras de residuos fenólicos, los cuales están catalogados como potencialmente tóxicos para la salud humana y los sistemas ecológicos. Además se ha informado que durante el proceso de descontaminación de agua de estas se pueden formar clorofenoles que son sustancias más tóxicas que el mismo fenol <sup>[3, 4, 5]</sup>.

En base a ello se ha generado la necesidad de utilizar métodos alternativos como los sistemas fotoelectrocatalíticos que se caracterizan por utilizar materiales semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ . Estos materiales son activados por irradiación de luz ultravioleta (UV) y permiten ser modificados mediante un dopaje con nitrógeno. La modificación del  $\text{TiO}_2$  posibilita la absorción de luz visible proveniente de la energía solar aprovechándola en un 47%. Debido a esta actividad, a su bajo costo y a su no toxicidad, el  $\text{N-TiO}_2$  se convierte en un material atractivo y la fotoelectrocatalisis en una tecnología promisoría en la descontaminación de fenol <sup>[6, 7, 8]</sup>.

En el presente trabajo se prepararon películas de  $\text{N-TiO}_2$  por el método sol-gel y la técnica dip-coating. La caracterización de las películas se realizó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos-x con incidencia de haz rasante (GI-XRD), espectroscopia infrarroja de

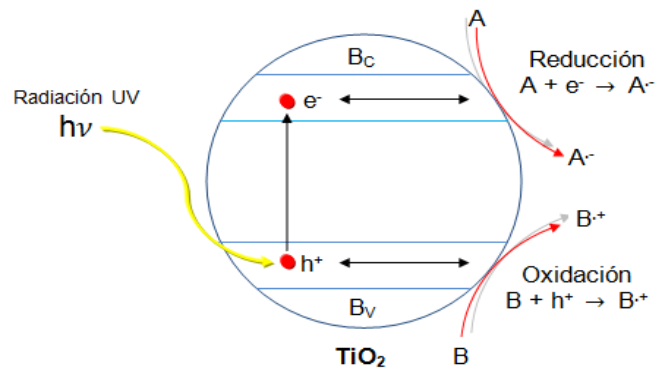
reflexión total atenuada (ATR-IR) y distintas medidas electroquímicas como la voltamperometría cíclica (CV) y medidas de potencial a circuito abierto (OCP). La actividad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación de soluciones acuosas de fenol.

# 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

## 1.1. DIÓXIDO DE TITANIO COMO MATERIAL FOTOACTIVO

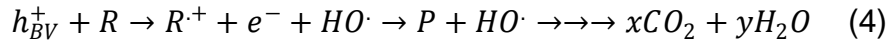
El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor ampliamente utilizado debido a su alta estabilidad, abundancia, no toxicidad y economía. Su efecto fotocatalizador se puso en evidencia debido a la reacción de electrólisis del agua, producto de la absorción de radiación ultravioleta por parte del material ( $\lambda \leq 400$  nm) [9]. En la figura 1 se observa que al irradiar el  $\text{TiO}_2$  con fotones de energía iguales o mayores a su band-gap (3.0 a 3.5 eV) se generan especies cargadas eléctricamente (pares  $e^-h^+$ ), las cuales migran hacia la superficie del material, donde son atrapadas por otras especies que promueven reacciones de oxidoreducción.

**Figura 1.** Reacciones fotoquímicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$



Fuente: Autores

Las reacciones fotocatalíticas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  son de suma importancia, sobretudo en procesos de descontaminación de aguas residuales, ya que la oxidación de compuestos orgánicos lleva a la formación de productos menos tóxicos, como lo muestran las reacciones (1-5) [10].

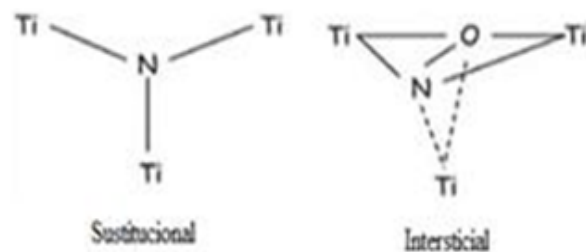


Al irradiar energía UV sobre el  $\text{TiO}_2$  se favorece la formación de especies electropositivas ( $h^+$ ) y electronegativas ( $e^-$ ) (1). La formación de  $h^+$  en la banda de valencia (Bv) inician reacciones de oxidación con el contaminante, el agua y/o iones hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) en solución, las cuales llevan a la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (2-4). Finalmente los  $e^-$  en la banda de conducción (Bc) llevan a cabo el proceso de reducción formando radicales superóxido como se observa en (5).

## 1.2. DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO

Se ha demostrado que el dopado con nitrógeno en la red del  $\text{TiO}_2$  favorece la fotoactivación del material en la región visible del espectro electromagnético. En la figura 2 se muestra un sencillo esquema del sitio que puede ocupar el nitrógeno en la red de  $\text{TiO}_2$  [11].

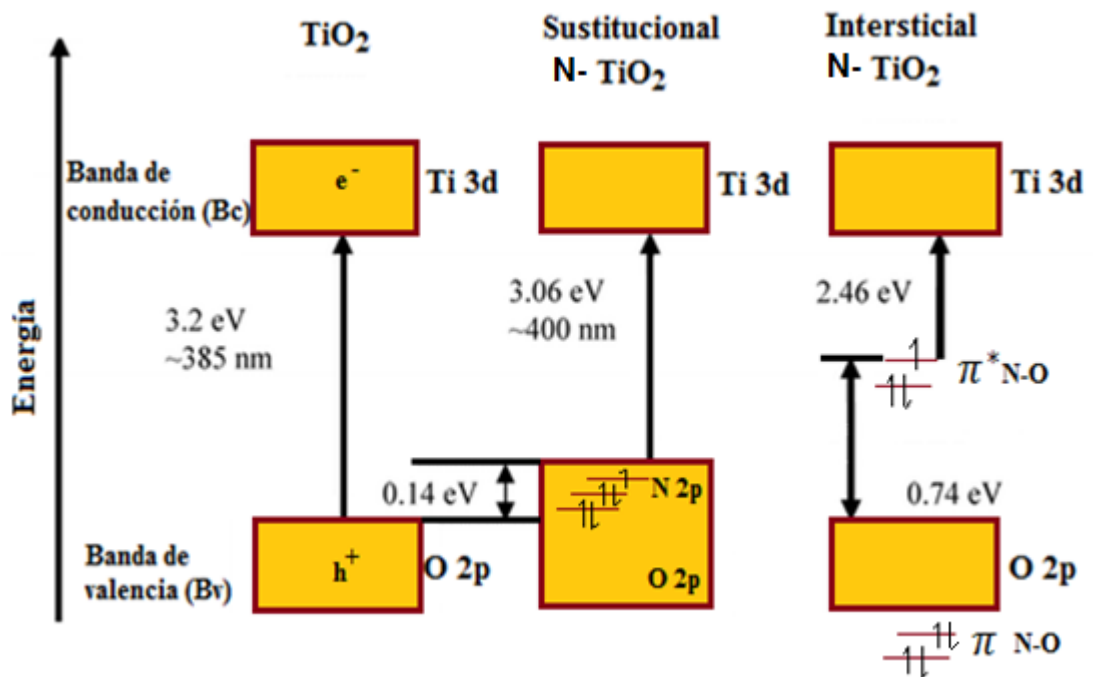
**Figura 2.** Esquema simplificado de posiciones sustitucionales e intersticiales del átomo de nitrógeno en la red de  $\text{TiO}_2$



Fuente: Referencia 11

La inserción de átomos de nitrógeno en el  $\text{TiO}_2$  ya sea sustitucional o intersticial, produce una disminución notoria en la energía del band-gap (Figura 3). En el caso del dopaje sustitucional, el nitrógeno suplanta parcialmente al oxígeno con lo cual los estados  $\text{N}_{2p}$  y  $\text{O}_{2p}$  se solapan formando una banda ancha. Por otro lado, en el dopaje intersticial se generan estados energéticos localizados en el band-gap por encima de la banda de valencia, los cuales son debidos a estados  $\pi^*$  provenientes del enlace N-O. Así, cuando el  $\text{N-TiO}_2$  se expone a luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción promoviendo reacciones de oxido-reducción <sup>[12,13]</sup>.

**Figura 3.** Reducción del ancho de banda del  $\text{TiO}_2$  mediante el dopaje sustitucional e intersticial de nitrógeno

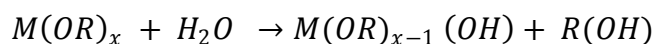


Fuente: Modificado de la referencia 18

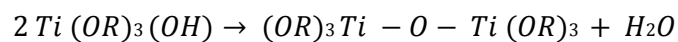
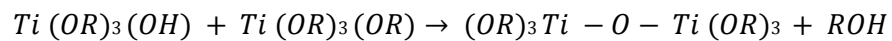
### 1.3. MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel es un proceso que permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos el cual depende esencialmente de los reactivos a utilizar, por tanto, para cada serie de dopantes, agentes metálicos y solventes este puede diferir ampliamente. El uso de precursores metálicos como los alcóxidos es muy frecuente en este proceso, de la cadena carbonada de estos y de la cantidad de agua agregada al proceso depende un factor esencial como lo es la velocidad de hidrólisis <sup>[14,15]</sup>. El butóxido de titanio (IV) se prefiere sobre otros precursores metálicos dada su estructura, reactividad y fácil manipulación. Su estructura está compuesta por cadenas de 4 carbonos distribuidas linealmente, las cuales le confieren mayor impedimento estérico frente a otros precursores. Su reactividad para hidrolizarse es baja al compararse con materiales de cadenas más cortas como el etóxido de titanio y el isopropóxido de titanio que son más volátiles y más reactivos hacia la hidrólisis <sup>[16]</sup>.

El método consiste en mezclar precursores organometálicos, generalmente alcóxidos metálicos con solventes afines para formar una solución homogénea, denominada sol (dispersión de partículas coloidales en un líquido). Los alcóxidos son aquellos compuestos del tipo ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ión metálico u otro tipo de catión. El empleo de estos alcóxidos puede ser descrito en términos de dos clases de reacciones: hidrólisis y condensación las cuales ocurren simultáneamente mediante sustitución nucleofílica. Se puede definir la reacción de hidrólisis como la reacción que tiene lugar cuando moléculas de agua interaccionan con el alcóxido, reemplazando ligandos OR por grupos hidroxilo, tal y como se muestra en la siguiente reacción:



Una vez iniciada esta reacción dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante una reacción de condensación, produciéndose cadenas de naturaleza Ti-O-Ti en el caso de los alcóxidos de titanio. La condensación puede llevarse a cabo mediante la liberación de moléculas de alcohol (reacción de alcoxolación) o de agua (reacción de oxolación), como se muestra en las siguientes reacciones:



Se debe tener en cuenta que los productos de reacción por hidrólisis dependen de la cantidad de agua agregada <sup>[17,18]</sup>.

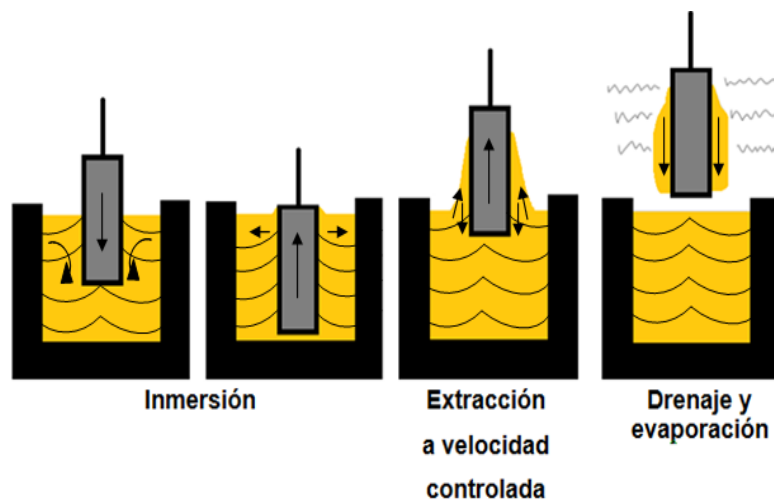
Los solventes comúnmente empleados durante el proceso sol-gel son los alcoholes que contienen al mismo grupo alquilo que los alcóxidos a disolver. En muchos casos los precursores metálicos pueden verse modificados debido al uso de diferentes solventes. Reacciones de alcoholisis (intercambio de grupos alcóxido entre el alcóxido disuelto y alcoholes con diferente grupo alquilo) también son frecuentes. Tales modificaciones pueden afectar severamente la velocidad de la reacción de hidrólisis. Por lo tanto, resulta favorable utilizar el butanol como solvente ya que el grupo alcóxido del butóxido de titanio (IV) posee la misma cadena carbonada de este <sup>[19,20]</sup>.

Aunque vía sol-gel se obtienen coloides que presentan partículas tan pequeñas que la dispersión pareciera ser uniforme bajo un microscopio, son lo bastante grandes como para dispersar la luz con gran eficacia. Por consiguiente los coloides tienen aspecto turbio u opaco. Además, por el hecho de dispersar la luz, es posible ver un haz de luz que atraviesa una suspensión coloidal. A esta dispersión de la luz de las partículas coloidales se le conoce como efecto Tyndall <sup>[21]</sup>.

## 1.4. TÉCNICA DIP-COATING

Entre las múltiples aplicaciones del proceso sol-gel una de las más atractivas es la deposición de recubrimientos o capas. El proceso de inmersión (en inglés “dip-coating”) es el más utilizado para la producción de recubrimientos sol-gel, ya que ofrece una excelente adherencia al soporte catalítico, control de espesor y además aporta una alta estabilidad mecánica al material semiconductor. La técnica de dip-coating transcurre en cuatro etapas: (1) inmersión del sustrato, (2) extracción a velocidad constante y controlada, (3) drenaje con evaporación de disolventes y (4) consolidación de la capa. El sustrato a recubrir es introducido en la reacción hasta que esta lo recubre perfectamente, y se extrae a velocidad constante, estableciéndose un régimen estacionario donde intervienen el sol, el sustrato y la atmósfera. De esta forma, una parte del sol queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a este. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico para la remoción de compuestos orgánicos residuales resultado de la reacción de hidrólisis del butóxido de titanio. En la figura 4, se muestra un esquema de las etapas del proceso de inmersión antes de la etapa de consolidación térmica <sup>[22]</sup>.

**Figura 4.** Etapas del proceso dip-coating



Fuente: Modificado de la referencia 22

En la técnica dip-coating se hace posible obtener recubrimientos de más de una capa, sin embargo, estudios realizados a películas de TiO<sub>2</sub> cuyo espesor es de 200 nm han demostrado que el aumento en el número de capas aumenta la resistencia y la resistividad del material, esto se debe a que los electrones emplean un tiempo más largo para pasar a través de la película y completar el circuito durante la medición <sup>[23]</sup>.

## 1.5. FOTOELECTROCATÁLISIS

Los procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOP's) implican la generación de especies altamente oxidantes involucradas en reacciones de degradación de contaminantes. En comparación con otras especies los radicales hidroxilo (OH<sup>•</sup>) son especies fuertemente oxidantes como se muestra en la tabla 1.

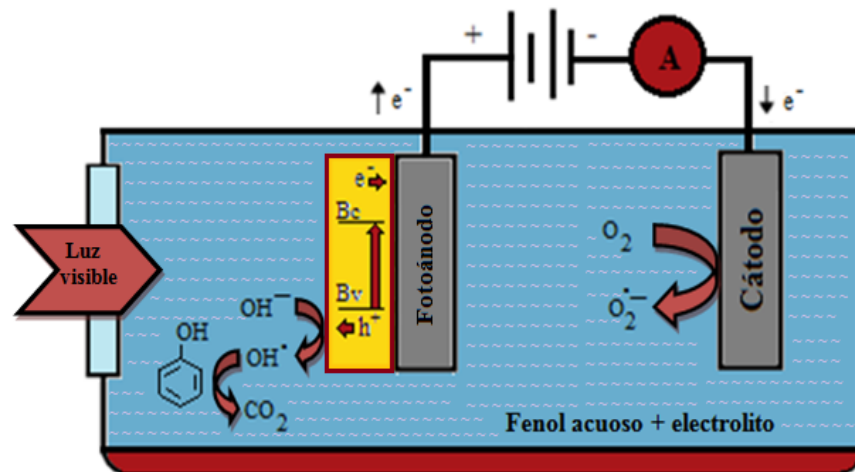
**Tabla 1.** Poder oxidante de algunas sustancias involucradas en AOP's

Especies oxidantes	Poder oxidante de especies
	E <sup>0</sup> (V vs NHE)
Radical hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Cloro	1.36

La fotoelectrocatalisis implica la formación del radical OH<sup>•</sup> y combina las técnicas fotocatalítica y electrolítica para aprovechar la máxima energía química y eléctrica de cada uno de estos procesos. Por lo tanto, hay una diferencia muy grande entre realizar fotocatalisis y fotoelectrocatalisis ya que la primera es una reacción redox y la segunda es una reacción de electrodos (Figura 5). En la técnica fotocatalítica

se aplica energía radiante directamente al fotocatalizador para promover la generación del par ( $e^-$ ,  $h^+$ ), sin embargo, este proceso puede verse inhibido debido al efecto de la recombinación de las especies electroactivas. Con el fin de evitar la recombinación de huecos y electrones, se impone un potencial entre el ánodo y el cátodo que dirige espacialmente las cargas en el reactor (electrólisis). De este modo, minimizar la recombinación implica aumentar la disponibilidad de portadores de carga para los procesos de oxidación y de reducción que ocurren en sitios de la superficie espacialmente diferenciados [24, 25, 26, 27, 28, 29].

**Figura 5.** Esquema simplificado del funcionamiento de la celda fotoelectrocatalítica



Fuente: Autores

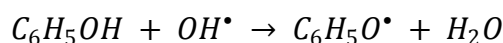
La eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico se ve influenciado por variables como el pH de la solución, el potencial establecido en el ánodo y el electrolito utilizado.

El NaCl y el HClO<sub>4</sub> son electrolitos comúnmente utilizados en procesos fotoelectrocatalíticos de oxidación de fenol [30]. El NaCl se ha utilizado como electrolito en muchos procesos oxidativos debido a su bajo costo. Estudios reportados demuestran que semiconductores soportados sobre una superficie de

acero inoxidable y expuestos a una solución con NaCl como electrolito favorecen la formación de picaduras cuando la capa pasiva protectora se rompe en pequeños puntos aislados y posteriormente los cloruros se depositan en la superficie. El ión cloruro actúa como un catalizador para la oxidación tomando parte activa en la reacción. Al oxidar al acero para formar el ión complejo cloruro férrico,  $\text{FeCl}^{-3}$ , arrastra este ión inestable a la solución, donde reacciona con los iones hidroxilos disponibles para formar  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Este libera iones cloro y consume iones hidroxilo como se esquematiza en las siguientes reacciones:  $2\text{Fe} + 6\text{Cl}^- = 2\text{FeCl}^{-3} + 4e^-$ , seguido por,  $\text{FeCl}^{-3} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 3\text{Cl}^-$ . Como los cloruros no se agotan y existe un alto contenido de hierro en la vecindad del acero, el proceso continuará por sí mismo, así al emigrar los iones de hierro que reaccionan con el oxígeno y los hidroxilos presentes, formarán óxidos o hidróxidos de hierro. Por otra parte, el  $\text{HClO}_4$  se prefiere ya que es un electrolito fuerte, se ioniza fácilmente y conduce la electricidad eficientemente, además no se reportan reacciones con fenol u otra sustancia en solución <sup>[31,32]</sup>.

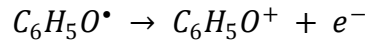
### 1.5.1. Oxidación del fenol

El mecanismo de reacción de oxidación fotoelectrocatalítico de fenol involucra la activación de la molécula de fenol con los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . El primer paso comprende el ataque electrofílico de los radicales hidroxilo a la molécula de fenol, para formar un radical fenoxi adsorbido:



Además de los procesos llevados a cabo con el radical  $\text{OH}^\bullet$ , también se toman en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los huecos fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador; procesos que, aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interfase entre el semiconductor y el

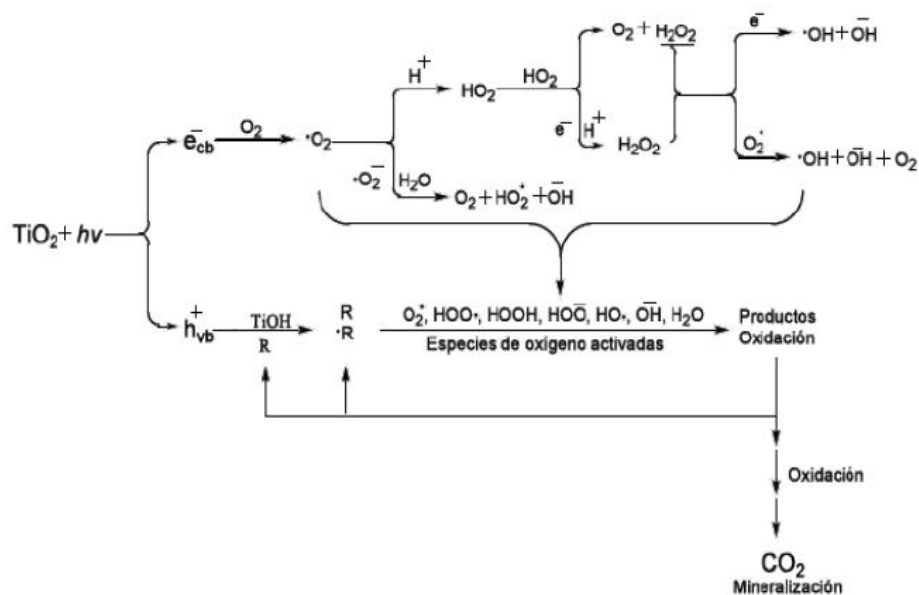
fluido. Así, el radical fenoxi también puede ser oxidado directamente en la superficie del catalizador de  $\text{TiO}_2$  formando un catión fenoxio:



En el primer caso, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultan en la formación de hidroquinona o catecol, mientras que en el segundo caso los mismos subproductos pueden generarse si existe hidrólisis del catión fenoxio. Los subproductos finales son ácidos carboxílicos, y en caso de llevarse a cabo la oxidación completa,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [33].

Durante el proceso el  $\text{O}_2$  es convertido en el anión radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  debido a su capacidad aceptora de electrones llevando a la formación de más radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Además, se forman especies de oxígeno activadas que contribuyen al proceso de oxidación de fenol como se muestra en la figura 6 [34].

**Figura 6.** Esquema general de reacciones en la degradación de contaminantes orgánicos



Fuente: Referencia 34

## 2. ANTECEDENTES

El uso del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se extiende desde trabajos publicados en 1962 por Kato y MacLintock sobre la oxidación de tetralina (1,2,3,4 - tetrahidro - naftaleno) por una suspensión de  $\text{TiO}_2$  y de etileno y propileno en presencia de oxígeno adsorbido sobre  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el descubrimiento más importante en el campo de la fotocatalisis fue el "Efecto Honda- Fujishima " descrito por primera vez en 1972 cuyo nombre fue atribuido a sus investigadores, el cual envolvía el fenómeno químico de la electrólisis del agua. La fotoirradiación de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  sumergido en una solución acuosa de electrolito indujo a la formación de oxígeno desde el electrodo de  $\text{TiO}_2$  y a la de hidrógeno a partir de un contraelectrodo de platino. Desde entonces, el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador ha atraído significativamente la atención debido a sus prometedoras aplicaciones en la purificación de aguas residuales <sup>[35]</sup>.

El uso del  $\text{TiO}_2$  como catalizador no fue una tecnología práctica en sus comienzos, debido a las bajas cantidades de luz visible que este material podía absorber. Fue así como a finales de la década de 1980, comenzaron a desarrollarse estudios con el fin de producir un fotocatalizador activo bajo luz visible, de tal manera que la luz solar pudiera utilizarse en fotocatalisis con mayor eficiencia.

Los primeros reportes de N- $\text{TiO}_2$  comenzaron a aparecer en los años 90's, aunque en 1986, Sato ya había evaluado el dopaje con nitrógeno con anterioridad. Posteriormente, Asahi y col. en el 2001 realizaron estudios de dopaje con aniones como nitrógeno, carbono y azufre en los cuales reportaron que el N- $\text{TiO}_2$  era el catalizador más adecuado para producir materiales de  $\text{TiO}_2$  fotoactivos en espectros diferentes al ultravioleta. La síntesis del  $\text{TiO}_2$  con actividad fotocatalítica en la región visible fue obtenida por primera vez a partir de mezclas de hidróxido de titanio y amonio, calcinadas a 400°C. Estos reportes dieron campo a un debate sobre las causas que generan la actividad en la región visible del espectro

electromagnético y proponen que el dopaje con nitrógeno incrementa la fotoactividad reduciendo el band-gap (Emeline, Kuznetsov).

Desde entonces, el diseño de fotocatalizadores de N-TiO<sub>2</sub> ha sido promovido con el fin de degradar sustancias orgánicas presentes en el agua, principalmente en el estudio de remoción de color en colorantes como el amarillo 84 (RY 84) y azul 160 (RB 160), rojo carmín E-120, azul de metileno, naranja de metilo, naranja ácido 7 (AO7), rojo MX-5B y RB5, entre otros <sup>[36, 37, 38, 39, 40]</sup>.

En los últimos años, se han realizado estudios fotoelectroquímicos de sistemas semiconductor/disolución acuosa, lo que ha permitido aprovechar tanto la capacidad de absorción de luz de los catalizadores de N-TiO<sub>2</sub> como sus propiedades semiconductoras. Se han llevado a cabo degradaciones de sustancias como DMSO (dimetil-sulfóxido), cianuro, fenol y catecol observándose la complejidad de estos procesos que involucran factores cinéticos, de pH y voltaje entre otros, llevando paralelamente al estudio de las condiciones más favorables para la degradación de estas moléculas orgánicas <sup>[41, 42, 43]</sup>.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. PREPARACIÓN DE SOLES DE TiO<sub>2</sub> Y N-TiO<sub>2</sub> EMPLEANDO AMONIACO COMO PRECURSOR DE NITRÓGENO

##### 3.1.1. Reactivos en la preparación de soles

**Tabla 2.** Reactivos para la elaboración de soles de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>

Reactivos	Marca	Pureza (%)	Observaciones
Butóxido de titanio (IV)	Aldrich	97%	Precursor de titanio
Hidróxido de amonio	Aldrich	28-30%	Precursor de nitrógeno
Acetilacetato	Aldrich	≥ 99%	Agente quelante
Butanol	Merck	≥ 99.5%	Solvente
Agua desionizada	-	-	σ=5.5 μS/m
Ácido perclórico	Panreac	70%	Electrolito
*A ningún reactivo se le proporcionó procesos adicionales de purificación			

##### 3.1.2. Preparación de soles de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>

Con el fin de obtener soles estables se tuvieron en cuenta las siguientes variables: orden de adición del precursor de nitrógeno, relación molar de butóxido de titanio (IV) con respecto a la relación molar de butanol, de agua y de agente dopante.

Los soles dopados se prepararon en vasos de precipitados de 100 mL, bajo agitación constante de 600 rpm a temperatura ambiente y fueron protegidos con una película de parafilm M durante la reacción.

Inicialmente se agregaron 15 mL de butanol y 1.5 mL de acetilacetato durante 15 minutos para homogenizar la solución; a continuación, se añadió cada hora

3.288 mL de butóxido de titanio (IV) que corresponden a  $9.66 \times 10^{-3}$  mol y 0.753 mL de amoníaco en solución acuosa hasta completar 2.15 horas de reacción (Procedimiento 1) (ANEXO A).

Al mismo tiempo se prepararon soles estables semejantes a los del procedimiento 1 variando el orden de adición de agente dopante (Procedimiento 2).

- Análisis de estabilidad de los soles. Entre las pruebas cualitativas para determinar la estabilidad de los soles de N-TiO<sub>2</sub> se midió el tamaño de partícula promedio en un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS) marca MALVERN Zetasizer nano 2590.

En la preparación de soles no dopados, se repitió el procedimiento de preparación de los soles de N-TiO<sub>2</sub>, agregando la misma cantidad de agua desionizada (2.3 mL) y exceptuando el paso de adición del precursor de nitrógeno. Cabe resaltar que las tonalidades entre los soles dopados y no dopados difieren ligeramente (ANEXO B).

### **3.2. PREPARACIÓN DE POLVOS DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>**

Como proceso adicional se prepararon polvos de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub> con el fin de realizar un análisis por espectroscopia infrarroja. Se envasaron soles dopado y no dopado en diferentes cápsulas de porcelana para someterlos a un proceso de secado a una temperatura de 150 °C durante 9 horas con el fin de volatilizar el agua y la sustancia orgánica residual (solvente). Finalmente los productos se pulverizaron en un mortero.

- Se llevó a cabo el análisis por espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada.

### **3.3. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>**

Como sustrato se utilizaron láminas de acero inoxidable AISI-SAE 304 de dimensiones 2x4 cm, las cuales se sometieron a un proceso de lijado manual con lijas de número 120, 320, 400 y 600 respectivamente.

Posteriormente las láminas de acero fueron lavadas con etanol y acetona en el equipo ultrasónico Elma E 30H Elmasonic durante 15 minutos. Después de tratado el sustrato, se elaboraron las películas tomando los soles con 24 horas de envejecimiento y haciendo recubrimientos sobre las láminas de acero por inmersión-extracción con la técnica dip-coating a una velocidad de 10 cm/min.

Finalmente, las películas se trataron térmicamente en una Mufla CARBOLITE CWF 1200 que consistió de una rampa de calentamiento a velocidad de 5 °C/min hasta una temperatura de 350 °C sostenida por una hora.

### **3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>**

#### **3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva**

En la determinación de la morfología de las películas se tomaron micrografías con un microscopio de emisión de campo Quanta FEG 650 operado a 15 y 20 kV. El análisis elemental fue realizado por EDS utilizando un detector EDAX APOLO X.

#### **3.4.2. Espectroscopia de reflectancia difusa**

Las medidas de reflectancia difusa se realizaron en un equipo de espectroscopia de UV-VIS Shimadzu PC 2401. Esta técnica se utilizó para la determinación del band-gap de las películas de N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, en la cual se utilizó sulfato de bario

como blanco de reflectancia difusa con un barrido espectral en el rango de 200 a 800 nm y un haz de 1 cm de paso.

#### **3.4.3. Difracción de rayos X con incidencia de haz rasante**

Cada una de las películas fue colocada y ajustada sobre la plataforma de la cuna de Euler del difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 Kv, corriente 30 mA, rendija de divergencia 0.2 mm, ángulo de incidencia  $2.5^\circ$ , muestreo  $0.015^\circ 2\theta$ , rango de medición de  $10-70^\circ 2\theta$ , radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  seleccionada con filtro de níquel, detector 0D – Centelleo, tipo de barrido continuo y el tiempo de muestreo fue de 2 segundos.

#### **3.4.4. Espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada**

Se realizó en el equipo Bruker optik GmbH Rudolf-Plank-Strab en el cual se puso una cantidad de muestra apropiada en el aditamento del equipo.

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

Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato modular de alta potencia Autolab/PGSTAT302N mediante las técnicas de potencial a circuito abierto y voltamperometría cíclica. Se empleó una celda de 3 electrodos, un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  3 M de KCl marca metrohm, además una barra de grafito de alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo y las películas de  $\text{N-TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  como electrodos de trabajo. El área activa para cada uno de los recubrimientos fue de  $2 \text{ cm}^2$ . La distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo fue de 1.5 cm mientras que para el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia fue de aproximadamente 0.5 cm. Para medidas con irradiación de luz visible se utilizó una lámpara Philips MHN-TD

150 W. Finalmente, se preparó una solución de concentración 1 mM de fenol (94.11 ppm) en agua desionizada y 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  como electrolito.

### **3.5. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

La evaluación de las películas se realizó en una celda de dos electrodos constituida por una barra de grafito de alta pureza como cátodo y una película de N-TiO<sub>2</sub> como fotoánodo. La radiación de luz visible se hizo con una lámpara de halogenuro metálico de 150 W y el voltaje aplicado fue suministrado por una fuente de alimentación de corriente continua marca Agilent modelo E3620A. Los instrumentos de medida de voltaje y amperaje fueron los multímetros convencional y de alta impedancia.

Se utilizaron 55 mL de una solución de concentración 1 mM de fenol (94.11 ppm) en agua desionizada y 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  ajustada a pH=11. Se suministró un potencial de 2 V y se conservó una distancia de separación entre electrodos de 1.5 cm.

El reactor se mantuvo en burbujeo de oxígeno durante la reacción. El área fotoactiva del fotoánodo fue de 2 cm<sup>2</sup> la cual se expuso directamente a la luz visible durante el tiempo de reacción que fue de 2.5 horas.

Con el fin de determinar la influencia del efecto de la luz y la electricidad sobre cada película, se realizaron una serie de experimentos control, bajo las mismas condiciones, realizando las siguientes variaciones:

- Exposición de la solución de fenol directamente a la luz (fotólisis)
- Exposición de las películas de N-TiO<sub>2</sub> a la radiación (fotocatálisis)
- Aplicación de voltaje sobre las películas de N-TiO<sub>2</sub> (electrólisis)

Cada ensayo se realizó tomando muestras de 0.5 mL cada 30 minutos durante 2.5 horas. La reacción se siguió por espectroscopia ultravioleta visible en un espectrofotómetro Agilent 8453 con un barrido espectral entre 200 a 800 nm. Para la cuantificación del fenol se empleó la curva de calibración construida con soluciones patrón de 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de fenol.

Adicionalmente se llevaron a cabo experimentos complementarios de degradación en naranja de metilo, en los cuales una solución preparada a una concentración de 5 ppm de naranja de metilo y 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito fue oxidada fotoelectrocatalíticamente. Con un fotoánodo cuya área de exposición a la luz visible es de 2x1.5 cm, en un tiempo de reacción de 3.5 horas, con 5 capas de recubrimiento y un cátodo de platino.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. PREPARACIÓN DE SOLES DE N-TiO<sub>2</sub> EMPLEANDO AMONIACO COMO PRECURSOR DE NITRÓGENO

Con el fin de encontrar las mejores condiciones para realizar la reacción de hidrólisis, se probaron distintas relaciones molares de butóxido de titanio (IV):agua (Tabla 3).

**Tabla 3.** Relaciones molares entre el precursor de titanio y agua en la estabilización de la solución coloidal

Relaciones molares	Estabilidad
<b>Butóxido de titanio (IV):Agua</b>	
1:1.5	Sol
1:2.1	Sol
1:2.2	Sol
1:3	Sol
1:5	Gel
1:10	Gel
1:15	Gel
1:25	Gel

En la tabla 3 se observa que para las relaciones molares de agua 1:5, 1:10, 1:15 y 1:25 el sol pierde estabilidad y a medida que la cantidad de agua aumenta el sol se gelifica más rápidamente, esto se debe a que a mayor cantidad de agua la

reacción de hidrólisis se favorece mientras que para las relaciones 1:1.5, 1:2.1, 1:2.2 y 1:3 se obtuvo una estabilidad de la suspensión coloidal entre 8 y 12 meses. Así se estableció que la relación molar 1:3 (butóxido de titanio (IV): agua) involucra la mayor cantidad de agua posible en relación al precursor de titanio.

Como segundo aspecto en la obtención del sol, se tuvo el orden de agregado de los reactivos. Se realizaron pruebas en las que se cambió el orden de agregado de amoníaco acuoso en dos métodos de preparación diferentes (procedimiento 1 y procedimiento 2), para los cuales se obtuvieron tamaños de partícula promedio de 37.41 nm para el procedimiento 1 y de 104.1 nm para el procedimiento 2. Indicando que para el procedimiento 1 en el cual se agrega primero butóxido de titanio (IV) y luego agente dopante se promueve la producción de material nanoparticulado de pequeño tamaño. Por tanto, el tamaño de las partículas que forman la película de N-TiO<sub>2</sub> es importante ya que entre menor es el tamaño de partícula la conductividad aumenta favoreciendo el transporte de e<sup>-</sup> [44].

De acuerdo a la literatura, el uso de grandes cantidades de solvente confiere mayor estabilidad al proceso de hidrólisis del sol, por lo tanto, la relación molar de butóxido de titanio (IV): butanol escogida fue de 1:17. En el ANEXO C se muestra el esquema de reacciones llevadas a cabo en los procesos de hidrólisis y condensación para el butóxido de titanio (IV) y el butanol como solvente.

Para estudiar el dopaje con nitrógeno se utilizaron diferentes relaciones molares con respecto al butóxido de titanio; las relaciones molares mayores a 1:1 (Tabla 4) produjeron soles de baja estabilidad y rápida gelificación, mientras que a relaciones menores el sol presentaba una alta estabilidad.

**Tabla 4.** Relaciones molares de agua y agente dopante respecto al butóxido de titanio (IV) en la estabilidad del sol

Relaciones molares		Estabilidad	Tiempo de estabilidad	Tiempo de gelificación
Butóxido de titanio (IV):Agua	Butóxido de titanio (IV):Amoniaco			
1:1.5	1:0.25	Sol	>12 meses	-
1:2.1	1:0.35	Sol	>12 meses	-
1:2.2	1:0.4	Sol	≥ 8 meses	-
1:3	1:0.5	Sol	≥ 8 meses	-
1:5	1:1	Gel	-	15 días
1:10	1:2	Gel	-	2 días
1:15	1:3	Gel	-	1 día
1:25	1:5	Gel	-	Inmediato

Así se estableció que la relación apropiada de agente dopante a utilizar es de 1:0.5 (butóxido de titanio (IV): amoniaco) la cual corresponde a la mayor cantidad de agente dopante permitida en la obtención de soles estables. En el ANEXO D se presenta un posible mecanismo de reacción llevado a cabo en la incorporación del nitrógeno en posiciones O-Ti-N y N-Ti-N <sup>[45]</sup>. Cabe resaltar que a medida que la cantidad de amoniaco aumenta ocurre un incremento de intensidad en la coloración del sol de amarillo a amarillo-oscuro.

Como agente quelante se agregó acetilacetonato para controlar la reacción de hidrólisis del precursor de titanio. El acetilacetonato es un ligando bidentado que reacciona con el centro metálico ( $Ti^{4+}$ ) dando como resultado nuevos enlaces y por tanto retardando el proceso de hidrólisis. Esto es posible evidenciarse debido al cambio de coloración que presentó la solución de transparente a amarillo <sup>[46]</sup>.

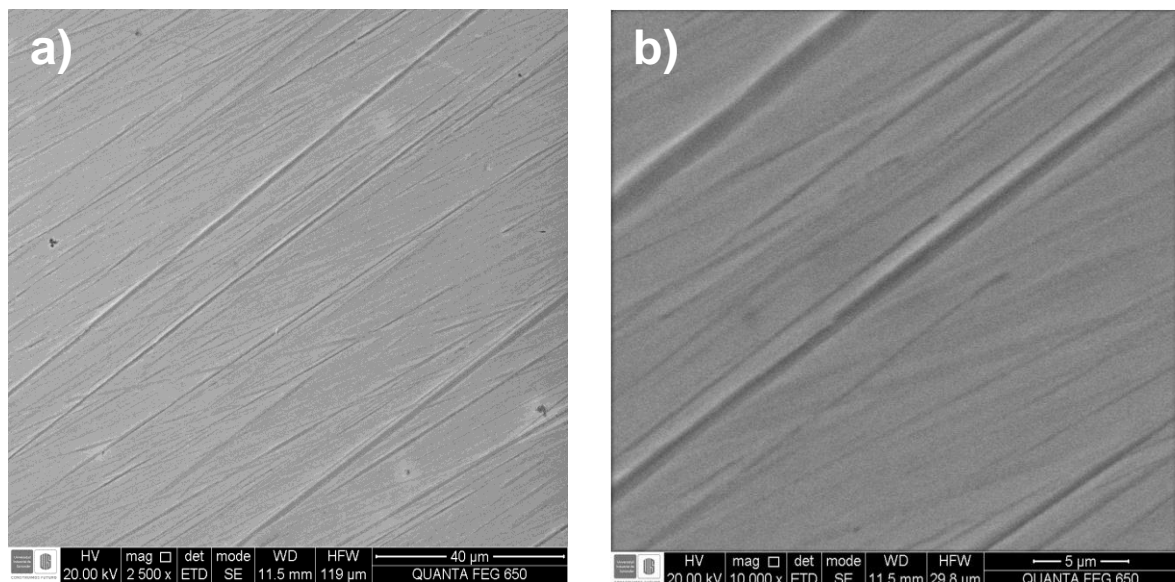
Finalmente, en el ANEXO E se muestra como el sol sintetizado presenta el efecto Tyndall propio de las suspensiones coloidales.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ Y $\text{N-TiO}_2$

### 4.2.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva

Micrografías de magnificaciones de 2500x y 10000x fueron tomadas a una película de  $\text{N-TiO}_2$  (Figura 7), preparadas a partir del procedimiento 1 con recubrimiento de una capa. Las imágenes muestran una superficie homogénea, sin fracturas y ningún tipo de aglomerado, lo que indica una buena adherencia del sol sobre el sustrato.

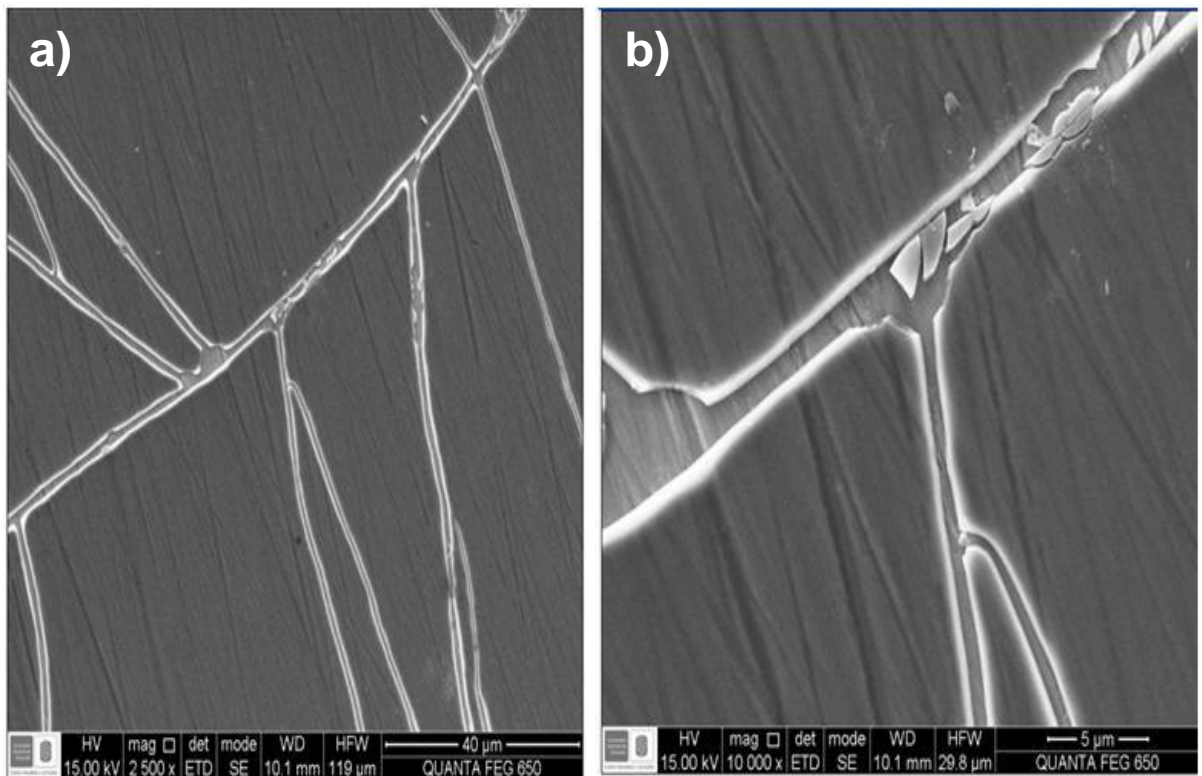
**Figura 7.** Micrografías de FE-SEM de una película de  $\text{N-TiO}_2$  con una capa de recubrimiento. Micrografías a a) 2500x y b) 10000x



Fuente: Autores

Adicionalmente, Micrografías en el mismo orden de magnificación y con recubrimientos de tres capas muestran una superficie con fracturas, como se muestra en la figura 8.

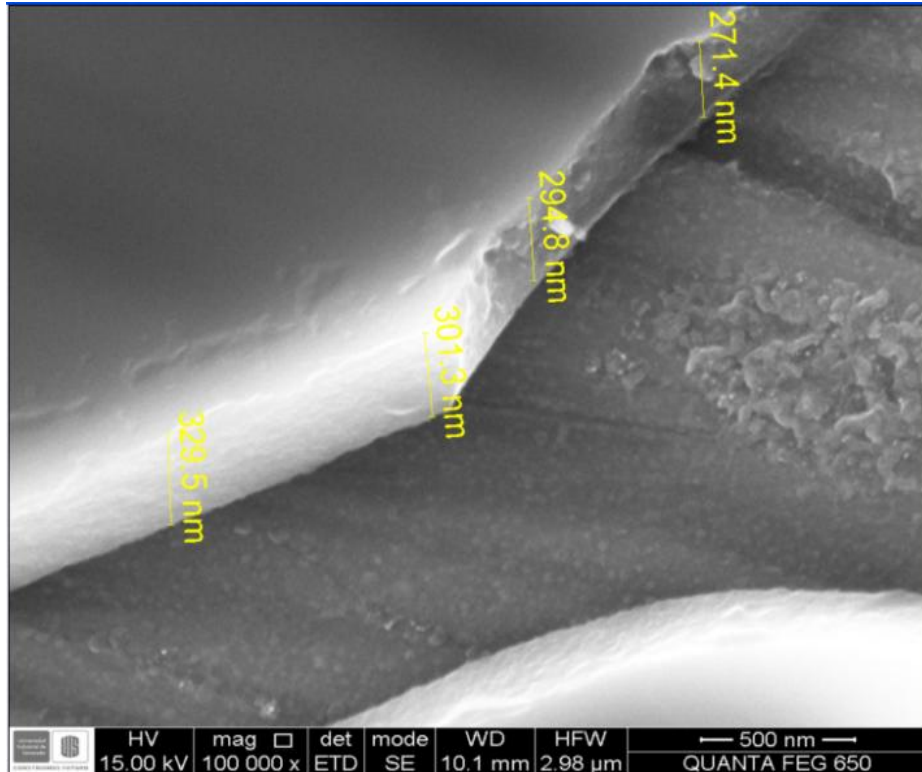
**Figura 8.** Micrografías electrónicas de barrido de la película de N-TiO<sub>2</sub> con tres capas de recubrimiento. Micrografías a) 2500x y b) 10000x



Fuente: Autores

Un acercamiento a 100000x, permite determinar el espesor de la última capa cuyo orden es de 250 a 350 nm aproximadamente, como se muestra en la figura 9.

**Figura 9.** Micrografía electrónica de barrido a película de N-TiO<sub>2</sub> con recubrimiento de tres capas a 100000x de magnificación



Fuentes: Autores

Los análisis de composición porcentual elemental obtenidos por EDS para las películas con recubrimiento de 1 y 3 capas muestran la presencia de titanio, oxígeno y carbono, como se muestra en la tabla 5. La presencia de carbono se debe a residuos orgánicos que no han sido removidos durante el tratamiento térmico de las películas a 350 °C y al proceso de impregnación de una capa de carbono al que fueron sometidas durante la medición del FE-SEM (ANEXO G).

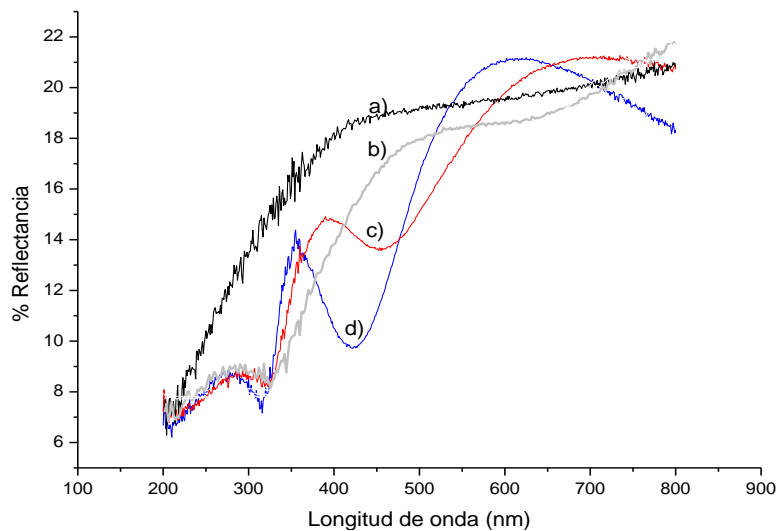
**Tabla 5.** Composición porcentual elemental para las películas de N-TiO<sub>2</sub> con recubrimientos de una y tres capas

Película de N-TiO <sub>2</sub>	Porcentaje atómico		
	Ti	O	C
1 capa	8.08	20.12	4.53
3 capas	29.38	41.69	4.61

#### 4.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa de a)-d) son mostrados en la figura 10. En el espectro d) se muestra una banda cercana a 400 nm indicando absorciones de radiación cercanas al ultravioleta y en el espectro c) una banda cercana a 450 nm la cual indica absorciones de radiación en el espectro visible pertenecientes a las películas de TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub> respectivamente <sup>[47]</sup>.

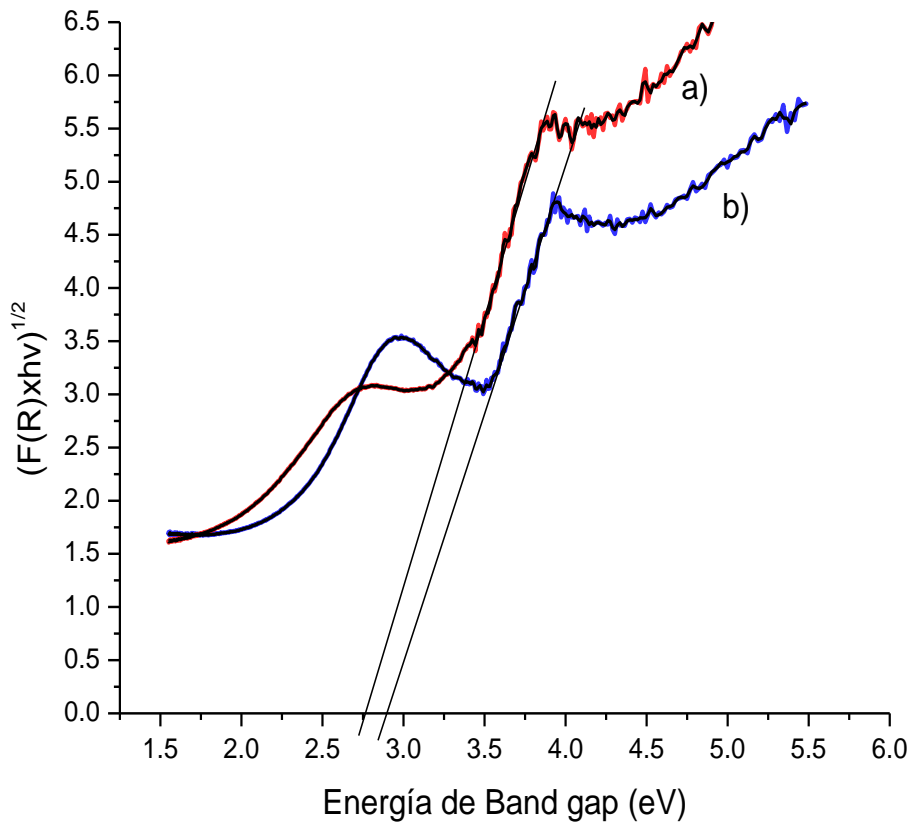
**Figura 10.** DRS del a) portamuestra del equipo b) lámina de acero inoxidable c) película de N-TiO<sub>2</sub> obtenida por el procedimiento 1y d) película de TiO<sub>2</sub>



Fuente: Autores

Las energías de band-gap de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{N-TiO}_2$  fueron obtenidas mediante la medición de los espectros de reflectancia difusa y el tratamiento con la fórmula modificada de Kubelka-Munk <sup>[48]</sup>. La figura 11 muestra un gráfico de la función de Kubelka-Munk  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  versus  $h\nu$  a partir del cual se determinó las energías de band-gap de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{N-TiO}_2$ , las cuales fueron de 2.9 eV y 2.75 eV respectivamente que indican un dopaje en el material <sup>[49]</sup>. (Ver cálculos en el ANEXO I).

**Figura 11.** Espectro de la función modificada de Kubelka-Munk,  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  vs  $h\nu$  para películas de a)  $\text{N-TiO}_2$  obtenida a partir del procedimiento 1) y b)  $\text{TiO}_2$ .

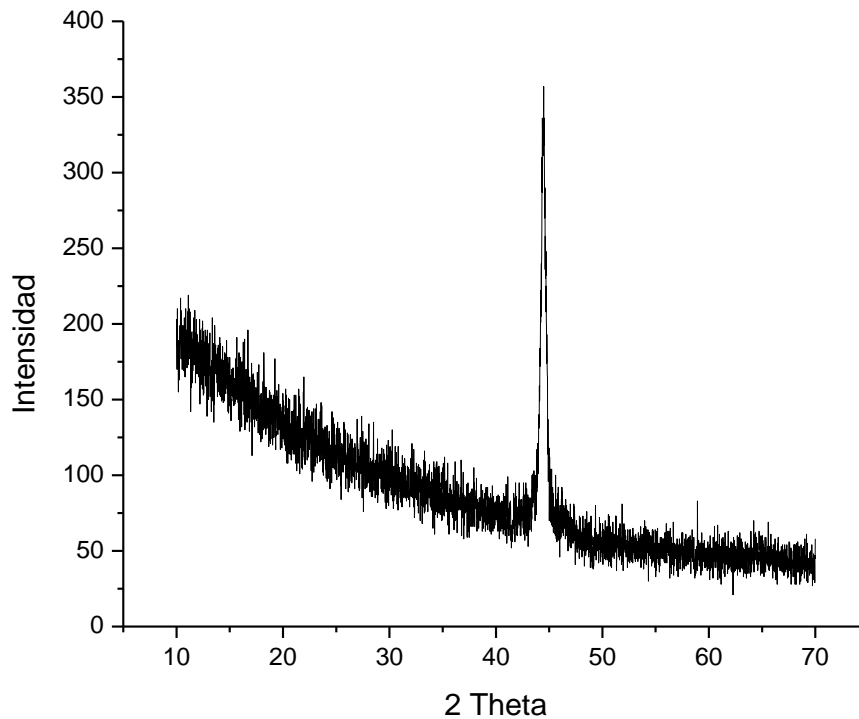


Fuente: Autores

### 4.2.3. Difracción de rayos X con incidencia de haz rasante

La figura 12 muestra el perfil de difracción de rayos X para una película de N-TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 preparada con una capa y llevada a una temperatura de calcinación de 350 °C.

**Figura 12.** Perfil de difracción para una película de N-TiO<sub>2</sub>



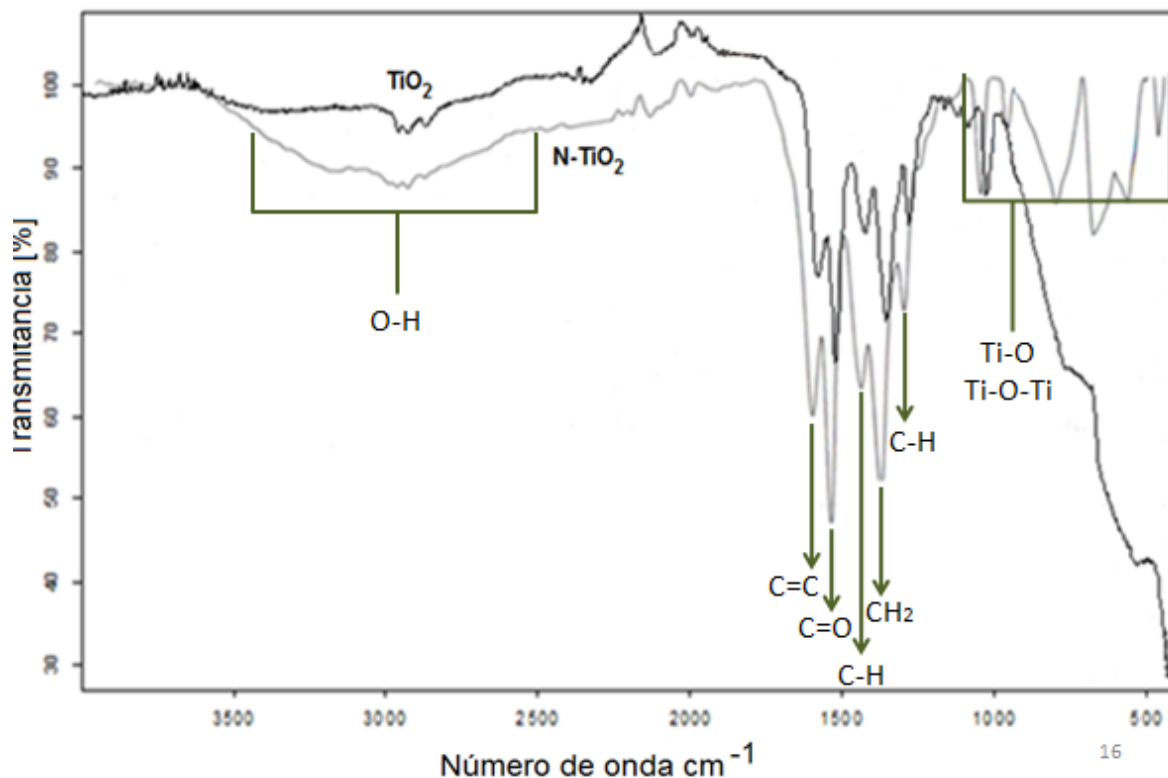
Fuente: Autores

La reflexión presente a 44.5° corresponde al soporte de acero inoxidable, lo cual indica que la película es muy delgada. Además debido al proceso de lijado sobre el acero, el recubrimiento no presenta una superficie plana y esto dificultó la medición de la fase cristalina de la película.

#### 4.2.4. Caracterización de polvos de $\text{TiO}_2$ y $\text{N-TiO}_2$ por espectroscopia infrarroja

La figura 13 muestra los espectros infrarrojos obtenidos de polvos no dopados y polvos dopados a partir del procedimiento 1.

**Figura 13.** Espectros de ATR-IR para polvos de a)  $\text{N-TiO}_2$  y b)  $\text{TiO}_2$



Fuente: Autores

La tabla 6 muestra las bandas de mayor intensidad obtenidas de los espectros en polvos no dopados y polvos dopados. Las bandas anchas con número de onda en 2954 y 2923  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a absorciones en el grupo C-H <sup>[50]</sup>. El acacH libre muestra una banda de absorción ancha alrededor de 1620  $\text{cm}^{-1}$  pero en los espectros de la figura 13 hay una división de las frecuencias de tensión del C=C y C=O representado por las bandas a 1580 y 1525  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$

respectivamente, siendo un indicio que los ligandos acac están unidos directamente al titanio <sup>[51]</sup>. Las bandas entre 1425 y 1280  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a vibraciones C-H,  $\text{CH}_2$  y C-H respectivamente, provenientes de compuestos orgánicos remanentes del proceso <sup>[52,53]</sup>.

**Tabla 6.** Comparación de las bandas de IR para polvo no dopado vs polvo dopado a partir del procedimiento 1.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) Polvo no dopado	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Vibraciones
	Polvo dopado (Procedimiento 1)		
2954.67	-	-	C-H
-	2923.64	-	
1580.46	1584.70	-	C=C
1522.98	1524.14	-	C=O
1423.35	1421.25	-	C-H
1356.41	1358.92	-	$\text{CH}_2$
1280.49	1279.79	-	C-H
-	772.20	-	Ti-O
-	649.47	-	Ti-O-Ti
-	437.34	-	

A diferencia de los polvos no dopados, los polvos dopados presentan bandas definidas en el intervalo de 500 a 700  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos funcionales Ti-O y Ti-O-Ti. Cabe resaltar que las tonalidades observadas para el polvo dopado frente al no dopado son ligeramente diferentes (ANEXO F).

#### 4.2.5. Estudios electroquímicos

Las medidas electroquímicas son de gran importancia en la caracterización de las películas semiconductoras. De estas se puede obtener información valiosa en la búsqueda de la mayor eficiencia del proceso oxidativo de fenol. Algunas de estas características son la temperatura de calcinación, el tipo de procedimiento, la fotoactividad de las películas o la modificación de estas mismas.

##### 4.2.5.1. Voltamperometría cíclica para las temperaturas de calcinación

Se realizaron voltamperogramas de 5 ciclos, con y sin iluminación para películas de N-TiO<sub>2</sub> a partir de los procedimientos 1 y 2 calcinadas a 300 °C, 350 °C y 400°C, figura 14. Para cada material se establecieron las ventanas de potencial indicadas en la tabla 7

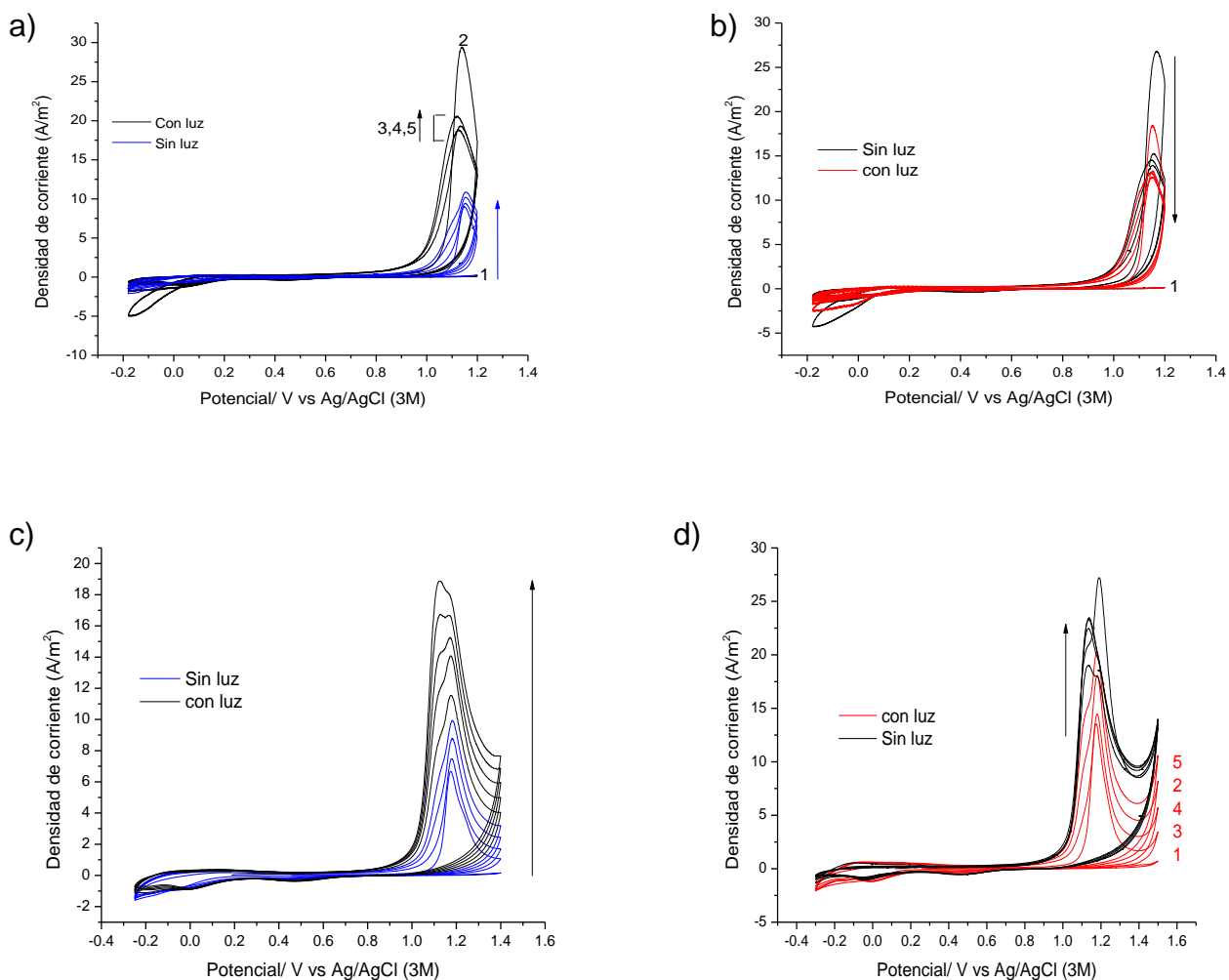
**Tabla 7.** Ventanas de potencial en función de la temperatura de calcinación

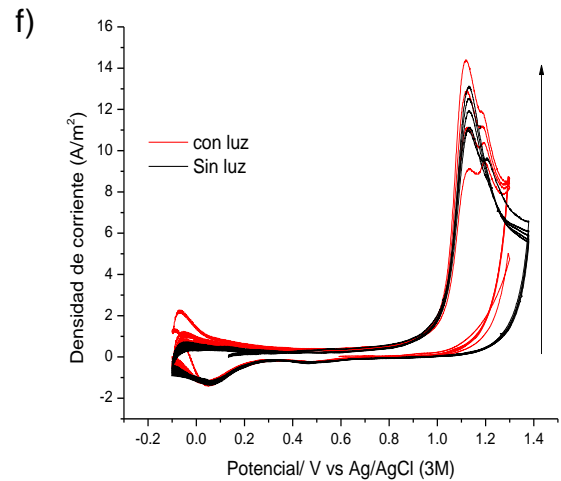
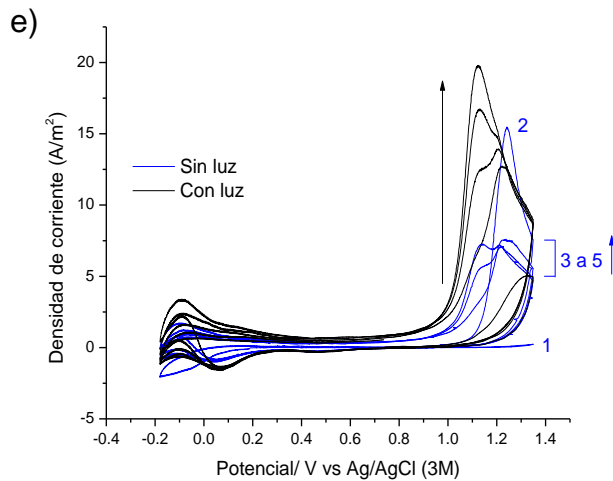
Temperaturas de calcinación (°C)	Ventana de potencial (V vs Ag/AgCl (3M) )	
	Procedimiento 1	Procedimiento 2
300	-0.18 a 1.2	-0.18 a 1.2
350	-0.25 a 1.4	-0.3 a 1.5
400	-0.18 a 1.35	-0.1 a 1.38 (Sin luz) -0.1 a 1.3 (con luz)

Para las gráficas a) y b) en las cuales se utilizaron películas sometidas a una temperatura de calcinación de 300 °C se observa una marcada diferencia entre el procedimiento 1 y el procedimiento 2. Para el procedimiento 1 se observa un leve crecimiento de la densidad de corriente acompañado de una contribución muy

pequeña de fotocorriente. Para el procedimiento 2 se aprecia una disminución de la densidad de corriente, acompañada de una fotocorriente casi despreciable. Por tanto las películas tratadas térmicamente a 300 °C no son la mejor opción en la reacción de oxidación de fenol.

**Figura 14.** Voltamperogramas de N-TiO<sub>2</sub> para los procedimientos 1 (azul) y 2 (rojo). Obtenidos a 300 °C (a y b), 350 °C (c y d) y 400 °C (e y f).





Fuente: Autores

Las películas calcinadas a 400 °C muestran que para el procedimiento 1 figura 14 (e) hay un aumento de la densidad de corriente en la película iluminada con cada ciclo, mientras que la película sin iluminación no muestra un patrón en el aumento o disminución de densidad de corriente. Para el procedimiento 2 figura 14 (f) se aprecia un pequeño aumento de la densidad de corriente con cada ciclo para los experimentos con luz y sin luz, sin embargo, no hay diferencia notoria entre el experimento con luz y sin luz.

Finalmente, en la figura 14 (c y d) se muestra que las películas con tratamiento térmico de 350 °C del procedimiento 2 no hay contribución de la luz al proceso de oxidación, ya que la densidad de corriente para la película sin iluminación es mayor que para la película con iluminación. Por el contrario, en la película del procedimiento 1 se aprecia claramente una tendencia de crecimiento de la densidad de corriente a medida que transcurre cada ciclo y una contribución notoria de fotocorriente al ser iluminada la película. Por tanto la película del procedimiento 1 tratada térmicamente a 350 °C es la mejor opción para realizar la reacción de oxidación de fenol en presencia de iluminación.

#### 4.2.5.2. Voltamperometría cíclica para los procedimientos 1 y 2

La figura 15 muestra voltamperogramas de 5 ciclos a una velocidad de barrido de 0.01 V/s con y sin iluminación para películas preparadas por los procedimientos 1 y 2 con temperatura de calcinación de 350 °C.

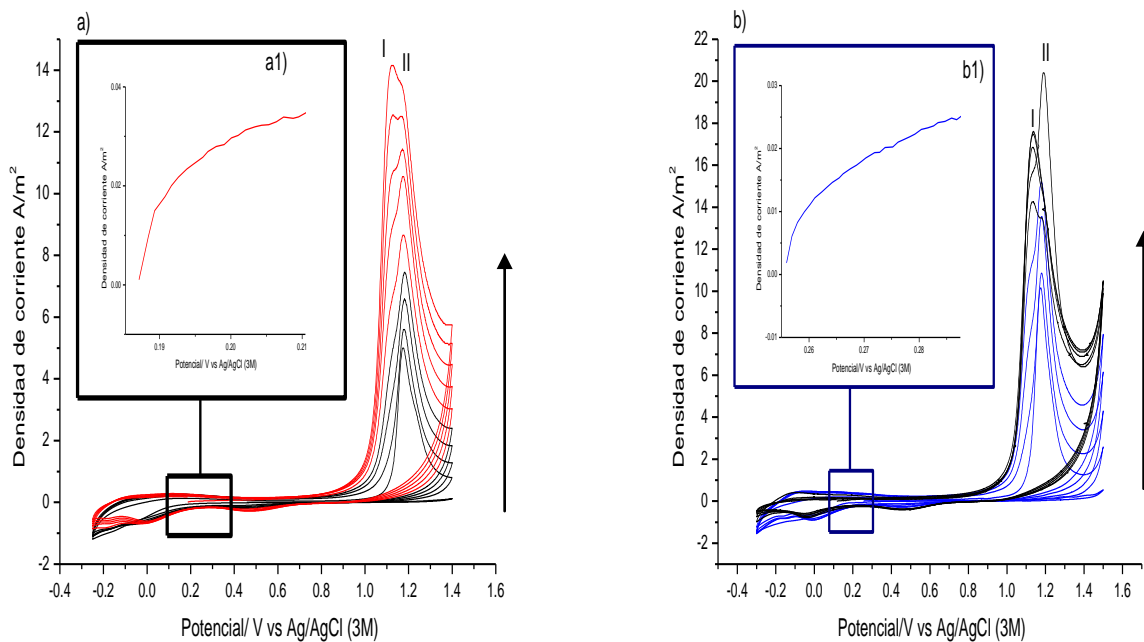
En los voltamperogramas cíclicos de la figura 15 se observa una densidad de corriente anódica mayor para el caso del procedimiento 2, sin embargo, el aumento de la densidad de corriente con cada ciclo no es significativo, además en la figura 15 b) azul se observa menor densidad de corriente que para el proceso sin luz figura 15 b) negro.

En contraste, para el material obtenido por el procedimiento 1 se observa un aumento en la densidad de corriente con cada ciclo y una mayor contribución a la corriente por efecto de la luz figura 15 a) rojo. Por tanto, la película del procedimiento 1 se seleccionó para realizar la oxidación de fenol debido a la alta contribución de la luz visible a la corriente.

Por otra parte, dos picos fueron detectados a 1.1 y 1.2 V denominados I y II respectivamente, como se muestra en la figura 15. El pico I ha sido registrado por la literatura como producto del primer paso de oxidación de fenol, mientras que II es atribuido por algunos autores a productos de oxidación por la lámina de acero inoxidable <sup>[54,55]</sup>.

En la figura 15 (a1 y b1) se muestra un acercamiento en la región de potencial a circuito abierto para ambos procedimientos con luz, en donde se observa un pequeño aumento de densidad de corriente atribuida a la formación de pares (e-, h+).

**Figura 15.** Voltamperometría cíclica: a) Películas de N-TiO<sub>2</sub> obtenidas por el procedimiento 1. a1) Acercamiento en el OCP. b) Películas de N-TiO<sub>2</sub> obtenidas por el procedimiento 2. b1) Acercamiento en el OCP



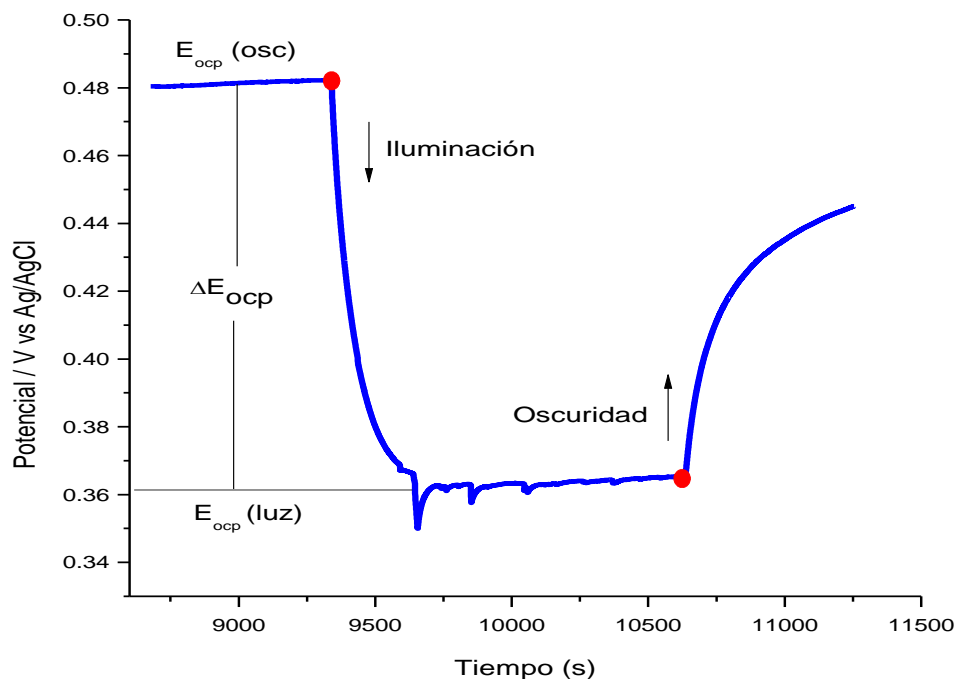
Fuente: Autores

#### 4.2.5.3. Medidas de potencial a circuito abierto

Las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) se realizaron con el fin de estudiar la fotorespuesta de una película preparada por el procedimiento 1 sin flujo neto de corriente a través del circuito externo de la celda. El tiempo de la medida fue de 11250 segundo obteniéndose un perfil típico de un semiconductor tipo n (Figura 16). La absorción de radiación por parte del electrodo de N-TiO<sub>2</sub> genera pares (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) que favorecen reacciones de oxidación-reducción en la interfaz semiconductor/solución, modificando el valor de OCP, el cual varía hacia potenciales menos positivos debido a la acumulación de electrones en la banda de conducción hasta que se alcanza un potencial estacionario. Posteriormente,

cuando la luz es apagada, el OCP varía hacia valores de potencial más positivos para alcanzar finalmente un estado estable en la oscuridad [56].

**Figura 16.** Evolución del OCP para una película de una capa de N-TiO<sub>2</sub> obtenida calcinando a 350 °C



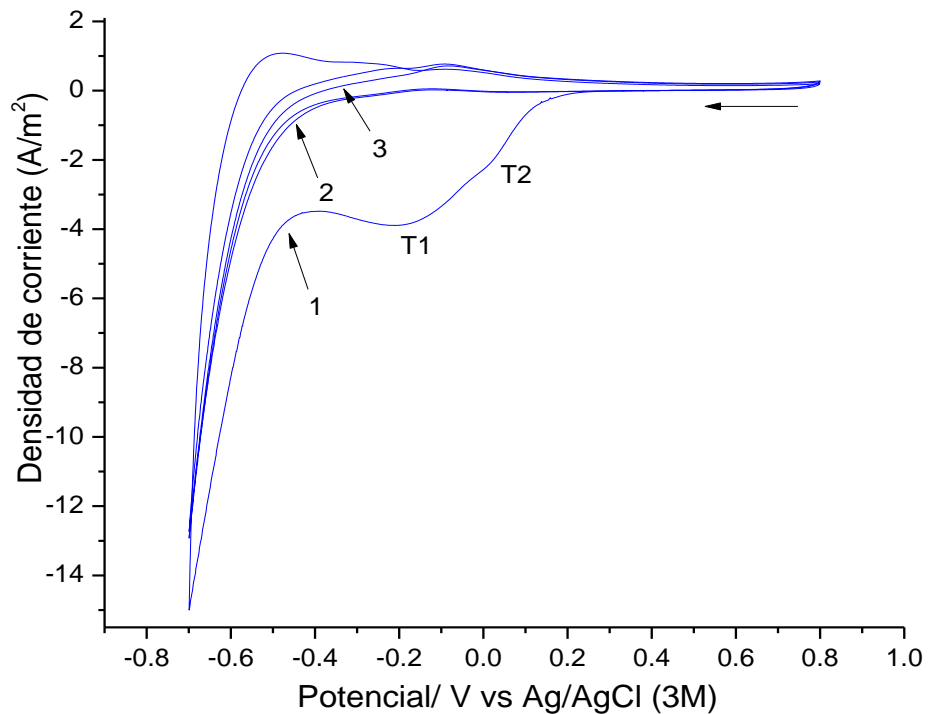
Fuente: Autores

#### 4.2.5.4. Caracterización electroquímica del electrodo

Con la finalidad de caracterizar el material del electrodo se realizaron medidas de voltamperometría cíclica en una solución 0.1 M de HClO<sub>4</sub> para películas con 1 capa de recubrimiento, un área activa de 2 cm<sup>2</sup> y un tratamiento térmico de 350 °C. El barrido de potencial se inició hacia potenciales negativos. En el CV de la figura 17 se observa que el primer ciclo característico del dióxido de titanio difiere considerablemente del segundo y tercer ciclo. En el primer ciclo se observan dos

picos solapados T1 y T2. T1 se debe a la presencia de carbono en el  $\text{TiO}_2$  y T2 al resultado del llenado energético de la banda de conducción. La diferencia que hay entre el segundo y tercer ciclo comparados con el primero, comprueban la modificación de la película debido a la reducción de sí misma. Esta reducción propia de la película genera un quebramiento acompañado de una posterior caída [57].

**Figura 17.** Voltamperograma cíclico repetitivo de una película de N- $\text{TiO}_2$  en 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  obtenida por el procedimiento 1



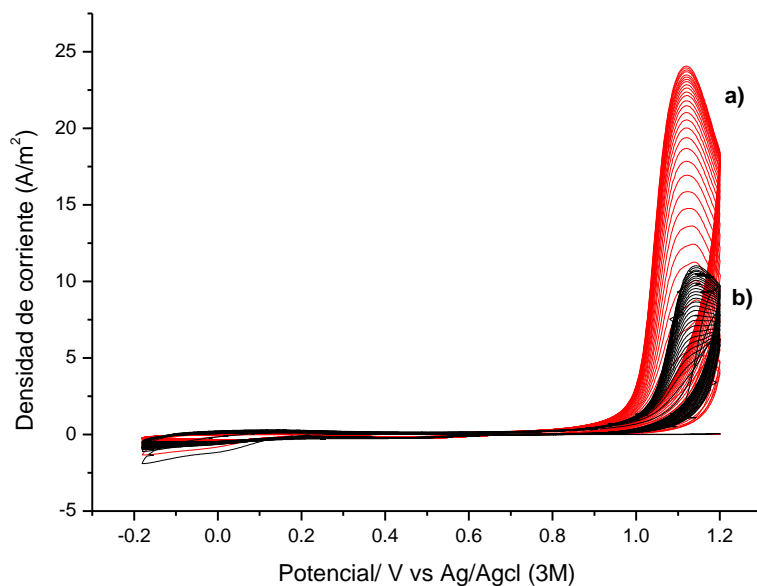
Fuente: Autores

Del mismo modo ocurre el proceso de reducción en la película de N- $\text{TiO}_2$  para el procedimiento 2 (ANEXO H).

#### 4.2.5.5. Voltamperometría repetitiva de 30 ciclos

Con el fin de estudiar el proceso de oxidación de fenol para la película de N-TiO<sub>2</sub> del procedimiento 1 se estudió el comportamiento electroquímico en el intervalo de -0.2 V a 1.2 V para evitar los procesos que ocurren en la evolución del medio (electrólisis del agua). En la figura 18 se muestra un voltamperograma de 30 ciclos en el cual se observa un aumento en la fotoactividad de la película con el aumento de los ciclos.

**Figura 18.** Voltamperometría de 30 ciclos repetitivos para película de N-TiO<sub>2</sub> (a) con iluminación y (b) sin iluminación

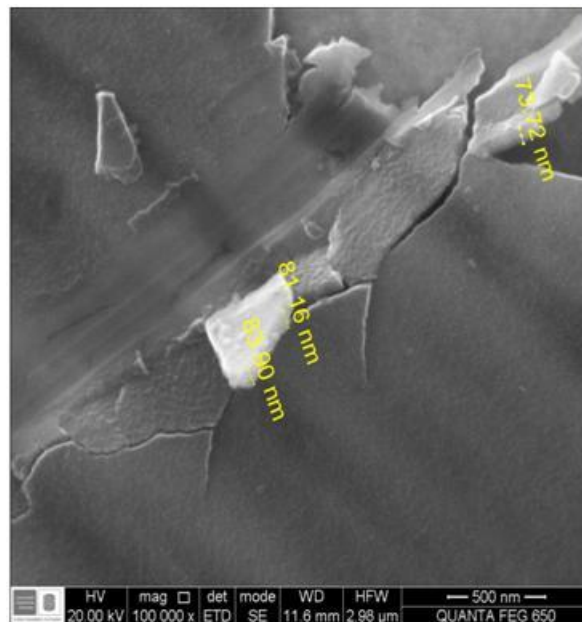


Fuente: Autores

Con la finalidad de observar si sucede alguna modificación en la película de N-TiO<sub>2</sub> después de haber realizado 30 ciclos repetitivos de oxidación y reducción se analizó por FE-SEM. En la figura 19 se observa que hay formación de fracturas y fragmentos de material desprendido con espesores de aproximadamente 80 nm,

dejando expuesta la superficie del sustrato. El haber caracterizado hasta -0.2 V ocasionó que las especies de carbono en la película se redujeran dañando la superficie del electrodo.

**Figura 19.** Micrografía FE-SEM a película de N-TiO<sub>2</sub> en voltamperometría de 30 ciclos con luz

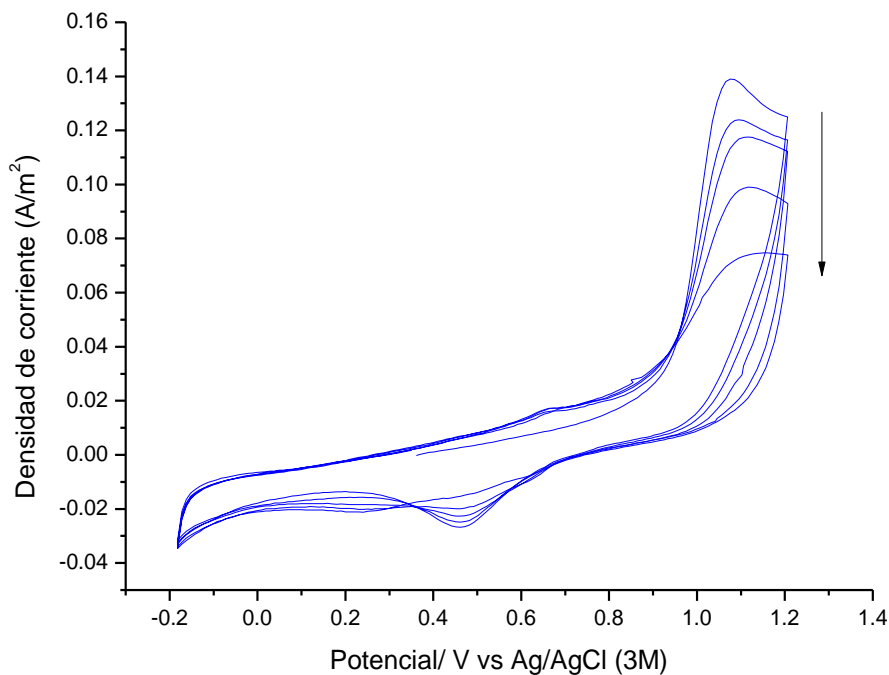


Fuente: Autores

#### 4.2.5.6. Voltamperometría cíclica en un electrodo de platino

Con la finalidad de comparar la actividad de las películas de N-TiO<sub>2</sub> con otro material se empleó un electrodo de platino en un experimento bajo las mismas condiciones de reacción. Los voltamperogramas obtenidos se observan en la figura 20. En el voltamperograma del platino se observa una disminución de la densidad de corriente con cada ciclo, lo que indica la pasivación del material debido a la formación de un polímero fenólico.

**Figura 20.** Voltamperograma de 5 ciclos repetitivos en un electrodo de platino utilizado como ánodo



Fuente: Autores

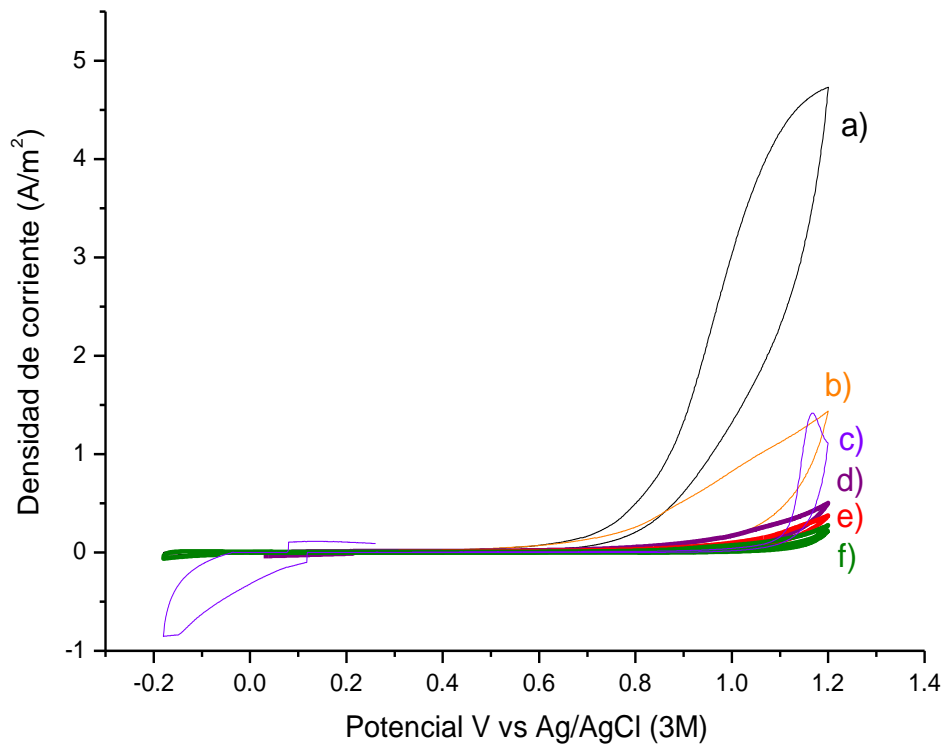
### **4.3. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub> EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

Con el fin de obtener la oxidación de fenol en el proceso fotoelectrocatalítico, se tuvieron en cuenta las variables a establecer tales como pH, voltaje aplicado y el electrolito.

Se realizaron CV bajo iluminación en condiciones ácidas, básicas y neutras con el fin de observar la variación en la densidad de corriente obtenida para cada medida. Los valores de pH fueron ajustados con la adición de NaOH 5 M, a excepción de la solución a pH 1. Las curvas obtenidas a pH 1, 3, 5, 7, 9 y 11 se

muestran en la figura 21. Entre mayor es la basicidad de la solución la corriente aumenta, por lo que la oxidación de fenol se ve favorecida por la presencia de iones hidroxilo que facilitan la formación de radicales hidroxilo fuertemente oxidantes.

**Figura 21.** Voltamperogramas cíclicos de películas de N-TiO<sub>2</sub> a pH 11 (a), pH 9 (b), pH 1 (c), pH 5 (d), pH 3 (e) y pH 7 (f).

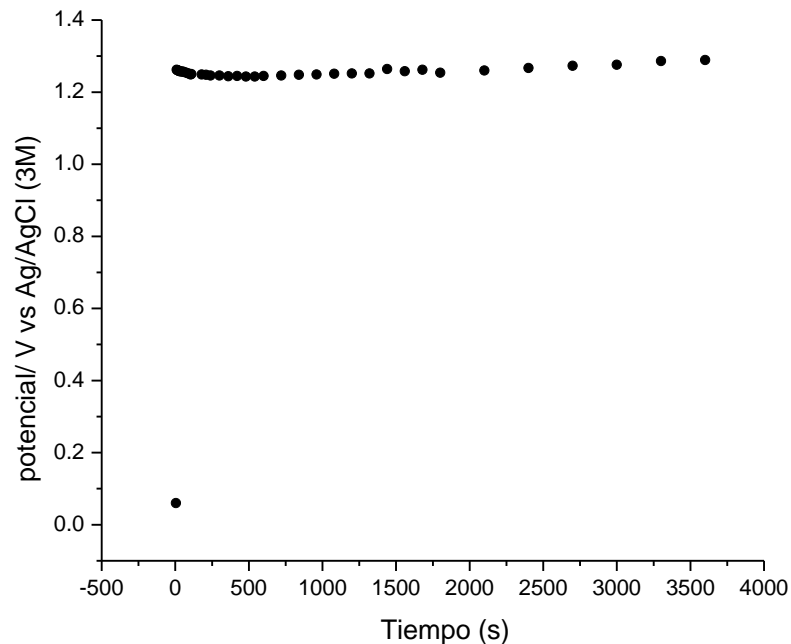


Fuente: Autores

Suministrando un voltaje de 2 V en una celda de dos electrodos se midió el potencial establecido en el ánodo con un electrodo de referencia. En la figura 22 se observa que el valor de potencial del ánodo cuando este se ilumina alcanza un potencial de 1.262 a 1.289 V encontrándose en la zona de limitación por

transferencia de masa que beneficia la oxidación de fenol como se muestra en los CV de la figura 18. Por tanto, un potencial de 2 V es una condición favorable para la oxidación de fenol (ANEXO J).

**Figura 22.** Medida experimental de potencial vs tiempo



Fuente: Autores

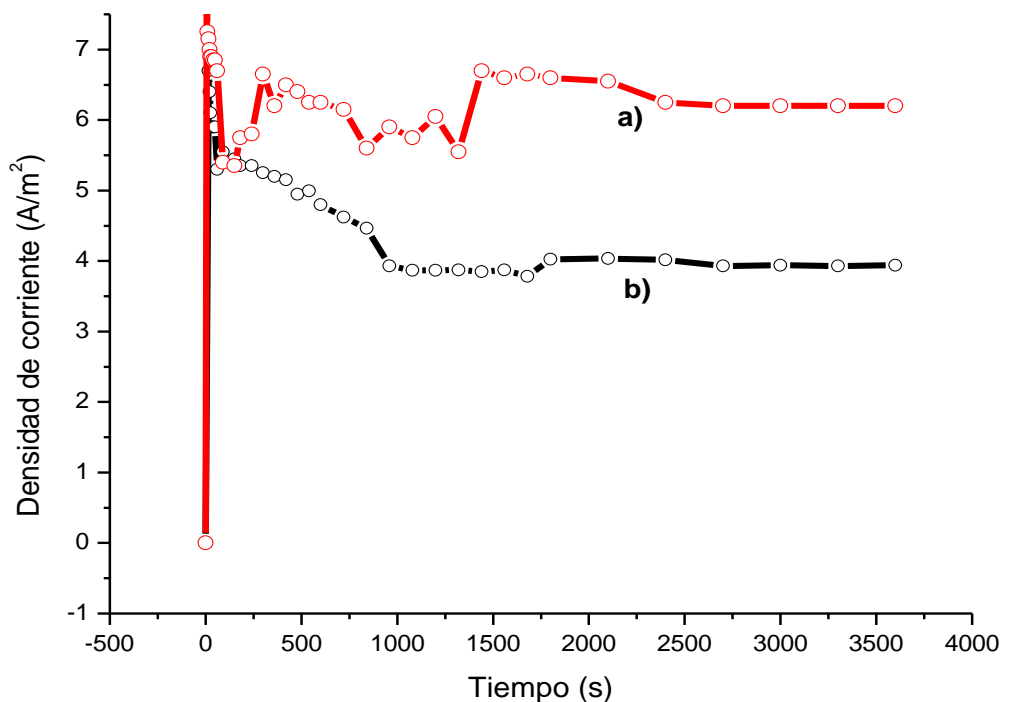
En la búsqueda de la mayor eficiencia de un proceso fotoelectrocatalítico no solamente las variables de pH y potencial aplicado son fundamentales, también es de suma importancia el electrolito a utilizar. Con el fin de establecerlo se hicieron mediciones fotoelectrocatalíticas en una celda de dos electrodos utilizando NaCl. Los experimentos con NaCl dieron como resultado la corrosión de la película de acero inoxidable AISI-SAE 304 y la formación de un precipitado desfavorable para el proceso, producto de la polimerización del fenol (ANEXO K). Micrografías de la película de N-TiO<sub>2</sub> se tomaron antes y después de la fotoelectrocatalisis, en las cuales se logran evidenciar puntos de corrosión en el sustrato y la presencia de

cloro en un porcentaje de 4.03% (ANEXO L). Esto indica que el NaCl no es el mejor electrolito a utilizar, por ello se utilizó el HClO<sub>4</sub> ya que es un electrolito fuerte, se ioniza fácilmente y no produce ninguna especie de precipitados.

#### 4.3.1. DEGRADACIÓN DE FENOL

Los resultados de fotoelectrocatalisis con películas de N-TiO<sub>2</sub> en presencia y ausencia de iluminación a soluciones de concentración 1 mM de fenol y 0.1 M de HClO<sub>4</sub> y con aplicación de un potencial de 2 V muestran claramente densidades de corriente mayores para el proceso fotoelectroquímico (figura 23) (ANEXO N).

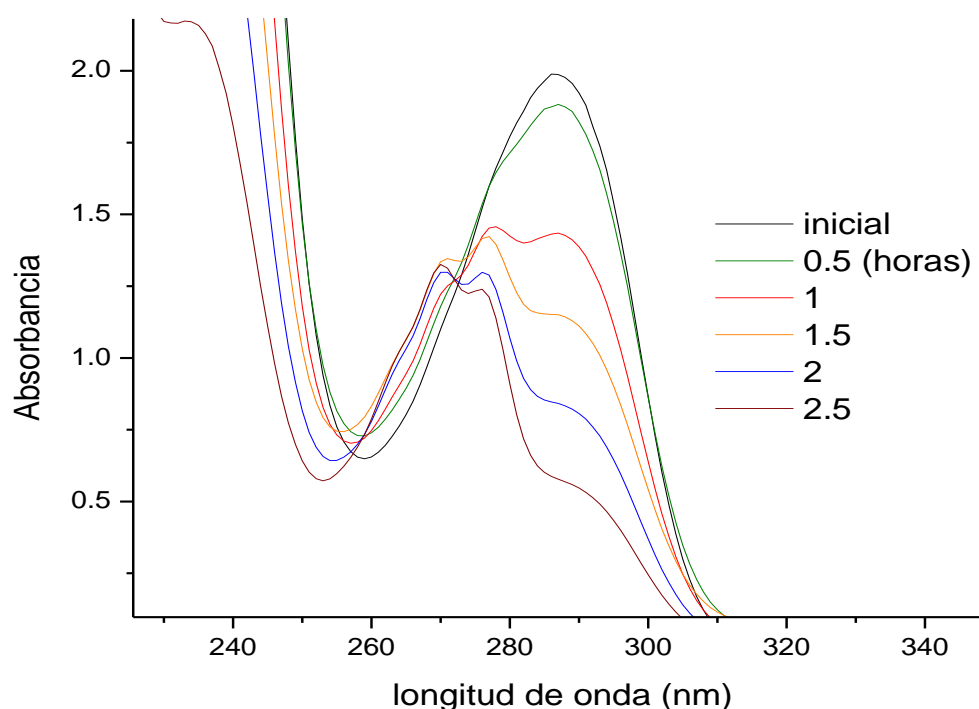
**Figura 23.** Curva de densidad de corriente vs tiempo en la reacción fotoelectrocatalítica de fenol (a) con luz y (b) sin luz



Fuente: Autores

Un seguimiento por UV-Vis realizado a la reacción cada 30 minutos es mostrado en la figura 24, observándose una apreciable disminución de la banda a 287 nm. La formación de dos bandas a 276 y 269 nm (productos de la reacción de oxidación) empiezan a definirse después de transcurrida una hora tendiendo a disminuir con el tiempo.

**Figura 24.** Espectro UV-VIS del seguimiento fotoelectrocatalítico en el tiempo



Fuente: Autores

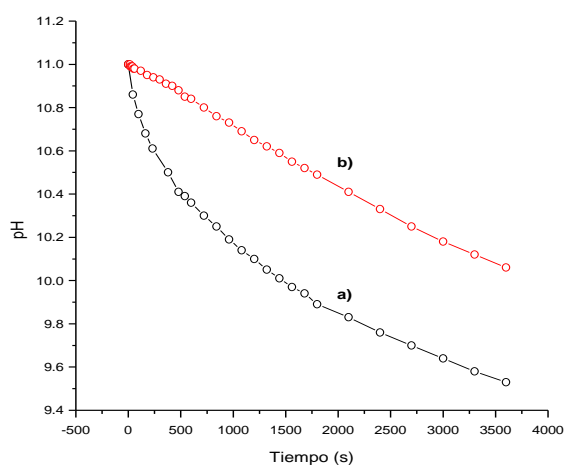
Se realizó una curva de calibración con soluciones 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  y de 5, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de fenol, con el fin de obtener el porcentaje de degradación de fenol (ANEXO M). En la tabla 8 se muestran los porcentajes de degradación de fenol, calculados a tiempos de 30 minutos cada uno durante 2.5 horas de reacción.

**Tabla 8.** Porcentajes de degradación de fenol en el tiempo

Tiempo de reacción (horas)	Degradación promedio (%)
0	0
0.5	5.31
1	28.09
1.5	42.55
2	58.26
2.5	71.65

Adicionalmente, se registró la evolución del pH en el tiempo en la cual se observó disminuciones para experimentos con y sin iluminación como se muestra en la figura 25. Estas se atribuyen a que las especies básicas ( $\text{HO}^-$ ) se consumen durante la reacción.

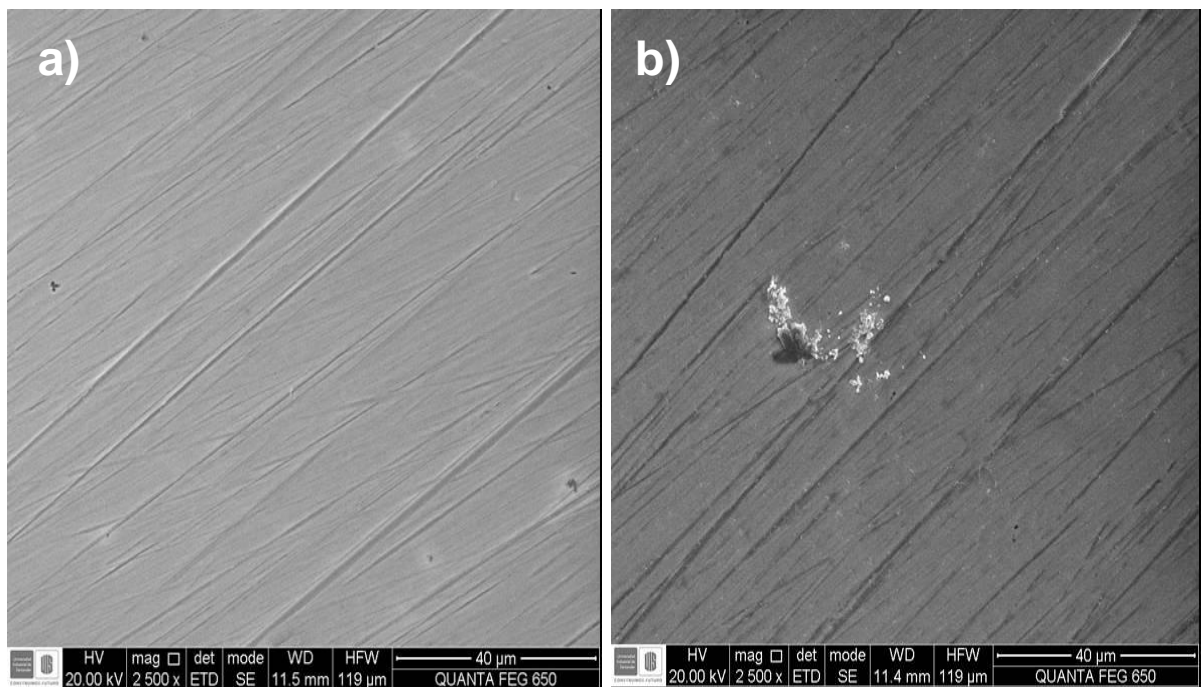
**Figura 25.** Variación del pH en función del tiempo para la reacción fotoelectrocatalítica en (a) presencia y (b) ausencia de iluminación



Fuente: Autores

Finalmente, en la figura 26 se pueden observar Micrografías tomadas para la película de N-TiO<sub>2</sub> antes y después de la fotoelectrocatalisis, en las cuales se logra evidenciar un pequeño agregado en la superficie de la película probablemente resultado de los procesos de adsorción sobre esta o resultado del proceso de hidrólisis y tratamiento térmico que se llevó inicialmente la película. El análisis de composición porcentual elemental sobre el agregado arrojó un valor de 1.62% atómico para el Na elemento que no se encuentra en los EDS de la película antes del experimento. En el experimento la película no sufre cambios notorios en su estructura.

**Figura 26.** Micrografías a 2500x. a) Antes y b) Después del proceso fotoelectrocatalítico

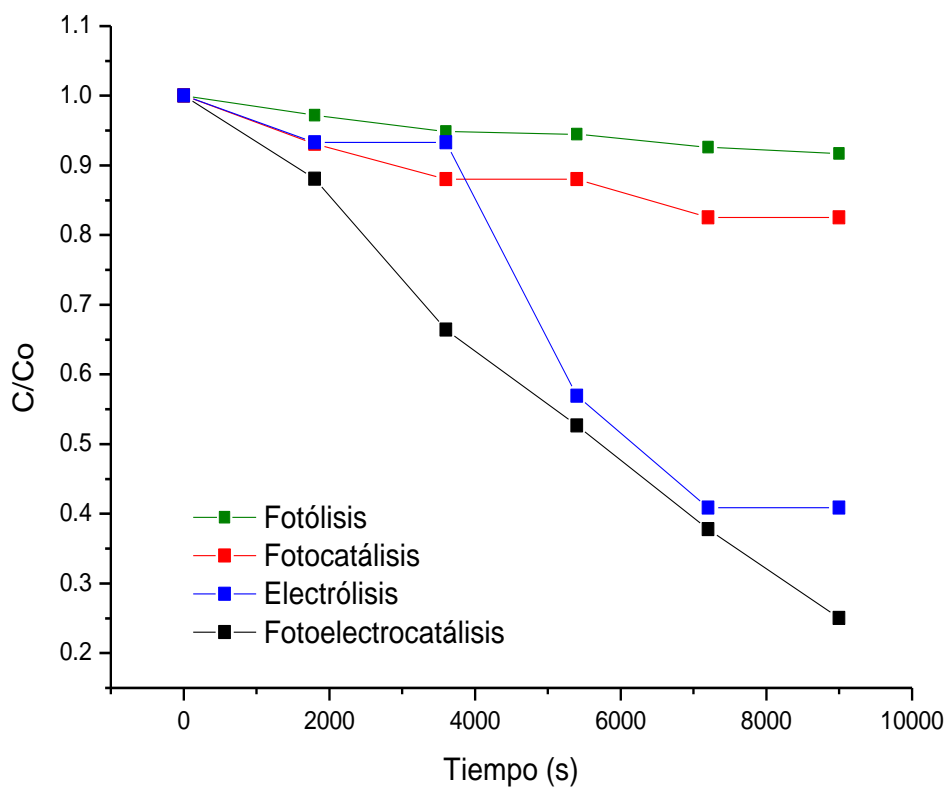


Fuente: Autores

### 4.3.2. VELOCIDAD COMPARATIVA DE LAS REACCIONES DE FOTÓLISIS, FOTOCATÁLISIS, ELECTRÓLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS

Se realizaron medidas de fotólisis, fotocatálisis, electrólisis y fotoelectrocatalítis, como se muestra en la figura 27. Estos se efectuaron con el fin de comparar el efecto de cada una de las técnicas sobre la reacción de oxidación de fenol bajo las mismas condiciones de oxidación fotoelectrocatalítica.

**Figura 27.** Velocidad de las reacciones de fotólisis, fotocatálisis, electrólisis y fotoelectrocatalítis



Fuente: Autores

Los porcentajes de degradación para la fotólisis, fotocátalisis, electrólisis y fotoelectrocátalisis se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Porcentajes de degradación de fenol para las reacciones de fotólisis, fotocátalisis, electrólisis y fotoelectrocátalisis

Tipo de reacción	Degradación de fenol (%)
	Promedio
Fotólisis	3.3
Fotocátalisis	9.5
Electrólisis	49.2
Fotoelectrocátalisis	71.6

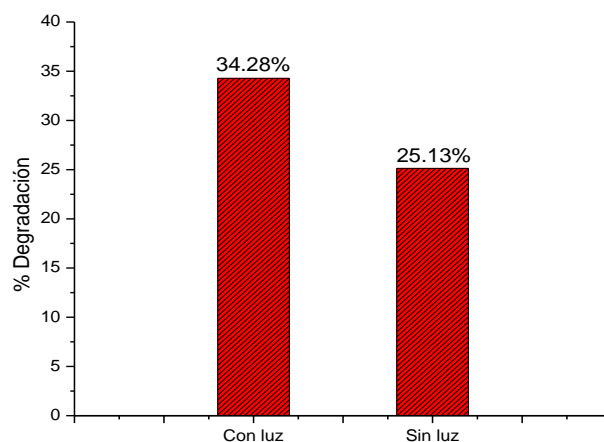
En la fotólisis (exposición directa a la luz en ausencia de fotoánodo) se obtuvo un porcentaje de degradación casi despreciable (3.3%), esto se debe a que la solución no es fotoreactiva a la luz visible. Para la fotocátalisis hay un pequeño porcentaje de degradación (9.5%), este se debe a la contribución de la fotocorriente originada por la exposición a la luz visible de la película de N-TiO<sub>2</sub>. En la electrólisis el porcentaje de degradación es de 49.2%, un porcentaje notablemente mayor con respecto a las dos anteriores técnicas, esto se debe a que la diferencia de potencial aplicada contribuye a la estabilización espacial de cargas, es decir, evita la recombinación de pares (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>). Finalmente para la fotoelectrocátalisis se obtiene un porcentaje de degradación de 71.6%, el cual está por encima de las demás técnicas. Por tanto, se deduce que la técnica con mayor contribución al proceso de oxidación de fenol corresponde a la fotoelectrocátalisis, debido al aporte de la luz visible (fotocátalisis) y al potencial aplicado (electrólisis).

### 4.3.3. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS

Adicionalmente estudios llevados a cabo en naranja de metilo señalan que el uso de las películas de N-TiO<sub>2</sub> no se limita únicamente al fenol, sino que presenta degradación frente a otras sustancias como los colorantes.

El naranja de metilo es un colorante de fórmula C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S, el cual fue oxidado por fotoelectrocatalisis bajo condiciones distintas a las de oxidación del fenol. Se utilizaron 40 mL de una solución de fenol de 5 ppm y de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, con una película de N-TiO<sub>2</sub> de relación 1:1.2 (butóxido de titanio: amoníaco), recubierta con 5 capas, con un área activa de 3 cm<sup>2</sup> y calcinada a 300 °C como fotoánodo, y un cátodo de platino. La reacción se llevó a cabo por 3.5 horas bajo agitación de 600 rpm sin burbujeo de aire. Los porcentajes de degradación obtenidos para los experimentos con luz y sin luz, se muestran en el diagrama de barras (figura 28), (ANEXO O).

**Figura 28.** Porcentajes de degradación en experimento fotoelectrocatalítico en solución de naranja de metilo



Fuente: Autores

## 5. CONCLUSIONES

La obtención de soles estables se ve influenciada por la cantidad de agua agregada en el proceso por lo cual su síntesis llevó a la obtención de películas de N-TiO<sub>2</sub> en la relación molar con la mayor cantidad de agua aceptable.

La disminución del band-gap es promovida por el dopaje con nitrógeno de las películas.

La metodología electroquímica permitió encontrar las condiciones para oxidar fenol: energía requerida para el proceso, pH (básico) y el electrolito soporte (HClO<sub>4</sub>).

La oxidación fotoelectrocatalítica de fenol sobre películas de N-TiO<sub>2</sub> mostró mejores resultados en comparación con el proceso fotocatalítico y electrolítico.

El material sintetizado de N-TiO<sub>2</sub> es adecuado hacia el proceso de oxidación de fenol.

Las películas de N-TiO<sub>2</sub> son versátiles en la degradación de distintos compuestos orgánicos.

## 6. RECOMENDACIONES

Usar amoníaco en fase gaseosa como precursor de nitrógeno para comparar su efecto en las propiedades fotoelectrocatalíticas de oxidación de fenol.

Estudiar el efecto fotoelectrocatalítico en sustratos diferentes al acero inoxidable, ya sean vidrio conductor, titanio u otros.

Evaluar variables de oxidación como la relación área del electrodo/volumen, distancia entre los electrodos y concentración del electrolito.

Determinar el tiempo para la degradación total de fenol.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] CANDAL, R.; ZELTNER, W. Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. *J. Environ. Eng.*, 125, (1999). p. 906-912
- [2] SHIVA, V. Las guerras del agua. Privatización, contaminación y lucro. Capítulo 1. Ed. Siglo XXI , México, 2003. p. 45-48
- [3] ACEVEDO, S. Estudio de adsorción de fenol y 2,4-dinitrofenol desde solución acuosa sobre materiales porosos obtenidos a partir de huesos de bovino, porcino y pollo. Tesis Mag. Bogota, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, facultad de ciencias, departamento de Química. 2011.
- [4] PÉREZ, M. Reproducción de biomasa para remoción de fenol en agua residual industrial procedente de la refinería Miguel Hidalgo. Tesis de grado. Tula de Allende, Hidalgo: Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji. 2013.
- [5] WILLIAMS, D.; SITHOLE, B. Halogenated phenols in water at forty Canadian potable water treatment facilities. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 69, (1986) p. 807-810
- [6] CHEN, Y. TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Appl. Catal. B-Environ*, 62, (2006). p.255-264
- [7] GNASER, H.; ORENDORZ, A.; ZIEGLER, C. Photoelectron spectroscopy of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films. *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2005). p. 85-88
- [8] GELOVER, S.; MONDRAGON, P. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photoch. Photobio. A.*, 165, (2004). p. 241-246

- [9] IBÁÑEZ, P. Propiedades coloidales de partículas de  $\text{TiO}_2$ : aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis doctoral. Granada: Universidad de Granada. Departamento de física aplicada. 2003.
- [10] SOTO, T. Síntesis de partículas de dióxido de titanio por el método de sol-gel secado por pulverización y su aplicación en fotooxidación. Tesis Mag. Morelia, Michoacán: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de ingeniería química. 2011.
- [11] VALENTIN, C.; FINAZZI, E. N-doped  $\text{TiO}_2$ : Theory and experiment. Chem. Phys., 339, (2007). p. 44-56
- [12] TESTA, J. Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  y  $\text{Pt/TiO}_2$ . Tesis doctoral. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2012.
- [13] LÓPEZ, D.; LOZADA, W. Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado. ACI, 2, (2011). p. 47-58
- [14] ANSARI, Z.; DUNNILL, C. Visible light photocatalysts—N-doped  $\text{TiO}_2$  by sol-gel, enhanced with surface bound silver nanoparticle islands. J. Mater. Chem., 21, (2011). p. 11854-11861
- [15] CHIEROTTI, M.; LIVRAGHI, S. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Active in Photocatalytic Reactions with Visible Light: A Multi-Technique Characterization of Differently Prepared Materials. J. Phys. Chem. C., 112, (2008). p. 17244–17252
- [16] LLANO, B.; MARÍN, J. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio. Universidad Tecnológica de Pereira. Scientia et Technica Año XIII, 36, (2007)

- [17] ROSALES, J. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Tesis de grado. Poza rica, Veracruz: Universidad veracruzana. Facultad de ciencias químicas. 2010.
- [18] DUNNILL, C. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films: photocatalytic applications for healthcare environments. Dalton Trans., 40, (2011). p. 1635-1640
- [19] AGUILAR, J. Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Sol-Gel. Tesis doctoral. Iztapalapa: Universidad Autónoma Metropolitana. División de Ciencia Básicas e Ingeniería. 2001.
- [20] FERNÁNDEZ, A.; GUZMÁN, A. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Rev. Acad. Colomb. Cienc., 31, (2007). p. 530-536
- [21] BROWN, T. Chemistry: The Central Science (9th Edition). Ed. Prentice Hall. 2002. 511-513 p.
- [22] GÓMEZ, N. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis doctoral. Madrid: Universidad autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Departamento de Química Inorgánica. 2012.
- [23] NAYAN, N.; SENAIN, I. Structural and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Derived from Sol-gel Method using Titanium (IV) Butoxide. International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering), 2, (2010). p. 29-35

- [24] FENG, L.; RODRIGO, M. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.*, 228, (2013). p. 944–964
- [25] ALONSO, J. Tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el proceso Fenton heterogéneo. Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. 2008.
- [26] KASSIM, A.; ZAINAL, Z. Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. *J. Photoch. Photobio. C.*, 172, (2005). p. 316-321
- [27] JIANG, D.; ZHAO, H. Photoelectrocatalytic oxidation of organic compounds at nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes in a thin-layer photoelectrochemical cell. *J. Catal.*, 250, (2007). p. 102-109
- [28] BRILLAS, E.; OTURAN, M. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, (2007). p. 1-18
- [29] ZHAO, L. Photocatalytic degradation of microcystin-LR using TiO<sub>2</sub> nanotubes under irradiation with UV and natural sunlight. *Chinese Sci. Bull.*, 58, (2013). p. 1156-1161
- [30] XIAOLI, Y. Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol Using a TiO<sub>2</sub>/Ni Thin-film Electrode. *Korean J. Chem. Eng.*, 20, (2003). p. 679-684
- [31] MARTÍNEZ, G. Degradación fotoelectrocatalítica de fenol usando películas de óxidos mixtos tipo Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> (M = Al, Fe, Ga, In). Tesis de grado. Bucaramanga,

Santander: Universidad industrial de santander. Facultad de ciencias básicas. Escuela de química. 2013.

[32] POLO, J. Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura. Rev. Metal Madrid., 35, (1999). p. 368-378

[33] LÓPEZ, G.; VARGAS, A. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con  $\text{TiO}_2$ . Rev. Int. Contam. Ambie., 27, (2011). p. 75-84

[34] RAMIREZ, Y. Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor tubular fotocatalítico (uv-a) para la degradación de desechos químicos orgánicos. Tesis de grado. Universidad tecnológica de Pereira. Programa de química industrial. Facultad de tecnologías. Escuela de química. 2013.

[35] FUJISHIMA, A.; RAO, T.; TRYK, D. Titanium dioxide photocatalysis. J. Photoch. Photobio. C., 1, (2000). p. 1-21

[36] SELVARAJ, A.; SIVAKUMAR, S. Photocatalytic degradation of triazine dyes over N-doped  $\text{TiO}_2$  in solar radiation. Res. Chem. Intermediat., 39, (2013). p. 2287-2302

[37] HUA, D.; YUAN, N. Visible-light Photodegradation of Reactive Dyes on Doping  $\text{TiO}_2$  Nanostructured Thin Films Loaded Fabric. International Conference on Education Technology and Management Engineering, 16, (2012). p. 528-533

[38] SACCO, O.; STOLLER, M. Photocatalytic Degradation of Organic Dyes under Visible Light on N-Doped. Int. J. Photoenergy., 12, (2012)

- [39] QIN, W.; TAO, S. Dye-sensitized Solar Cell Based on N-Doped TiO<sub>2</sub> Electrodes Prepared on Titanium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, (2013). p. 7984-7990
- [40] CHEN, X.; LIU, Y. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. *Chemosphere*, 6, (2005). p. 11-18
- [41] HUNG, C.; WU, K. Effect of N,C-ITO on Composite N,C-Ti /N,C-ITO/ITO Electrode Used for Photoelectrochemical Degradation of Aqueous Pollutant with Simultaneous Hydrogen Production. *Int. J. Photoenergy.*, 12, (2012)
- [42] CASTELLANOS, E.; REY, M. Estudio del proceso de síntesis de fotoánodos de N-TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su empleo en el proceso de remoción fotoelectrolítica de mercurio y cianuro. Tesis de grado. Bucaramanga, Santander: Universidad industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-Químicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. 2012.
- [43] SATOCA, D. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Tesis doctoral. Universidad de alicante. Escuela de Química Física. 2010.
- [44] HE, P.; TAO, H. Preparation and photocatalytic antibacterial property of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 68, (2013). p. 213–218
- [45] OCHOA, Y.; VARGAS, M. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*, 29, (2011). p. 186-201

- [46] OCHOA, Y.; ORTEGÓN, Y. Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 52, (2010). p. 29-40
- [47] KAUCH, B.; NOWAK, M. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. Rev. Sci. Instrum., 80, (2009)
- [48] ESCOBEDO, A.; SÁNCHEZ, E. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. Revista Mexicana de Física, 53, (2007). p. 18–22
- [49] NOLANA, N.; SYNNOTTA, D. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel  $\text{TiO}_2$ . J. Hazard. Mater. 2011.
- [50] BALCERSKI, W.; MROWETZ, M. Oxidative Power of Nitrogen-Doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts under Visible Illumination. J. Phys. Chem. B., 108, (2004). p. 17269-17273
- [51] MAFLA, A.; RODRÍGUEZ, J. Obtención de soles estables de silice-titania utilizando como acomplejante acetilacetato. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 22, (2002). p. 16-20
- [52] BU, J.; FANG, J. Photocatalytic Activity of N-doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts Prepared from the Molecular Precursor  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Chin. J. Chem Phys., 23, (2010). p. 95-101
- [53] CAI, L.; PENG, F. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. J. Solid State Chem., 181, (2008). p. 130-136

- [54] JARDIM, W.; LONGO, C.; NERY, D.; OLIVEIRA, H.; PASCHOALINO, M. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. Brasil: Universidad Estadual de Campinas. Instituto de Química-UNICAMP. Solar Hydrogen and Nanotechnology II., 6650, (2007)
- [55] BAO, L.; WEI, G.; XIONG, R. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. Beijing, China: College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology. *Electrochimica Acta* 55, (2010). p. 4030 - 4038
- [56] VÁSQUEZ, G.; Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica. *Quim. Nova*, 34, (2011). p. 390-396.
- [57] CHEON, I.; LEE, M. Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film Electrodes. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, (2003). p. 1155-1162

## ANEXOS

### ANEXO A. PREPARACIÓN DE SOLES DE N-TiO<sub>2</sub>

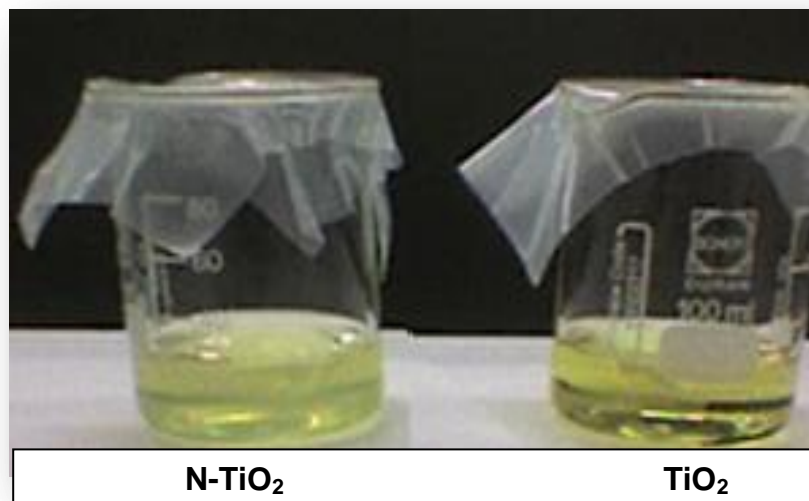


1. Butanol + AcacH

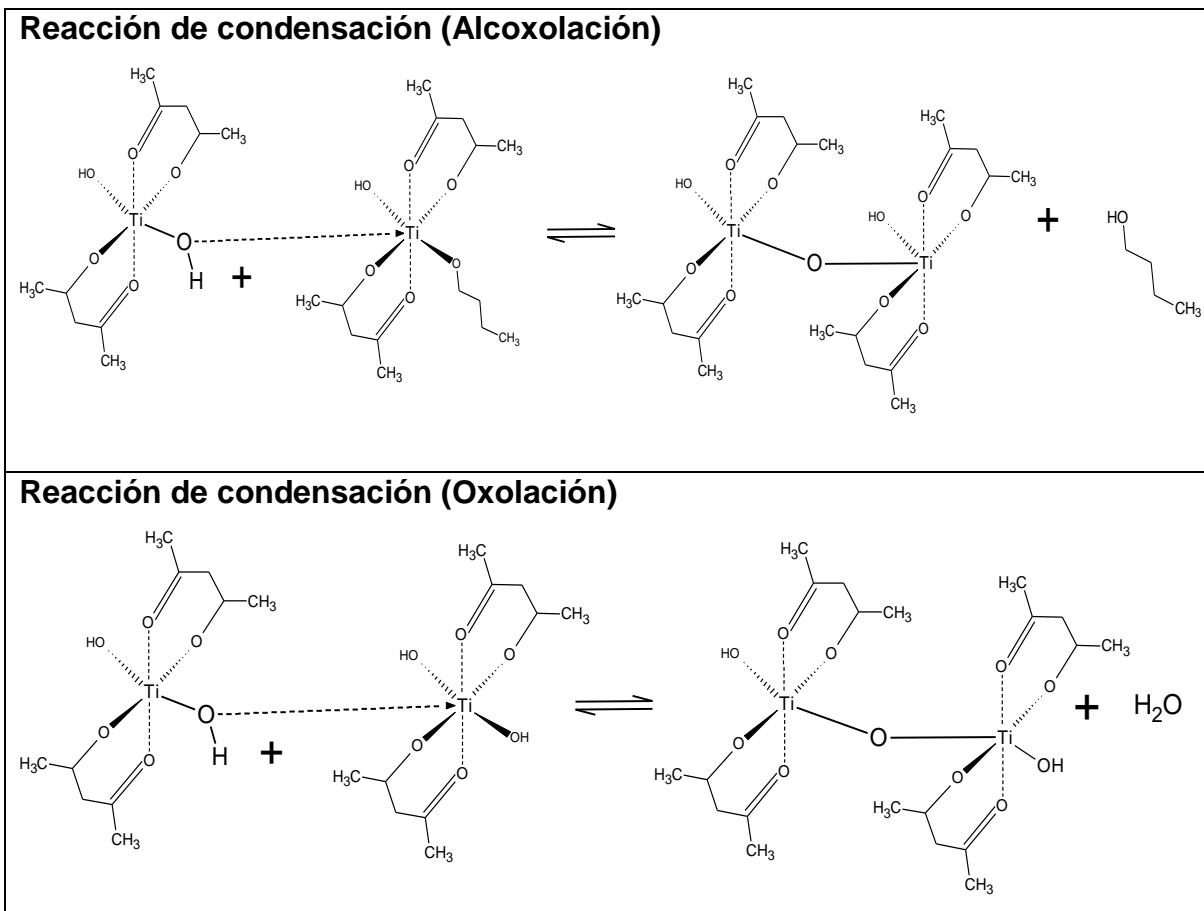
2. Butóxido de titanio (IV)

3. Solución de Agua/Agente dopante

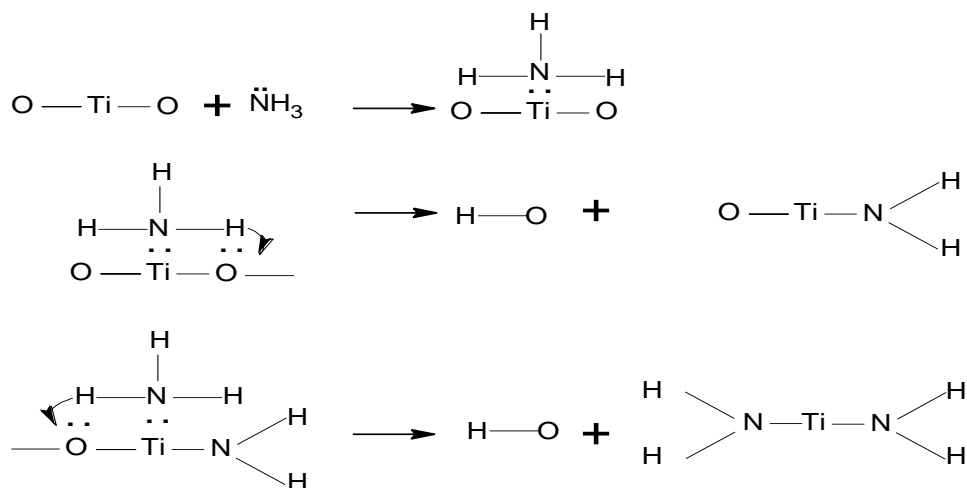
### ANEXO B. DIFERENCIA EN TONALIDADES PARA LOS SOLES DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>







**ANEXO D. MECANISMO GENERAL DE DOPAJE DE AMONIACO EN TiO<sub>2</sub>**



**ANEXO E. DISPERSIÓN DE LA LUZ INCIDENTE DE UN LÁSER SOBRE UN SOL ESTABLE COMO PROPIEDAD DE LOS SISTEMAS COLOIDALES (EFECTO TYNDALL)**

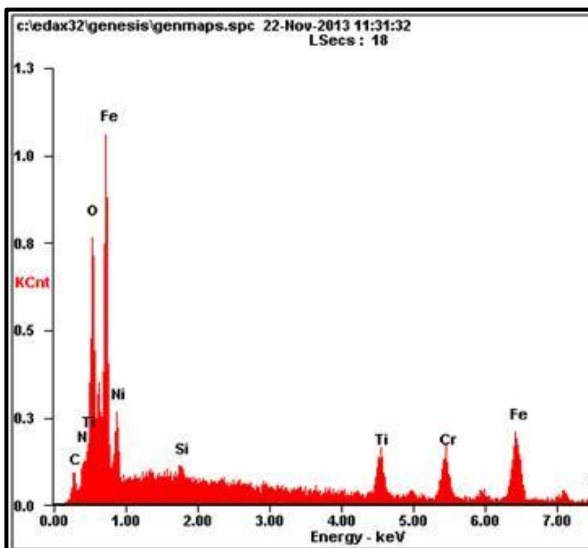


**ANEXO F. COLORACIONES ADQUIRIDAS POR POLVOS NO DOPADO Y DOPADO**

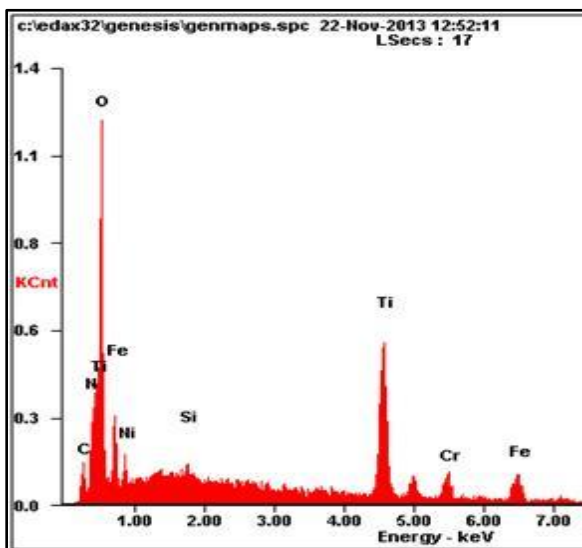


## ANEXO G. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA PARA PELÍCULAS DE N-TiO<sub>2</sub> DE 1 Y 3 CAPAS

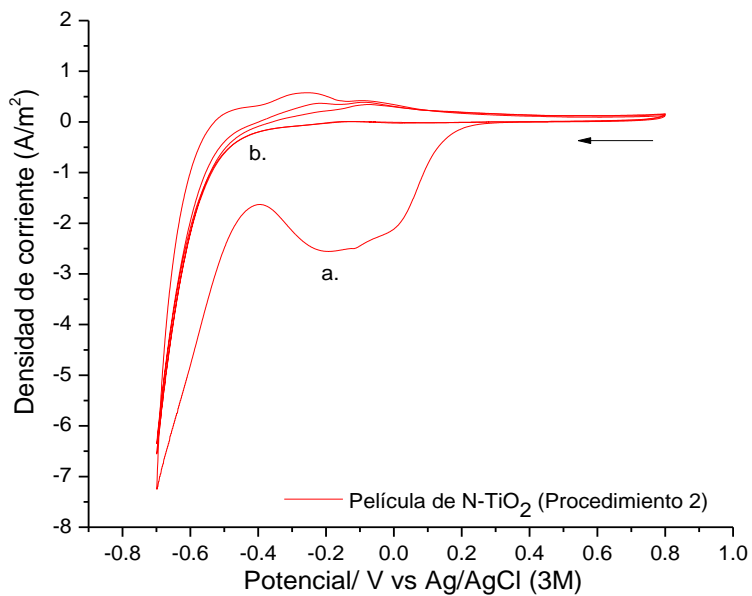
Recubrimiento de 1 capa



Recubrimiento de 3 capas



## ANEXO H. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ÁNODO DEL PROCEDIMIENTO 2



## ANEXO I. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DEL BAND-GAP DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>

1. Convertir la longitud de onda de nanómetros (nm) a metros (m).

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

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

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

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

3. Aplicar la función de Kubelka-Munk

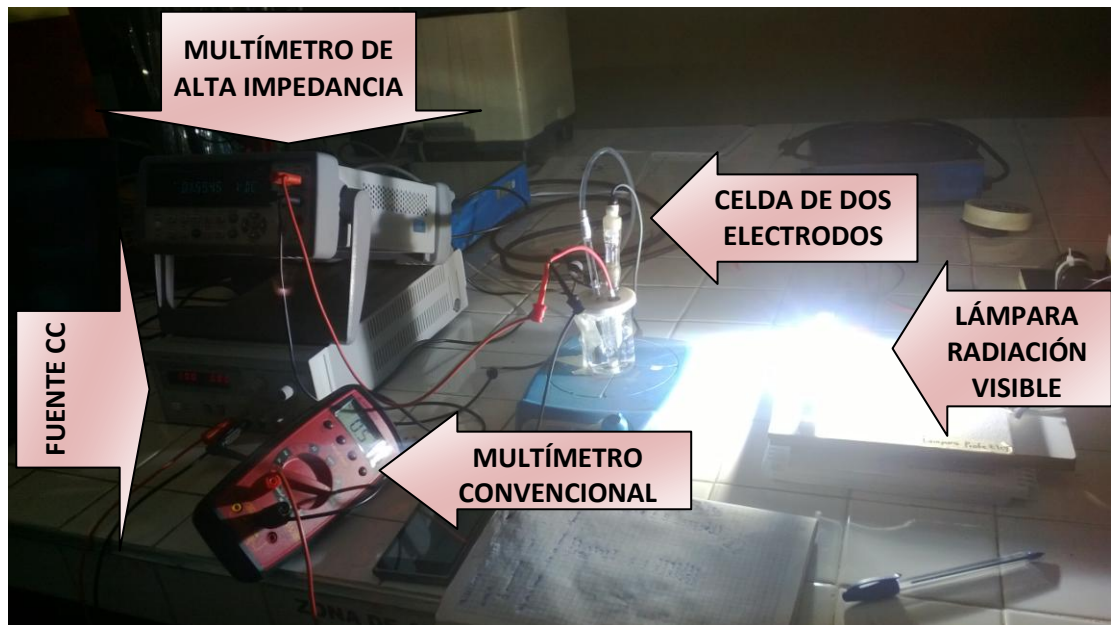
$$F(R_{(\infty)}) = \frac{(1-R_{(\infty)})^2}{2R_{(\infty)}} \quad (3)$$

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

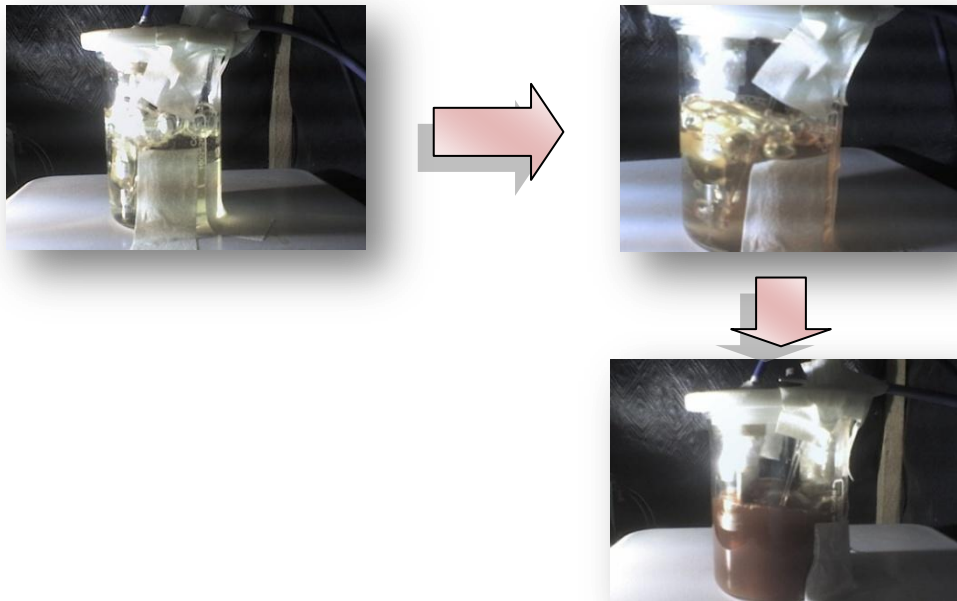
4. Graficar la función de Kubelka-Munk vs Energía de excitación de luz

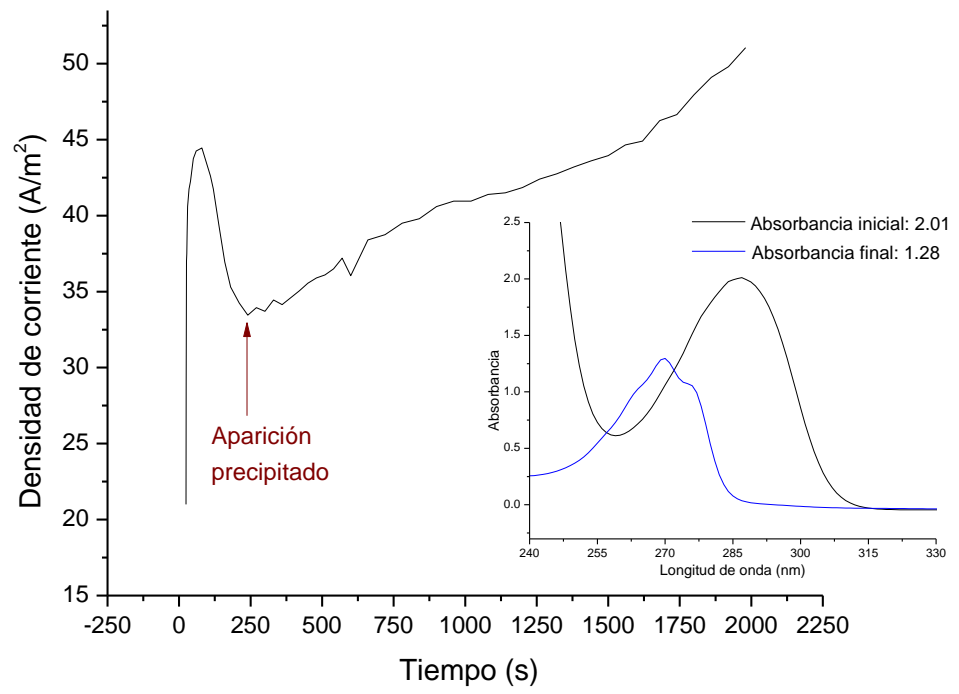
$$[f(R_{(\infty)}) * hv]^{1/2} \text{ Vs } hv$$

## ANEXO J. ESQUEMA DE CELDA DE MEDICIÓN DEL POTENCIAL ANÓDICO

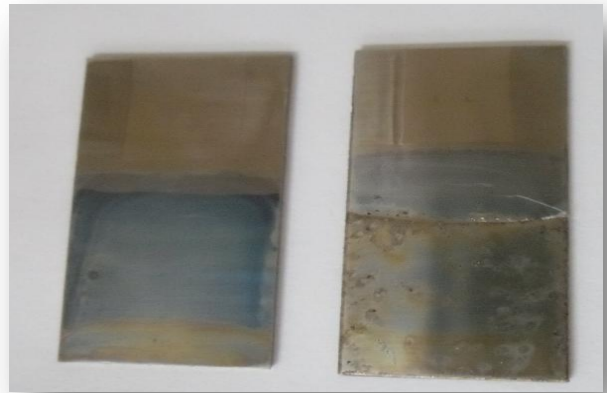


## ANEXO K. PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO UTILIZANDO NaCl COMO ELECTROLITO



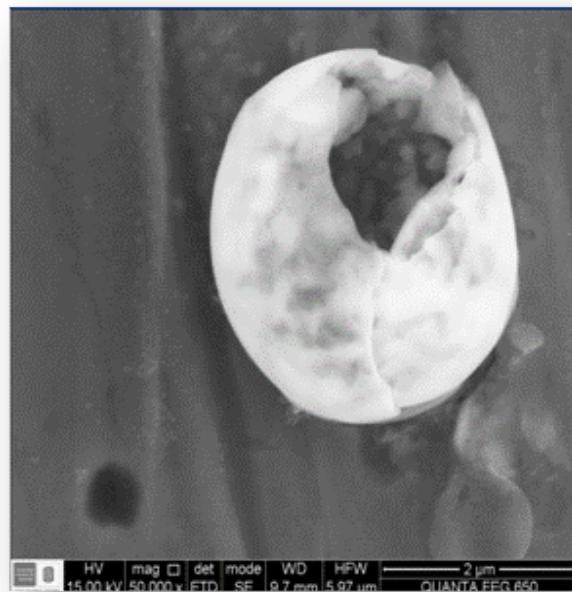
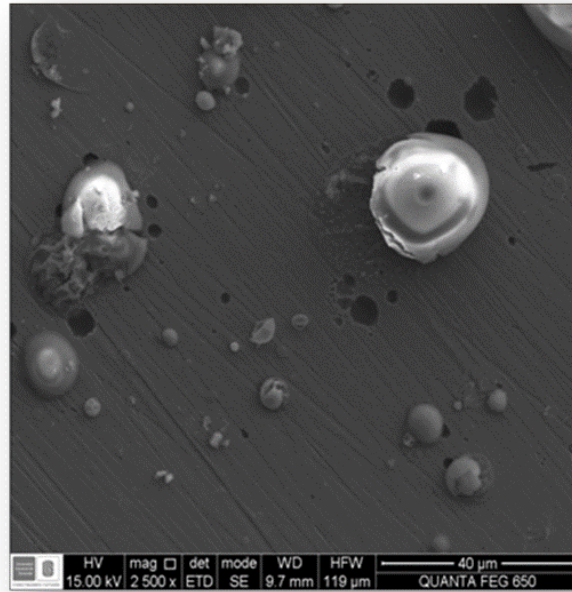


Precipitado (Polímero de fenol)

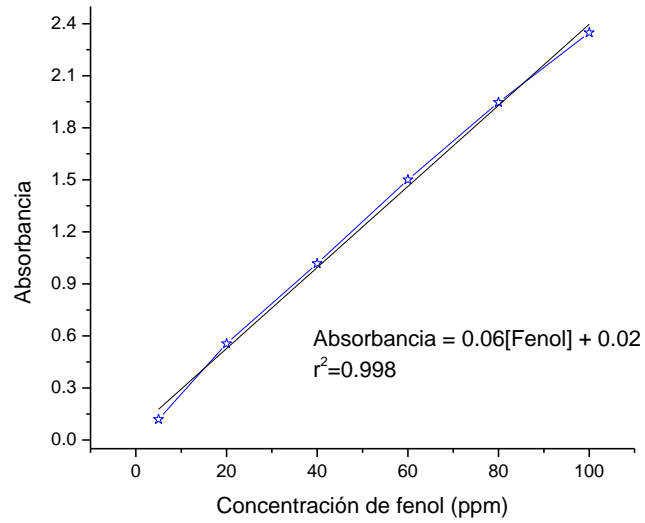


Película sin uso / Película corroída (NaCl)

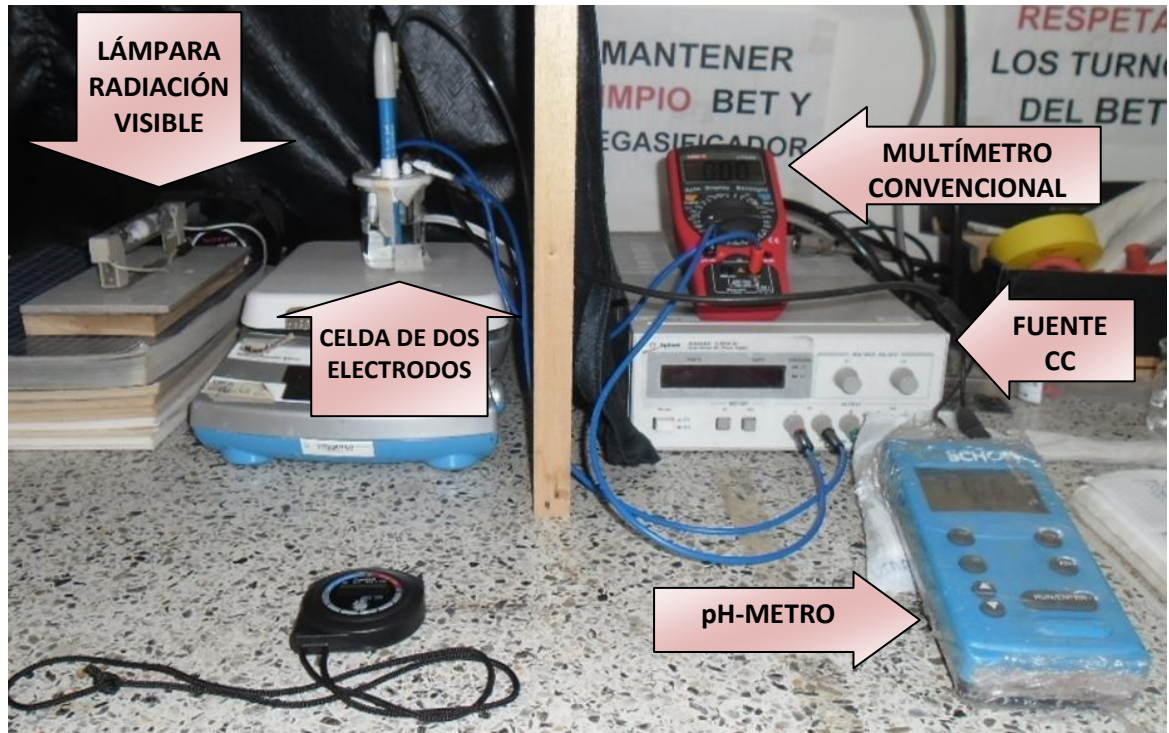
**ANEXO L. MICROGRAFÍAS PARA LA FOTOELECTROCATÁLISIS  
UTILIZANDO NaCl COMO ELECTROLITO**

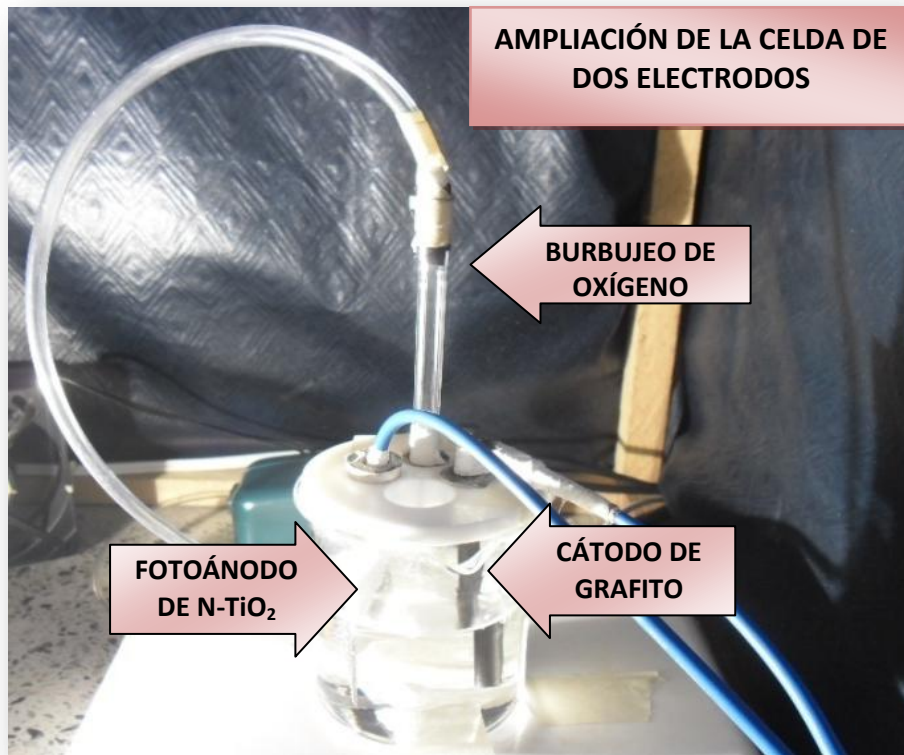


## ANEXO M. CURVA DE CALIBRACIÓN DE FENOL



## ANEXO N. CELDA FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA OXIDACIÓN DE FENOL





Película sin uso / Película después de fotoelectrocatalisis

## ANEXO O. PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO EN LA OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO

