

EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO₂,
PREPARADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL USANDO ETÓXIDO E
ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV) EN LA OXIDACIÓN DEL FENOL POR
FOTOELECTROCATÁLISIS

DIANA MARCELA REY GÓMEZ
EDUARD FERNEY VALENZUELA TOLEDO



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013

EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO₂,
PREPARADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL USANDO ETÓXIDO E
ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV) EN LA OXIDACIÓN DEL FENOL POR
FOTOELECTROCATÁLISIS

DIANA MARCELA REY GÓMEZ
EDUARD FERNEY VALENZUELA TOLEDO

Trabajo de grado para optar al título de Químico

DIRECTORES:

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

CO-DIRECTOR:

JOSE LUIS ROPERO VEGA, Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA

2013

A Dios por darme la vida

*A mis padres Jaime Rey Y Nohora Gómez por su apoyo incondicional,
y Gracias ellos hoy soy la mujer que soy*

A mis hermanos Andres y Javier Rey por estar siempre a mi lado

A mi sobrina Paula Andrea por ser la luz de mi vida

Y a mis Amigos y Compañeros

Gracias.

Diana

A quien le debemos nuestra existencia y presencia en este mundo, a ese ser en quien es indispensable creer para encontrarle sentido y explicación a la vida, DIOS.

A mis padres Hilda Toledo M. y Juan Manuel Valenzuela R. Por su constante sacrificio, dedicación y apoyo, por demostrarme que con voluntad y persistencia lo anhelado llega cuando menos lo esperas, a ellos quienes hicieron posible mi formación como profesional.

A cada uno de mis hermanos y sobrinos, por su amor y constante compañía.

A esas personas que no solo transforman nuestro paso por la universidad en una experiencia acogedora, sino que también participan en su formación como profesionales, los amigos.

Eduard

AGRADECIMIENTOS

Como primera medida queremos resaltar la labor y el servicio prestado de las diversas entidades involucradas en nuestra formación profesional.

A la Universidad Industrial de Santander, por darnos la oportunidad de formarnos como personas de alta calidad ética, política y profesional.

Al centro de investigación en catálisis (CICAT), por acogernos en sus instalaciones y hacernos miembros partícipes generadores de conocimientos científicos en temáticas afines a la catálisis.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), por la disposición de sus equipos.

Como segunda medida a aquellas personas que de cierta manera aportaron o contribuyeron al desarrollo del presente trabajo, queremos de una manera sencilla, pero con gratitud resaltar su participación.

A nuestra directora de proyecto, la Dra. Martha Eugenia Niño, por su acompañamiento, colaboración, dedicación, por sus constantes sugerencias y disponibilidad en el desarrollo de la tesis durante los dos últimos años. Le agradecemos de manera fraternal el habernos enseñado y compartido un poquito de su conocimiento.

A nuestro co-director y estudiante de doctorado Jose Luis Roper, quien gracias a su experiencia en el campo de la catálisis, logro orientarnos y apoyarnos frente a inquietudes presentes.

A Mónica y Alejandro, por su amabilidad, paciencia y asesoría durante la implementación de las técnicas instrumentales.

A nuestros compañeros del grupo de investigación, por contribuir con un ambiente de convivencia acogedor, servicial y laborioso, que facilito el avance en el proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	19
1. ESTADO DEL ARTE.....	21
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	25
2.1. Dióxido de titanio como fotocatalizador.....	25
2.2. Dióxido de titanio dopado.....	26
2.3. Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOS, PAOS).....	27
2.4. Fotoelectrocatalisis	28
3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES	29
3.1. Método Sol-Gel.....	29
3.2. Técnica Dip-Coating.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1. Preparación de los soles de TiO ₂ dopados con nitrógeno.....	34
4.1.1 Reactivos.....	34
4.1.1.1. Elaboración de los soles N-TiO ₂ y TiO ₂	34
4.2. caracterización de los soles estables.....	35
4.2.1. Dispersión dinámica de luz.....	35
4.2.2. Medida de viscosidad	35
4.2.3. Espectroscopia infrarroja	35
4.3. Caracterización de polvos de N-TiO ₂ Y TiO ₂	36
4.3.1. Espectroscopia infrarroja	36
4.3.2. Difracción de rayos X.....	36
4.4. preparación de películas delgadas de tio ₂ dopadas con nitrógeno	36
4.4.1. Obtención de las películas de N-TiO ₂ y TiO ₂	36
4.5. Caracterización de películas de N-TiO ₂ Y TiO ₂	37
4.5.1. Espectroscopia de Reflectancia difusa	37

4.5.2.	Microscopia electrónica de barrido	38
4.5.3.	Difracción de rayos X con incidencia Haz rasante.....	38
4.5.4.	Caracterización electroquímica de fotoánodos de N-TiO ₂ y TiO ₂	38
4.6.	Oxidación fotoelectrocatalítica de las películas de N-TiO ₂ para la degradación del fenol.	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1.	Preparación de los soles de TiO ₂ dopados y sin dopar:.....	41
5.2.	Caracterización de los soles estables obtenidos.....	42
5.2.1.	Análisis de tamaño de partícula mediante la técnica DLS.....	42
5.2.2.	Viscosidad de los soles de N-TiO ₂ y TiO ₂ preparados:.....	44
5.2.3.	Análisis mediante la técnica de infrarrojo.....	44
5.3.	Caracterización de los polvos	46
5.3.1.	Espectroscopia infrarroja	46
5.3.2.	Análisis por difracción de rayos X.....	51
5.4.	Caracterización de las películas delgadas (fotoánodos)	53
5.4.1.	Análisis mediante espectroscopia de reflectancia difusa.	53
5.4.2.	Microscopia electrónica de barrido	54
5.4.3.	Difracción de Rayos X con incidencia haz rasante.....	57
5.4.4.	Medidas de potencial a circuito abierto (OCP)	58
5.4.5.	Medidas Voltamperométrica de barrido lineal.....	61
6.	EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS (N-TiO ₂ , TiO ₂) EN LA OXIDACIÓN DE FENOL	66
6.1.	Reacciones de oxidación del fenol	71
6.2.	Comparación de rendimientos de degradación entre la fotoelectrocatalisis y otros procesos catalíticos.....	74
6.3.	Degradaciones de fenol con películas de TiO ₂	76
7.	CONCLUSIONES	77
8.	RECOMENDACIONES	78

9.	BIBLIOGRAFÍA	79
	ANEXOS	88

TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reactivos para la elaboración de los soles de TiO ₂ y N-TiO ₂	34
Tabla 2. Estabilidad de los soles obtenidos con el isopropóxido de titanio (IV).	41
Tabla 3. Estabilidad de los soles obtenidos con el etóxido de titanio (IV).	42
Tabla 4. Tamaños de partícula encontrados para cada sol estable	43
Tabla 5. Viscosidades para cada sol estable.....	44
Tabla 6. Porcentaje atómico determinado por espectroscopia de energía dispersiva de las películas de N-TiO ₂ preparadas con isopropóxido y etóxido de titanio (IV).variando su relación molar (alcóxido:en).	57
Tabla 7. Porcentaje de degradación de fenol variando la relación molar alcóxido:en para las películas preparadas con los dos precursores de titanio.....	68
Tabla 8. Porcentaje de degradación de fenol variando el número de capas para las películas delgadas N-TiO ₂ con los dos precursores de titanio.....	69

FIGURAS

Pág.

Figura 1. Posibles tipos de enlaces generados durante el proceso de dopado con nitrógeno. Sustitucional (a) e intersticial (b).	21
Figura 2. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.....	22
Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación con su respectivo diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO ₂ en un proceso fotocatalítico	26
Figura 4. Esquema simplificado del funcionamiento de un proceso fotoelectrocatalítico.	29
Figura 5. Representación esquemática de un proceso de <i>Dip-Coating</i>	32
Figura 6. Esquema de trabajo seguido durante el desarrollo del proyecto.	33
Figura 7. Esquema simplificado de un potenciostato con sus tres electrodos (ánodo, cátodo y el electrodo de referencia) para un proceso fotoelectrocatalítico, empleando nanomateriales de TiO ₂ en el ánodo.....	39
Figura 8. Espectros infrarrojos de los soles de TiO ₂ estables dopado y sin dopar, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 1/3:1.	45
Figura 9. Espectros infrarrojos de polvos de TiO ₂ dopados y sin dopar secados a 120°C, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 1/3:1.	47
Figura 10. Espectros infrarrojos de polvos de TiO ₂ dopados y sin dopar calcinados a 350°C, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 2:1.	48
Figura 11. Espectros infrarrojos de polvos de N-TiO ₂ calcinados a 350°C, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con relaciones molares 1/3:1 y 1:1.....	49
Figura 12. Espectros infrarrojos de polvos de TiO ₂ dopados y sin dopar calcinados a 400°C, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 2:1.....	50
Figura 13. Perfiles de difracción de los polvos de TiO ₂ y N-TiO ₂ , preparados con isopropóxido y etóxido de titanio (IV), con una relación molar (alcóxido:en) de (2:1) y (1/3:1), respectivamente, calcinados a 350°C.	51
Figura 14. Perfiles de difracción correspondientes a polvos de N-TiO ₂ , preparados con isopropóxido de titanio (IV), con una relación molar de (2:1) y (1/3:1), respectivamente, y calcinados a 350°C y 400°C.....	52
Figura 15. Valores de band gap de las películas de TiO ₂ y N-TiO ₂ preparadas a partir de isopropóxido de titanio (IV).....	53
Figura 16. Valores de band gap de las películas de TiO ₂ y N-TiO ₂ preparadas a partir de etóxido de titanio (IV).	54
Figura 17. Micrografías de SEM de películas delgadas de N-TiO ₂ empleando isopropóxido de titanio (IV), como precursor metálico, utilizando relaciones molares (alcóxido:en), a) 1/3 :1 b) 1:1 c) 2:1 (magnificación de 20000x). ..	55

Figura 18. Micrografías de SEM de películas delgadas de N-TiO ₂ empelando isopropóxido de titanio (IV), como precursor metálico, utilizando relación molar (precursor: en) a) 1/3:1 b) 1:1 c) 2:1 (magnificación de 50000x).....	55
Figura 19. Micrografías de SEM de películas delgadas de TiO ₂ -N empelando etóxido de titanio (IV) como precursor metálico a)1200x b)20000x c) 60000x.....	56
Figura 20. Perfil de difracción de con incidencia de haz rasante obtenido de las películas calcinadas a 350 °C. Para una relación molar (alcoxido:en) de 1/3:1 tanto para etóxido (IV) como para el isopropóxido (IV).	58
Figura 21. Evolución del OCP entre 10 y 13 minutos para una película de N-TiO ₂ preparada con isopropóxido de titanio (IV) alcóxido:en (1/3:1).	59
Figura 22. Evolución del OCP entre 10 y 16 minutos para una película de N-TiO ₂ preparada con etóxido de titanio (IV) con relación molar alcóxido:en (1/3:1).....	60
Figura 23. Voltamperograma lineal de películas N-TiO ₂ , determinación de potencial de oxidación para los dos precursores de titanio, etóxido e isopropóxido (IV).	62
Figura 24. Voltamperograma lineal de las películas DE N-TiO ₂ Y TiO ₂ a diferentes valores de relación molar para el isopropóxido de titanio (IV). Con una solución de fenol 50 ppm , 0,1 M HClO ₄ y velocidad de barrido de 10mV/s.	63
Figura 25 Voltamperograma lineal de las películas a diferentes valores de pH para el isopropóxido de titanio (IV).....	64
Figura 26. Voltamperograma lineal de las películas de N-TiO ₂ a diferentes números de capas para el isopropóxido de titanio (IV).	65
Figura 27. Espectro UV-Vis obtenido durante la oxidación del fenol a pH 3, 7 y 11.	66
Figura 28. Mejores porcentajes de degradación obtenidos a una relación molar (alcóxido:en) 1/3:1 para los dos precursores de titanio y a un valor de número de capas igual a 3.	70
Figura 29. Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocatalisis usando fotoánodos de N-TiO ₂	71
Figura 30. Posible Mecanismo de polimerización del fenol mediante una reacción fotoelectrocatalítica.....	73
Figura 31. Comparación de la actividad de los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, durante la oxidación de fenol sobre películas de N-TiO ₂ de etóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1.....	74
Figura 32. Comparación de la actividad de los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO ₂ de isopropóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1.	75
Figura 33. Comparación fotoelectrocatalítica para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO ₂ y TiO ₂ tanto isopropóxido como etóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1 y tres capas de recubrimiento.	76

ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Ensayos preliminares para la obtención de los soles estables.....	89
ANEXO B. Determinación del band gap de las películas de TiO ₂ N-TiO ₂ a partir del modelo de KUBELKA-MUNK.....	91
ANEXO C. Celda fotoelectrocatalítica implementada para la degradación de fenol.	93
ANEXO D. Curva de calibración implementada para la cuantificación de fenol.	94
ANEXO E. Espectro de radiación de la lámpara PHILIPS 150 w/842 de halogenuro metálico.	95
ANEXO F. Dispersión de la luz de un láser incidida sobre un sol estable (EFECTO TYNDALL) propiedad de los sistemas coloidales.	96
ANEXO G. Espectros infrarrojos tomados a los polvos y a los soles dopados y sin dopar a diferentes temperaturas para los preparados con etóxido de titanio (IV).	97
ANEXO H. Cambio de coloración de los polvos en función de la temperatura.	99
ANEXO I. Cambio de coloración de los polvos en función de la concentración de dopante.	100
ANEXO J. Análisis de composición porcentual elemental (EDS) para las películas N-TiO ₂	101
ANEXO K. Análisis microscopia y macroscopia de las películas N-TiO ₂	102
ANEXO L. Fotografías de películas N-TiO ₂ , antes y después de ser sometida a fotoelectrocatalisis.....	103
ANEXO M. Evolución del OCP entre 10 y 30 minutos para las mejores películas de N-TiO ₂	104
ANEXO N. Voltamperograma lineal de las películas de N-TiO ₂ EN FUNCIÓN del número de capas.....	105
ANEXO O. Formación de precipitado en el transcurso de la evaluación fotoelectrocatalítica de fenol.....	106
ANEXO P. Aspecto físico de la solución tras 3 horas de reacción.	107

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE N-TiO₂, PREPARADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL USANDO ETÓXIDO E ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV) EN LA OXIDACIÓN DEL FENOL POR FOTOELECTROCATÁLISIS*

AUTORES: REY GÓMEZ, Diana, VALENZUELA TOLEDO, Eduard **

PALABRAS CLAVE: Foelectrocatalisis, precursor de titanio, precursor dopante, oxidación del fenol.

El presente trabajo tuvo como objetivo principal la evaluación de películas delgadas semiconductoras de TiO₂ dopado con nitrógeno durante la fotoelectrocatalisis de soluciones acuosas de fenol, empleando como precursores de titanio el etóxido y el isopropóxido de titanio (IV), y como precursor de nitrógeno, la etilendiamina (en). El efecto de la relación molar alcóxido de titanio:en (1:1, 2:1, 1/3:1), la relaciones molares alcóxido de titanio:alcohol (1:10, 1:15, 1:20) y la relación molar alcóxido de titanio:agua (1:0.5, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10) en la obtención de los soles estables fueron estudiadas. Los cuales se caracterizaron por IR-TF y DLS. Las películas se obtuvieron empleando la técnica *dip-coating*, utilizando como sustrato acero AISI-SAE-304 y se caracterizaron mediante SEM, DRX y espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta-visible. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas se caracterizaron por potencial a circuito abierto y voltametría de barrido lineal.

La degradación de soluciones acuosas de 50 ppm de fenol se realizó empleando como fotoánodo las películas sintetizadas y como cátodo acero AISI SAE 304, como electrolito NaCl 0.1M, la solución fue irradiada con luz visible empleando una lámpara de halogenuro metálico de 150W Philips. Durante este proceso se evaluaron variables como: número de capas del semiconductor y el pH de la solución. El seguimiento de la degradación de fenol se realizó por espectroscopia ultravioleta-visible. Las películas de N-TiO₂ mostraron actividad fotoelectrocatalítica alcanzando alrededor del 50% de degradación del fenol.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Dra., Martha Eugenia Niño. Co-director: Químico Jose Luis Roper.

ABSTRACT:

TITLE: EVALUATION OF SEMICONDUCTOR FILMS OF N-TiO₂, PREPARED BY SOL-GEL METHOD USING ETHOXIDE AND TITANIUM ISOPROPOXIDE (IV) IN THE OXIDATION OF PHENOL BY PHOTOELECTROCATALYSIS *

AUTHORS: REY GOMEZ, Diana, VALENZUELA TOLEDO, Eduard **

KEYWORDS: Photoelectrocatalysis, titanium precursor, dopant precursor, oxidation of phenol.

This work had as main objective the evaluation of semiconductor thin films of nitrogen-doped TiO₂ during the photoelectrocatalysis of phenol aqueous solutions, using as precursors titanium ethoxide and titanium (IV) isopropoxide, and as a precursor of nitrogen, the ethylenediamine (en). The effect of the molar ratio titanium alkoxide:en (1:1, 2:1, 1/3: 1), the molar ratio titanium alkoxide: alcohol (1:10, 1:15, 1:20) and molar ratio titanium alkoxide: water (1:0.5, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10) to obtain stable sols were studied. Which were characterized by FT-IR and DLS. Films were obtained using the dip-coating technique, using as substrate steel AISI-SAE-324 and characterized by SEM and XRD diffuse reflectance spectroscopy ultraviolet-visible. The electrical properties of thin films were characterized by open circuit potential and linear sweep voltammetry.

The degradation of aqueous solutions of 50 ppm of phenol was carried out employing as photoanode the synthesized films and the cathode the SAE/AISI/304, also solution of 0.1M NaCl as the electrolyte, the solution was irradiated with visible light using a metal halide lamp of 150W Philips. During this process were evaluated variables as semiconductor's number of layers and the pH of the solution. The monitoring of the degradation of phenol was performed by ultraviolet-visible spectroscopy. Phenol oxidation in aqueous solution with a percentage of degradation of about 50%.

* Final year project

**Faculty of science. School of chemistry. Directors: Dra. Martha Eugenia Niño. Co-director: Chemist José Luis Roperó.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes industriales frecuentemente contienen ciertos contaminantes, en su mayor parte materia orgánica, que no solamente son tóxicos, sino que también son resistentes a los tratamientos convencionales para su separación, como adsorción, floculación y procesos de lodos activados. Numerosas industrias como la petrolera, la textil, la farmacéutica, la agrícola y la química usan compuestos aromáticos como constituyentes de materia prima o productos intermediarios durante sus procesos de producción, devolviendo al medio ambiente aguas de producción con contaminantes comunes como el fenol y los fenoles sustituidos, los cuales son difícilmente biodegradables. Estas sustancias tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, además presentan un fuerte y desagradable olor; son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones ^[1]. Por estas razones es de vital importancia desarrollar nuevos procesos de depuración de aguas que involucren alternativas de solución a esta problemática.

Actualmente existe una extensa gama de aplicaciones en las que los métodos fotocatalíticos que emplean dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, son los que mayor interés despiertan en la comunidad científica frente al tratamiento de fenol en aguas. Dentro de estas investigaciones se ha promovido el estudio de catalizadores de TiO_2 dopados con diferentes tipo de átomos como metales y no metales. Se ha logrado comprobar que la presencia de muchos de ellos incrementa de manera significativa la actividad durante la fotodegradación de algunos contaminantes orgánicos. El empleo de estos procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos permite el control ambiental de las empresas e industrias generadoras de aguas contaminadas. El dopaje tiene como función la sustitución o interstición de dichos átomos en la matriz del TiO_2 generando estados localizados en el espacio de la banda prohibida, modificando así el ancho de banda del TiO_2

extendiendo su rango de absorción de la región ultravioleta a la región visible.

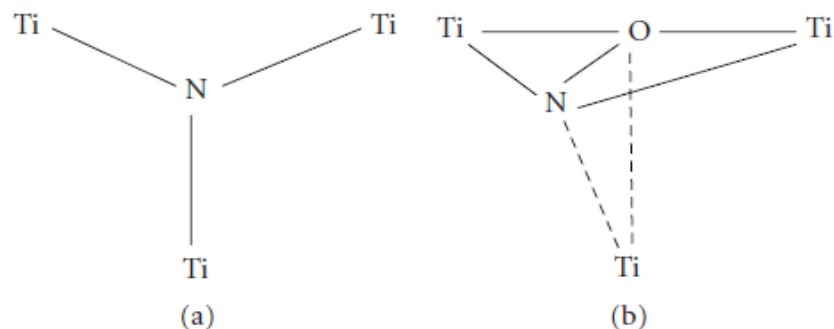
El proceso se desarrolla mediante la fotoelectrocatalisis empleando TiO_2 como sólido semiconductor, la cual pretende combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatalisis, esta es una tecnología relativamente reciente y es considerada como un método efectivo en la eliminación de contaminantes presentes no solo en el agua sino también en la atmósfera [2].

En el presente trabajo se elaboraron las películas del semiconductor N- TiO_2 haciendo uso de la preparación a través del método sol-gel y de la técnica *dip-coating*. El etóxido y el isopropóxido de titanio (IV) se utilizaron como precursores metálicos y etilendiamina como precursor de nitrógeno. La evaluación de películas semiconductoras de TiO_2 dopado con átomos de nitrógeno se realizó en la degradación de fenol en solución acuosa y mediante el proceso fotoelectrocatalítico.

1. ESTADO DEL ARTE

El dopaje con átomos de nitrógeno fue publicado por primera vez por Sato ^[3], quien demostró como el uso de NH_4Cl desplazaba el umbral de absorción del TiO_2 hacia el visible tras su calcinación. Más tarde, Asahi y Col ^[4]. Publicaron el primer estudio fotocatalítico con luz visible y TiO_2 dopado con nitrógeno. El catalizador empleado lucía amarillento y absorbía luz por debajo de los 500 nm. Pudo descomponer acetaldehído y decolorar azul de metileno. El dopado con N ha sido el más estudiado hasta la fecha, y en la actualidad la problemática se centra en identificar la naturaleza de los átomos de N dopantes, y la disminución de actividad de fotocatalizador en el ultravioleta. Fue así como Di Valentin y coworkers ^[5], caracterizando las especies paramagnéticas presentes en polvos de N- TiO_2 en fase anatasa obtenidos por el método sol-gel, lograron desentrañar algunos de los detalles de la actividad bajo luz visible en este tipo de catalizador. Indicando la presencia de dos especies paramagnéticas diferentes que se atribuyeron a las especies N como un acoplamiento sustitutivo o como uno intersticial, llevando así a considerar dos lugares estructuralmente diferentes para el dopante N, ver figura 1.

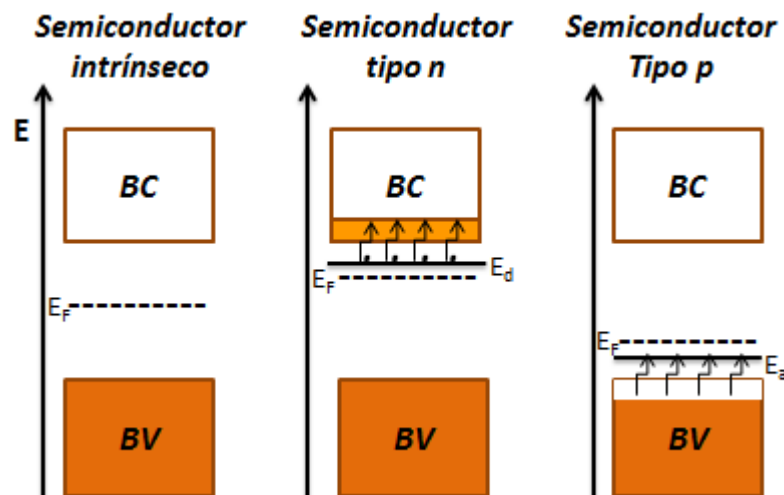
Figura 1. Posibles tipos de enlaces generados durante el proceso de dopado con nitrógeno. Sustitucional (a) e intersticial (b).



Fuente: Modificada de Alexei, V., Emeline, Vyacheslav., N, Kuznetsov., Vladimir, Rybchuk., Nick, Serpone (2007).

También descubrieron que tanto la inserción como la sustitución de los átomos de N en el TiO_2 generan estados localizados en el espacio de la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia. Es por esta razón que cuando se expone el N- TiO_2 a luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados, ya sean cercanos a la banda de conducción (BC) o cercanos la banda de valencia (BV), se tienen semiconductores tipo n o tipo p, respectivamente. (Figura 2)

Figura 2. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.



Fuente: Modificada de Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa (2001)

Por otro parte, el estudio de electrodos semiconductores nanocristalinos en medio acuoso se vio incentivado por el desarrollo de celdas fotovoltaicas de naturaleza electroquímica a principios de los noventa ^[6]. Sin embargo, estos estudios se refieren a la sensibilización del semiconductor con un colorante y la generación de huecos en el mismo. Estudios fotoelectroquímicos de sistemas semiconductor/disolución acuosa con aplicaciones en la descontaminación de efluentes acuosos aparecieron poco después, destacándose el trabajo pionero desarrollado por el grupo de Kamat ^[7].

Desde el punto de vista práctico, se han estudiado las condiciones óptimas para la degradación de moléculas orgánicas empleándose TiO_2 como fotocatalizador, sobre este se han estudiado el efecto del pH y el potencial aplicado sobre la velocidad de oxidación del ácido fórmico ^[8]. Además, se han estudiado los factores cinéticos de la oxidación de contaminantes como el ácido fórmico y el ácido oxálico, los cuales dependen de un buen fotorreactor usado ^[9]. Por otra parte, se ha estudiado la degradación del ácido sulfosalicílico ^[10] y la fotooxidación del cloruro a cloro molecular usando TiO_2 dopado y sin dopar con metales ^[11]. También, se ha estudiado la degradación del 4-clorofenol ^[12], la fotooxidación del rojo congo ^[13], y del ácido lumínico ^[14] con electrodos Ti/TiO_2 . El óxido de titanio dopado con nitrógeno se ha investigado en la oxidación del ácido fórmico, el ion yoduro, la hidroquinona y el ion tiocianato ^[15]. El comportamiento fotoelectroquímico de electrodos con nanohilos ^[16] y nanopartículas de rutilo se ha comparado estudiando la oxidación del ácido fórmico y el metanol ^[17].

Recientemente, la síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno se ha implementado para la degradación de diversos compuestos mediante procesos fotocatalíticos. La síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO_2 – Anatasa a partir de la precipitación del tetracloruro de titanio (TiCl_4) con hidróxido de amonio (NH_4OH), son procesos en pleno estudio de los cuales se ha podido obtener materiales catalíticos mesoporosos y nanocristalinos para la degradación de azo-colorantes alcanzando porcentajes de eliminación del 100 % ^[18-19].

En el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander se han desarrollado diversos avances relacionados no solo con el dopaje con nitrógeno del TiO_2 , sino también con la degradación fotoelectrocatalítica de fenol en soluciones acuosas. Erika M. Celis y Julieth A. Suesca ^[20], evaluaron el efecto del precursor de nitrógeno, etilendiamina y etanolamina, en la elaboración de películas de N-TiO_2 para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol, obteniendo porcentajes de remoción de alrededor del 50 %. Gabriel H. Martínez ^[21] y colaboradores,

prepararon películas de óxidos mixtos tipo Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) para la fotoelectrocatalisis de soluciones acuosas de fenol, logrando obtener materiales fotoelectroactivos en la degradación de fenol.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

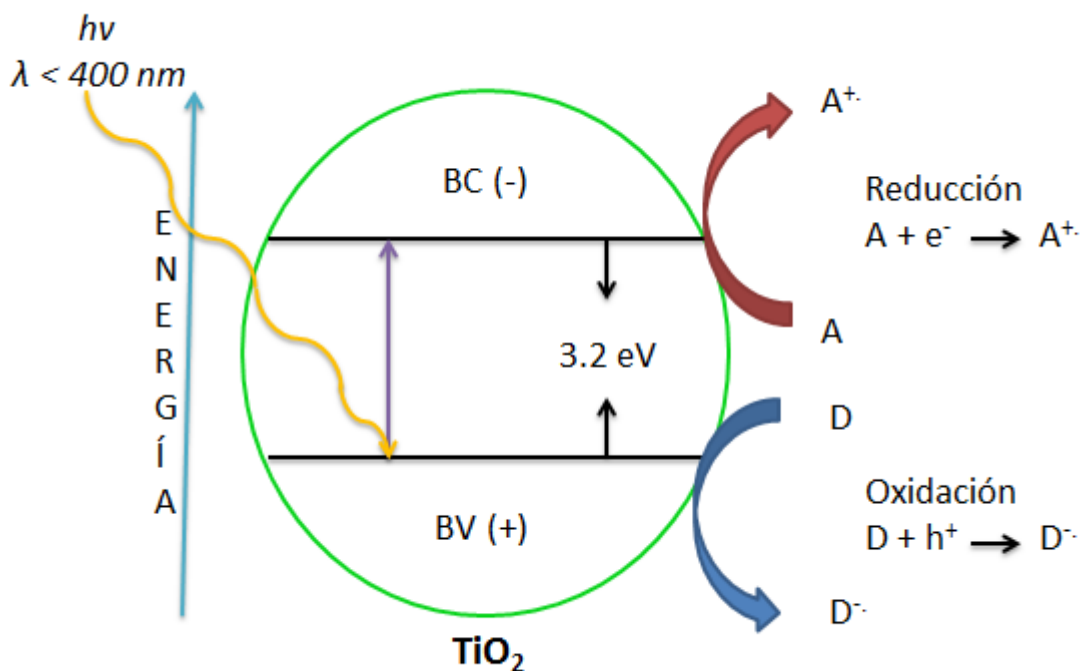
El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor altamente utilizado en procesos de oxidación avanzada, tiene apariencia de sólido blanco y principalmente utilizado como pigmento, entre sus propiedades encontramos un índice de refracción alto, puede ser dispuesto en suspensiones o soportado sobre diferentes sustratos como vidrio, cuarzo y acero. En fotocatalisis es el semiconductor más usado, ya que es química y biológicamente estable, no es tóxico, es abundante y económico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, y posee una brecha de energía de 3.2e.v ^[1-14]. El fundamento de esta tecnología se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por el semiconductor, el cual es soportado o fijado a algún material por métodos de soporte. En la región interfacial sólido-fluido (líquido o gas), tienen lugar las reacciones de destrucción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos ^[2-22-23-24].

Una desventaja del uso del TiO_2 como fotocatalizador es que absorbe solo luz UV de $\leq 387\text{ nm}$ dejando así una fracción significativa de la radiación solar que no es usada en reacciones de fotocatalisis con TiO_2 . Debido a dicho límite espectral se ha buscado desarrollar alternativas de mejoramiento para aprovechar la energía solar, recientes estudios demostraron que la introducción de dopantes ayuda a reducir la brecha de energía, incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible, lo que permite la utilización de la radiación visible además de la ultravioleta conllevando así a una disminución en los costos derivados por el uso de lámparas de radiación UV ^[25-26]. En la fig. 3 se observa el proceso que se genera en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación UV con las respectivas bandas de energía para una partícula de TiO_2 en un proceso fotocatalítico.

El TiO_2 existe en tres formas cristalográficas, anatasa, rutilo y brookita, pero en fotocatalisis sólo se emplean la anatasa y el rutilo. El valor de energía de

“band gap” o brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción de la anatasa (3.23 eV, 384 nm) y del rutilo (3.02 eV, 411 nm), los fotones con longitud de onda menores a 400 nm generan el par hueco-electrón, ver figura 3.

Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación con su respectivo diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO₂ en un proceso fotocatalítico



Fuente: Autores.

2.2. DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO

La inclusión de metales y no metales en la red cristalina del óxido es un método que permite el desplazamiento de su umbral de absorción, normalmente de la región UV al visible. La respuesta óptica de cualquier material viene determinada por su estructura electrónica subyacente; esta está relacionada con su composición química, su disposición atómica y sus dimensiones físicas. La composición química puede ser alterada mediante el

dopado; en cualquier tipo de dopado es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del material fotocatalítico sin dopar, pero variando sus propiedades electrónicas. En general es fácil substituir cationes metálicos de los óxidos semiconductores (Ti^{+4} , W^{+4} , entre otros) por otros metales de transición que los aniones (óxido normalmente) debido a las cargas y radios iónicos. También el dopado puede hacerse con metales, en este caso son introducidos en la red cristalina de forma sustitucional o intersticial. Los dopantes metálicos más empleados son el V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y el Nb, en cuanto a los no metales, se han empleado N, C, S, B, P y F ^[27].

2.3. TECNOLOGÍAS O PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (TAOS, PAOS)

Las TAOS se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores ^[28-29-30], quienes definieron los PAOS como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($HO\bullet$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOS, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis, la fotoelectrocatalisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados ^[31].

Estos procesos avanzados de oxidación se pueden clasificar en dos grandes grupos. En procesos no fotoquímicos y en procesos fotoquímicos. El primero destacan métodos de oxidación como: *Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)*, *oxidación electroquímica*, *plasma no térmico y descarga electrohidráulica- Ultrasonido*. El segundo grupo involucra las técnicas relacionadas con el uso de la luz como: *Oxidación en agua supercrítica*, *fotoólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)*, *UV/peróxido de hidrógeno*, *UV/ O_3* , *Foto-Fenton* y *relacionadas*, *fotocatalisis heterogénea*,

entre otras. Estas tecnologías son altamente ventajosas a comparación con los métodos convencionales.

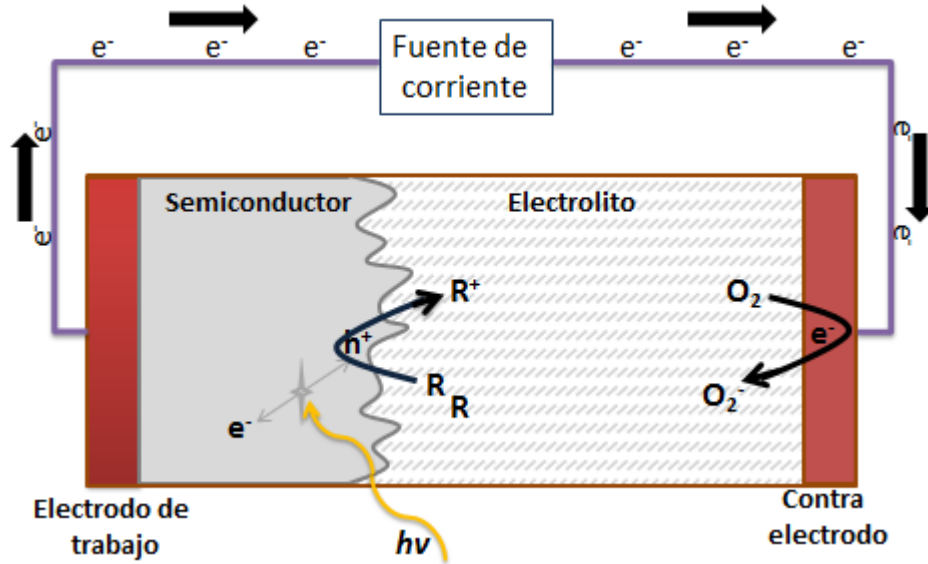
2.4. FOTOELECTROCATÁLISIS

La fotoelectrocatalisis es un tipo de fotocatalisis en el que el semiconductor iluminado (fotocatalizador) está sometido a un potencial eléctrico adecuado, lo que permite estudiar individualmente los procesos anódicos o catódicos fotoinducidos, o mejorar su rendimiento global. Es requisito imprescindible disponer el fotocatalizador sobre un soporte conductor. Cuando se ilumina un semiconductor y los electrones y huecos difunden hacia la superficie o en disolución (interfase), mientras que los huecos oxidarán las reductoras (en caso de no ser así, se producirán cambios químicos permanentes en el medio en el que está inmerso el semiconductor) o en el propio semiconductor. Una característica de la fotocatalisis es que el flujo de electrones y huecos hacia la superficie debe ser el mismo en estado estacionario. Esto no es necesariamente así si tenemos las partículas inmovilizadas sobre un sustrato conductor conectado a un contra electrodo (fotoelectrocatalisis) ^[32].

La fotoelectrocatalisis busca combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para acelerar ambas semireacciones. Buscando establecer un paso de corriente a través de los electrodos, además inhibe la recombinación de los portadores de carga electrones libres, e^- y huecos, h^+ que se concentran en dos electrodos distintos (figura 4). Al interactuar dos fenómenos de catálisis diferentes, se requiere de dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica. Su finalidad sigue siendo, acelerar una reacción espontánea.

El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química ^[33].

Figura 4. Esquema simplificado del funcionamiento de un proceso fotoelectrocatalítico.



Fuente: Autores.

3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES

3.1. Método Sol-Gel

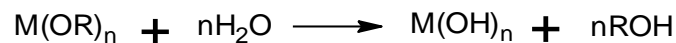
Nuevos materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades son obtenidos por el método sol-gel, el cual consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida ^[34].

Los precursores generalmente empleados en la preparación del sol son alcóxidos metálicos $M(OR)_n$. Estos compuestos son muy versátiles para la síntesis de óxidos además, reaccionan frente a los compuestos nucleofílicos,

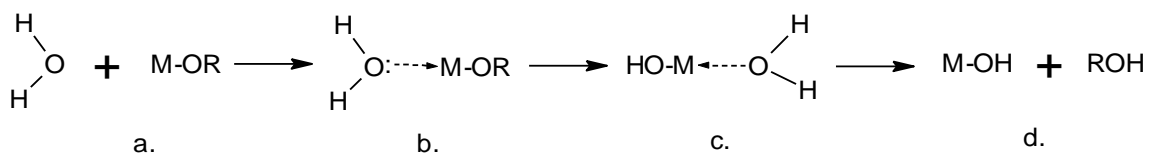
tales como el agua, manejando apropiadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación ^[34].

La hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de precursores alcóxidos en óxidos. Se puede definir como la reacción que tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo ^[35-36-37].

Como primer paso los grupos (OR) electronegativos del alcóxido (M(OR)_n) hacen el átomo metálico altamente susceptible al ataque nucleófilo. Los alcóxidos son extremadamente reactivos con el agua llevando a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados ^[38].



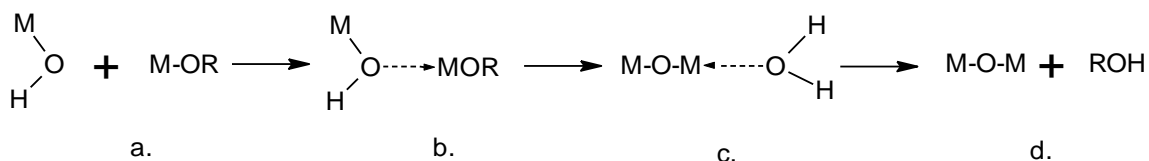
En esta reacción ocurren dos procesos químicos, llamados hidrólisis y condensación, están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de los alcóxidos metálicos. La hidrólisis del alcóxido ocurre tras la adición de agua generando un grupo hidroxilo M-OH, un mecanismo de 3 pasos es responsable de la generación ^[38].



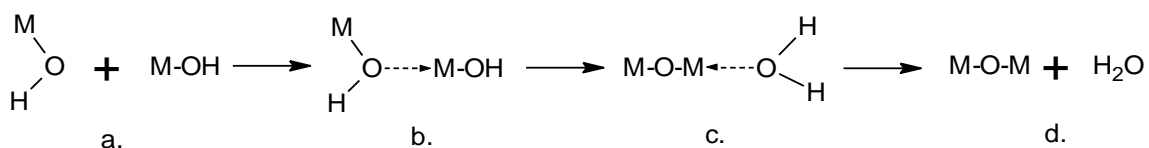
En el primer paso (a) se da una adicción nucleófilica de una molécula de agua al átomo metálico M que se encuentra cargado positivamente. Esto conlleva a un estado de transición (b), donde el número de coordinación de M se incrementa, el segundo paso ocurre la transferencia de un protón dentro de (b), obteniendo un intermediario (c), en este estado intermediario un protón de la molécula entrante de agua es transferido al oxígeno negativamente cargado de un grupo OR, luego se da la partida del mejor grupo saliente ^[38].

Finalmente ocurre la condensación, en donde se deben tener en cuenta tres mecanismos: alcoxolación, oxolación y olación.

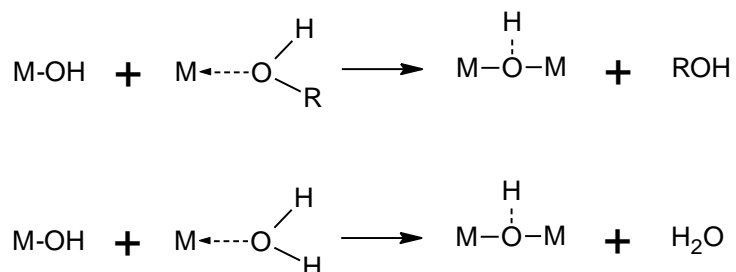
En donde la alcoxolación es una reacción por la cual un puente del grupo oxo es formado a través de la eliminación de una molécula de alcohol. El mecanismo es básicamente el mismo para la hidrólisis con M reemplazando a H en el grupo entrante.



La oxolación sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es un proton.

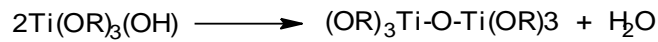
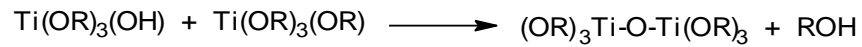


El grupo saliente es entonces una molécula de agua, la olación puede ocurrir cuando la coordinación completa del átomo metálico no está satisfecha en el alcoxido, en este caso los puentes con los grupos hidroxilo pueden ser formados a través de la eliminación de una molécula de solvente. Esta última puede ser H₂O o ROH dependiendo de la concentración de agua en el medio.



Como ya se había mencionado el proceso inicia con una reacción de hidrólisis, de la cual dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante una reacción de condensación, produciéndose cadenas de tipo M-O-M,

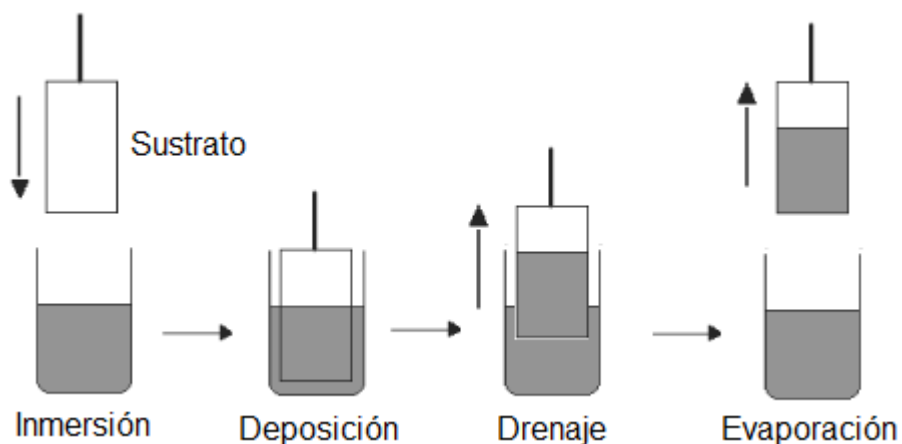
liberando una molécula de agua o alcohol. Para precursores de titanio las reacciones serían:



3.2. Técnica Dip-Coating

El recubrimiento por inmersión (dip-coating), utiliza el sol para la formación de las películas sobre los sustratos, es un proceso con una precisión controlada de inmersión y extracción de cualquier sustrato en un depósito de líquido (sol) con el fin de depositar una capa de material. Esta técnica se divide en varias etapas: inmersión, deposición, drenaje y evaporación (ver figura 5).

Figura 5. Representación esquemática de un proceso de *Dip-Coating*.



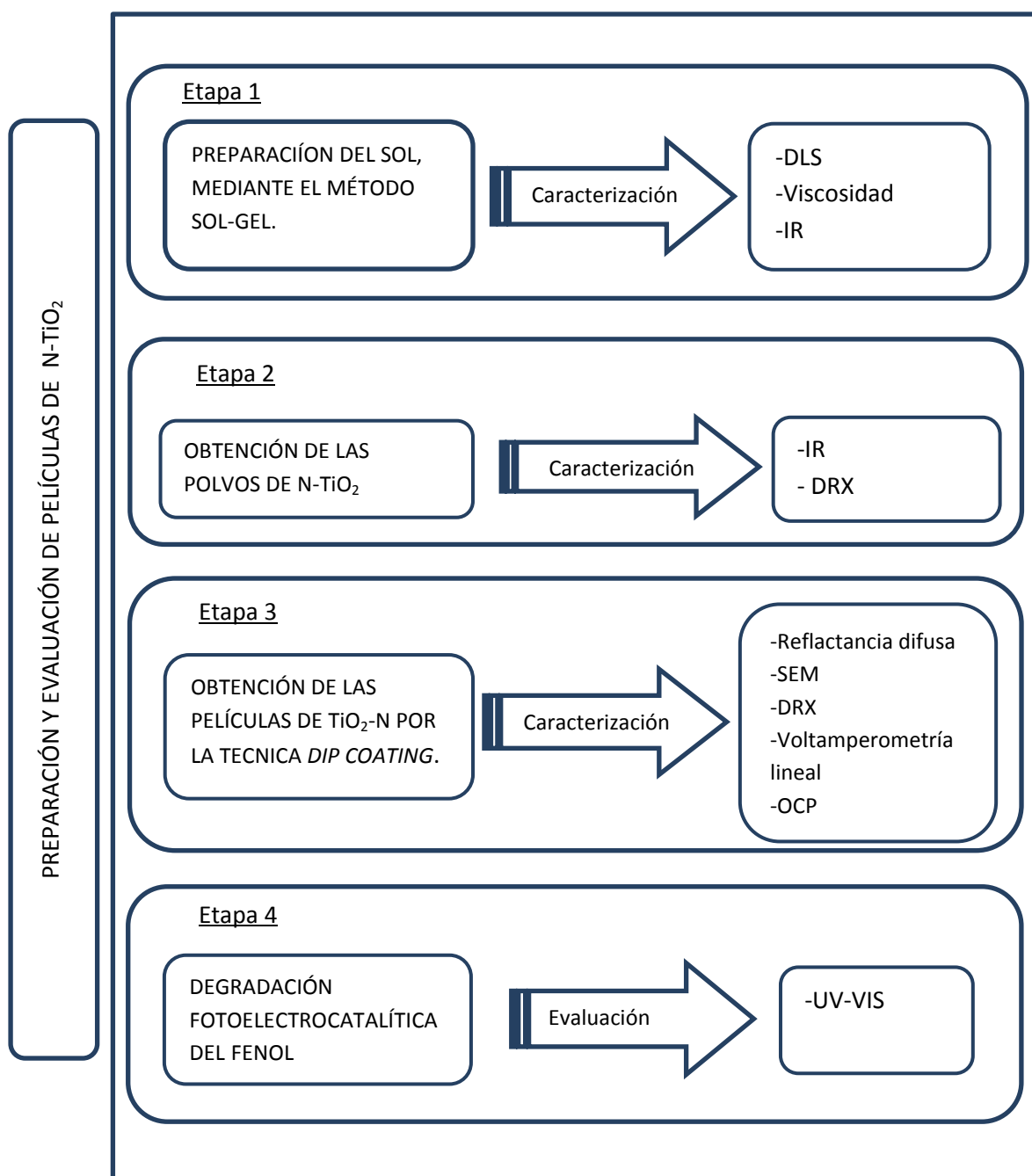
Fuente:Autores.

El sustrato móvil se introduce por inmersión y se extrae del sol a una velocidad constante, provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición, la viscosidad y la tensión superficial del sol son variables que determina el espesor de la capa tras la inmersión^[39].

4. PARTE EXPERIMENTAL

En la figura 6 se presenta el esquema metodológico del trabajo, las cuatro etapas fundamentales fueron: preparación de los soles estables, obtención de polvos, elaboración de películas a partir de las suspensiones coloidales y evaluación de las películas en la degradación de fenol.

Figura 6. Esquema de trabajo seguido durante el desarrollo del proyecto.



4.1. PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE TiO₂ DOPADOS CON NITRÓGENO

4.1.1 Reactivos

En la tabla 1 se muestran los reactivos que se usaron para la elaboración de los soles dopados y sin dopar.

Tabla 1. Reactivos para la elaboración de los soles de TiO₂ y N-TiO₂.

Reactivos	Marca	Pureza (%)
Etóxido de titanio (IV)	Aldrich	≥97.00
Isopropóxido de titanio (IV)	Aldrich	≥97.00
Etanol	Merck	≥ 99.90
Isopropanol	Merck	≥ 99.95
Etilendiamina	Aldrich	≥ 99.00

4.1.1.1. Elaboración de los soles N-TiO₂ y TiO₂

Los soles estables de TiO₂ sin dopar y dopados con nitrógeno se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación, implementando como precursores de titanio el isopropóxido, Ti(OC₃H₇)₄ y etóxido, Ti(OC₂H₅)₄, como agente dopante la etilendiamina y como solvente el respectivo alcohol para cada alcóxido (isopropanol o etanol).

Inicialmente se realizó una mezcla de alcohol, etilendiamina y alcóxido, la cual se mantuvo en continua agitación a 600 rpm durante 30 minutos con el fin de garantizar la homogeneidad del sistema. Simultáneamente se elaboró una premezcla de alcohol y agua, la cual se adicionó a la mezcla inicial. Cabe resaltar que la agregación de los alcóxidos se realizó de forma rápida para evitar que se hidrolizaran al entrar en contacto con el medio ambiente. Finalmente se llevó

el sol a reflujó durante 24 horas a una temperatura menor al punto de ebullición del solvente implementado (10°C menos del valor mostrado en la literatura para cada caso) y bajo agitación constante (600 rpm), ello con el objetivo de aislar el sistema de la humedad presente en el ambiente y controlar así la velocidad de la hidrólisis.

Se utilizaron tres relaciones molares alcóxido:en (1/3:1;1:1;2:1), estas fueron implementadas para ambos precursores metálicos. Las relaciones molares alcóxido:alcohol y alcóxido:agua se variaron para cada proporción molar propuesta alcóxido:en, hasta establecer la mejor para cada caso. Estos ensayos preliminares se muestran en el anexo A. En el caso de la preparación de los soles de TiO_2 (blancos), se omitió la adición del agente dopante.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES ESTABLES

4.2.1. Dispersión dinámica de luz

En un equipo marca MALVERN Zetasizer nano 2590, se determinó el tamaño de partícula promedio de los soles de N- TiO_2 y TiO_2 . Con una longitud de onda igual a 633 nm y un ángulo de toma de medidas igual a 90° .

4.2.2. Medida de viscosidad

Para determinar la estabilidad de los soles de TiO_2 y N- TiO_2 se midió su viscosidad en un viscosímetro Brookfield DV-III marca Brookfield engineering laboratories Inc., EEUU. Las mediciones se realizaron a una temperatura de 25°C a una velocidad de agitación de 80 rpm.

4.2.3. Espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se utilizó para analizar los posibles enlaces que se pueden formar entre en el TiO_2 y el átomo de nitrógeno en estado de suspensión coloidal. Se realizó un barrido espectral de 400 a 4000 nm, utilizando un equipo Bruker optik GmbH Rudolf-Plank-Strab.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE N-TiO₂ Y TiO₂

Luego de obtenido los soles estables, se dio la formación del gel. Para evaporar el solvente se llevó a una temperatura de 120°C/24h y finalmente se calcinaron con una velocidad de calentamiento igual a 5°C/min hasta 350°C y también 400 °C permaneciendo en dichos valores por una hora.

4.3.1. Espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se utilizó para presenciar los posibles enlaces que se pueden formar entre en TiO₂ y el átomo de nitrógeno en los polvos secados a 120°C, calcinados a 350 y a 400°C. Se realizó un barrido espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando un equipo Bruker optik GmbH Rudolf-Plank-Strab.

4.3.2. Difracción de rayos X

Para determinar la fase cristalina de los polvos dopados y sin dopar a 350°C y a 400°C, Se utilizó la técnica difracción de rayos x. Las muestras se maceraron en un mortero de ágata y el espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmecrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. utilizando un Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, bajo las siguientes condiciones: Voltaje 40(kV), corriente 30(mA), rendija de divergencia 0.6mm, rendijas Soller Primario 2.5°, muestreo 0.01526° 2theta ,rango de medición 3.5°-70° 2theta, radiación CuKα1, filtro níquel ,detector Lineal LynxEye, Tipo de barrido A pasos, tiempo de muestreo 0.4 segundos.

4.4. PREPARACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE TiO₂ DOPADAS CON NITRÓGENO

4.4.1. Obtención de las películas de N-TiO₂ y TiO₂

Para la elaboración de las películas delgadas dopadas y sin dopar, se utilizó una lámina de acero AISI/SAE-304, con un área de 2x2 cm. Antes del

recubrimiento el sustrato (lámina), fue lavado previamente con acetona, y posteriormente sometido a un baño ultrasónico durante 30 minutos en etanol, las láminas fueron secadas con un flujo de aire a temperatura ambiente, con el sol preparado en la etapa anterior y mediante la técnica *dip-coating* (inmersión-extracción), se obtuvieron las películas de N-TiO₂, con una velocidad de inmersión de 6 cm/min, posteriormente se secaron a 120°C durante 20 minutos, se repitió la inmersión con la finalidad de obtener 1, 2 y 3 recubrimientos de cada precursor en el sustrato, este procedimiento de secado se realizó entre cada capa; al finalizar las capas, se calentaron durante 24 horas a 120°C y finalmente se calcinaron a 400°C durante una hora con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

4.5. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO₂ Y TiO₂

4.5.1. Espectroscopia de Reflectancia difusa

El band gap de las películas se determinó mediante un equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, se realizó un barrido de 200 a 600 nm. Se realizaron dos medidas la primera teniendo como blanco de reflectancia difusa una lámina de acero inoxidable AISI-SAE 304 sin recubrir y como segunda medida implementando como blanco sulfato de bario con el fin de comparar los valores.

Los datos de reflectancia fueron obtenidos por la aplicación de la función de Kubelka-Munk (F(R)) como se muestra en la ecuación 1 propuesta por Christi & Kvalheim^[40].

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

Donde F(R) es la función de reflectancia difusa, teniendo en cuenta que cuando la profundidad de la muestra es infinita, $x \rightarrow \infty$ y se define R_{∞} como reflectancia infinita con valores entre 0 y 1. Los valores del band-gap fueron obtenidos de graficar la función modificada de Kubelka-Munk $(F(R)*E)^{1/2}$ en función de la energía de la luz absorbida, E (eV). En el anexo B, se puede

apreciar el tratamiento seguido desde los espectros medidos hasta la determinación del valor de ancho de banda.

4.5.2. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los recubrimientos se evaluó a través de las micrografías tomadas con el microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM), y con la ayuda del microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), se determinó semicuantitativamente el contenido de nitrógeno en las películas. Para esta caracterización se utilizó el microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650.

4.5.3. Difracción de rayos X con incidencia Haz rasante.

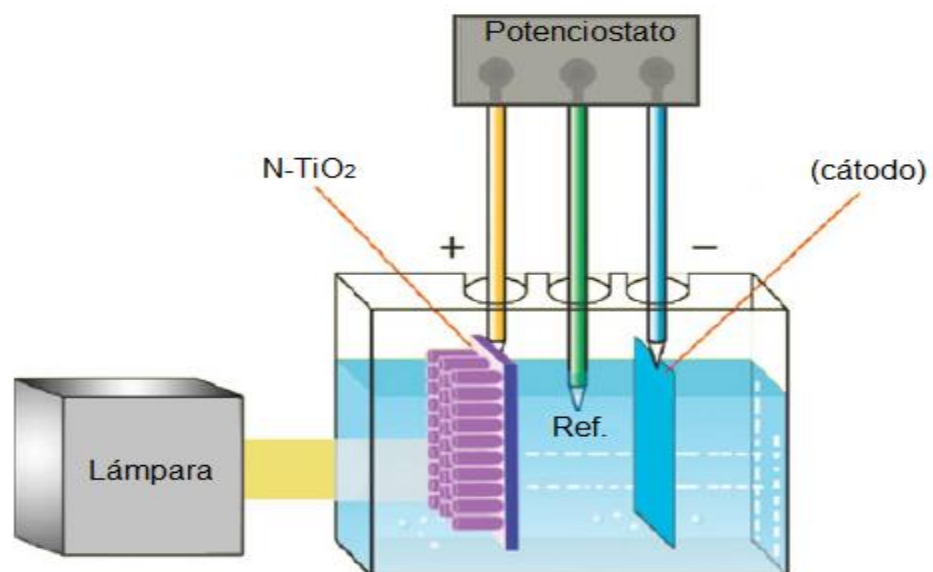
Esta técnica se utilizó para analizar los perfiles de difracción de las fases presentes en función de la profundidad de haz rasante de rayos X en un difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci. Cada una de las películas fue colocada y ajustada sobre la plataforma de la cuna de Euler del equipo. Las condiciones de medición fueron: voltaje 40(kV), corriente 30(mA), rendija de Divergencia (0.6mm), rendijas Soller Primario 2.5°, rendijas Soller Secundario 0.2°, ángulo de Incidencia 2°, muestreo 0.015° 2theta, rango de Medición 10-70° 2theta, radiación CuK α 1, Filtro Níquel, detector 0D – Centelleo, tipo de barrido A pasos, tiempo de muestreo 1.5 segundos.

4.5.4. Caracterización electroquímica de fotoánodos de N-TiO₂ y TiO₂

Las propiedades electroquímicas del fotoánodo, se caracterizaron mediante ensayos electroquímicos de potencial de circuito abierto (OCP) y voltamperometría de barrido lineal, en presencia y ausencia de luz, en un potencióstato/galvanostato modular de alta corriente con una corriente máxima de 2 A (20 A con BOOSTER 20A) y voltaje de salida de 30 V marca Autolab/PGSTAT302N. Para el desarrollo del ensayo se utilizó una celda de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia un electrodo de Calomel saturado (SCE), acondicionado en un capilar de Luggin, como electrodo de trabajo una película delgada de N-TiO₂/AISI SAE 304. El

contraelectrodo utilizado fue una barra de grafito. La distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo fue de 1 cm mientras que para el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia fue aproximadamente de 0,5 cm. usando una solución de fenol de 50 ppm, a pH de 3, 7 y 11, utilizando HClO_4 como electrolito, al iniciar las pruebas la especie oxidante (O_2) fue eliminada de la solución burbujeando nitrógeno (N_2) de forma continua durante 30 minutos. En la figura 7 se muestra las partes fundamentales involucradas durante una caracterización electroquímica implementando electrodos de N- TiO_2 .

Figura 7. Esquema simplificado de un potenciostato con su tres electrodos (ánodo, cátodo y el electrodo de referencia) para un proceso fotoelectrocatalítico, empleando nanomateriales de TiO_2 en el ánodo.



Fuente: Modificada de Hamedani HA, Allam NK, Garmestani H, El-Sayed MA (2011).

4.6. OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE N- TiO_2 PARA LA DEGRADACIÓN DEL FENOL.

La fotodegradación del fenol se realizó en una celda fotoelectrocatalítica de vidrio, en la cual se utiliza como fotoánodo tanto el TiO_2 dopado como sin dopar sobre un sustrato acero (ánodo), calcinado a 400°C y como cátodo una lámina de acero inoxidable AISI/SAE-304 con una área de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, tomando un volumen de 120 mL de solución acuosa de fenol con una concentración 50 ppm y 0.1 M de NaCl (ver anexo C). En los ensayos de la fotoelectrocatalisis el fotoánodo se irradió continuamente con una lámpara de luz visible (PHILIPS 150 w/842, de halogenuro metálico), se aplicó un valor de voltaje de 1.15 V y el pH de la solución fue de un valor igual a 11, fijado con una solución de NaOH 0.1 M. En el transcurso de la degradación se recolectaron pequeñas alícuotas para su evaluación mediante espectroscopia ultravioleta visible en un espectrofotómetro Agilent 8453, entre 200 y 350 nm. Para la cuantificación del fenol se empleó la curva de calibración construida con soluciones patrón de 0, 25, 50, 75 y 100 ppm (Anexo D). El tiempo de degradación fue de 3 horas con burbujeo de aire y agitación constante.

Con el propósito de comparar los diferentes procesos catalíticos se procedió a realizar pruebas como la fotólisis (exposición de la solución de fenol directamente a la luz), fotocatalisis (exposición de las películas de N- TiO_2 a la radiación), electrocatalisis (aplicación de voltaje únicamente sobre las películas de N- TiO_2) y fotoelectrocatalisis (aplicación de voltaje y radiación a las películas de TiO_2). Se realizó un duplicado para cada reacción fotoelectrocatalítica.

En el anexo E, se encuentra el espectro de radiación de la lámpara utilizada, no solo durante la evaluación fotoelectrocatalítica sino también en la caracterización electroquímica, señalando los valores energéticos de radiación que aprovecha cada tipo de catalizador.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

5.1. Preparación de los soles de TiO₂ dopados y sin dopar:

En las tablas 2 y 3 se muestran las relaciones molares tenidas en cuenta durante la síntesis de los soles para los precursores isopropóxido y etóxido de titanio (IV) respectivamente. La dispersión coloidal para el caso del isopropóxido presentó estabilidad entre 60 y 25 días, para el etóxido, la estabilidad del sol fue de 45 días, sin embargo, se presentaron casos donde la gelificación fue inmediata (tiempo de estabilidad igual a 0). El tiempo de estabilidad de los soles se determinó mediante la observación en el transcurso de los días. Los valores pertenecientes a las relaciones molares alcóxido:en, se variaron no solo para evaluar el efecto del precursor de titanio sino también para analizar el efecto del dopante.

Cabe resaltar que cuando se habla de un sol estable, se hace referencia a una suspensión coloidal cuyas partículas permanecen separadas unas de otras durante largos periodos de tiempo ^[41]. No todas las relaciones molares alcóxido:en condujeron a la formación de sistemas coloidales estables, ya que para el caso del etóxido solo se obtuvo un sol estable con la relación alcóxido:dopante (1/3:1), ver tabla 3.

Tabla 2. Estabilidad de los soles obtenidos con el isopropóxido de titanio (IV).

Alcóxido:en	Alcóxido:alcohol	Alcóxido: Agua	Estabilidad (sol o gel)	Tiempo de estabilidad (días)
1/3:1	1:20	1:0.5	Sol	60
1:1	1:20	1:0.5	Sol	40
2:1	1:20	1:0.5	Sol	25

Tabla 3. Estabilidad de los soles obtenidos con el etóxido de titanio (IV).

Alcóxido:en	Alcóxido:alcohol	Alcóxido: Agua	Estabilidad (sol o gel)	Tiempo de estabilidad (días)
1/3:1	1:20	1:0.5	Sol	45
1:1	1:20	1:0.5	Gel	0
2:1	1:20	1:0.5	Gel	0

Con base en los diversos ensayos realizados en el transcurso de la elaboración de los soles se encontró que uno de los factores que más influye en la estabilidad del sistema coloidal tiene que ver con la relación alcóxido:agua. Se ha comprobado que las dispersiones preparadas con cantidades bajas de agua conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales, y geles monolíticos [42]. Los resultados muestran una baja estabilidad del sol debido a la rápida gelificación al usar relaciones molares alcóxido:agua mayores a 1:5, ver anexo A. Para el alcohol y el agua se buscaron las proporciones molares que involucraron soles estables, para alcóxido:alcohol se halló una relación 1:20 y para alcóxido:agua 1:0.5.

5.2. Caracterización de los soles estables obtenidos

Una vez formados los soles estables se le realizaron medidas de tamaño de partícula y viscosidad.

5.2.1. Análisis de tamaño de partícula mediante la técnica DLS

El tamaño de partícula se determinó por la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). La tabla 4 presenta los tamaños de partícula de los soles preparados con los precursores de titanio con diferentes relaciones molares alcóxido:en, junto con su respectivo sol sin dopar.

Según la literatura una de las grandes diferencias entre el TiO_2 como partículas del polvo seco en suspensión y el sol de TiO_2 en un medio acuoso es el tamaño medio de partícula, mientras las partículas en forma de polvo tienen un tamaño de 30 a 40 nm, los soles coloidales en dispersión presentan tamaños menores ^[41]. Se puede plantear una similitud de este comportamiento con los valores relativamente pequeños de los coloides de TiO_2 dopado mostrados en la Tabla 4. Podemos afirmar que la información suministrada por la técnica da veracidad de la formación de una suspensión coloidal, ya que los valores generados están en el rango de 2 y 2000 nm (coloide) ^[41] y no menores a 2 nm (solución). Una consecuencia física de esta divergencia de tamaño consiste en que el sistema coloidal posee la propiedad de dispersar la luz (efecto Tyndall), este fenómeno se puede apreciar en el anexo F, en el cual a un sol estable se le hizo incidir luz emitida por un láser.

La mayoría de los tamaños estuvieron por debajo de 5 nm, excepto para el blanco (TiO_2) preparado con etóxido de titanio (IV), es probable que este compuesto se pueda hidrolizar más rápidamente por ser una molécula más pequeña que el isopropóxido.

Tabla 4. Tamaños de partícula encontrados para cada sol estable

Precursor	SOL	Tamaño de partícula (nm)
Isopropóxido de titanio (IV)	N- TiO_2 1/3:1	4.53
	N- TiO_2 1:1	2.66
	N- TiO_2 2:1	3.42
	TiO_2	3.76
Etóxido de titanio (IV)	N- TiO_2 1/3:1	4.10
	TiO_2	680

5.2.2. Viscosidad de los soles de N-TiO₂ y TiO₂ preparados:

Durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación, en el que la viscosidad aumenta bruscamente ^[38]. Según Scherrer y col ^[43], la gelificación es el proceso en el cual la solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. Por ello es importante considerar un valor estimado de viscosidad para las suspensiones coloidales de N-TiO₂, a pesar de que no se hizo un seguimiento a los cambios de viscosidad de los coloides, el periodo de estabilidad como dispersión sirvió como clave para tomar un valor estimado de esta propiedad, la cual se tomó alrededor del tiempo de vida media presente como dispersión.

En la tabla 5 están registrados los valores de viscosidad de los soles, en la cual se puede observar que la mayor viscosidad se logra cuando el sol contiene el agente dopante, probablemente se deba a que en la suspensión coloidal de TiO₂ aumentan los enlaces Ti-O-Ti durante el transcurso de las reacciones de policondensación ^[44].

Tabla 5. Viscosidades para cada sol estable.

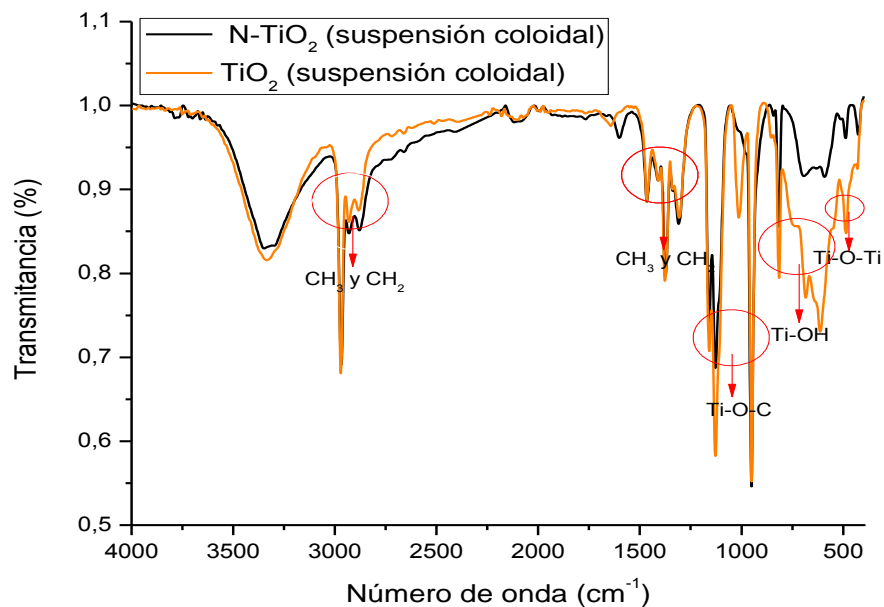
Precursor	Soles	Viscosidad (cP)
Isopropóxido de titanio (IV)	N-TiO ₂ 1/3:1	3.54
	N-TiO ₂ 1:1	4.38
	N-TiO ₂ 2:1	2.80
	TiO ₂	2.37
Etóxido de titanio (IV)	N-TiO ₂ 1/3:1	2.86
	TiO ₂	1.83

5.2.3. Análisis mediante la técnica de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja se utilizó para hacer un seguimiento al proceso de policondensación, con el fin de tener información de un posible cambio en

alguna región del espectro que de indicio del dopaje del material mediante un enlace del átomo nitrógeno con el TiO_2 . Para ello se propuso preparar dos soles estables, con presencia y ausencia de etilendiamina. Los espectros infrarrojos tomados se muestran en la figura 8 usando para este caso el isopropóxido de titanio (IV) en su preparación.

Figura 8. Espectros infrarrojos de los soles de TiO_2 estables dopado y sin dopar, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una la relación molar (alcóxido:en) de 1/3:1.



Fuente: Autores.

Según la literatura las bandas pronunciadas presentes en el espectro alrededor de $2960\text{-}2930\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ y $1470\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ corresponden respectivamente al alargamiento y a la vibración de los enlaces de los grupos alifáticos, CH_2 y grupos CH_3 del alcóxido de titanio ^[45]. Una serie de tres bandas puede verse a bajas energías del espectro, debajo de 1125 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones Ti-O-C de los grupos isopropoxi directamente enlazados al titanio ^[46], las mostradas alrededor de 800 se asocian a las vibraciones de

enlace Ti-OH y la banda alrededor de 500 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH y que lleva a la conformación de las nanopartículas de hidróxido de titanio ^[47].

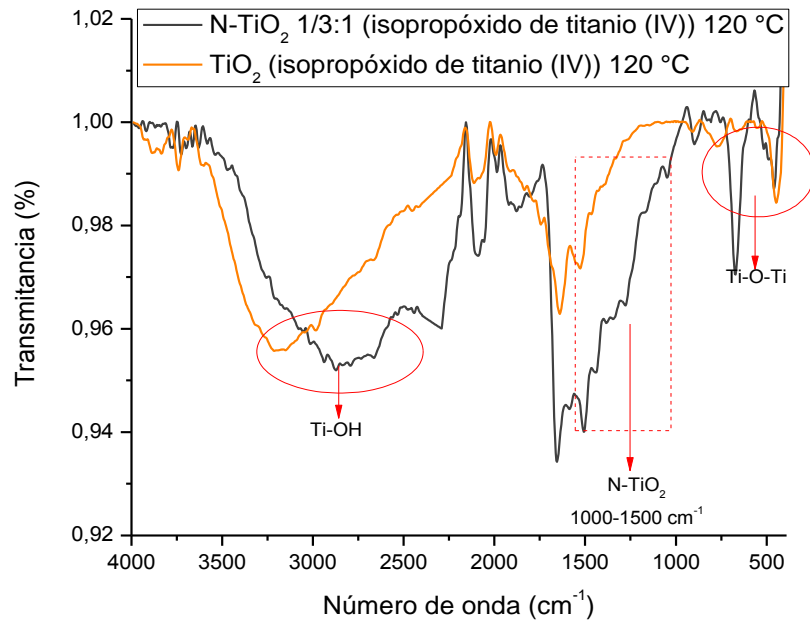
Teniendo en cuenta la asignación de las bandas de los espectros infrarrojos y la gran similitud entre ellos se puede deducir que durante el proceso de formación del sol aún no se logra el dopaje con átomos de nitrógeno.

5.3. Caracterización de los polvos

5.3.1. Espectroscopia infrarroja

Las películas depositadas sobre acero inoxidable presentaron señales de ruido con alta intensidad, se procedió a evaporar el solvente presente en los soles con el fin de obtener polvos secos a 120°C , calcinados a 350 y 400°C , para lograr así un mejor análisis y observar detalles que conduzcan a la confirmación de un dopaje con nitrógeno. Las figuras 9, 10 y 12 muestran los infrarrojos tomados a polvos de TiO_2 y N-TiO_2 preparados con isopropóxido de titanio (IV) secados a 120°C , calcinados a 350 y 400°C respectivamente.

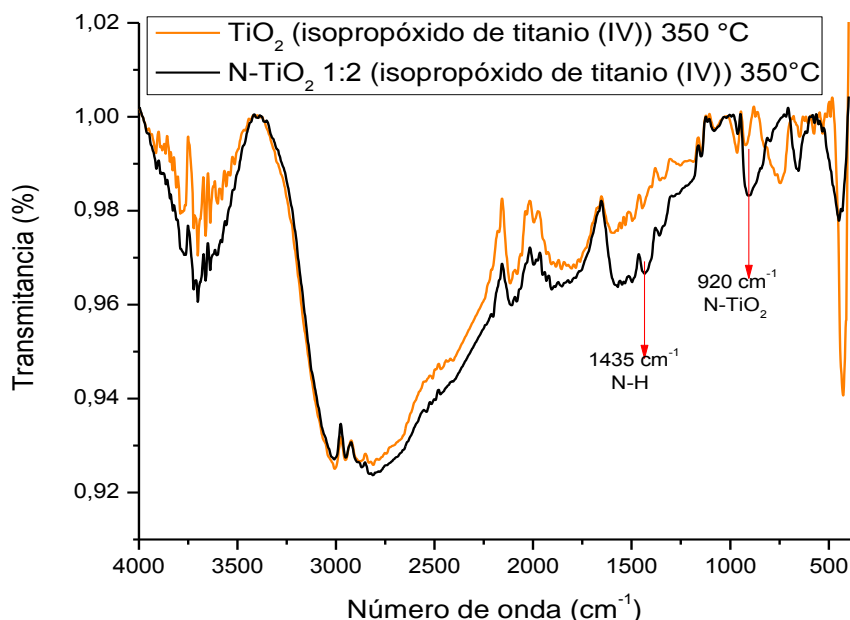
Figura 9. Espectros infrarrojos de polvos de TiO_2 dopados y sin dopar secados a 120°C , usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 1/3:1.



Fuente: Autores.

Al igual que en el caso de la suspensión coloidal las bandas de baja frecuencia que están alrededor de 500 cm^{-1} se asocian a vibraciones propias del enlace Ti-O-Ti ^[48]. La banda ancha con número de onda alrededor de 800 cm^{-1} pertenece a las vibraciones de estiramiento de enlaces Ti-O-Ti ^[49]. Los picos con número de onda entre 2800 cm^{-1} y 3400 se atribuyen al enlace Ti-OH ^[50]. Se puede evidenciar en este caso una marcada diferencia entre los dos espectros del polvo de TiO_2 dopado y sin dopar, en general los diversos trabajos y análisis por infrarrojo realizados por otros autores han reportado picos adicionales a 1400 , 1200 , 1036 y 1160 cm^{-1} , los cuales son atribuidos a los enlaces que implican un átomo de nitrógeno incorporado en la matriz de TiO_2 ^[51].

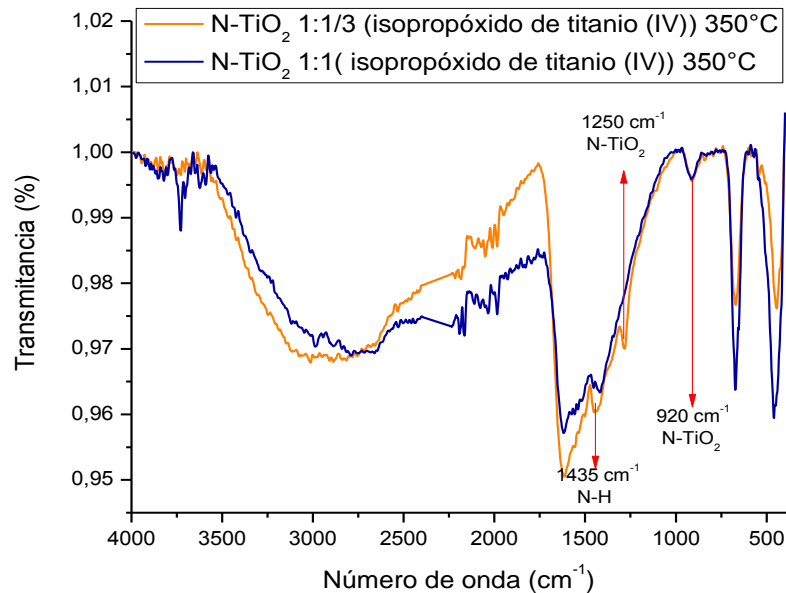
Figura 10. Espectros infrarrojos de polvos de TiO_2 dopados y sin dopar calcinados a 350°C , usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una la relación molar (alcóxido:en) de 2:1.



Fuente: Autores.

En la figura 10 también se pueden apreciar la mayoría de bandas presentes en los espectros tomados a 120°C , pero los calcinados a 350°C mostraron bandas más definidas en la zona de 1000 a 1500 cm^{-1} . El pico a 1440 cm^{-1} que se atribuye a flexión de los enlaces H-N en la matriz de TiO_2 [52-54]. Dicha banda se hace más fuerte e intensa al aumentar relaciones molares alcóxido:en, posiblemente a que la concentración de etilendiamina es mayor en estos casos, por ende hay mayor cantidad de átomos de nitrógeno. También se observan dos bandas características del dopaje con nitrógeno ubicadas alrededor de 1000 y 1200 [51] (ver figura 11).

Figura 11. Espectros infrarrojos de polvos de N-TiO₂ calcinados a 350°C, usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con relaciones molares 1/3:1 y 1:1.

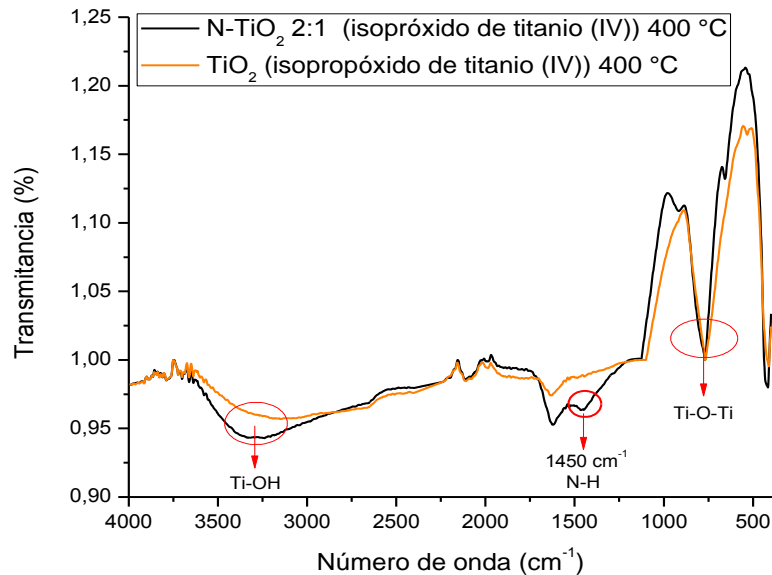


Fuente: Autores.

Los cambios presentados durante las diferentes partes del proceso, iniciando con la dispersión coloidal hasta la calcinación pueden dar indicios de la interacción del nitrógeno a la estructura del TiO₂, si bien inicialmente no se aprecia la intervención del dopaje en la matriz, este se hace notorio cuando hay un aumento en la temperatura. Cuando se calcina a 400°C la similitud entre el material dopado y sin dopar es más evidente, sin embargo el pico característico alrededor de 1440 cm⁻¹ atribuido a los enlaces H-N se hace más definido y sigue siendo el factor diferencial (ver figura 12).

Además en la figura 11 se muestran las vibraciones N-TiO₂ en 920 cm⁻¹ y en 1250 cm⁻¹.

Figura 12. Espectros infrarrojos de polvos de TiO_2 dopados y sin dopar calcinados a 400°C , usando como precursor de titanio isopropóxido (IV) con una relación molar (alcóxido:en) de 2:1.



Fuente: Autores.

El análisis de infrarrojo no solo se efectuó con el precursor isopropóxido de titanio (IV), también se tomaron los mismos espectros a las mismas temperaturas para el caso del etóxido de titanio (IV), encontrando resultados muy similares en cuanto a las bandas características del TiO_2 y N-TiO_2 (ver anexo G).

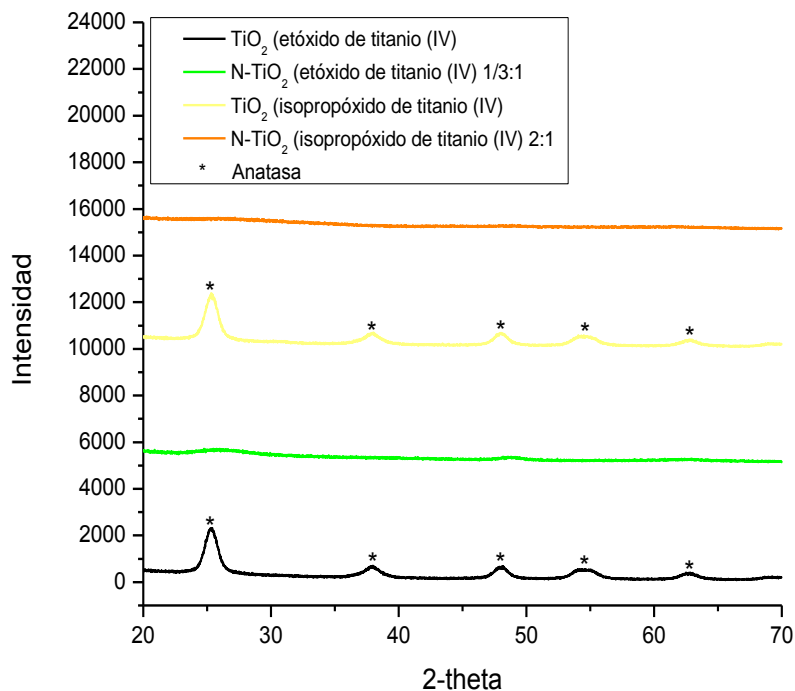
Los cambios presentados en los polvos no solamente se puede notar estructuralmente, sino también físicamente, ya que existe un cambio de coloración durante cada etapa, cuando se evapora el solvente a temperatura ambiente podemos notar una coloración blanca, al calentar a 120°C se presenta un color amarillo tenue y cuando se calcina un amarillo más oscuro (Anexo H), resultados que concuerdan con lo planteado inicialmente por Asahi y Col ^[4], quienes publicaron el primer estudio fotocatalítico con luz visible y TiO_2 dopado con nitrógeno, en el cual el catalizador empleado

lucía amarillento. Cabe mencionar que el color se hace más oscuro con el aumento en la concentración de dopante (Anexo I).

5.3.2. Análisis por difracción de rayos X

Para conocer las fases cristalinas presentes en los polvos se utilizó difracción de rayos x. Los resultados correspondientes a polvos de TiO_2 y N-TiO_2 , preparados con isopropóxido y etóxido de titanio (IV), con una relación molar (alcóxido:en) de (2:1) y (1/3:1) calcinados a 350°C y 400°C presentan en las figuras 13 y 14, respectivamente.

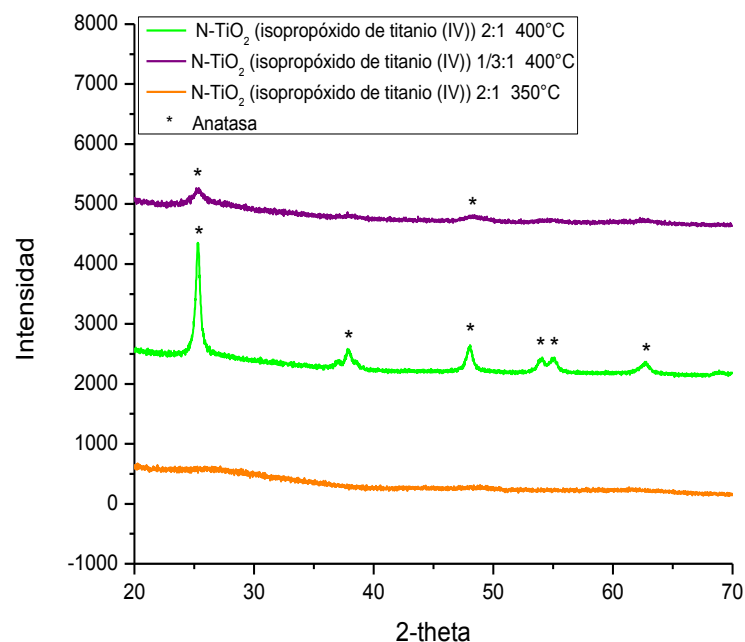
Figura 13. Perfiles de difracción de los polvos de TiO_2 y N-TiO_2 , preparados con isopropóxido y etóxido de titanio (IV), con una relación molar (alcóxido:en) de (2:1) y (1/3:1), respectivamente, calcinados a 350°C .



Fuente: Autores.

Los perfiles de difracción de los polvos de N-TiO₂, obtenidos con etóxido e isopropóxido de titanio indican que las muestras, son amorfas, por el contrario las muestras de TiO₂ sin dopar presentan reflexiones de difracción en ángulos de 2-theta de 25, 37, 48, 55 y 62 correspondientes a los planos cristalográficos (101),(004),(200),(211) y (204), característicos de la fase anatasa^[55]. Por lo que podemos inferir que el dopaje con nitrógeno retarda la cristalización de la fase anatasa^[56], esto se observa en la figura 14, donde los resultados de los polvos de N- TiO₂ tratadas a 400°C, durante 1 hora exhiben líneas de difracción correspondientes a la fase anatasa, mostrando que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, en los polvos dopados con nitrógeno aumenta su cristalinidad.

Figura 14. Perfiles de difracción correspondientes a polvos de N-TiO₂, preparados con isopropóxido de titanio (IV), con una relación molar de (2:1) y (1/3:1), respectivamente, y calcinados a 350°C y 400°C.



Fuente: Autores.

Los polvos de N-TiO₂ calcinados a 400°C, (2:1), presentan mayor intensidad en los picos que en los polvos con relación molar (1/3:1), mostrando que a

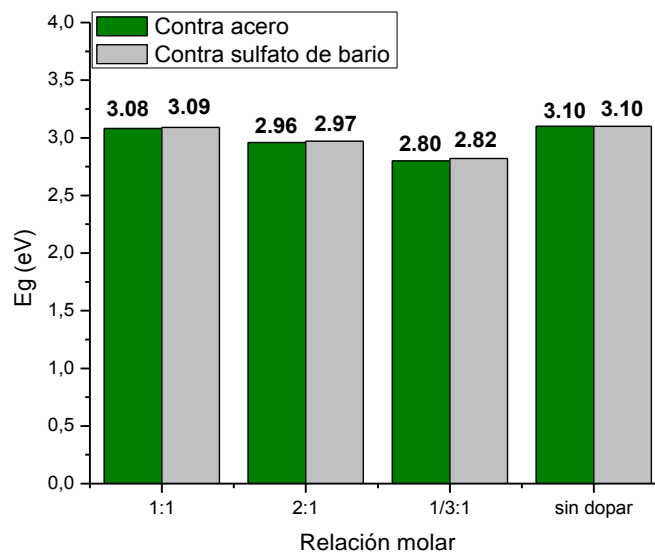
menor relación molar (alcóxido:en), se presenta menor intensidad en la líneas de difracción de la fase anatasa, donde la cantidad de titanio es considerablemente menor.

5.4. Caracterización de las películas delgadas (fotoánodos)

5.4.1. Análisis mediante espectroscopia de reflectancia difusa.

Los valores del ancho de banda de energía prohibida medida para los semiconductores de N-TiO₂ y TiO₂ se pueden observar en las figuras 15 y 16 para el caso del isopropóxido y etóxido de titanio (IV) respectivamente. Durante la medición se tomaron dos blancos de reflectancia acero y sulfato de bario.

Figura 15. Valores de band gap de las películas de TiO₂ y N-TiO₂ preparadas a partir de isopropóxido de titanio (IV).

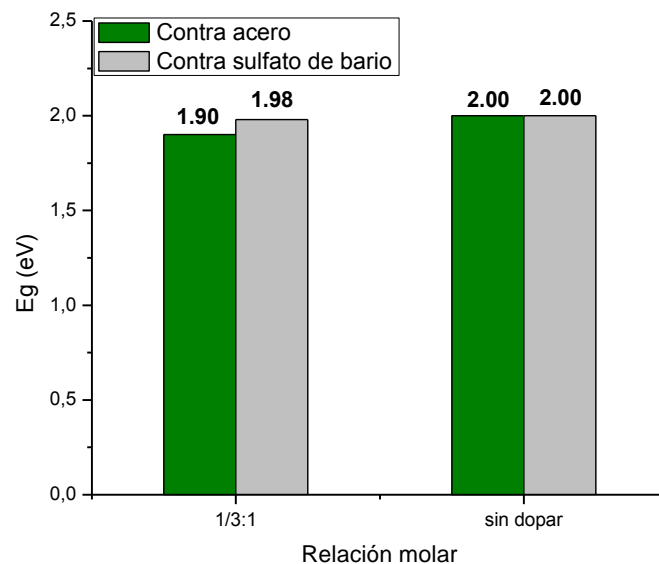


Fuente: Autores.

Los resultados indican que las energías de banda prohibida para las películas preparadas con isopropóxido de titanio (IV) estuvieron en el rango 2.8 eV y 3.09 eV considerablemente menor que el TiO₂ puro (3.1eV),

mientras que para las sintetizadas usando etóxido de titanio (IV) se ubicaron en el rango 1.90 eV y 1.98 eV, cercano al valor del TiO_2 puro (2.0 eV). El descenso en el valor de E_g puede deberse al efecto de los átomos de nitrógeno, usados en el dopaje que dentro de la red del TiO_2 , reducen el ancho de banda prohibida e inducen a la absorción de la luz visible en la superficie del TiO_2 . Nótese que los valores para cada ancho de banda tomados con los dos blancos tienen gran concordancia.

Figura 16. Valores de band gap de las películas de TiO_2 y N- TiO_2 preparadas a partir de etóxido de titanio (IV).



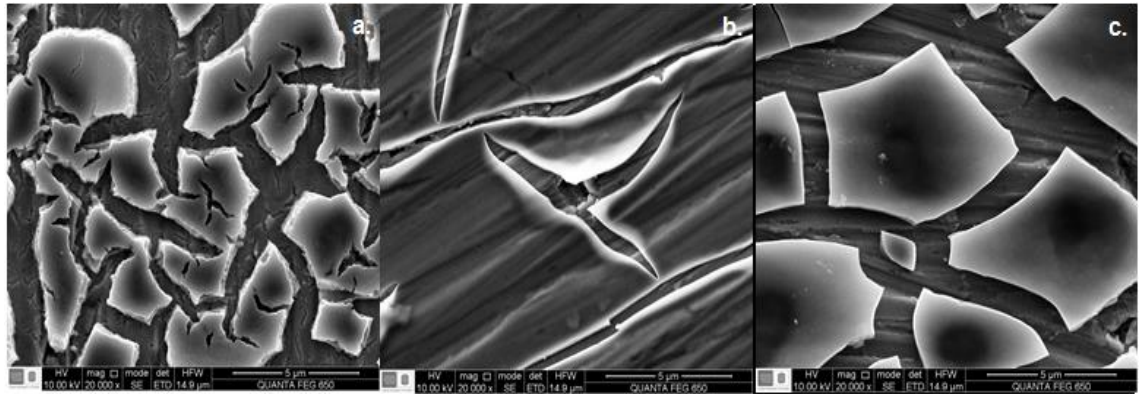
Fuente: Autores.

5.4.2. Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas de las diferentes relaciones molares de isopropóxido (alcóxido:en), presentan una superficie no homogénea, observando microfracturas, característico de las películas delgadas a partir de soles, esto se puede atribuir a la contracción del recubrimiento durante el tratamiento térmico que involucra la calcinación. Las películas con una relación

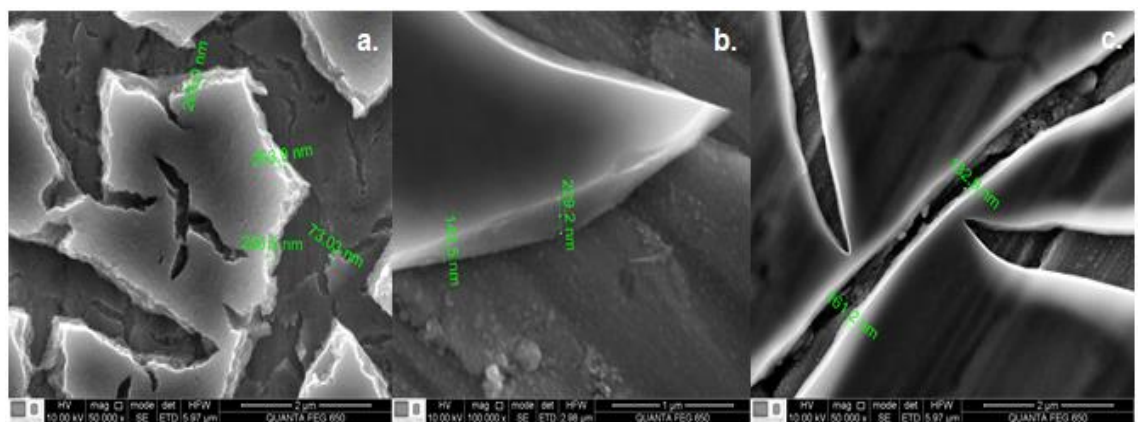
molar 1/3:1, presentan una menor aglomeración y menor adherencia del sol sobre el acero con respecto a las demás relaciones molares (ver figura 17).

Figura 17. Micrografías de SEM de películas delgadas de N-TiO₂ empelando isopropóxido de titanio (IV), como precursor metálico, utilizando relaciones molares (alcóxido:en), a) 1/3 :1 b) 1:1 c) 2:1 (magnificación de 20000x).



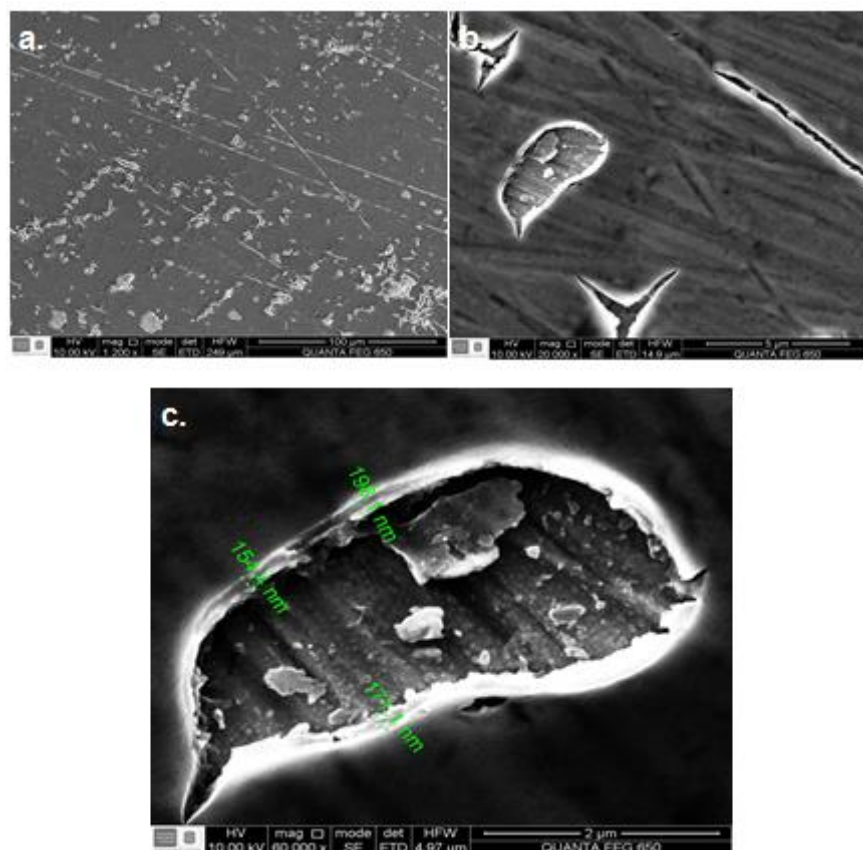
Al realizar una magnificación del 50000x (Figura 18) se evidencia la conformación de estructuras que presentan diferentes diámetros, cuyos valores oscilan entre 50 nm y 300 nm, cabe resaltar que estas imágenes se tomaron a películas con tres capas de recubrimiento, es posible decir que los valores indicados corresponden al espesor de capa.

Figura 18. Micrografías de SEM de películas delgadas de N-TiO₂ empelando isopropóxido de titanio (IV), como precursor metálico, utilizando relación molar (precursor: en) a) 1/3:1 b) 1:1 c) 2:1 (magnificación de 50000x).



Las películas delgadas de N-TiO₂, preparadas con etóxido de titanio (IV) como precursor metálico con una relación molar de 1/3:1, no presentan homogeneidad en su superficie (Figura 19), presentando agregados al igual que las películas de N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV). Un mayor acercamiento de 20000x (b) y 60000x (c), permite determinar un espesor cuyo valores están en el rango entre 100 y 200 nm aproximadamente.

Figura 19. Micrografías de SEM de películas delgadas de TiO₂-N empelando etóxido de titanio (IV) como precursor metálico a)1200x b)20000x c) 60000x.



Los análisis por EDS (Espectroscopia de energía dispersiva) muestran los porcentajes atómicos de titanio, oxígeno y carbono ver tabla 6. Este último se podría asociar a diversos factores como: a los grupos alquílicos que conforman los alcóxidos de titanio, la etilendiamina) que al ser llevados a altas temperaturas se carbonizan, también se puede asociar al proceso al que fueron sometidas las películas durante la medición SEM (impregnación de una capa de carbono). No se estima un porcentaje de la cantidad de Nitrógeno en la

estructura del catalizador, posiblemente a la poca cantidad de material depositado, y además presenta un solapamiento con la señal de titanio en los análisis de composición porcentual que impiden conocer el valor (ver anexo J).

Tabla 6. Porcentaje atómico determinado por espectroscopia de energía dispersiva de las películas de N-TiO₂ preparadas con isopropóxido y etóxido de titanio (IV).variando su relación molar (alcóxido: en).

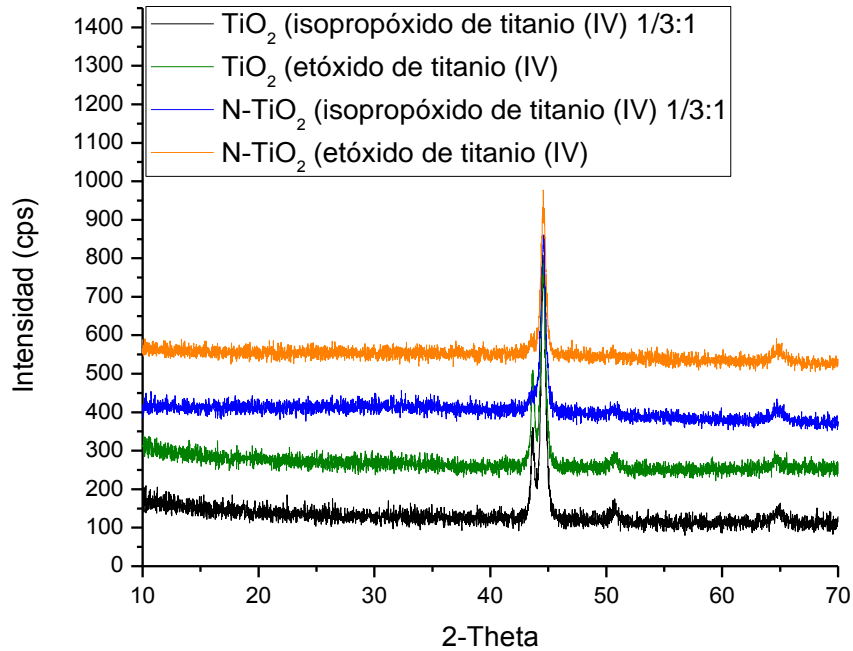
PELÍCULAS	Porcentajes atómicos (%)		
	Ti	O	C
Isopropóxido de titanio (IV)			
1/3:1 N-TiO ₂	11.33	37.75	16.45
1:1 N-TiO ₂	3.74	27.96	12.58
2:1 N-TiO ₂	6.26	33.70	14.47
Etóxido de titanio (IV)			
1/3:1 N-TiO ₂	4.21	24.83	13.50

Los análisis de composición porcentual son cualitativos y dependen de la distribución de los elementos presentes en la muestras, además de la homogeneidad y uniformidad de la película. Al realizar un análisis macroscópico (Anexo K) de las películas podemos observar defectos en la superficie de la película como áreas sin recubrimiento. Luego que el fotoánodo es sometido a fotoelectrocatalisis se evidencia un desprendimiento de su superficie (Anexo L), debido posiblemente a la corriente aplicada durante la fotoelectrocatalisis que debilita la adherencia al sustrato.

5.4.3. Difracción de Rayos X con incidencia haz rasante

En la figura 20 se presentan los perfiles de difracción realizados para las películas delgadas de N-TiO₂, por incidencia del haz rasante. Se observa que el pico indicado 45° corresponde a la lámina de acero inoxidable AISI/304. Las formas alotrópicas del TiO₂, no fueron posibles de evidenciar debido a que el espesor de las películas preparadas es muy pequeño.

Figura 20. Perfil de difracción de con incidencia de haz rasante obtenido de las películas calcinadas a 350 °C. Para una relación molar (alcoxido:en) de 1/3:1 tanto para etóxido (IV) como para el isopropóxido (IV).



Fuente: Autores.

5.4.4. Medidas de potencial a circuito abierto (OCP)

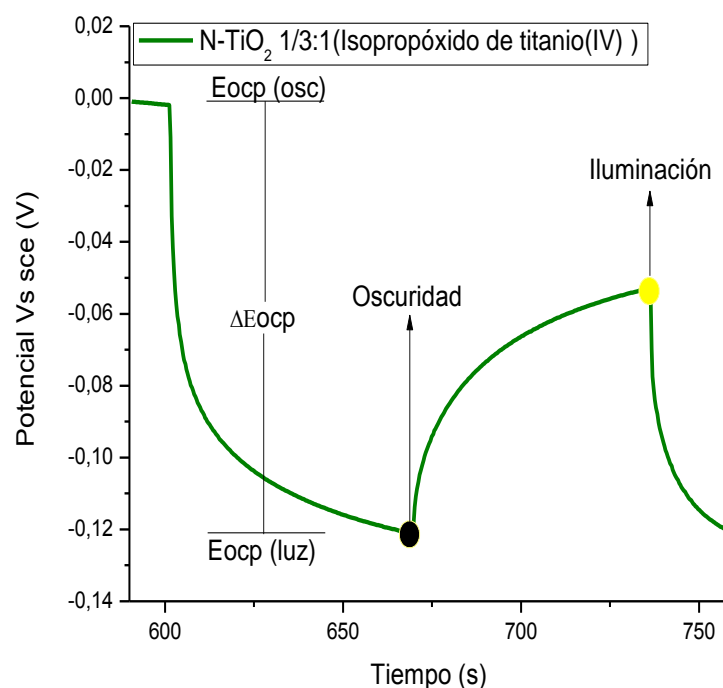
Las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) se efectuaron con el fin de observar la fotorespuesta de las películas delgadas de N-TiO_2 cuando están sometidas a luz visible y en ausencia. La prueba se llevó a cabo durante 1200 segundos para el caso de la película preparada con isopropóxido de titanio (IV) y 1800 segundos para el caso de la película preparada con etóxido de titanio (IV) con una solución de fenol 50 ppm, 0,1 M de HClO_4 , y llevada a un pH igual a 11 implementando NaOH .

Al ser iluminado el electrodo de N-TiO_2 se generan pares electrón, e^- , hueco, h^+ , dentro del material, al encontrarse el electrodo en circuito abierto, los e^- y los h^+ se acumulan dentro del semiconductor. Cuando el electrolito contiene

una especie oxidante o reductora, capaz de aceptar los e^- o h^+ del semiconductor, este se acumula provocando una variación del E_{ocp} [57], en este caso la especie oxidante (O_2) fue eliminada de la solución burbujando N_2 de forma continua durante 30 minutos antes de cada prueba, esto con el fin de garantizar que los iones OH^- acepten los h^+ del semiconductor.

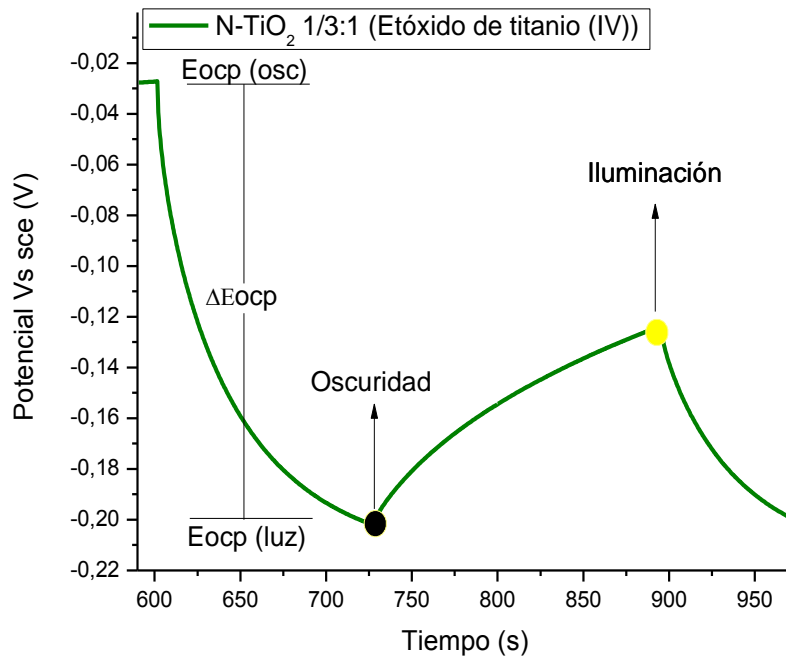
Los diagramas de potencial de circuito abierto de las películas delgadas de N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV) y etóxido de titanio (IV) se muestran en la figuras 21 y 22 respectivamente, para un primer periodo en presencia y ausencia de luz. En el anexo M se pueden presenciar las gráficas para cuatro periodos consecutivos.

Figura 21. Evolución del OCP entre 10 y 13 minutos para una película de N-TiO₂ preparada con isopropóxido de titanio (IV) alcóxido:en (1/3:1).



Fuente: Autores.

Figura 22. Evolución del OCP entre 10 y 16 minutos para una película de N-TiO₂ preparada con etóxido de titanio (IV) con relación molar alcóxido:en (1/3:1).



Fuente: Autores.

Las películas delgadas de N-TiO₂ preparadas con los dos precursores mostraron un comportamiento similar, al someter al fotoánodo a luz visible se presenta una variación de E_{ocp} hacia valores más negativos, esto es característico de semiconductores tipo n, cuando el equilibrio es establecido entre la generación y recombinación de las especies e⁻ y h⁺, el E_{ocp} se mantiene constante, hasta que se deja de iluminar el electrodo con luz visible, cuando la luz está apagada, los electrones se recombinan causando una variación de E_{ocp} de forma asintótica hacia valores de potencial menos negativos, hasta que finalmente se vuelve a establecer un equilibrio en la oscuridad.

Durante el decaimiento del E_{ocp} sin luz visible se presentan diferentes procesos antes de alcanzar un valor constante de corriente, como: transferencia de los e⁻

libres en la banda de conducción, atrapamiento/liberación de los electrones atrapados en los estados superficiales y liberación de los e^- de los estados superficiales profundos [57]. El delta del potencial obtenido para las películas se determinó con el valor de OCP (ΔE_{OCP}) en ausencia y presencia de luz visible (E_{OCP} (Oscuridad) – E_{OCP} (luz visible)), estimando un valor de 0.118 y 0.17 para las películas de isopropóxido de titanio (IV) y etóxido de titanio (IV) respectivamente, además podemos ver que las películas delgadas preparadas con isopropóxido de titanio (IV), presentan una mayor fotorespuesta que las películas de etóxido de titanio (IV).

5.4.5. Medidas Voltamperométrica de barrido lineal

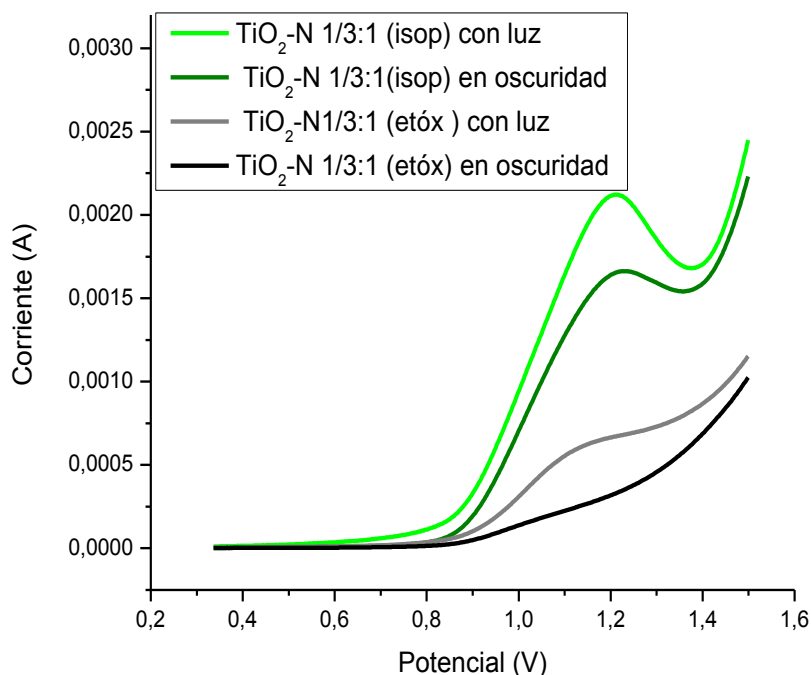
El potencial de oxidación de fenol empleando películas delgadas de N-TiO₂, se midió con la técnica de Voltamperometría de barrido lineal, utilizando isopropóxido y etóxido de titanio (IV), como precursor metálico, con una relación molar 1/3:1 (alcóxido: en). El barrido desde el potencial de circuito abierto para cada fotoánodo, se realizó en una solución de fenol 50 ppm, implementando ácido perclórico 0.1M como electrolito. La solución se llevó a un pH 11 con la adición de NaOH y a una velocidad de barrido igual a 10mVs⁻¹.

En la figura 23, podemos notar un máximo de corriente para los dos precursores de 1.15 V, luego se ve un decaimiento de la corriente debido a que el proceso de oxidación se encuentra limitado por el proceso de difusión. Es decir, el electrodo no presenta suficiente área efectiva para soportar el número de moléculas fenol por segundo que llegan a su superficie [20]. Finalmente se evidencia la evolución del medio originándose un aumento de corriente.

Una inspección detallada permite observar que bajo luz visible, las películas delgadas de N-TiO₂ son fotoexcitadas como lo indica el corrimiento en sentido negativo del potencial a circuito abierto, la película de N-TiO₂ depositada sobre el acero inoxidable se comporta como un semiconductor tipo n. La fotocorriente mostrada por las películas en presencia de la luz

visible evidencia el dopaje de TiO_2 , mostrando una mayor corriente para las películas preparadas con isopropóxido de titanio (IV) con respecto a las preparadas con etóxido de titanio (IV).

Figura 23. Voltamperograma lineal de películas N- TiO_2 , determinación de potencial de oxidación para los dos precursores de titanio, etóxido e isopropóxido (IV).



Fuente: Autores.

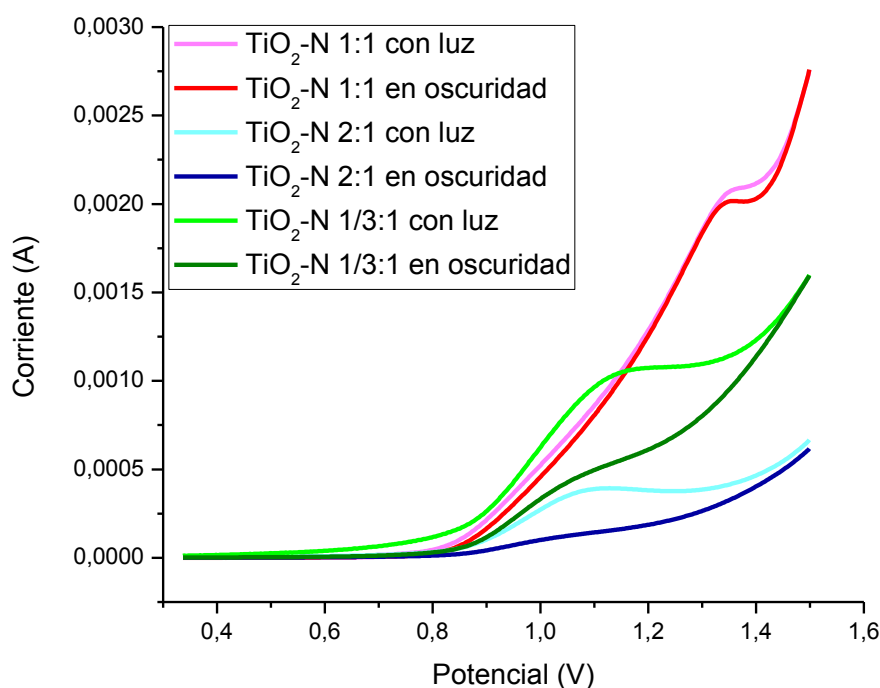
También se utilizó la Voltamperometría de barrido lineal para analizar el comportamiento de las películas delgadas, variando las relaciones molares de alcóxido:en (Figura 24). Para esta prueba se utilizó películas delgadas, preparadas con isopropóxido de titanio (IV), de una capa, con las mismas condiciones de medida.

Los fotoánodos N- TiO_2 con relación molar (1:1), presentan mayor corriente, aunque la fotocorriente generada durante el tiempo de medida para el proceso

con luz visible no es lo suficientemente significativo en comparación con el proceso sin luz visible.

Las películas con una relación molar (2:1) y (1/3:1), generan una mayor respuesta al ser sometidas a luz visible, sin embargo la relación molar (1/3:1), presentan la mayor variación de fotocorriente cuando se hace en presencia de luz visible y oscuridad.

Figura 24. Voltamperograma lineal de las películas DE N-TiO₂ Y TiO₂ a diferentes valores de relación molar para el isopropóxido de titanio (IV). Con una solución de fenol 50 ppm , 0,1 M HClO₄ y velocidad de barrido de 10mV/s.



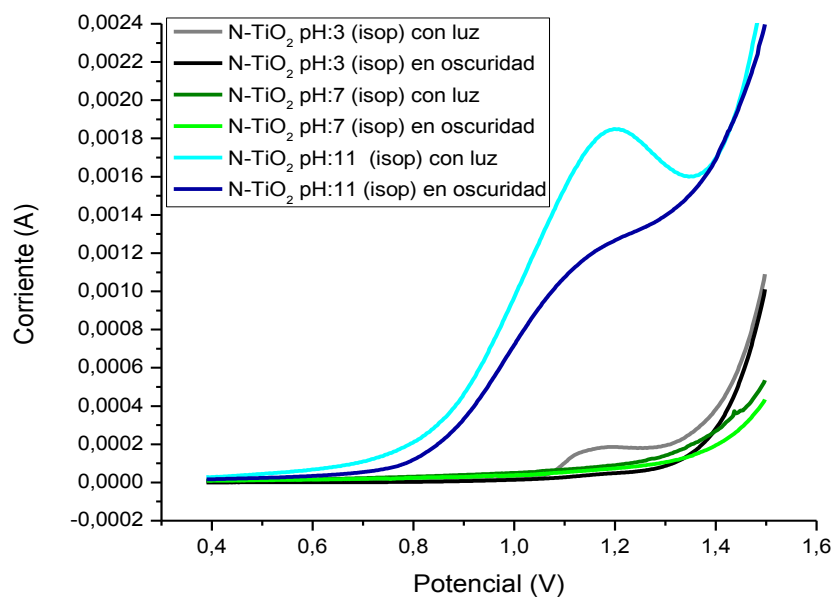
Fuente: Autores.

La variación del pH de la solución de fenol 50 ppm se llevó a cabo con el fin de estudiar la respuesta de las películas delgadas a la fotocorriente en soluciones acuosas a pH (3, 7 y 11). Usando como electrolito HClO₄ 0.1 M a 10 Mv/s figura 25. Indicando una mayor fotocorriente para soluciones a pH: 11,

este comportamiento posiblemente se deba a la formación de más radicales OH⁻; que son formados en medio alcalino [59].

Para las películas de N-TiO₂ a pH 3 y 7, se observa un valor de fotocorriente similar, aunque las películas sometidas a una solución acuosa de pH 3, evidencia una mayor fotocorriente cuando es sometida a luz visible, se observa una variación significativa cuando se encuentran en oscuridad. El orden para pH en Voltamperometría de barrido lineal sería pH 11 > pH 3 > pH 7.

Figura 25 Voltamperograma lineal de las películas a diferentes valores de pH para el isopropóxido de titanio (IV), utilizando una película delgada de N-TiO₂ preparada con isopropóxido de titanio con una relación molar alcóxido:en (1/3:1) con una capa de recubrimiento.

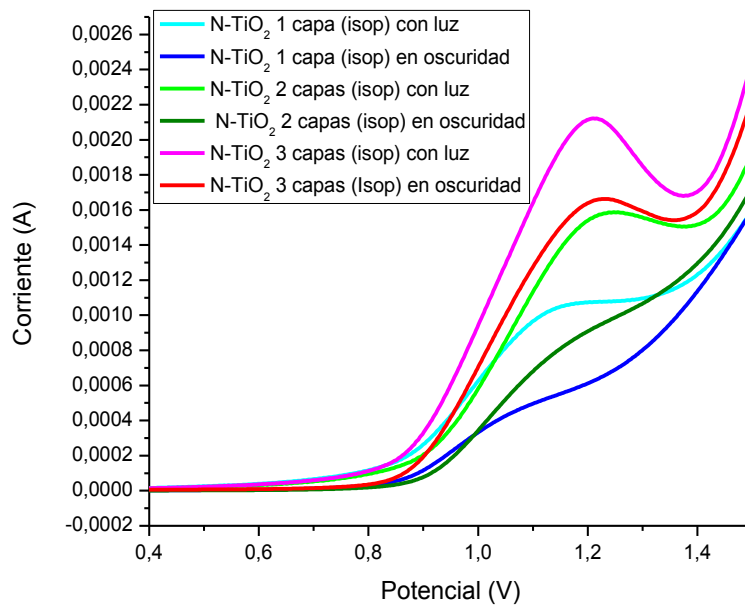


Fuente: Autores.

Bajo las mismas condiciones de medida se analizó el comportamiento de las películas en función del número de capas, con 1, 2 y 3 recubrimientos para las elaboradas con isopropóxido de titanio (IV), ver figura 26. La gráfica señala que para los tres valores se evidencia una fotoexcitación bajo luz visible mostrando un mejor fotocorriente con tres capas para el isopropóxido

de titanio (IV). Para Las películas preparadas con etóxido de titanio (IV) (ver Anexo N), la mejor fotocorriente se observó en el caso de las dos capas.

Figura 26. Voltamperograma lineal de las películas de N-TiO₂ a diferentes números de capas para el isopropóxido de titanio (IV). Utilizando una película delgada de N-TiO₂ preparada con isopropóxido de titanio con una relación molar alcóxido:en (1/3:1).

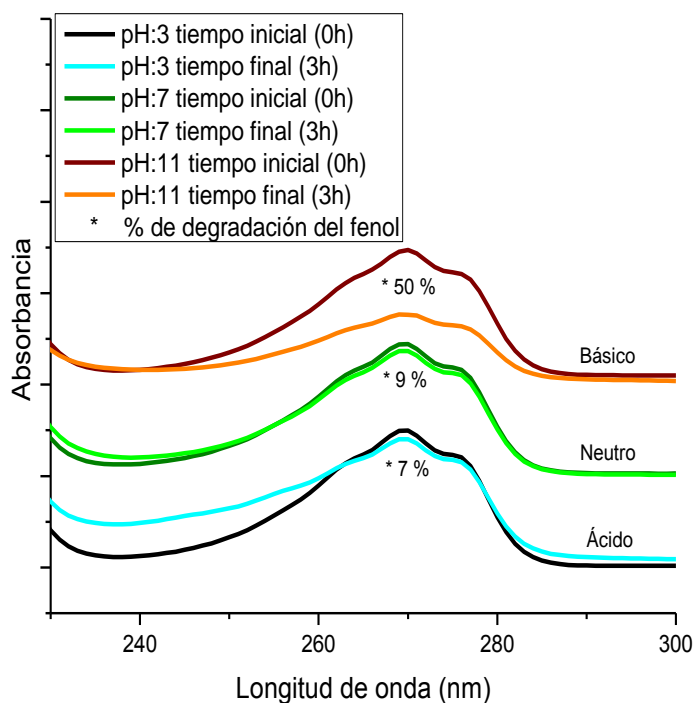


Fuente: Autores.

6. EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE LOS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS (N-TiO₂, TiO₂) EN LA OXIDACIÓN DE FENOL

En la figura 27 se encuentra el seguimiento mediante UV-vis de la reacción de oxidación del fenol, usando una película preparada con isopropóxido de titanio (IV), con un recubrimiento del sustrato de una capa, donde transcurre la reacción a 3 valores de pH diferentes (3, 7 y 11). Se tomaron dos alícuotas, al inicio y al final de la degradación, con el fin de calcular un porcentaje de degradación de fenol y fijar un valor de pH para los demás análisis, se usó HCl para tornar la solución ácida, NaOH para basificar, NaCl 0.1 M como electrolito y una concentración de fenol igual a 50 ppm.

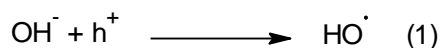
Figura 27. Espectro UV-Vis obtenido durante la oxidación del fenol a pH 3, 7 y 11.



Fuente: Autores.

Según la figura 27 los porcentajes de degradación a pH ácido y neutro involucran menores valores de remoción (por debajo del 10%), con base a los resultados graficados se puede fijar un pH de 11 para la evaluación de las películas, ya que presento una disminución del 50% en la remoción del fenol.

En general en las reacciones de fotoelectrooxidación del fenol, el pH tiene efecto sobre algunas propiedades, como el estado de carga superficial del semiconductor, estado de los niveles de energía y constante de disociación del fenol (9.89) ^[60]. Cuando el pH se incrementa, los grupos hidroxilos en la superficie del N-TiO₂ aumentan de manera significativa. El fenol y la superficie del TiO₂ están cargados negativamente, al ser aplicado un potencial positivo favorece la transferencia de dichas especies hacia la superficie del electrodo ^[61]. Como consecuencia se presenta una generación más rápida de grupos OH⁻ quienes aceleran la oxidación del fenol. Es así como un incremento de pH podría causar un aumento de la velocidad de reacción, dado a que se favorece la formación de radicales OH⁻, tal como se indica en la reacción 1:



En condiciones ácidas, con un pH alrededor de 3, la reacción posiblemente no este favorecida, la superficie del N-TiO₂ podría estar ocupada con iones H⁺, por lo que la formación de radicales OH⁻ se retarda, lo que conlleva a rendimientos de remoción bajos.

Se realizaron ensayos fotoelectrocatalíticos donde se variaron las diferentes relaciones molares de las películas N-TiO₂. Los porcentajes de degradación encontrados para estos valores pertenecientes al isopropóxido y etóxido de titanio (IV) se muestran en la tabla 7 con su respectiva reproducibilidad. Estos resultados se obtuvieron manteniendo constante el número de capas (1 capa), fijando el valores de pH (11) y bajo las mismas condiciones de concentración de fenol (50 ppm), concentración de electrolito NaCl (0.1 M) y potencial aplicado (1.15 V).

Se presentan valores de alrededor del 50% en degradación para las proporciones molares alcóxido:en (1/3:1 y 2:1), mientras que la relación 1:1 presenta el valor más bajo.

Tabla 7. Porcentaje de degradación de fenol variando la relación molar alcóxido:en para las películas preparadas con los dos precursores de titanio.

RELACIÓN MOLAR (alcóxido:dopante)	PRECURSOR DE TITANIO					
	ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV) % de degradación			ETÓXIDO DE TITANIO (IV) % de degradación		
	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio
	N-TiO ₂ (1/3:1)	49.46	51.51	50.00	48.81	48.30
N-TiO ₂ (1:1)	21.80	20.13	21.00	–	–	–
N-TiO ₂ (2:1)	48.70	48.46	48.58	–	–	–

Se puede establecer una relación entre los resultados provenientes de la caracterización de los semiconductores y los generados durante la evaluación. Los valores más pequeños de ancho de banda (eg) se asocian a las relaciones molares 2:1 y 1/3:1, mientras que el valor más grande es el perteneciente a la proporción 1:1. Efectivamente los catalizadores con una menor diferencia entre la banda de valencia y de conducción son los que mayor actividad catalítica poseen (1/3:1 y 2:1), logrando porcentajes de alrededor del 50% en remoción de fenol para cada precursor de titanio. Durante la voltamperometría lineal se planteó que la película de N-TiO₂ con relación 1:1, con similar actividad en ausencia y presencia de luz, podría ser el catalizador con menor rendimiento, dicho efecto concuerda al alcanzar el menor registro de remoción.

Ya fijada la mejor proporción molar, se realizó un nuevo ensayo para comparar el número de capas. Los resultados ya calculados se muestran en la tabla 8 en porcentaje de degradación.

Tabla 8. Porcentaje de degradación de fenol variando el número de capas para las películas delgadas N-TiO₂ con los dos precursores de titanio.

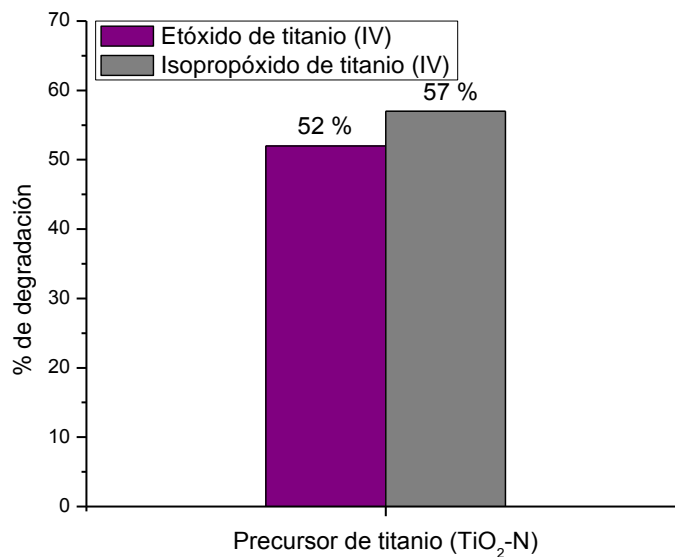
PRECURSOR DE TITANIO						
N° DE CAPAS	ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV) % de degradación			ETÓXIDO DE TITANIO (IV) % de degradación		
	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio
1	49.46	51.51	50.00	48.81	48.30	49.00
2	54.10	52.90	53.00	47.23	46.50	47.00
3	55.40	58.93	57.00	51.70	52.70	52.00

Mediante los valores registrados previamente es posible apreciar que la cantidad de degradación de fenol producida a través de una reacción fotoelectrocatalítica es directamente proporcional al del número de capas de película de N-TiO₂. Se puede considerar una tendencia en aumento de remoción, sin embargo autores como Yan Xiaoli, Shi Huixiang y Wang Dahui ^[62] evaluaron el efecto del número de capas en la degradación del fenol implementando electrodos de TiO₂/Ni, sugirieron que podría existir un número determinado de capas óptimas de catalizador para una reacción fotoelectrocatalítica eficaz, ya que se ha observado que un aumento en el grosor de la película genera dificultad de la luz para alcanzar el volumen total de catalizador, por lo tanto, parte de la película de N-TiO₂ no se activaría.

Los mejores resultados alcanzados en el transcurso de las reacciones fotoelectrocatalíticas se presentan en la figura 28 para aquellas películas

elaboradas con 3 capas de recubrimiento y con una relación molar 1/3:1. Con la implementación de una solución de fenol a pH básico.

Figura 28. Mejores porcentajes de degradación obtenidos a una relación molar (alcóxido:en) 1/3:1 para los dos precursores de titanio y a un valor de número de capas igual a 3.



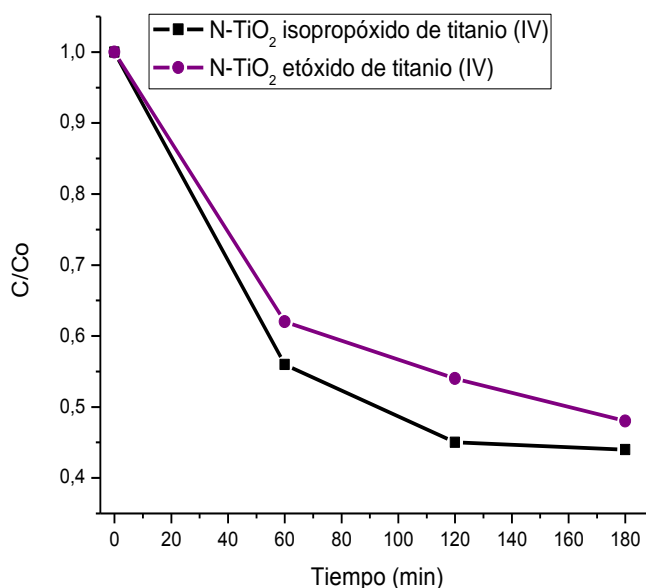
Fuente: Autores.

Aunque no se evidencie una diferencia considerable entre porcentajes de degradación, se podría estimar que el isopropóxido de titanio (IV) tiene un mejor rendimiento con una actividad catalítica más favorable para procesos de oxidación del fenol por fotoelectrocatalisis.

En la figura 29 se muestran los cambios de concentración de fenol cada hora durante el transcurso de la reacción fotoelectrocatalítica usando las mejores películas de N-TiO₂ preparadas para cada precursor de titanio. Se evidencia que durante la primera hora de reacción se degrada la mayor cantidad de fenol. Existe la formación de un precipitado marrón en el transcurso del proceso, el cual podría estar inhibiendo la capacidad catalítica del semiconductor, produciendo así un envenenamiento de las películas de

N-TiO₂, evitando así lograr mejores resultados de remoción durante las demás horas.

Figura 29. Disminución de la concentración de fenol durante la fotoelectrocatalisis usando fotoánodos de N-TiO₂.



Fuente: Autores.

6.1. REACCIONES DE OXIDACIÓN DEL FENOL

La oxidación fotoelectrocatalítica de fenol puede efectuarse por dos vías diferentes directa o indirecta. La primera se caracteriza por oxidar directamente el compuesto orgánico sobre el electrodo, es decir está relacionada con la adsorción del fenol sobre la superficie del N-TiO₂ y su posterior transformación, en la segunda se forma radicales hidroxilo, que actúan como agentes oxidantes, con un potencial adecuado que transforma la molécula deseada.

El proceso de oxidación del fenol podría producirse por los OH[·] superficiales generados en el transcurso de transferencia de carga. Hay que considerar que un radical OH[·] unido a la superficie del catalizador, es químicamente

equivalente a un hueco atrapado en la superficie ^[59]. El principal mecanismo de captura de carga sería la formación de un grupo OH⁻ superficial, el cual iniciaría la oxidación química de los sustratos absorbidos en la superficie antes de difundir hacia el seno de la disolución ^[63].

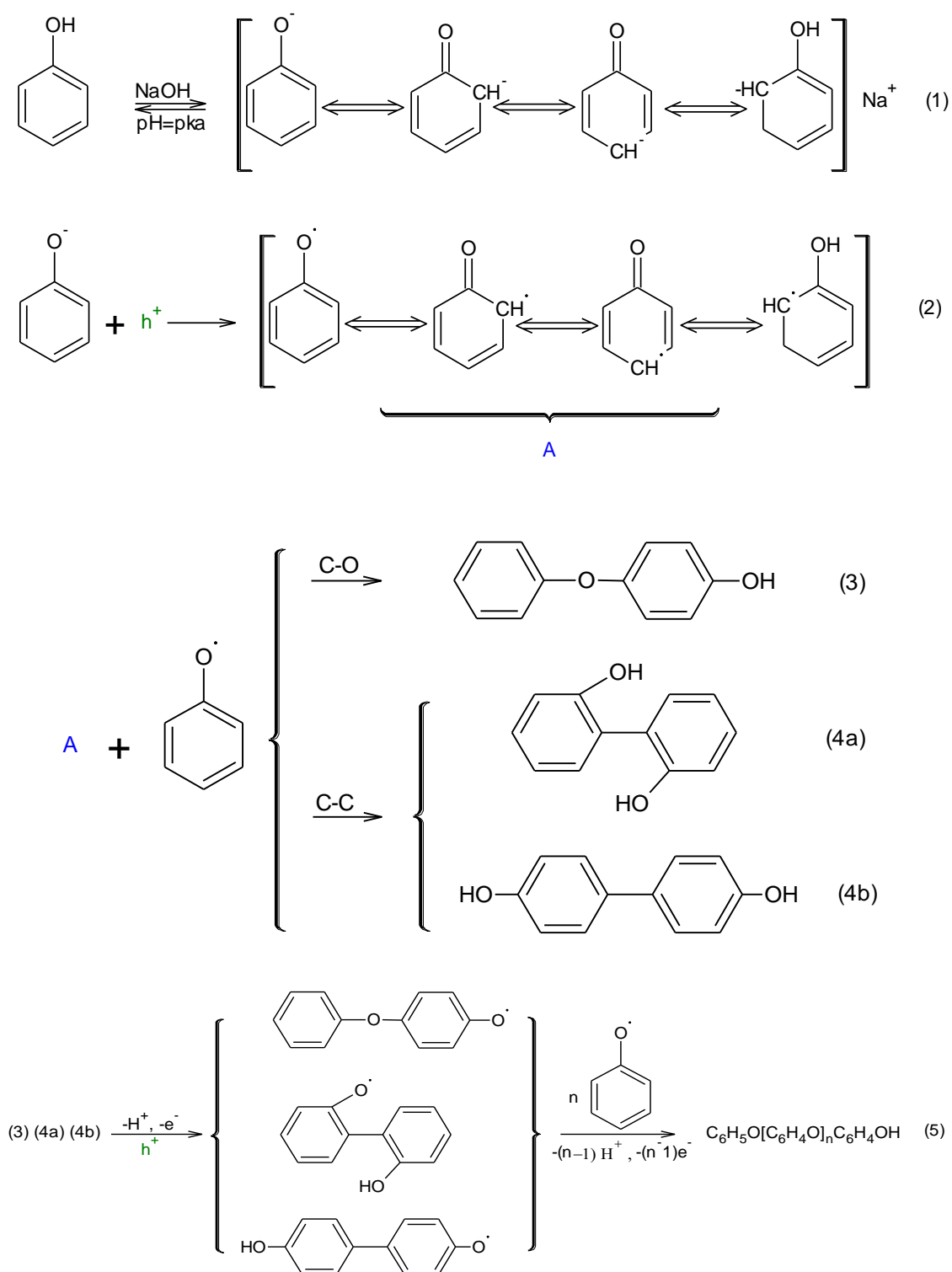
Uno de los mecanismos desarrollados por vía directa, transcurre cuando se trabaja a valores de pH mayores al pKa del fenol (9.89). Como primera medida se espera la disociación del fenol en el ion fenolato (reacción 1), como consecuencia de la implementación de un pH básico (11), el cual al interaccionar con los huecos generados en el fotoánodo da lugar a la formación del radical fenoxi ^[63-64-65-66] (reacción 2).

Cualquier radical fenoxi (A) puede reaccionar de modo irreversible con otro radical o con un anión fenolato que no ha reaccionado a través de acoplamientos carbono-oxígeno, C-O (reacción 3) o acoplamientos carbono-carbono, C-C (reacciones 4^a y 4b) para formar productos diméricos ^[67-63-68-69-70-71].

Los dímeros producidos se pueden oxidar de nuevo para producir un nuevo radical que se puede acoplar con un radical fenoxi o con otro radical dimérico ^[72-73] para producir finalmente un polímero (reacción 5).

La figura 30 revela paso a paso las posibles reacciones involucradas durante la reacción fotoelectrocatalítica.

Figura 30. Posible Mecanismo de polimerización del fenol mediante una reacción fotoelectrocatalítica.

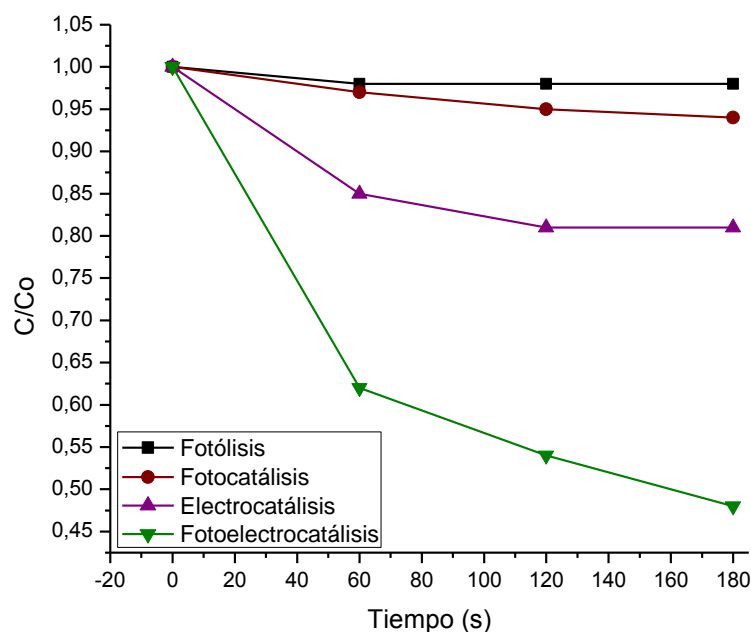


Como ya se había mencionado durante la evaluación de las películas se observó la formación de partículas en solución de color marrón las cuales se precipitaron en el transcurso de la reacción (anexo O), esto podría ser un indicio de que efectivamente se está polimerizando el fenol.

6.2. Comparación de rendimientos de degradación entre la fotoelectrocatalisis y otros procesos catalíticos.

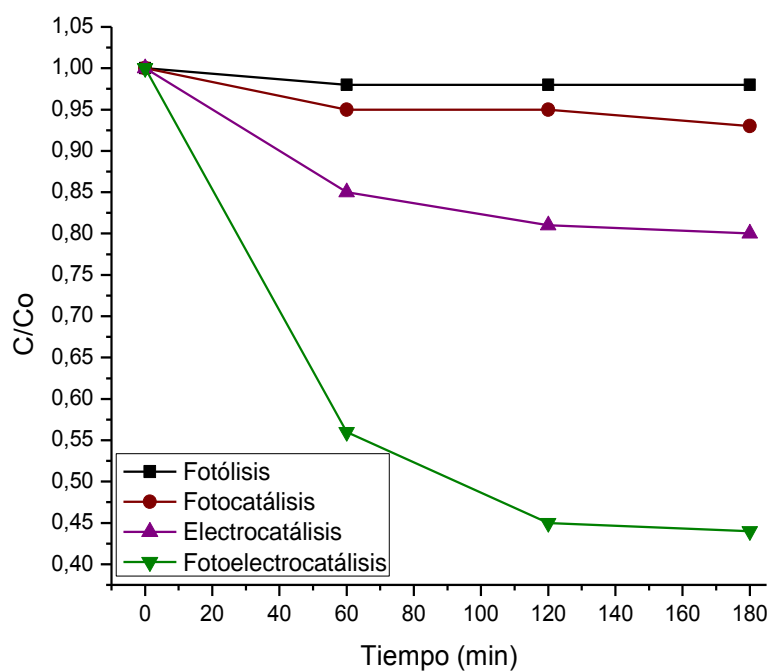
Las películas delgadas de N-TiO₂ fueron evaluadas en otros procesos catalíticos como la fotólisis, la fotocatalisis y la electrocatalisis. Los resultados hallados se encuentran en las figuras 31 y 32 para películas preparadas con etóxido e isopropóxido de titanio (IV) respectivamente.

Figura 31. Comparación de la actividad de los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, durante la oxidación de fenol sobre películas de N-TiO₂ de etóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1.



Fuente: Autores.

Figura 32. Comparación de la actividad de los procesos de fotólisis, fotocátalisis, electrocátalisis y fotoelectrocátalisis, para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO₂ de isopropóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1.



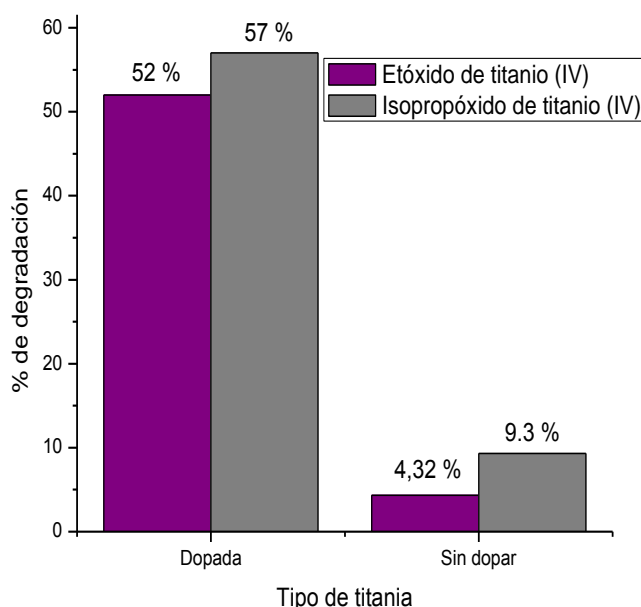
Fuente: Autores.

Los resultados en orden de mayor porcentaje de degradación de fenol serían: fotoelectrocátalisis (52 y 57%) > electrocátalisis (4.7 y 5%) > fotocátalisis (1.5 y 1.7%) > fotólisis (0.5%) para las películas N-TiO₂ elaboradas con etóxido de titanio (IV) y isopropóxido de titanio (IV) respectivamente. Los datos confirman que es una buena opción la combinación de la electrocátalisis con la fotocátalisis para formar un proceso catalítico con mayor efectividad. En el anexo P se observa los cambios en la coloración de la solución en los cuatro procesos.

6.3. Degradaciones de fenol con películas de TiO₂

Como una manera de comprobar la modificación de la superficie del catalizador TiO₂ debido a la intervención de átomos de nitrógeno, se desarrollaron degradaciones en donde se implementaron películas sin dopar y se compararon con las dopadas. En la figura 33, se enseñan los valores de degradación para cada precursor en ausencia y presencia de dopante.

Figura 33. Comparación fotoelectrocatalítica para la oxidación de fenol sobre una película de N-TiO₂ y TiO₂ tanto isopropóxido como etóxido de titanio (IV) con relación molar (alcóxido:en) 1/3:1 y tres capas de recubrimiento.



Fuente: Autores.

Se evidencia mayor fotoelectrorespuesta para las películas N-TiO₂ que las TiO₂, por lo tanto es posible deducir que el semiconductor si se encuentra dopado.

7. CONCLUSIONES

El método sol-gel permitió preparar suspensiones coloidales de dióxido de titanio dopado con nitrógeno con tamaños de partícula menores a 5 nm y viscosidades entre 2 y 4 cP. Durante esta parte del proceso se presencié un mejor desempeño por parte del isopropóxido de titanio (IV) como precursor metálico, ya que los soles formados presentaron mayor estabilidad y resistencia a la interacción con la humedad del medio ambiente, mientras que los preparados con etóxido de titanio (IV) implican una mayor dificultad de preparación causada por su fácil gelificación.

El análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió establecer una serie de cambios a nivel estructural de los polvos de N-TiO₂ en función de la temperatura, los cuales estarían evidenciando el dopaje con nitrógeno.

La adición de átomos de nitrógeno en la matriz del dióxido de titanio tiene como consecuencia una modificación en su comportamiento fotoelectrocatalítico, esto debido posiblemente a la introducción de niveles energéticos entre las bandas de valencia y conducción, los cuales reducen efectivamente el ancho del band-gap.

Las películas de N-TiO₂ que evidenciaron mayor actividad fotoelectrocatalítica durante la oxidación de fenol, fueron las preparadas con isopropóxido de titanio (IV) con relación molar alcóxido:en 1/3:1 y tres capas de recubrimiento.

Las películas de N-TiO₂ preparadas con etóxido de titanio (IV) evidenciaron mayor adherencia al sustrato durante la fotoelectrocatalisis.

Los procesos fotoelectrocatalíticos presentaron la mayor eficiencia en la degradación de fenol a pH básico con respecto a los procesos de fotolisis, fotocatalisis y electrocatalisis.

8. RECOMENDACIONES

Existe una extensa variedad de materiales que se han implementado como sustratos para soportar TiO_2 dentro de estos encontramos: vidrio, vidrio conductor sílice fundida, cuarzo, fibras ópticas, aluminio, etc. Aunque la selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz, sería de gran interés estudiar el efecto del soporte para películas delgadas de N-TiO_2 durante la oxidación del fenol implementando la fotoelectrocatalisis.

Proponer diversos diseños de celdas fotoelectrocatalíticas que permitan la recolección del precipitado formado, para evitar la inhibición del catalizador y lograr mayores porcentajes de degradación.

Aparentemente el dopaje con nitrógeno estaría inhibiendo la cristalinidad del TiO_2 . La fase anatasa que normalmente se genera a 350°C se empezó a formarse a una temperatura de alrededor de 400°C . Es recomendable estudiar este efecto en la actividad de las películas frente a la degradación a diferentes temperaturas de calcinación.

Incrementar el número de capas o recubrimientos para las películas preparadas de N-TiO_2 .

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BRAVOS, Juan J.; GIRALDO, Sonia A.; CENTENO, Aristóbulo. Y PÁEZ MOZO, Edgar. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Bucaramanga, Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander (2005) 259-260 p.
- [2] FUJISHIMA, A. y ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches. Vol 9. Comptes Rendus Chimie, 2006. 750-760 p.
- [3] SATO, S. Chem. Phys. Lett. 1986. 123- 160 p.
- [4] ASAH, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K. y. TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Vol 293, science, 2001. 293,-269 p.
- [5] DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.-F.; SELLONI, A.; LIVRAGHI, S. y GIAMELLO, E. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. vol. 109 No. 23. Journal of Physical Chemistry B, 2005. 11414–11419 p.
- [6] O'REAGAN, Brian y GRATZEL, Michael. A Low-Cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature 353 .USA: letters to nature. 1991. 737-740 p.
- [7] VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S y. KAMAT, V Electrochemically assisted photocatalysis. TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol .vol 97. J. Phys. Chem., 1993., 9040-9044 p.
- [8] CANDAL, Robert .J. ; ZELTNER, W. A. y ANDERSON, M. A. Effect of pH and Applied Potential on Photocurrent and Oxidation Rate of Saline Solutions of Formic Acid in a Photoelectrocatalytic Reactor. Vol. 34. Environ. Sci. Technol. 2000. 3443-3451 p.

- [9] ONG, Siew-Teng; CHEONG, Wai-Sim y HUNG, Yung-Tse. Photodegradation of Commercial Dye, Methylene Blue Using Immobilized TiO₂. Vol 43. Singapore: 4th International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering. 2012. 109-113 p.
- [10] LIU, Hong, et al. Photoelectrocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid and Its Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation. Vol 104. China: J. Phys. Chem. A, 2000. 7016-7020 p.
- [11] ZANONI, M.; SENE, J.; SELCUK, H. y ANDERSON, M. Photoelectrocatalytic Production of Chlorine on Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Film Electrode. Vol 38. Environmental Science y Technology. 2004. 3203-3208 p.
- [12] RODRIGUEZ, J.; GÓMEZ, M.; EDHER, J. y NIKLASSON, G. A. Granqvist CG: Thickness Dependence of the Optical Properties of Sputter Deposited Ti Oxide Films. Vol. 365. Thin Solid Films. 2000. 120 p.
- [13] LI, X. Z. ; LIU, H. L. ; Yue, P. T y Sun, Y. P. vol 34. Environ. Sci. Technol. 2000. 4401 p.
- [14] LI, X.; LI, F.; FAN, C.; SUN, Y. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. Vol 36. Water Research. 2002. 2215-2224 p.
- [15] BERANEK, R.; NEUMANN, B.; SAKTHIVEL, S. ; JANCZAREK, M. ; DITTRICH, T. TRIBUTCH, H. Y KISCH, H. vol 39. Chem. Phys. 2007. 11 p.
- [16] BERGER, T.; LANA-VILLAREAL, T. ; MONLLOR-SATOCA, D. y GÓMEZ, R. The electrochemistry of transparent quantum size rutile nanowire thin films prepared by one-step low temperature chemical bath deposition. vol 447. Chem. Phys. Lett. 2007. 91-95
- [17] BERGER, T.; LANA-VILLAREAL, T.; MONLLOR-SATOCA, D. y GÓMEZ, R. Electrochemical method for studying the kinetics of

electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: the effect of fluorination on TiO₂ nanoporous layers. vol 112. J. Phys. Chem. C. 2008. 139-147 p.

- [18] HERNÁNDEZ, J., GARCÍA R., GARCÍA, L., CUETO, Y. Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. Vol. 5. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2011. 245-252 p.
- [19] HERNÁNDEZ, J., GARCÍA R., GARCÍA, L., Zeifert, B. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. En: Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales., Superficies y Vacío. 2008. 1-5 p.
- [20] CELIS, E., SUESCA, J. Evaluación de la etilendiamina y etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Bucaramanga: Presentada en la Universidad Industrial de Santander para obtención del título como químicas. 2013
- [21] MARTÍNEZ, G., Degradación fotoelectrocatalítica de fenol usando películas de óxidos mixtos tipo Bi₂MNbO₇ (M = Al, Fe, Ga, In) Bucaramanga: Presentada en la Universidad Industrial de Santander para obtención del título como químico. 2013.
- [22] BLESÁ, M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Corporación Iberoamericana Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED). 2001.
- [23] PAZ, Y. Preferential photodegradation – why and how? .Vol. 9 .Israel Comptes Rendus Chimie. 2006. 774–787 p.
- [24] COLMENARES, J. C.; ARAMENDÍA, M. A.; MARINAS, A. MARINAS URBANO, J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. Vol. 306. Applied Catalysis A: General. 2006. 120–127 p.

- [25] LAM, S. W.; CHIANG, K ;Lim, T. M. ; AMAL, R. K. ;GARY, C. Low the effect of platinum and silver deposits in the Photocatalytic oxidation of resorcinol.Vol 72. Applied Catalysis B: Environmental, 2006.364–373 p.
- [26] YANG, P. ;LU, C. ; HUA, N. y DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Au³⁺ ions for photocatalysis.Vol.57. Materials Letters, 2002.794–801 p..
- [27] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports. 2008.
- [28] HUANG, C.P.; DONG, Ch. y TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future inhazardous waste treatment.vol 13.Waste Management.1993.361-377 p.
- [29] GLAZE, W.H. Drinking-water treatment whit ozone. Vol 21.Environ. Science Technology.1987. 224-230 p.
- [30] GLAZE, W.H.; KANG, J.W. y CHAPIN, D.H. the chemistry of water treatment processes involving, Hydrogen peroxide and UV-radiation. Vol 9. Ozone Science & Technology .1987. 335-352 p.
- [31] DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F. y LITTER, Marta I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. M. A Blesa Ed. CYTED. 3-22 p.
- [32] MONLLOR, Damian. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: Proceso de interferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Alicante: Universidad de Alicante departamento de química física Memoria para optar al grado de doctor.2010.
- [33] FUJISHIMA, Akira y HONDA, Kenichi .Electrochemical Photolysis of wáter at a semiconductor electrode. Nature 238.1972.37-38 p.

- [34] PEPE, A.; APARICIO, M. y DURAN, A. Recubrimientos sol gel dopados con iones Ce^{3+} depositados sobre metales de aplicación industrial. Mar de la plata: Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Mar del Plata.
- [35] DURÁN, A. Sol-gel: Un Nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). Vol 25. Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio. 1986. 395 p.
- [36] MOSA, J. Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones. Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) 2008.
- [37] CASTRO, Y. Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones sol-gel. Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 2003.
- [38] RAMÍREZ, A. Desarrollo de películas porosas de TiO_2 sobre vidrio conductor ITO por el método sol-gel para su uso como fotoánodo en las celdas fotoelectroquímicas. Bucaramanga: Presentada en la Universidad Industrial de Santander para obtención del título como ingeniero químico. 2009.
- [39] SATO, S. Photocatalytic activity of NO_x -doped TiO_2 in the visible light region. Vol 123. chem. Phys. Lett. 1986. 60 p.
- [40] CHRISTY, A. & KVALHEIM, O. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry. A modified Kubelka-Munk equation. Vibrational Spectroscopy. vol 9. 1995. 19-27 p.
- [41] FERNÁNDEZ, P. Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Granada España. Presentada en la Universidad de Granada para obtención del título de doctor en ciencias físicas. 2003.

- [42] SAKKA, S. ; KAMIYA. K. The sol- gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. Vol 48. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1982. 31-46 p.
- [43] SÁNCHEZ, C.; LIVAGE J.; HENRY M. y BABONNEAU F. Chemical modification of alkoxide precursors.vol 100. *Journal of Non-crystallineSolids*.1988. 65 p.
- [44] BRINKER, J. Sol-gel transition in simple silicates.vol 48. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1982. 47 p.
- [45] GUZMÁN, A. M.; FERNÁNDEZ, A. M.; FRANCO, Y.; BAUTISTA, J. H. & RODRÍGUEZ, J. E. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Revista académica colombiana de ciencias* Vol XXXI, No 121. 2007. 529-536 p.
- [46] DOEUFF, S.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. y LIVAGE, J.hydrolysis of titanium alkoxides:Modification of the molecular precursor by acetic acid. Vol 89. *J. Non-Cryst. Solids*.1987. 206-216 p.
- [47] CARRILLO, Amanda; OSUNA, Juan Y VALDES, Victoria. Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel. Mexico: *Bol. Soc. Quím.* 2009.79-84 p.
- [48] BABONNEAU, F. ; BOIS, L.; LIVAGE, J y DIRE, S.Estructural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using silicon-29 MAS-NMR spectroscopy. Vol. 286. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*1993. 289-294 p.
- [49] SHAO, G.; ZHANG, X. y YUAN, Z.. Preparation and photocatalytic of hierarchically mesoporous-macroporous TiO₂-xN_x.Vol82. *Appl. Catal., B* .2008.208-218 p.

- [50] YU, J.G. ; YU, H.G.; CHENG, B. ; ZHAO, X.J. ; YU, J.C. y HO, W.K. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. B 107. J. Phys. Chem. 2003. 13871–13879 p.
- [51] KAMAL, M.S.K. y MOHAMED, I.Z. vol 92. Powder Technol. 1997. 233–239 p.
- [52] WANG, J.W.; ZHU, W. ; ZHANG, Y.Q. y LIU, S.X. J. Phys. Chem. Vol 111 .2007. 1010–1014 p.
- [53] GENG, J.; YANG, D.; ZHU, J.; CHEN, D. y Jiang, Z. Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method. Vol 44 .Mater. Res. Bull. 2009.146-150 p.
- [54] XU, J.; DAI, W.; LI, J.; CAO, Y.; LI, H.; HE, H. y FAN, K. Simple fabrication of thermally stable aperture N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation.vol 9. Catal. Commun. 2008. 146-152 p.
- [55] MATSUMOTO, T.; IYI, N.; KANEKO, Y.; KITAMURA, K.; ISHIHARA, S.; TAKASU, Y. y MURAKAMI, Y. High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostere nanocomposite. Vol 120.Catal. Today. 2007. 226-232 p.
- [56] HERNANDEZ, J.M.; GARCIA, R. GARCIA, A. y CUETO A., síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. Vol 5.Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.2011. 245-252 p.
- [57] TORRES, R. M. Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel. , vol. 14, nº 53. Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil.2011.

- [58] YANG j.; LI j. Photoelectrocatalytic degradation of Phenolic Pollutants with simulated sunlight by TiO₂-film electrodes. vol 59. 2009.155-160 p..
- [59] ACEVEDO, P.; GONZALEZ I.; VAZQUEZ G. y MANRIQUEZ, J., Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ito.vol 34 ,No 3.sao paulo: Química nova.2011.
- [60] CABELLO, S. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Málaga España. Presentada en la Universidad de Málaga para obtención del título de doctor en ciencias físicas.2000.
- [61] YANG, Juan ; JIAN-TONG, Li.Photoelectrocatalytic degradation of phenolic pollutants with simulated sunlight by TiO₂-film electrodes.vol 59.Muroran.IT Academic Resources Archive.2009.155-160 p.
- [62] XIAOLI, Yan; HUIXIANG, Shi y DAHUI Wang. Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol Using a TiO₂/Ni Thin-film Electrode. Vol 20(4) Korean J. Chem. Eng. 2003.679-684 p.
- [63] WANG, J.; JIANG, M. y LU, F. electrochemical quartz crystal microbalance investigation of surface fouling due to phenol oxidation.vol 444. J. Electroanal. Chem. 1998. 127-132 p.
- [64] IOTOV, P.I. y KALCHEVA, S.V. Mechanistic approach to the oxidation of phenol at a platinum/gold electrode in an acid medium.vol 442:1-2. J. Electroanal. Chem.1998.19 p.
- [65] MENGOLI, G. ; DAOLIO, S. y MUSIANI, M.M. Anodic formation of thick polyoxyphenylene coatings onto Fe plates from peholethylenediamine systems.Vol 10. J. Appl. Electrochem. 1980 459 p.

- [66] BRUNO, F. ; PHAM, M.C. y DUBOIS, J.E. Polaromicrotribometric study of polyphenylene oxide film formation on metal electrodes by electrolysis of disubstituted phenols.vol Acta 22. Electrochim. 1977. 451 p.
- [67] LI, X.Y. ; Cui, Y.H.; Feng, Y.J ; Xie, Z.M. y. Gu, J.D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes.vol 39. Water Res. 2005. 1972-1981 p.
- [68] CHETTIAR, M y WATKINSON, A.P. Anodic oxidation of phenolics found in coal conversion effluents.vol 61. Can. J. Chem. Eng.1983 568-574
- [69] GATTRELLI, M. y . KIRK, D.W. A study of the oxidation of phenol at platinum and peroxidized platinum surfaces.vol 140. J. Electrochem. Soc.1993. 1534 p.
- [70] PAPOUCHADO, L.; SANDFORD, R.W; PETRIE, G. y ADAMS, R.N. Anodic oxidation pathways of phenolic compounds Part 2. Stepwise electron transfers and coupled hydroxylations.Vol 65. J. Electroanal. Chem.1975. 275 p.
- [71] EZERSKIS, Z. y JUSYS, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline solution. part II: a cyclic voltammetry study.vol 31. J. Appl. Electrochem.2001. 1117-1124 p.
- [72] GATTRELL, M.; KIRK, D.W. the electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode.vol 68. J. Chem. Eng. 1990. 997-1003 p.
- [73] GATTRELL, M. y KIRK, D.W. A fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Passive film produced during Aqueous Acidic Phenol Electro-oxidation.vol 139. J. Electrochem. Soc. 1992. 2736-2744 p.

ANEXOS

ANEXO A. ENSAYOS PRELIMINARES PARA LA OBTENCIÓN DE LOS SOLES ESTABLES.

Alcóxido:en	Alcóxido:alcohol	Alcóxido:Agua	Estabilidad (sol o gel)	Tiempo de estabilidad (días)
1:1/3	1:15	1:0.5	Sol	40
		1:1	Sol	24
		1:2	Sol	11
		1:5	Gel	0
		1:10	Gel	0
1:1	1:15	1:0.5	Sol	32
		1:1	Sol	22
		1:2	Sol	9
		1:5	Gel	0
		1:10	Gel	0
2:1	1:15	1:0.5	Sol	20
		1:1	Sol	9
		1:2	Sol	2
		1:5	Gel	0
		1:10	Gel	0

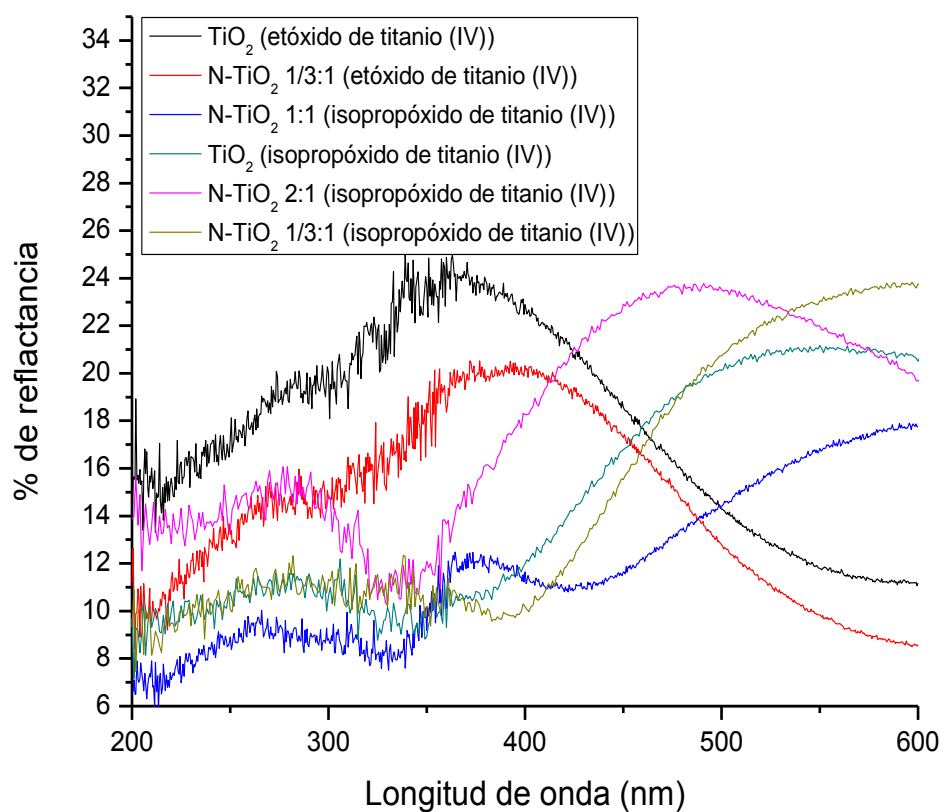
Alcóxido:en	Alcóxido:alcohol	Alcóxido:Agua	Estabilidad (sol o gel)	Tiempo de estabilidad (días)
1/3:1	1:10	1:0.5	Sol	20
	1:15		Sol	40
	1:20		Sol	60
1:1	1:10	1:0.5	Sol	15
	1:15		Sol	30
	1:20		Sol	40
2:1	1:10	1:0.5	Gel	0
	1:15		Sol	15
	1:20		Sol	25

Las variables se fijaron trabajando con isopropóxido de titanio (IV), una vez definidas las mejores condiciones, se aplicaron al precursor metálico, etóxido de titanio.

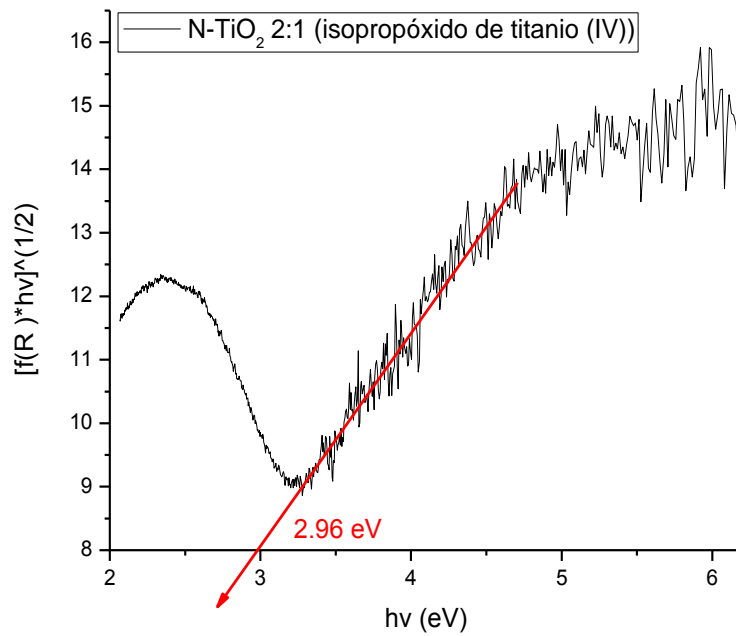
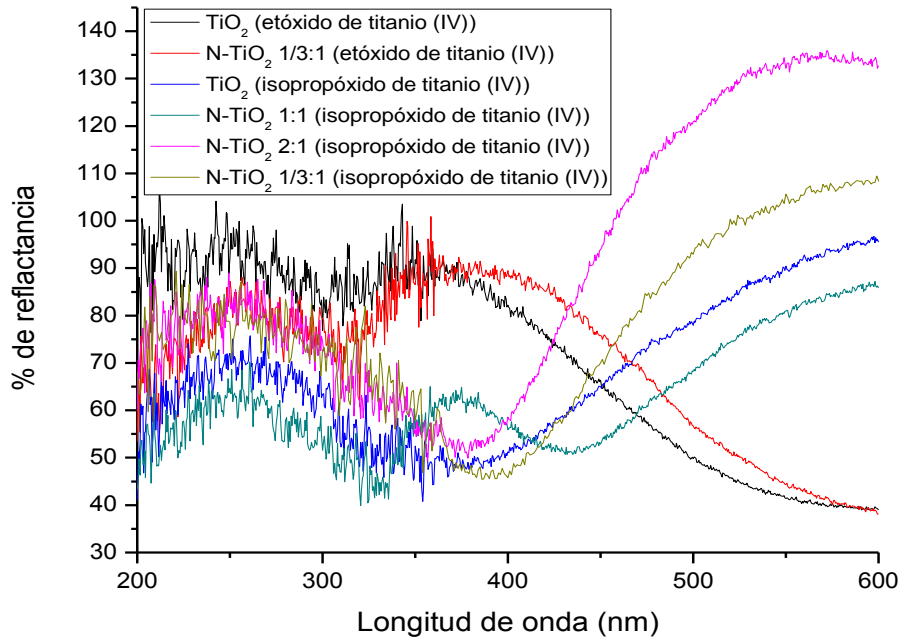
ANEXO B. DETERMINACIÓN DEL BAND GAP DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2 N- TiO_2 A PARTIR DEL MODELO DE KUBELKA-MUNK.

Espectros de reflectancia difusa para cada tipo de película dopada y sin dopar.

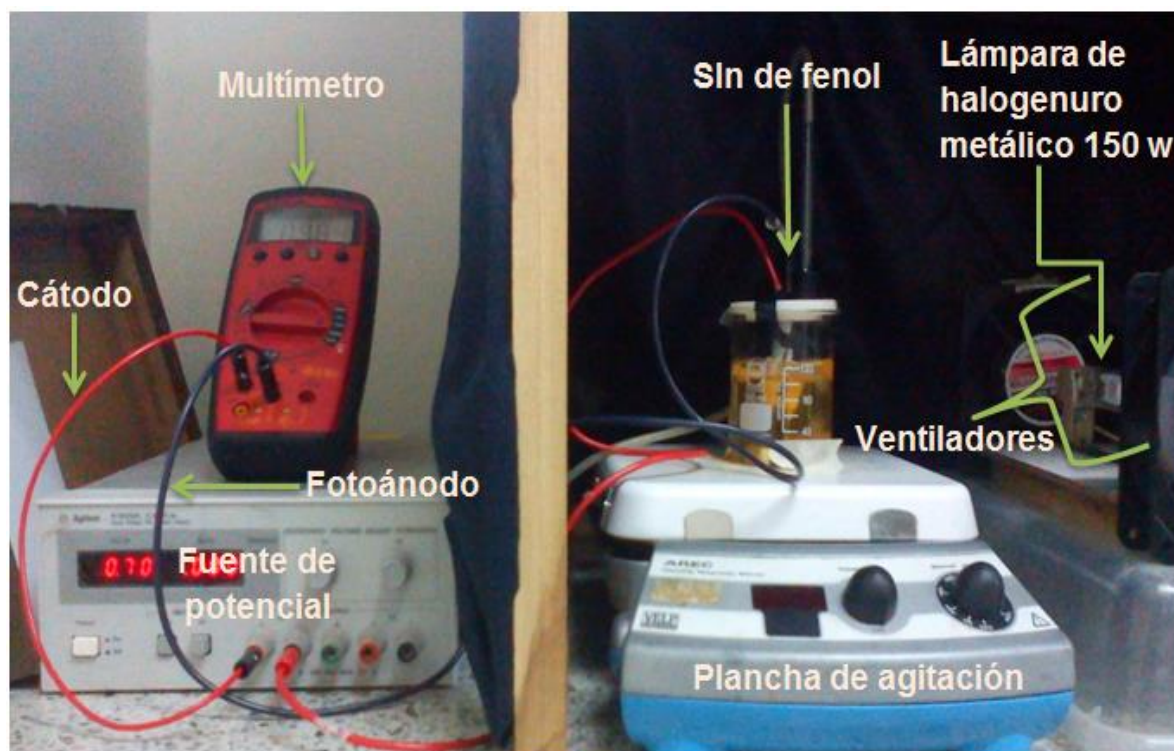
Usando sulfato de boro:



Usando acero:



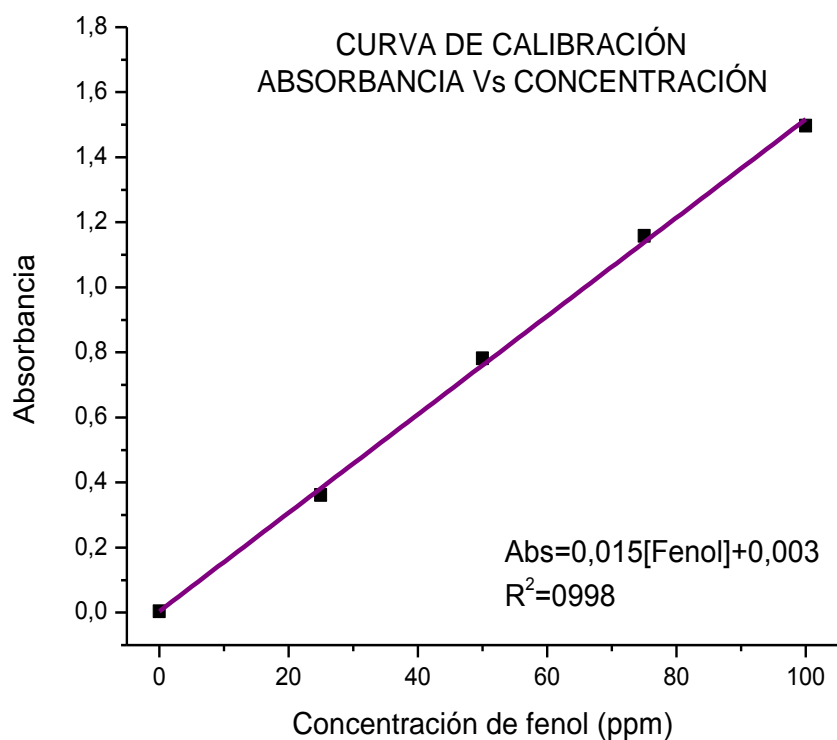
ANEXO C. CELDA FOTOELECTROCATALÍTICA IMPLEMENTADA PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL.



Condiciones de reacción:

- ✓ Volumen de la solución: 120 mL
- ✓ Concentración de fenol: 50 ppm
- ✓ Concentración electrolito (NaCl): 0.1 M
- ✓ Diferencia de potencial aplicado: 1.5 V
- ✓ Tiempo de reacción: 3 horas

ANEXO D. CURVA DE CALIBRACIÓN IMPLEMENTADA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FENOL.

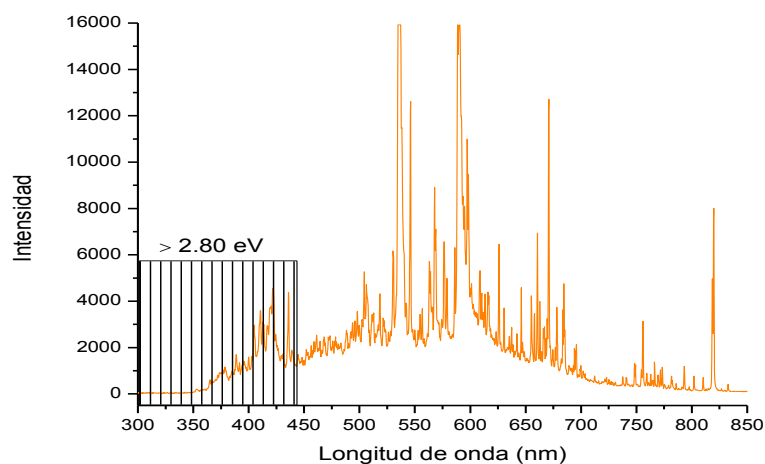


Valores de absorbancia para cada tipo de concentración.

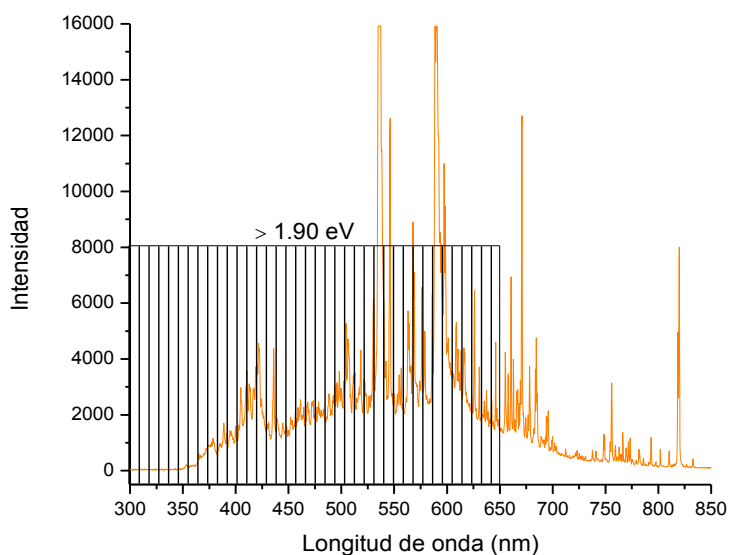
Número de Patrón	Concentración (ppm)	Absorbancia
1	0	0,0039
2	25	0,3614
3	50	0,7813
4	75	1,1586
5	100	1,4967

ANEXO E. ESPECTRO DE RADIACIÓN DE LA LÁMPARA PHILIPS 150 w/842 DE HALOGENURO METÁLICO.

Posibles valores energéticos de radiación que aprovecha las películas de N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV). Mayores a 2.8 eV (≈444 nm).



Posibles valores energéticos de radiación que aprovecha las películas de N-TiO₂ preparadas con etóxido de titanio (IV). Mayores a 1.90 eV (≈650 nm).

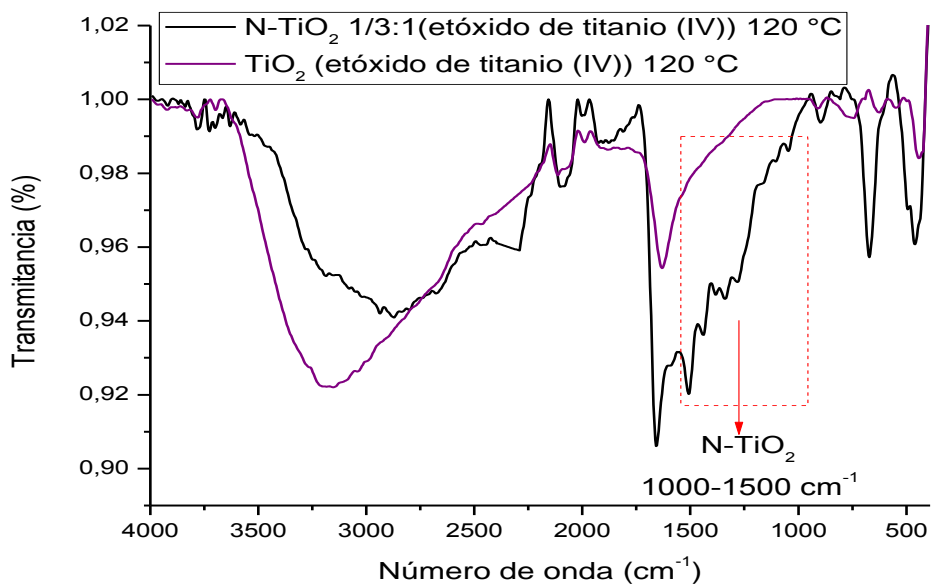
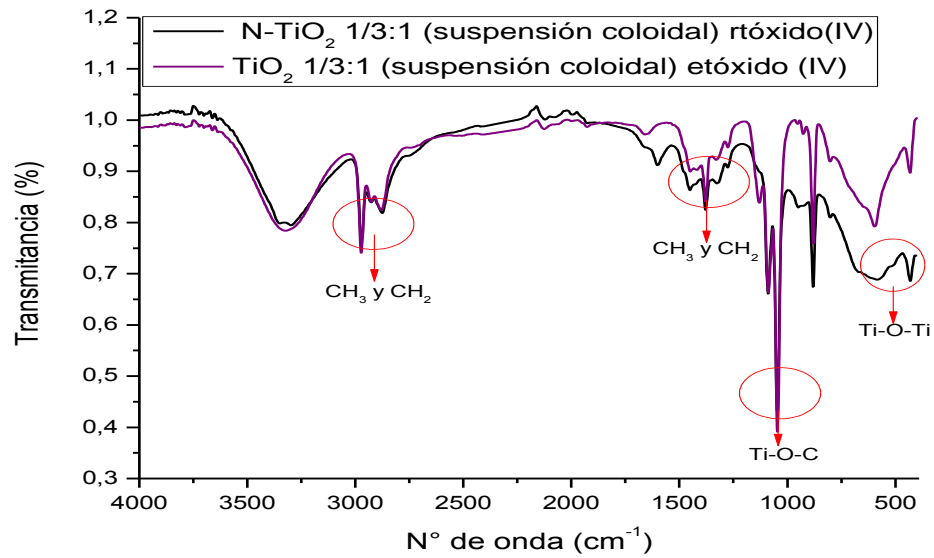


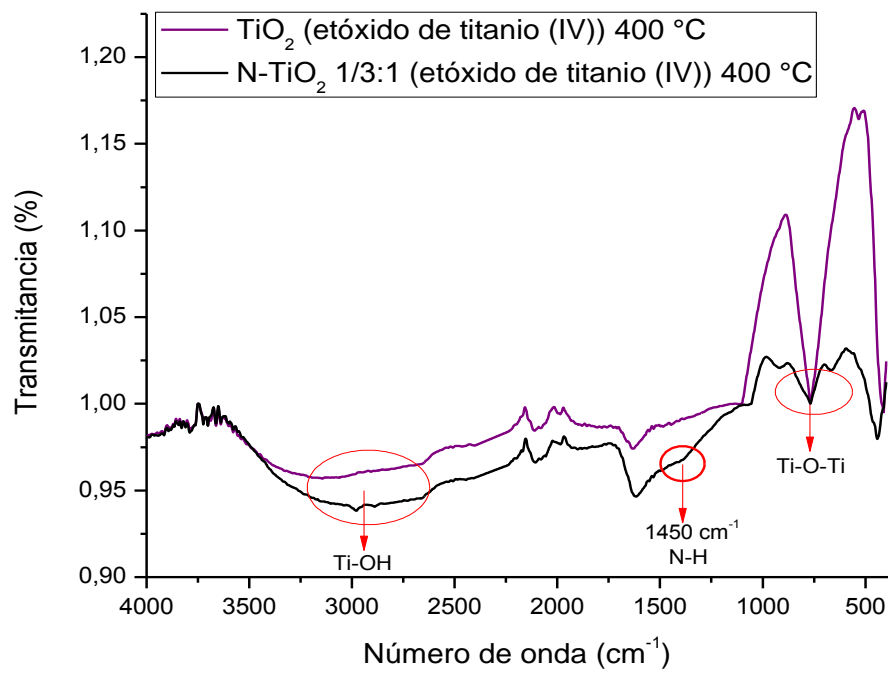
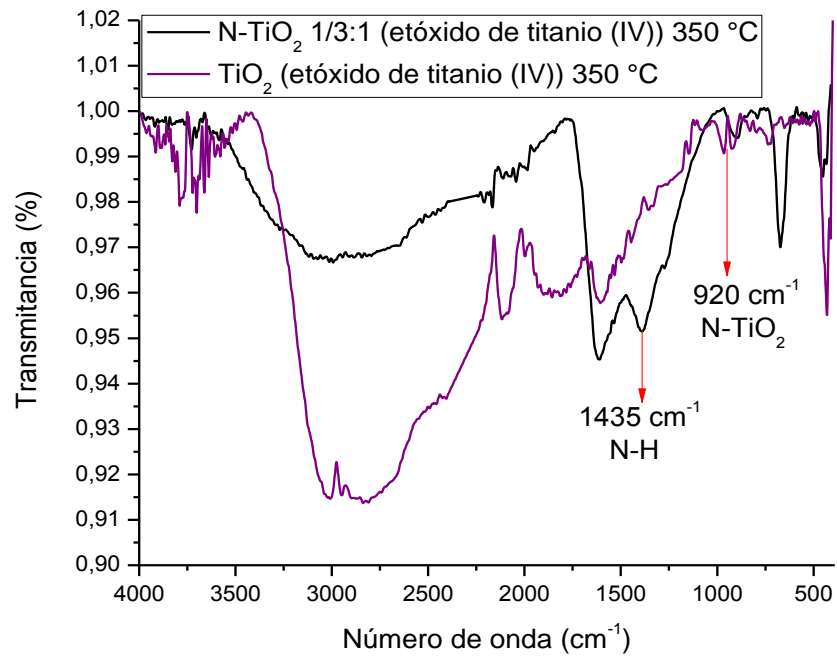
ANEXO F. DISPERSIÓN DE LA LUZ DE UN LÁSER INCIDIDA SOBRE UN SOL ESTABLE (EFECTO TYNDALL) PROPIEDAD DE LOS SISTEMAS COLOIDALES.



ANEXO G. ESPECTROS INFRARROJOS TOMADOS A LOS POLVOS Y A LOS SOLES DOPADOS Y SIN DOPAR A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA LOS PREPARADOS CON ETÓXIDO DE TITANIO (IV).

Usando una la relación molar (alcóxido:en) de 1/3:1.





ANEXO H. CAMBIO DE COLORACIÓN DE LOS POLVOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

TiO₂ (izquierda) y el N-TiO₂ (derecha), preparados con isopropóxido de titanio (iv) con una relación molar alcoxido:dopante (2:1) para un secado a temperatura ambiente (a.), un secado a 120°C (b.) y para una calcinación a 400°C (c.).



a.



b.

c.

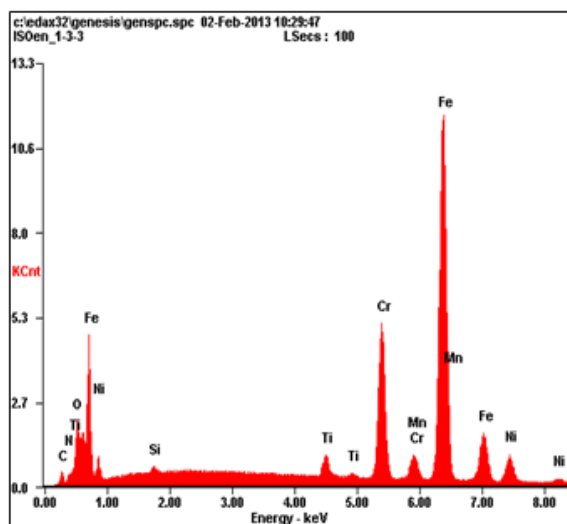
ANEXO I. CAMBIO DE COLORACIÓN DE LOS POLVOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DOPANTE.

Para las películas de N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV) con variación en la concentración de dopante para un secado a 120°C, de izquierda a derecha con una relación molar alcóxido:en 1/3:1, 1:1, 2:1 y TiO₂.

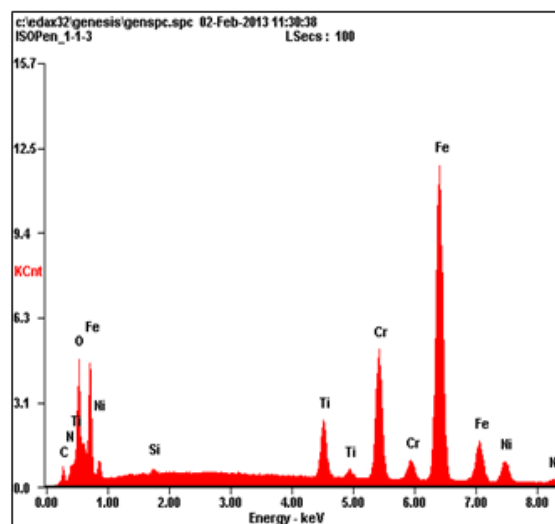


ANEXO J. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN PORCENTUAL ELEMENTAL (EDS) PARA LAS PELÍCULAS N-TiO₂

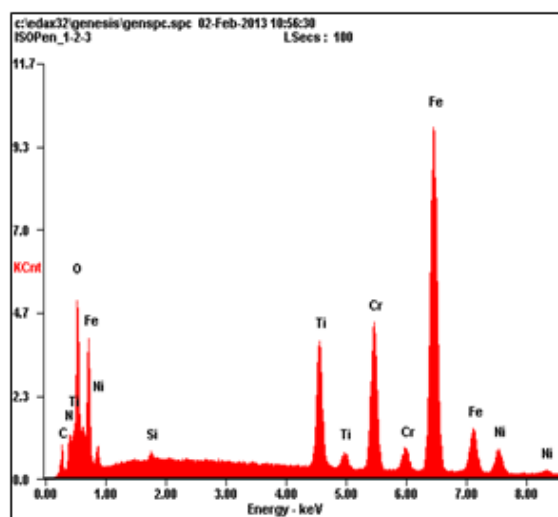
Se puede evidenciar el solapamiento de la señal del titanio con la del nitrógeno. Las preparadas con isopropóxido de titanio (IV), con relaciones molares, alcóxido:en 1/3:1 (a.), 1:1 (b.), 2:1 (c.) y para la preparada con etóxido de titanio (IV), con relación molar, alcóxido:en 1/3:1 (d.).



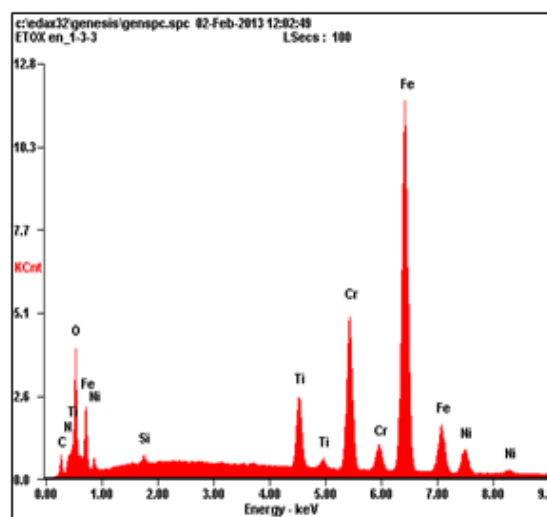
a.



b.



c.



d.

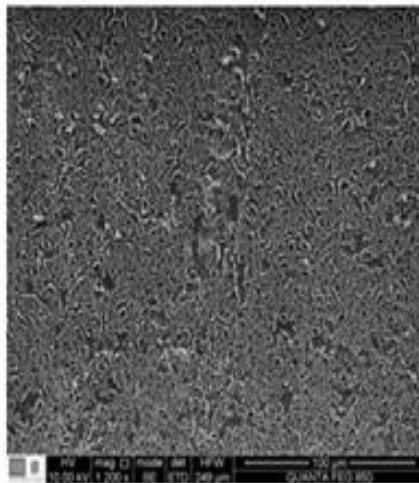
ANEXO K. ANÁLISIS MICROSCOPIA Y MACROSCOPIA DE LAS PELICULAS N-TiO₂



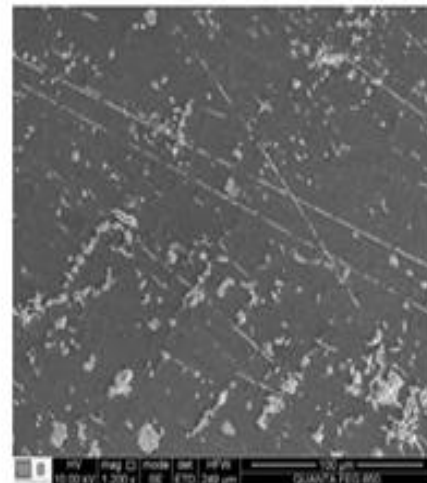
Películas N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV). Relación molar alcóxido: en (1/3:1).



Películas N-TiO₂ preparadas con etóxido de titanio (IV). Relación molar alcóxido: en (1/3:1).



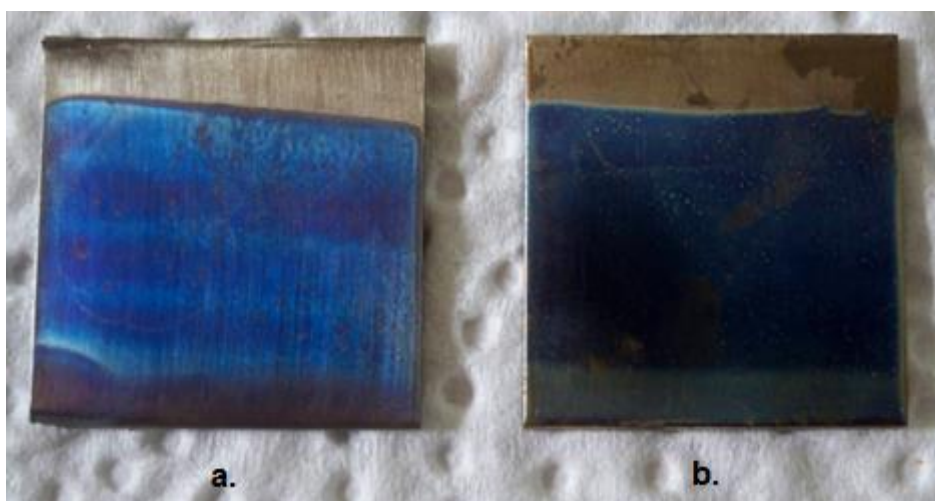
Películas N-TiO₂ preparadas con isopropóxido de titanio (IV). Relación molar alcóxido: en (1/3:1). Magnificación 1200x



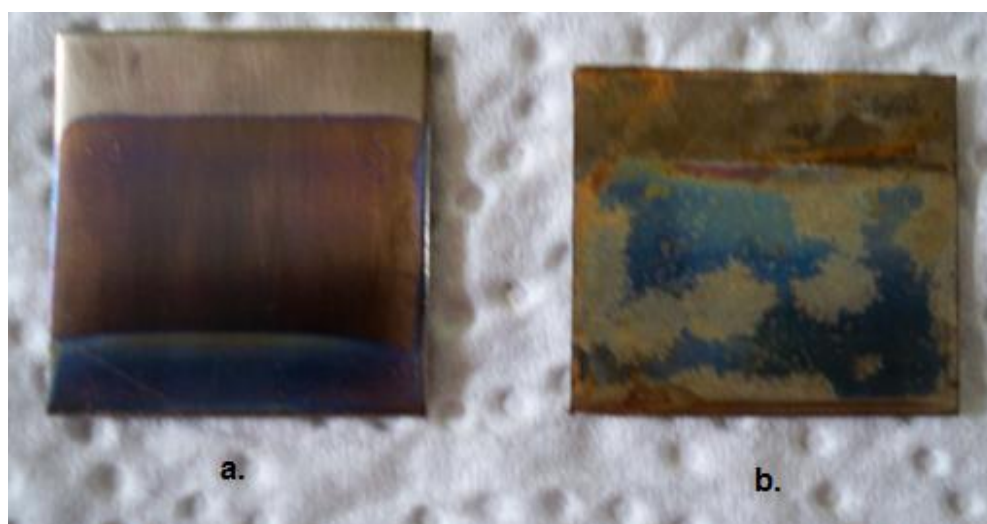
Películas N-TiO₂ preparadas con etóxido de titanio (IV). Relación molar alcóxido: en (1/3:1). Magnificación 1200x

ANEXO L. FOTOGRAFÍAS DE PELÍCULAS N-TiO₂, ANTES Y DESPUES DE SER SOMETIDA A FOTOELECTROCATÁLISIS.

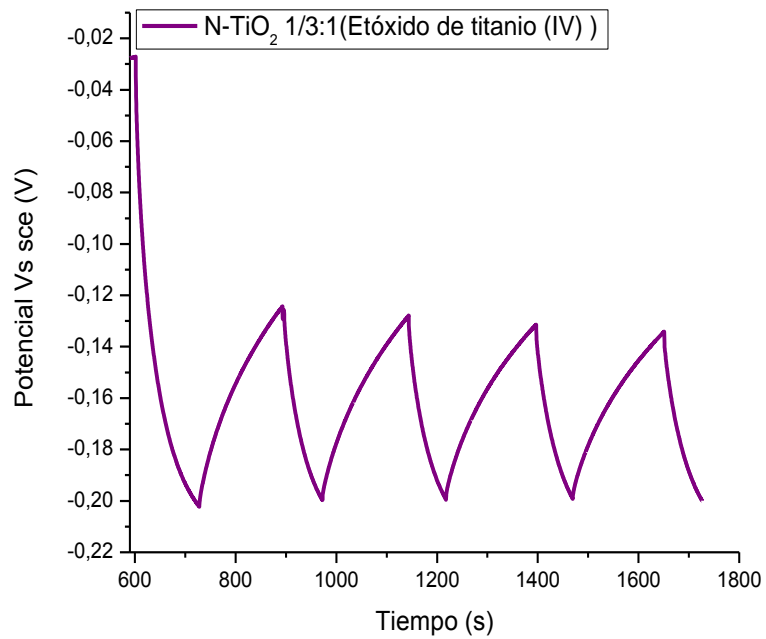
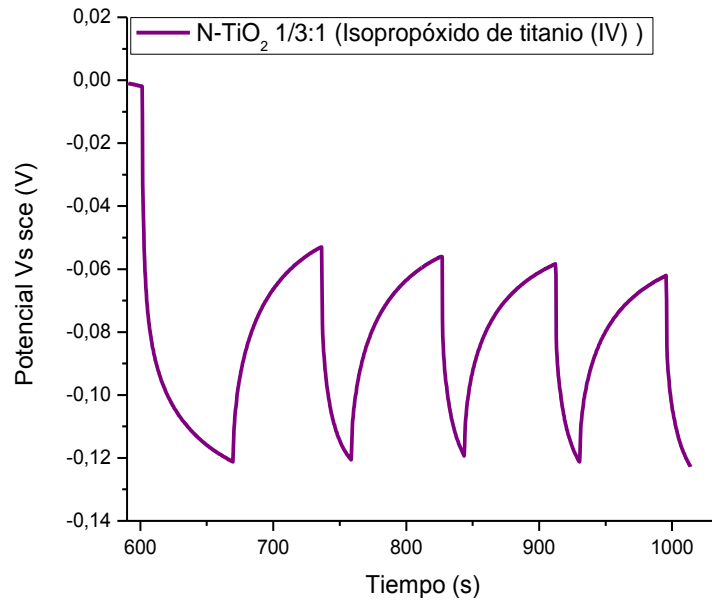
Películas de N-TiO₂, preparadas con etóxido de titanio (IV), relación molar (1/3:1), antes de fotoelectrocatalisis, b) después de ser sometida a fotoelectrocatalisis.



Películas de N-TiO₂, preparadas con isopropóxido de titanio (IV), relación molar (1/3:1), antes de fotoelectrocatalisis, b) después de ser sometida a fotoelectrocatalisis.

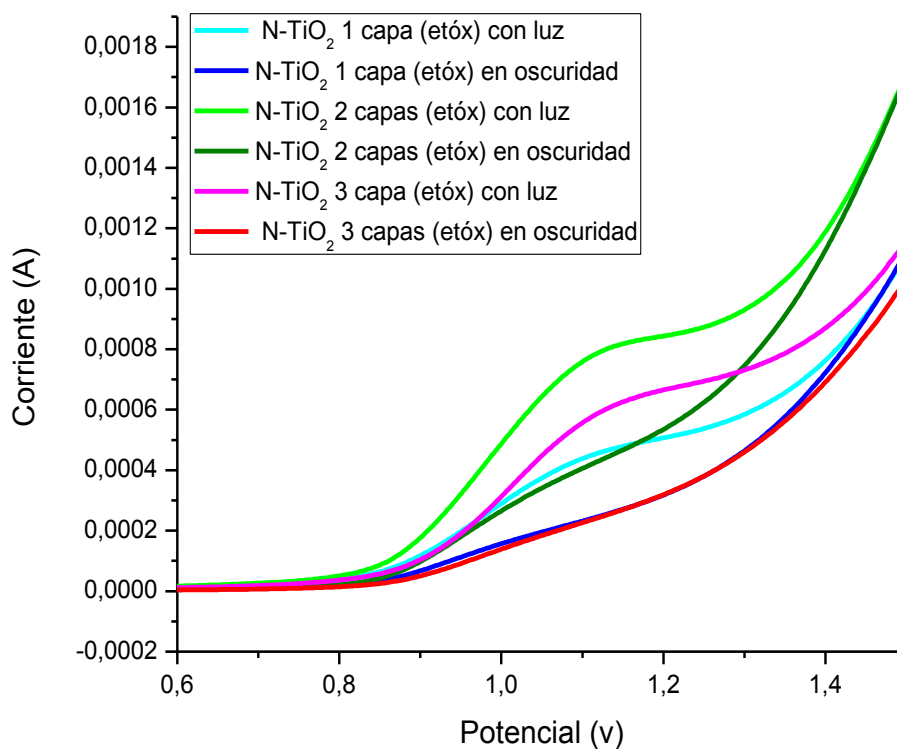


ANEXO M. EVOLUCIÓN DEL OCP ENTRE 10 Y 30 MINUTOS PARA LAS MEJORES PELÍCULAS DE N-TiO₂.

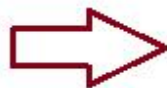


ANEXO N. VOLTAMPEROGRAMA LINEAL DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO₂ EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS.

Para las películas preparadas con etóxido de titanio (IV) con una relación molar (alcóxido:en) 1/3:1.



ANEXO O. FORMACIÓN DE PRECIPITADO EN EL TRANCURSO DE LA EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.



ANEXO P. ASPECTO FÍSICO DE LA SOLUCIÓN TRAS 3 HORAS DE REACCIÓN.

Se pueden apreciar 4 procesos catalíticos diferentes. De izquierda a derecha (fotólisis, fotocatalísis, electrocatalísis y fotoelectrocatalísis).

Vista superior:



Vista frontal:

