

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN**



**“Fotoelectro-oxidación de Fenoles”**

Trabajo Especial de Grado  
Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Nallybe Rodríguez para  
optar al título de Licenciado en  
Química

Caracas, Octubre 2009.

Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora, Titular de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Carlos Borrás, profesor e investigador, Titular de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos, que el presente Trabajo Especial de Grado titulado

**Fotoelectro-oxidación de fenoles**

Que presenta la Br. Nallybe del Carmen Rodríguez Ocanto, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante el año 2008-2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 28 de Octubre del 2009

---

Carlos Borrás (Tutor)

---

Mary Lorena Araujo (Tutora)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Fotoelectro-oxidación de fenoles”**. Presentado por la Br. Nallybe del Carmen Rodríguez Ocanto, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Carlos Borrás (Tutor)

---

Mary Lorena Araujo (Tutora)

---

Santiago Marrero  
(Jurado)

---

Paulino Betancourt  
(Jurado)

## Resumen

En este trabajo especial de grado se estudio la reacción de transferencia de oxígeno en la reacción de oxidación del p-metoxifenol y el p-nitrofenol bajo la técnica hidrodinámica de disco-anillo, utilizando como electrodo de trabajo un semiconductor tipo-n ( $\text{TiO}_2$ ).

El  $\text{TiO}_2$  se soporto en la superficie del electrodo por diferentes métodos, (empleando bajas) como, sol-gel, electroforesis más electrodeposición catódica y suspensión de nafion- $\text{TiO}_2$ . Se demostró que los métodos a bajas temperaturas no favorecen el empleo de las medidas fotoelectroquímicas, probablemente debido a la baja conducción eléctrica y a la interconexión eléctrica entre las partículas.

Se estudiaron las propiedades ópticas de la película de  $\text{TiO}_2$  obtenida por métodos de suspensión de nafion- $\text{TiO}_2$ . Se determinó la energía de la brecha de banda de dicho semiconductor ( $E_g=3,22\text{eV}$ ), empleando medidas fotoespectroscópicas.

Se estudio el efecto de las condiciones hidrodinámicas, en el proceso de foto-oxidación de los compuestos orgánicos en estudio, empleando de la técnica de disco-anillo. Para la realización de este estudio se utilizo un electrodo de disco ( $\text{TiO}_2$ ) – anillo (Pt), preparado con el método de suspensión de nafion- $\text{TiO}_2$ . El estudio arrojó que la señal correspondiente al oxígeno fotogenerado disminuye al aumentar la velocidad de rotación en presencia de la especie orgánica, lo cual es característico de un sistema controlado por difusión y no por la cinética de las reacciones

superficiales. La presencia de señales de oxidación en la voltametría de p-metoxifenol sugiere una oxidación parcial de este compuesto.

El  $\text{TiO}_2$  por ser un semiconductor tipo-n presenta corrientes catódicas en condición de oscuridad, por lo que se estudio el efecto del p-metoxifenol en la corriente de reducción del oxígeno, y se determinó el potencial de banda plana  $V_{fb}$  en ausencia y presencia de la especie orgánica, encontrándose que este se modifica en presencia del p-metoxifenol. Este cambio en el potencial, se puede interpretar como una variación en las propiedades del semiconductor; adicionalmente esta modificación del  $V_{fb}$  muestra un desplazamiento de la banda de conducción a potenciales más negativos, lo que desfavorece la reacción de descomposición del agua.

La técnica de disco-anillo fue empleada para estudiar el efecto del p-metoxifenol en la reacción de reducción de oxígeno, para ello se le aplicó al disco un potencial de -0.65V para inducir la reducción del oxígeno, detectándose en el anillo el producto generado en el disco. Con los resultados obtenidos se puede concluir que el p-metoxifenol inhibe los sitios activos del semiconductor afectando la reacción de reducción de oxígeno, ya que se observa una disminución de la corriente a medida de que se añadió p-metoxifenol en la solución.

## **Agradecimientos**

En estas primeras líneas quiero agradecer a Dios y a todos los santos, por no abandonarme en los momentos difíciles de mi vida, por estar siempre presente, y mostrarme el camino correcto.

A mi madre por darme la vida, y apoyarme en todo lo que he hecho a lo largo de mi vida, por enseñarme a luchar por lo que quiero. A la Dr. Yamahha Diodisting, por darme buenos consejos, por estar ahí cuando la necesite, aunque se que en estos momentos no puede estar presente, yo se que desde donde se encuentre me seguirá apoyándome y cuidándome la quiero mucho.

A mis grandes amigas Ana, Dane, Lina, Nairo, Doris, por compartir tantos momentos a lo largo de toda la carrera, por darme su apoyo cuando lo necesitaba, por estar ahí siempre presente y por no dejarme caer en los momentos difíciles las quiero mucho.

A mis compañeros de laboratorio, Ronald, Oscar, Juan, José, Daniel y a Zergio con ellos compartí esta última etapa de la carrera, aprendí muchas cosas con ustedes, muchas gracias por todo lo que hicieron por mí, los quiero mucho. A Gabi, por ser tan linda, y por estar en cada momento de la tesis gracias amiga.

A mis queridos tutores, la profesora Mary L. Araujo y el profesor Carlos Borrás, por ser los mejores tutores, gracias por aceptarme como su tesista, y por compartí sus conocimientos los quiero muchos. A Edgar Del Carpio, por ser un gran prepa y amigo, gracias por aceptarme como tu amiga te quiero mucho. A Pedrito, Julian, Joa, Beldry, Hector, Simón, Nancy, Clara, Oscar, grandes compañeros y amigos de estudio, son excelentes personas, y le doy gracias a Dios por ponerlos en mi camino. Pido disculpa por aquellas personas que no nombre pero que son importante para mi.

## Índice de contenido

1. Introducción.....	14
2. Fundamentos teóricos.....	17
2.1 Semiconductores .....	18
2.2 Fotocatálisis heterogénea .....	22
2.3 Electrodo rotatorio de disco y anillo.....	40
3. Objetivos .....	49
4. Metodología experimental.....	51
4.1 Materiales.....	52
4.2 Electroodos .....	53
4.3 Instrumentos de medida .....	53
4.4 Limpieza del electrodo .....	54
4.4.1 Contra electrodo.....	54
4.4.2 Electrodo disco-anillo .....	54
4.5 Deposito del óxido metálico en el electrodo disco-anillo.....	55
4.5.1 Electrodo de TiO <sub>2</sub> mediante el método de sol-gel:.....	55
4.5.2 Electrodo de TiO <sub>2</sub> mediante el método de electrofóresis y deposición catódica: .....	56
4.5.3 Electrodo de TiO <sub>2</sub> mediante suspensión de Nafion y TiO <sub>2</sub> : .....	56
4.6 Montaje para la foto-oxidación del p-nitrofenol y el p-metoxifenol .....	57
4.6.1 Procedimiento para el estudio del efecto del transporte de masa en la velocidad de reacción de la foto-oxidación de especies orgánicas.....	58
4.7 Procedimiento para el estudio del efecto del orgánico en la reacción de reducción de oxígeno. ....	58
5. Resultados y Discusiones .....	60
5.1 Limpieza del electrodo de trabajo .....	61
5.2 Deposito del óxido metálico en el electrodo disco-anillo.....	63

5.2.1	Método de sol-gel .....	63
5.2.2	Solución de TiO <sub>2</sub> mediante el método de electrofóresis y deposición catódica: .....	65
5.2.3	Película de TiO <sub>2</sub> mediante el método de suspensión con Nafion.....	72
5.3	Propiedades ópticas del semiconductor .....	75
5.4	Medidas fotoelectroquímica .....	78
5.5	foto-oxidación de fenoles.....	87
5.6	Efecto de la concentración de la especie orgánica en la reacción de reducción de oxígeno. Determinación del potencial de banda plana V <sub>fb</sub> del semiconductor .....	98
6.	Conclusiones.....	111
7.	Recomendaciones .....	113
8.	Bibliografía .....	115
9.	Notación y Unidades .....	120

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Reactivos empleados en la metodología experimental.....	52
<b>Tabla 2.</b> Valores de las pendientes de los gráficos $\Delta I_{\text{anillo}} \text{ pico}$ vs. Velocidad de rotación para diferente concentración el p-nitofenol.....	97
<b>Tabla 3.</b> Valores de $V_{\text{fb}}$ y la corriente de intercambio $i_0$ para las distintas concentraciones de p-metoxifenol.....	106

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor. <sup>1</sup> .....	19
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de un semiconductor iluminado (a) semiconductor tipo-p. (b) semiconductor tipo-n.....	21
<b>Figura 3.</b> Mecanismo Fotocatalítico <sup>6</sup> .....	23
<b>Figura 4.</b> Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor .....	25
<b>Figura 5.</b> Potenciales de banda de diferentes semiconductores en electrolito acuoso a pH =1, en el extremo izquierdo se muestra la escala de energía respecto al vacío, y a su derecha respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).....	26
<b>Figura 6.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación y polimerización del fenol. <sup>8</sup> .....	30
<b>Figura 7.</b> Esquema general de la conversión, 5,6 combustión electroquímica de orgánicos con evolución simultánea de oxígeno: 3,4; 1, descarga del agua; 2 transición del O proveniente del •OH a la red cristalina del óxido. ....	32
<b>Figura 8.</b> Estructura del orange II. (a) forma azo, (b) forma de hidrazona. <sup>12</sup> .....	33
<b>Figura 9.</b> Dependencia del pH en la remoción del color en función del tiempo de irradiación a pH 2,29; 6,88, y 11,52 durante un período de 2 horas. <sup>12</sup> .....	34
<b>Figura 10.</b> Espectro FTIR del orange II y de los productos finales en soluciones a pH= 2,29; 6,88, y 11,52.....	35
<b>Figura 11.</b> Porcentaje de degradación de fenoles en función del tiempo de irradiación con láser para los siguientes semiconductores $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , y el NiO. <sup>7</sup> .....	38
<b>Figura 12.</b> Electrodo rotatorio de disco-anillo. ....	41
<b>Figura 13.</b> Líneas de flujo creadas por la rotación del electrodo. <sup>15</sup> .....	42
<b>Figura 14.</b> Variación de $i$ con $\omega^{1/2}$ en un electrodo rotatorio de disco.....	45

<b>Figura 15.</b> Modelo de oxidación de orgánicos y generación de O <sub>2</sub> sobre el electrodo rotatorio de disco-anillo. <sup>21</sup> .....	47
<b>Figura 16.</b> Bipotenciostato Pine.....	53
<b>Figura 17.</b> Montaje de la celda y del electrodo rotatorio de disco anillo a) sin iluminar b) iluminación. ....	57
<b>Figura 18.</b> Voltametría cíclica del disco de Pt en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M.....	61
<b>Figura 19</b> Voltametría cíclica del anillo de Pt en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.....	62
<b>Figura 20</b> Difractograma del TiO <sub>2</sub> sintetizado a bajas temperaturas por método de sol-gel.....	65
<b>Figura 21</b> Representación esquemática del proceso de electroforesis y electrodeposición catódica para la formación de la película de TiO <sub>2</sub> .....	68
<b>Figura 22</b> Micrografía de la película de TiO <sub>2</sub> generada por el método de electrodeposición catódica y electroforesis. ....	69
<b>Figura 23.</b> Espectro por reflectancia de la película de TiO <sub>2</sub> generada por el método de electrodeposición catódica y electroforesis. ....	70
<b>Figura 24.</b> Difractograma de rayos X para el método de preparación TiO <sub>2</sub> de electroforesis y electrodeposición catódica. ....	71
<b>Figura 25</b> Difractograma de rayos X para el TiO <sub>2</sub> comercial.....	71
<b>Figura 26.</b> Estructura del Nafion. ....	72
<b>Figura 27.</b> Difractograma de rayos X para el TiO <sub>2</sub> comercial con un tratamiento térmico a 800°C por un periodo de 2horas.....	73
<b>Figura 28.</b> Espectro por reflectancia de la película de Nafion/ TiO <sub>2</sub> .....	74
<b>Figura 29.</b> $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ para la película preparada del dióxido titanio (TiO <sub>2</sub> ) anatasa.....	77
<b>Figura 30.</b> Representación esquemática de las reacciones que ocurren en la superficie del semiconductor bajo condiciones de iluminación.....	79
<b>Figura 31.</b> Representación esquemática de lo que ocurre en una celda fotoelectroquímica. <sup>34</sup> .....	80

<b>Figura 32.</b> Voltametría lineal de un electrodo de $\text{TiO}_2$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1M, bajo condición de oscuridad e iluminación utilizando lámpara de deuterio. ....	83
<b>Figura 33.</b> Voltametría cíclica del $\text{TiO}_2$ en solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M en oscuridad (a) e iluminación (b) utilizando lámpara de deuterio. ....	84
<b>Figura 34.</b> Representación esquemática de lo que ocurre en la capa de agotamiento en un semiconductor. ....	85
<b>Figura 35</b> Voltametría cíclica de un electrodo de $\text{TiO}_2$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1M, bajo condición de oscuridad e iluminación con una lámpara de xenón.....	86
<b>Figura 36.</b> Representación esquemática de las reacciones que ocurren en la superficie del dióxido de titanio. ....	88
<b>Figura 37.</b> Voltametría lineal en el anillo en $\text{KClO}_4$ 0.1M Bajo condición de a) iluminación y b) oscuridad. ....	89
<b>Figura 38.</b> $\Delta I_{\text{anillo}}$ en función del potencial en el anillo en $\text{KClO}_4$ 0,1M. ....	90
<b>Figura 39.</b> $\Delta I_{\text{anillo}}$ en función del potencial en el anillo en solución p-metoxifenol $1.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M .....	91
<b>Figura 40.</b> Representación de las $\Delta I_{\text{anillo}}$ pico correspondiente al $\text{O}_2$ (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol $1.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M.....	92
<b>Figura 41.</b> Representación de las $\Delta I_{\text{anillo}}$ pico correspondiente al $\text{O}_2$ (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol $3.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M.....	93
<b>Figura 42.</b> Representación de las $\Delta I_{\text{anillo}}$ pico correspondiente al $\text{O}_2$ (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol $6.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M.....	94
Figura 43. $\Delta I_{\text{anillo}}$ en función del potencial en el anillo en solución p-nitrofenol $1.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M .....	95
<b>Figura 44</b> Representación de las $\Delta I_{\text{anillo}}$ pico correspondiente al $\text{O}_2$ (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-nitrofenol $1.10^{-4}\text{M}$ / $\text{KClO}_4$ 0,1M.....	96

<b>Figura 45</b> Representación de las $\Delta I_{\text{anillo}}$ pico correspondiente al $O_2$ (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-nitrofenol $3 \cdot 10^{-4} M$ / $KClO_4$ $0,1 M$ .....	96
<b>Figura 46.</b> Diagrama de desviaciones del equilibrio en un semiconductor tipo n a) condición de equilibrio b) potenciales menores $E_{fb}$ c) potenciales mayores a la $E_{fb}$ .....	98
<b>Figura 47.</b> Voltametría cíclica del $TiO_2$ en una solución de $Na_2SO_4$ a $0,1 M$ . ....	99
<b>Figura 48.</b> Voltametría cíclica del p-metoxifenol a diferentes concentraciones en un electrodo de $TiO_2$ como electrolito soporte $Na_2SO_4$ $0,1 M$ , velocidad de barrido $50 mVs^{-1}$ .....	100
<b>Figura 49.</b> Voltametría lineal en un electrodo de Ti- $TiO_2$ en una solución de $Na_2SO_4$ $0,1 M$ y adiciones de p-metoxifenol ( $1 \cdot 10^{-5} M$ , $5 \cdot 10^{-5} M$ , $1 \cdot 10^{-4} M$ , $3 \cdot 10^{-4} M$ , $6 \cdot 10^{-4} M$ ).....	101
<b>Figura 50</b> Representación lineal de la ecuación del diodo electrolito $Na_2SO_4$ .....	103
<b>Figura 51</b> Representación lineal de la ecuación del diodo b) p-MF $1 \cdot 10^{-5} M$ c) p-MF $5 \cdot 10^{-5} M$ . ....	104
<b>Figura 52.</b> Representación lineal de la ecuación del diodo d) p-MF $1 \cdot 10^{-4} M$ e) p-MF $3 \cdot 10^{-4} M$ .....	105
<b>Figura 53.</b> Representación lineal de la ecuación del diodo f) p-MF $6 \cdot 10^{-4} M$ .....	106
<b>Figura 54.</b> Diagrama de la posición relativa de las banda de valencia y de conducción del $TiO_2$ . ....	108
<b>Figura 55.</b> Voltametría lineales en el anillo de Pt , burbujeando $O_2$ a $1500 rpm$ a concentración $Na_2SO_4$ $0,1 M$ , y distintas concentraciones de p-metoxifenol. ....	109
<b>Figura 56.</b> Representación de la disminución de la corriente del anillo a medida de que se añade p-metoxifenol. ....	110

## **1. Introducción**

El crecimiento de la población ha traído consigo una demanda de producción y de servicio, dicho crecimiento actualmente ha sumergido a las industrias a un ritmo creciente de producción con el fin de abastecer las necesidades de consumo de una población mundial en aumento. Históricamente, la sociedad en general, y la industria en particular, se han desarrollado sin demasiada preocupación por las consecuencias ambientales, que su desarrollo conlleva.<sup>1</sup>

Debido a la aparición de problemas ambientales, tales como: la disminución de la capa de ozono (O<sub>3</sub>), el calentamiento global del planeta, la pérdida de especies biológicas, los elevados niveles de contaminación de la atmósfera y del agua; se ha despertado la preocupación del hombre por el ambiente, debido a los vertidos antropogénicos de sustancias químicas al suelo, agua y aire. La magnitud de estos vertidos ha impulsado la acción de los gobiernos ante esta situación, implantando medidas reguladoras a las industrias para que lleven a cabo sus procesos de la manera más respetuosamente posible con el medio ambiente. Dicha acción ha generado un grave impacto en las industrias, ya que las presiones de la legislación ambiental han ocasionado un incremento en el costo de producción, sobre todo debido al aumento de los costos en el tratamientos de residuos; por lo cual, las empresas se han preocupado por tratar de solucionar esta situación mediante la invención, y el desarrollo de procesos industriales ambientalmente benignos.<sup>1</sup>

La comunidad científica a tratado de explorar el uso de tecnología alternativa a raíz de esto, ha surgido la química ambiental benigna o química verde, la cual consiste del diseño de técnicas y metodología química que reduzca o elimine el uso o generación de residuos y productos nocivos para el medio ambiente o la salud humana. Los compuestos fenólicos forman parte de los desechos de industrias petroleras, farmacéuticas, de plásticos, de pesticidas, de resinas, de explosivos y de desinfectantes. Además de ser intermediarios en la degradación de moléculas

orgánicas más grandes, los compuestos fenólicos presentan un gran riesgo para los seres humanos debido a que son cancerígenos e irritantes, aparte de que producen anemia, diarrea e incrementan el metabolismo. Una de las técnicas más estudiadas es la fotocatalisis heterogénea, utilizando la luz solar como fuente de energía. Lo que ha originado un gran interés en la forma de como se lleva a cabo el mecanismo, y en las propiedades fotocatalíticas del material semiconductor en uso.<sup>1</sup>

Por esta razón, la foto-oxidación de fenoles ha sido objeto de estudio de diferentes grupos de investigación, cuyo objetivo es establecer el mecanismo, y la cinética del proceso para su posible aplicación a gran escala.<sup>1</sup>

Considerando todo esto, se procederá a estudiar la cinética de fotoelectro-oxidación de fenoles mediante la técnica de electrodo rotatorio disco-anillo, en el cual se depositara un material semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ), que posee propiedades fotocatalíticas cuando a este se le aplica una fuente de iluminación, debido de la absorción adecuada de energía; la producción del par electrón-hueco resultante en la superficie del catalizador permite reducir u oxidar diferentes compuestos orgánicos en solución acuosa, de esta manera, se estudiará el efecto del potencial en el electrodo de disco, en la reacción de transferencia de oxígeno que esta asociada a los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo de  $\text{TiO}_2$ , a través de la fotocorriente inducida y bajo técnicas hidrodinámica, y se determinara la constante cinética del proceso de oxidación de la especie orgánica.

## **2. Fundamentos teóricos**

## 2.1. Semiconductores

Por la naturaleza de la conducción y valores de la conductividad, los materiales pueden ser clasificados como conductores, semiconductores, o aislantes (dieléctricos), cada uno de ellos se diferencia entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que poseen. Donde la resistividad eléctrica esta definida por la ecuación [ 1 ] :

$$\rho = \frac{1}{\eta e \mu}$$

[ 1 ]

Donde:

$\eta$ : es la concentración de electrones( número e/cm<sup>3</sup>)

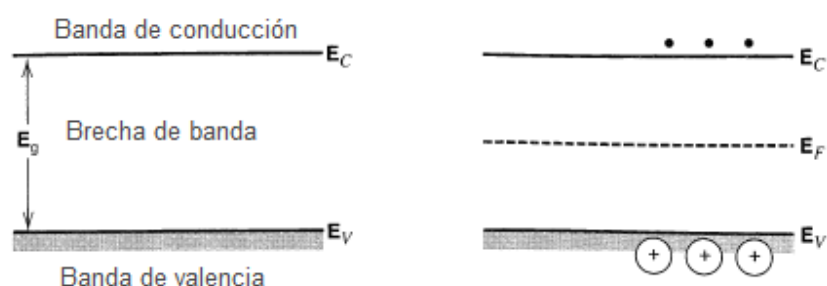
e: es la carga eléctrica del electrón

$\mu$ : la movilidad (cm<sup>2</sup>/V.s)

A temperatura ambiente, los aislantes, constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor (10<sup>14</sup>-10<sup>22</sup> Ω.cm), por lo tanto su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja (10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup> Ω.cm), lo que los hace excelentes conductores. Entre estos dos grupos, se hallan los semiconductores, los cuales presentan una resistividad de 10<sup>-2</sup>-10<sup>9</sup> Ω.cm.<sup>2</sup>

Se tiene que la conductividad eléctrica de los semiconductores es intermedia entre la de un metal y un aislante, esto se debe a que a resistividades altas, es menor el número de electrones que participan en la conductividad.

Las propiedades eléctricas de los cristales es estudiada mediante el modelo de la teoría de banda, en los metales todos los efectos ocurren en una sola banda parcialmente ocupada por los electrones, mientras que en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos se deben a transiciones electrónicas. La energía de banda de los electrones de frontera en un semiconductor consiste de una banda de valencia cuyo nivel es bajo en energía, y de una banda de conducción con un alto nivel de energía, ambas bandas están separadas por una región prohibida o brecha de banda de energía,  $E_g$ . Las propiedades eléctricas de los aislantes, y los semiconductores dependen de la magnitud de la separación energética,  $E_g$ , entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía más alta, **figura 1**.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor.<sup>1</sup>

Cuando la brecha es muy pequeña ( $E_g \ll kT$ ), el material es un buen conductor de electricidad. Para valores grandes de  $E_g$  (por ejemplo: Si (silicio) donde  $E_g = 1,1$  eV), la banda de valencia está casi llena, y la banda de conducción está casi vacante. La conducción es posible porque ocurre una excitación térmica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.<sup>2</sup> Cuando la brecha es muy grande, 6 ó 7 eV el material es un aislante (Ej.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Dependiendo de las propiedades del semiconductor con respecto al tipo de conducción y las diferentes condiciones energéticas, estos pueden ser distinguidos en semiconductores tipo-n y tipo-p. <sup>2</sup>

Un semiconductor tipo-n tiene un nivel donante localizado en la banda de conducción, y un semiconductor tipo-p un nivel aceptor localizado en la banda de valencia. La liberación de un electrón para el nivel donador en la banda de conducción y la liberación de un hueco para el nivel aceptor en la banda de valencia son representados por el proceso de ionización, ecuaciones [ 2] y [ 3].<sup>2</sup>



[ 2]

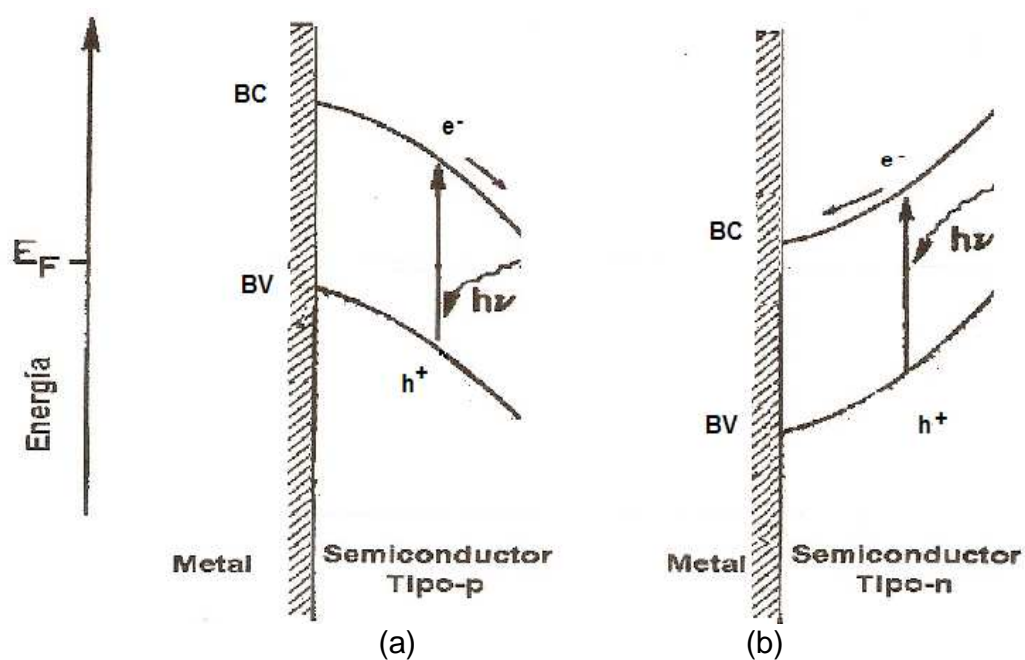


[ 3]

Cuando un semiconductor es inmerso en un líquido que contiene una pareja redox se establece un equilibrio electrostático, el cual causa la formación de un campo eléctrico en la interfase semiconductor-electrolito. Bajo esta condición, el par electrón-hueco es separado por el campo eléctrico en lo que se conoce como la región carga espacial. Este campo es importante, ya que sirve para separar los electrones fotogenerados y los huecos antes de que se recombinen.

En el caso de un semiconductor tipo-p, **figura 2 (a)**, los electrones migran a la superficie donde estos pueden reaccionar con una especie aceptor en el electrolito, la cual es representada por una especie química oxidada. El flujo de huecos será a través del contacto, resultando una corriente catódica. Para un semiconductor tipo-n, **figura 2 (b)**, la situación es inversa, los huecos migran a la superficie, reaccionando

con un donador, mientras que los electrones se mueven hacia el contacto, dando origen a una corriente anódica.<sup>3</sup>



**Figura 2.** Representación esquemática de un semiconductor iluminado (a) semiconductor tipo-p. (b) semiconductor tipo-n.

Otra de las propiedades que han sido estudiadas en los materiales semiconductores son sus propiedades ópticas, tales como: la absorción, la reflexión, la fotoconductividad, y la emisión de la luz. Los semiconductores absorben luz cuando su energía es igual a la de la brecha de banda, originándose como consecuencia pares de electrones - hueco. La medida de absorción, en función de la longitud de onda, permite una evaluación independiente del ancho de la brecha de banda  $E_g$ , ya que la absorción se ajusta a la siguiente ecuación [ 4] :<sup>4</sup>

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_g$$

[ 4]

donde:

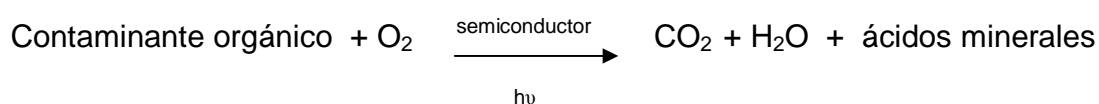
$h$ = constante de Planck (Js).

$c$ = velocidad de la luz ( $\text{ms}^{-2}$ ).

$\lambda$ = longitud de onda (nm).

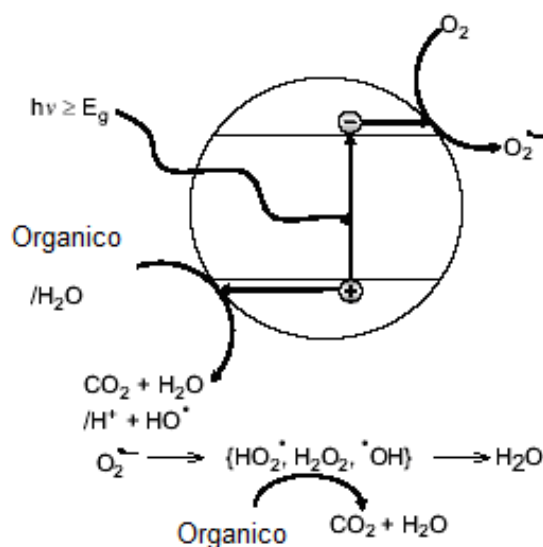
## 2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización (degradación total del compuesto orgánico), de contaminantes orgánicos recalcitrante presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación, y la presencia de oxígeno en el medio de reacción [ 5] .<sup>5</sup>



La iluminación del semiconductor con una fuente cuya energía sea mayor a la de la brecha de banda conduce a la excitación, resultando en la creación de un par electrón-hueco, los huecos en la banda de valencia y los electrones en la banda de

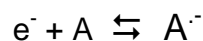
conducción **figura 3.**<sup>6</sup> Debido a la absorción adecuada de energía, la producción del par de electrón-hueco resultante en la superficie del catalizador puede reducir u oxidar diferentes compuestos orgánicos en solución acuosa.<sup>7</sup>



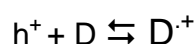
**Figura 3.** Mecanismo Fotocatalítico<sup>6</sup>

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor; así mismo, se desplazan los lugares vacíos (huecos), que han dejado en la banda de valencia. Los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos; por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente. Los electrones reducen a un aceptor de electrones, A [ 6] , adsorbido en la superficie del semiconductor, al mismo

tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D [ 7] , dadora de electrones, de manera que esta especie se oxida.



[ 6]



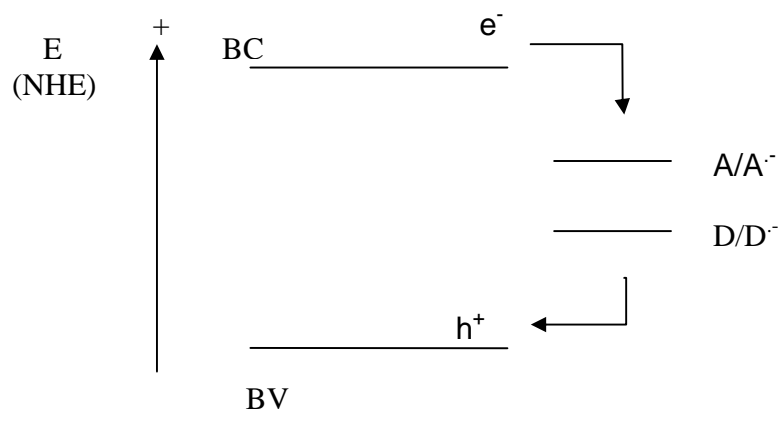
[ 7]

Por lo tanto, la captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical  $A^{\cdot-}$  mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera el catión radical  $D^{\cdot+}$ , estos iones radicales muy reactivos pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa.

Los requerimientos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran en la **figura 4**. La oxidación fotoinducida puede ocurrir a cualquier molécula que posea un potencial de oxidación menos positivo que el limite de la banda de valencia del semiconductor, siempre que la velocidad de formación del catión radical sea competitiva desde el punto de vista cinético con otros procesos tales como:

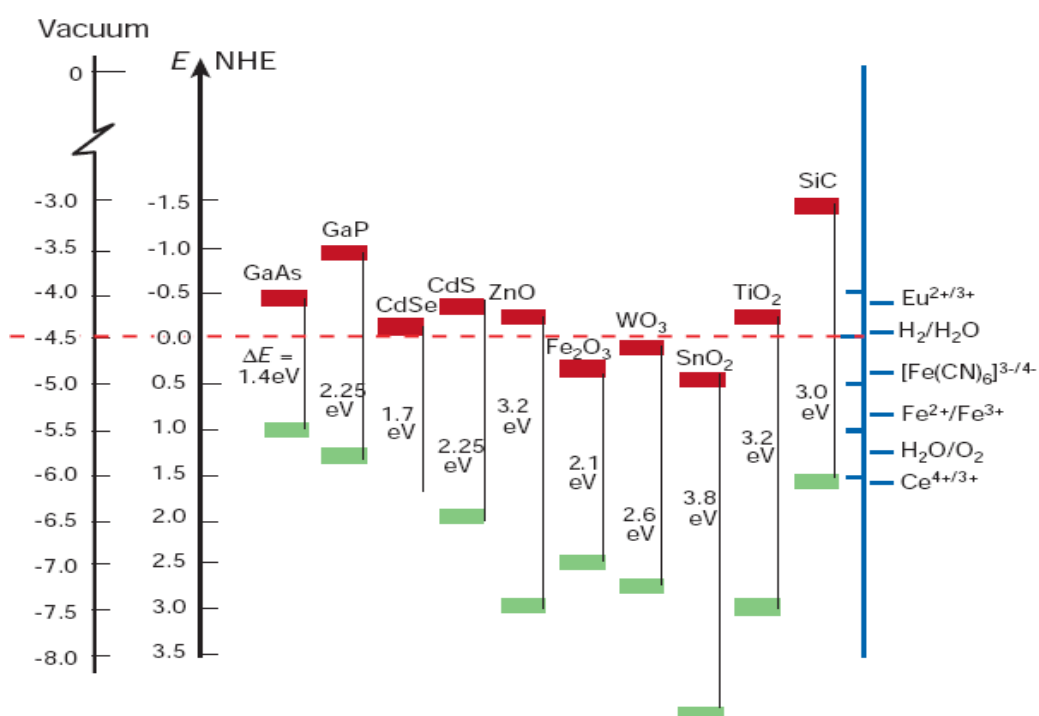
- la variación de los potenciales electroquímicos (niveles de Fermi) de las dos fases para llegar al equilibrio.
- la formación de capas de carga espacial.

- el doblamiento de las bandas de valencia y conducción del semiconductor que ocurre cuando éste se halla en una solución de electrolito que contiene un par redox.



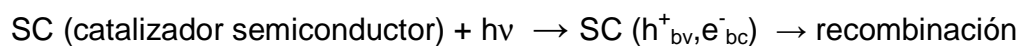
**Figura 4.** Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor

Además, el potencial redox del par  $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$  ( $\cdot\text{OH} + e^- \rightleftharpoons \text{OH}^-$ ), se debe encontrar dentro del dominio del salto de banda del material, tal como se muestra en la **figura 5**, en la cual, se puede observar esquemáticamente el potencial correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores.

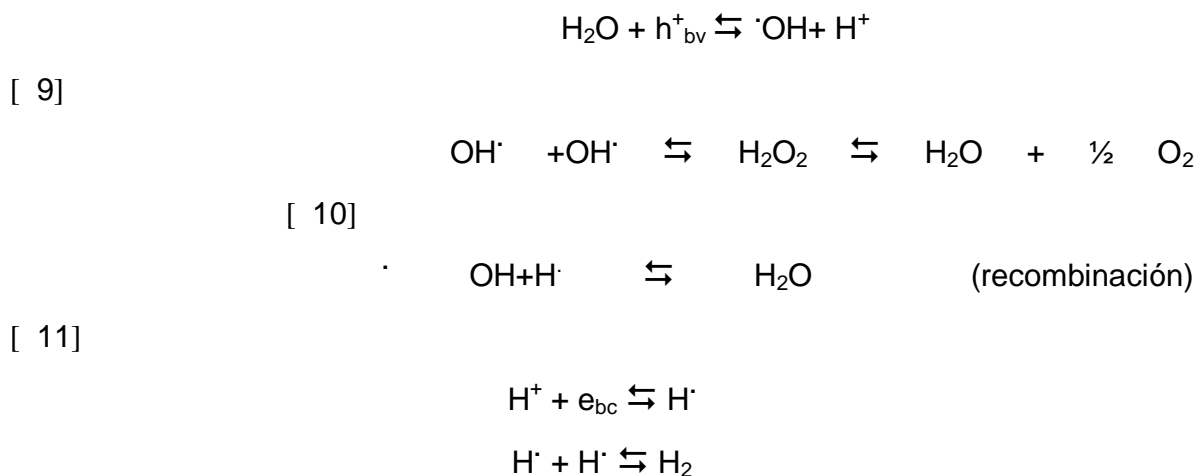


**Figura 5.** Potenciales de banda de diferentes semiconductores en electrolito acuoso a pH =1, en el extremo izquierdo se muestra la escala de energía respecto al vacío, y a su derecha respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

El proceso se desarrolla de la siguiente forma:



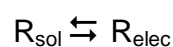
[ 8]



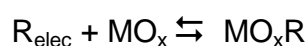
El proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra en competencia con el de la recombinación electrón-hueco. La recombinación puede ocurrir tanto en la superficie del semiconductor como en las partículas internas del mismo, dicho proceso está acompañado de una liberación de energía en forma de calor. A muy baja temperatura el par electrón- hueco no se recombina rápido, pero a temperatura ambiente, la recombinación de fotogeneración del par de electrón-hueco es muy rápida; por esto, se debe capturar el  $e^-$  y  $h^+$  muy rápidamente en la interfase sólido-electrolito antes de que se recombinen, este proceso tan rápido solo puede tener lugar si la especie que retenga al electrón o al hueco se halla adsorbida sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, para una eficaz fotocatalisis los reactivos deben ser adsorbidos en el semiconductor.<sup>6</sup> La eficiencia de la degradación fotocatalítica es también energéticamente dependiente del pH de la solución, especialmente para agua residual.<sup>6</sup>

La oxidación de compuestos orgánicos en solución acuosa no es resultado de la transferencia directa de electrones entre la superficie del electrodo y el reactivo, para los fenoles la oxidación involucra la transferencia de átomos de oxígeno y la transferencia directa de electrones. La oxidación de la especie es precedida por el

transporte de el reactante en solución  $R_{sol}$  hacia la superficie del electrodo, seguido de la adsorción de la especie en los sitios activos del óxido de metal.<sup>8</sup> Una vez que se ha generado el par electrón-hueco, estos pueden alternadamente ser atrapados por las moléculas ( $O_2$ ,  $H_2O$ , etc.) que se encuentran adsorbidas en la superficie del óxido, conduciendo el proceso de oxidación y reducción, produciendo  $O_2^-$ ;  $\cdot OH$ .<sup>9</sup>



[ 12]



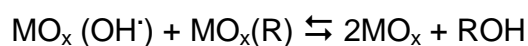
[ 13]

El radical hidroxilo también se adsorbe en la superficie del óxido de metal para que de esta forma se pueda llevar a cabo la reacción con el agua; aquí ocurre la transferencia de un  $e^-$  y la generación de un protón [ 14] .



[ 14]

La transferencia de oxígeno en la molécula orgánica resulta por la reacción de adsorción de la especie con la regeneración de adsorción de los sitios en la superficie del óxido del metal.



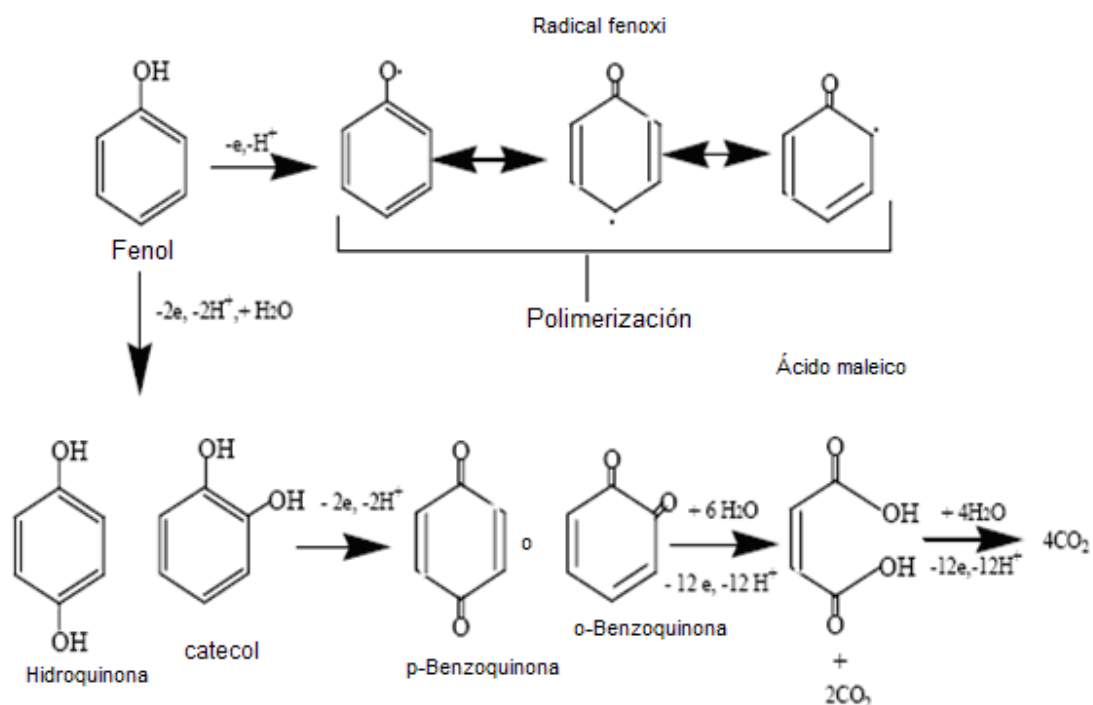
[ 15]

La evolución de oxígeno es una reacción paralela indeseada pero inevitable bajo estas condiciones, ocurriendo de esta manera la recombinación del radical hidroxilo fijado por la adsorción.



[ 16]

El mecanismo de oxidación de fenoles esta representado en la **figura 6**, donde ocurre la transferencia de oxígeno de un radical  $\cdot\text{OH}$  para producir hidroquinona, y luego p-benzoquinona empleando un total de  $4\text{e}^-$ , después ocurre un rompimiento homolítico para formar ácidos carboxílicos alifáticos, tales como el ácido maléico y el ácido oxálico con la transferencia de  $8\text{e}^-$ . Los productos finales de la oxidación del fenol son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 6.** Mecanismo propuesto para la oxidación y polimerización del fenol.<sup>8</sup>

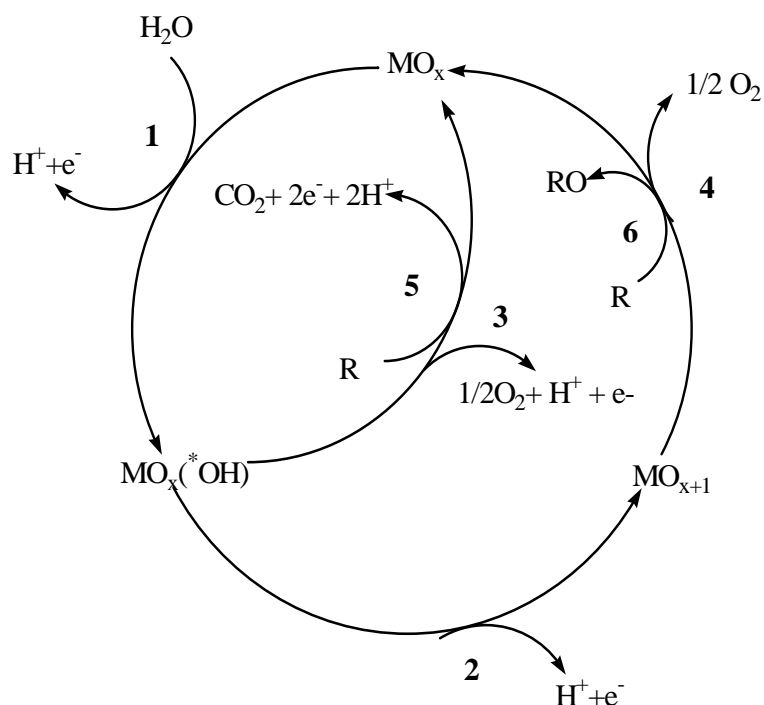
Dependiendo de las condiciones de pH y la naturaleza del óxido metálico utilizado, se ha identificado diferentes vías de oxidación. El paso de conversión de fenol a p-benzoquinona es rápido tanto para ánodos de  $SnO_2$ -Sb como para Pt/PtO<sub>2</sub>. Sin embargo, la ruptura del anillo de p-benzoquinona a ácido alifático es particularmente lenta cuando se emplea como ánodos los siguientes óxidos de metales: PtO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> o RuO<sub>2</sub> mientras que con Ti/SnO<sub>2</sub> la acumulación de intermediarios cíclicos es casi nula y la mineralización de los ácidos alifáticos es rápida.<sup>8</sup>

Se ha encontrado que los óxidos metálicos que son buenos catalizadores de la reacción de evolución de oxígeno favorecen la oxidación de fenol a ácidos alifáticos, mientras que los óxidos metálicos que no favorecen la reacción de evolución de oxígeno, oxidan completamente el fenol a  $\text{CO}_2$ .

Esto se ha explicado considerando que existen dos diferentes estados de adsorción para el oxígeno en la superficie del electrodo presentes durante la oxidación.

- Oxígeno quimisorbido (oxígeno en la red del óxido  $\text{MO}_{x+1}$ ), el cual está involucrado en la formación de productos de oxidación selectiva. Este sería el estado que prevalece en los ánodos de Pt o  $\text{RuO}_2$ .
- Oxígeno fisisorbido (OH adsorbido), el cual causa la combustión completa de orgánico. Este sería el estado que prevalece en los electrodos de  $\text{SnO}_2$ .<sup>10</sup>

En el primer paso, **1 figura 7**, ocurre la descarga de agua sobre un sitio activo en la superficie del ánodo para producir radicales hidroxilos adsorbidos.



**Figura 7.** Esquema general de la conversión, 5,6 combustión electroquímica de orgánicos con evolución simultánea de oxígeno: 3,4; 1, descarga del agua; 2 transición del O proveniente del  $\bullet\text{OH}$  a la red cristalina del óxido.<sup>11</sup>

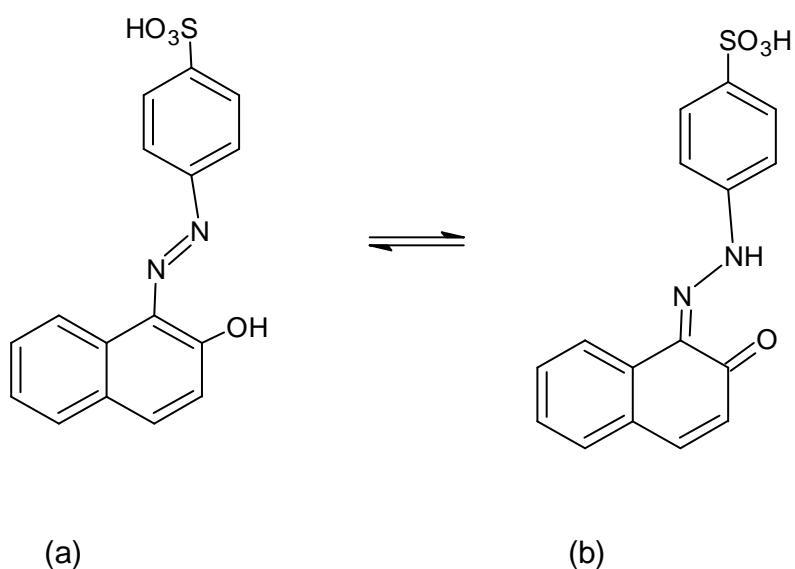
El segundo paso, **2 figura 7**, los radicales hidroxilos pueden interactuar con el oxígeno ya presente en el óxido con la posible transición de oxígeno del radical hidroxilo adsorbido a la red del óxido formando los llamados súper óxidos.

El óxido fisiorbido o quimisorbido pueden recombinarse y producir  $\text{O}_2$  de acuerdo a los pasos, **3 ó 4, figura 7**. En presencia de orgánicos oxidables, el oxígeno fisiorbido ( $\text{OH}^*$ ), debe provocar predominantemente la combustión completa del orgánico, paso **5 figura 7**, y el oxígeno quimisorbido participa en la formación de productos de oxidación selectiva, paso **6**.<sup>11</sup> Es importante señalar, que este grafico

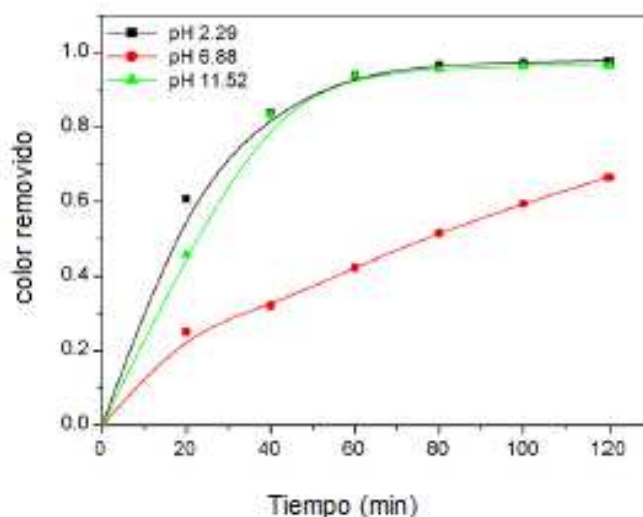
fue expuesto por primera vez por Cornirellis, explicando el proceso de interacción que ocurre entre las partículas del semiconductor y cualquier molécula orgánica R, este diagrama no se aplica para cualquier compuesto fenólico puesto que cada compuesto es adsorbido de forma diferente en la superficie del semiconductor.

Gouting Li y col.<sup>12</sup> en el año 2006 estudiaron la degradación de orange II, **figura 8**, por la vía de fotocatalisis asistida electroquímicamente variando el pH.

De los resultados, se deduce que la degradación del orange II es altamente dependiente de los valores de pH, especialmente en términos de la remoción del color y del carbono orgánico total (TOC), la remoción del color fue 20% más alta en comparación con el pH= 11,52, pero la remoción TOC a pH= 11,52 era más bajo que a pH=2,29 **figura 9**.

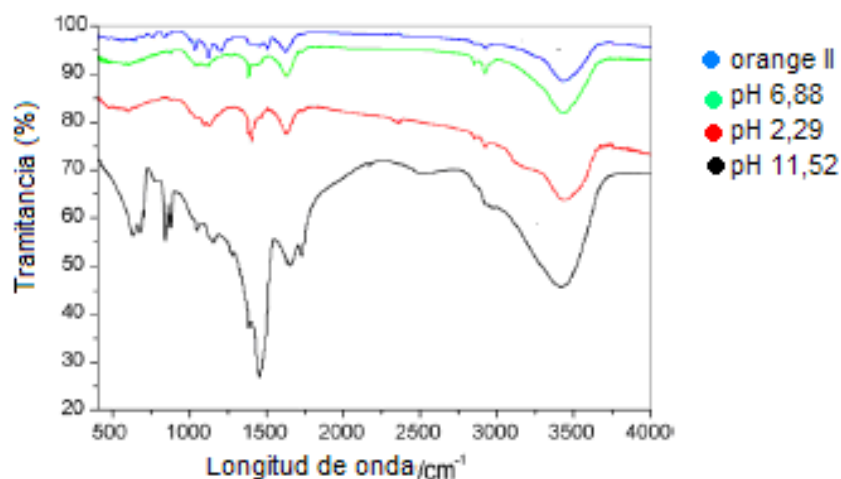


**Figura 8.** Estructura del orange II. (a) forma azo, (b) forma de hidrazona.<sup>12</sup>



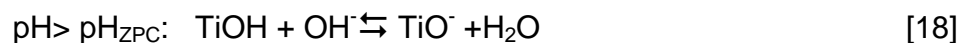
**Figura 9.** Dependencia del pH en la remoción del color en función del tiempo de irradiación a pH 2,29; 6,88, y 11,52 durante un período de 2 horas.<sup>12</sup>

Los productos degradados fueron analizados mediante espectros FTIR (Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier), los cuales muestran descomposición de los grupos aromáticos, los grupos C=N no están completamente degradados a pH = 2,29; 6,88; 11,52. Para la solución de pH = 2,29 el espectro presenta señales en  $1400\text{cm}^{-1}$  y  $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser asociadas a las especies  $\text{CO}_x$  que podrían ser asignadas por ejemplo al  $\text{CO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ , dichas bandas no están presentes para las soluciones de pH= 6,88 y pH= 11,52, lo cual indica que la degradación total se alcanza a pH ácidos, las bandas  $1154\text{cm}^{-1}$ ,  $1270\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los C=C y la de  $1727\text{ cm}^{-1}$  al enlace C=O, las cuales aparecen a pH= 11,52, **figura 10.**<sup>12</sup>



**Figura 10.** Espectro FTIR del orange II y de los productos finales en soluciones a pH= 2,29; 6,88, y 11,52.

En el caso particular del  $\text{TiO}_2$ , los valores de pH en la solución no solamente pueden cambiar la estructura de las especies, también afectan la reactividad del  $\text{TiO}_2$ . Bajo diferentes condiciones de pH el grupo hidroxilo en la superficie del  $\text{TiO}_2$  muestra los siguientes equilibrios [17] y [18].<sup>12</sup>



Esto puede atribuirse a que el  $\text{TiO}_2$  presenta un carácter de base de Lewis, el valor de pH en el cual la superficie de  $\text{TiO}_2$  no posee carga  $\sigma_s=0$  ( $\sigma_s$ , es la densidad de carga en la superficie), es definido como el pH a punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) [19] el cual viene dado por la mitad de la suma de los dos valores de  $\text{pK}_a$  superficiales.

$$pH_{zpc} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} \quad [19]$$

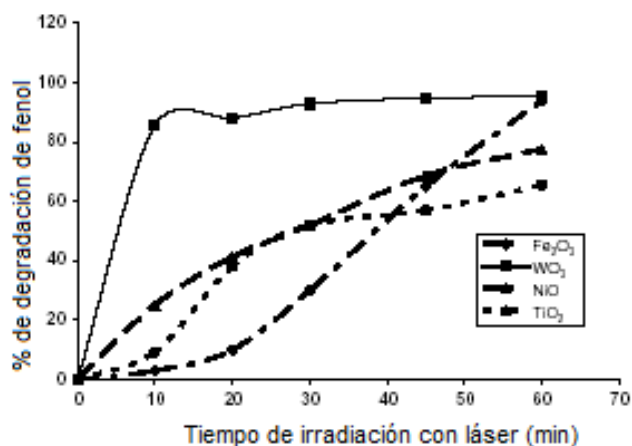
La densidad de carga en la superficie ( $-OH$ ) tiene un importante rol en la eficiencia del proceso de fotocatalisis, un fuerte efecto en la rapidez de evolución de oxígeno y fotodegradación de moléculas orgánicas.<sup>13</sup>

En el año 2008, C. Karunakaran y col.<sup>6</sup> realizaron estudios del funcionamiento fotocatalítico de partículas semiconductoras ( $TiO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $PbO_2$  y  $Bi_2O_3$ ) bajo radiación solar, para la oxidación de ácidos carboxílicos. Obteniendo que el funcionamiento fotocatalítico tiene el siguiente orden:  $ZnO > CuO = TiO_2 = Bi_2O_3 = Pb_2O_3 > PbO_2$ , con una relativa velocidad de mineralización para el ácido oxálico. Para el caso del ácido fórmico y el ácido acético la eficiencia fotocatalítica no difiere apreciablemente para  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $PbO_2$ , y para el ácido cítrico la eficiencia fotocatalítica tiene el siguiente orden:  $ZnO = Pb_2O_3 = PbO_2 > Bi_2O_3 > TiO_2 = CuO$ . Este orden no es debido a la energía de la brecha de banda de cada semiconductor, área de la superficie ni al tamaño de las partículas.<sup>6</sup>

La eficiencia fotocatalítica depende de la energía de la brecha de banda del semiconductor, del área de la superficie, del tamaño de las partículas, y de otros factores. En el caso de la fotocatalisis, la eficiencia depende de la adsorción dinámica del sustrato y del intermediario, de las interacciones entre el semiconductor y el adsorbato. La adsorción del anión depende del pH del punto cero de carga ( $pH_{zpc}$ ) del semiconductor  $TiO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  y  $Bi_2O_3$  donde sus valores son 5,80; 9,50; 8,80; 6,20 respectivamente.<sup>6</sup>

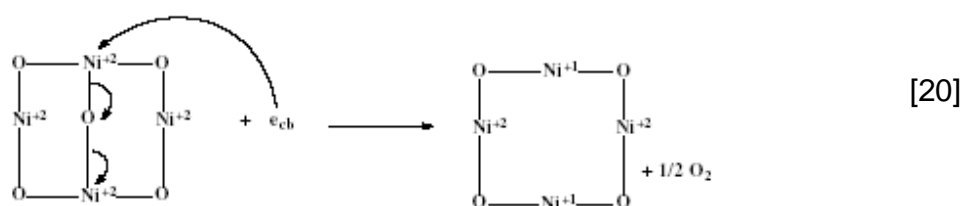
Otros semiconductores con actividad fotocatalítica, como el caso del óxido de cinc (ZnO), el sulfuro de cadmio (CdS) y los óxidos de hierro, no son estables en todo el rango de pH y generalmente sufren procesos de fotocorrosión. Respecto al ZnO a pesar de tener posiciones de límite de banda muy similares a las del TiO<sub>2</sub>, sufre fotocorrosión inducida por auto-oxidación, que da lugar a la formación de Zn(OH)<sub>2</sub> en la superficie de las partículas de ZnO, y a la aparición de Zn<sup>+2</sup> en disolución, lo cual acaba conduciendo a la inactivación del catalizador. Por otro lado, el CdS, y los óxidos de hierro a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar (energía de salto de banda), tampoco son apropiados, pues el CdS se descompone dando lugar a especies solubles de Cd<sup>+2</sup>, ambientalmente nocivas, y los óxidos de hierro también sufren corrosión. <sup>5</sup>

En el año 2007, M.A. Gondal y col., <sup>7</sup> compararon la actividad fotocatalítica de los semiconductores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, en la degradación de fenol bajo las mismas condiciones experimentales para un periodo de 60 min. Los resultados arrojaron que inicialmente la velocidad de degradación cuando se utiliza como catalizador WO<sub>3</sub> era alta debido a que su brecha de banda es de 2,8 eV, el propósito de la irradiación con láser es tener una mayor producción de radicales ·OH para aumentar la degradación del fenol. Con el tiempo de irradiación con láser se incrementa el proceso de recombinación, por lo cual se observó que la degradación del fenol se mantuvo constante en un tiempo determinado, **figura 11**. Para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el proceso de degradación es bajo debido a su valor de su brecha de banda 2,2 eV lo cual causa la recombinación del proceso electrón–hueco. Sin embargo debido a la fotodescomposición (fotocorrosión) del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, éste activa la especie radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> que ayuda a la degradación.



**Figura 11.** Porcentaje de degradación de fenoles en función del tiempo de irradiación con láser para los siguientes semiconductores  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y el NiO.<sup>7</sup>

El NiO, el cual tiene una brecha de banda 3,5 eV mayor a la brecha de banda del TiO<sub>2</sub> (3,2 eV), presentó un proceso de degradación mayor en comparación con este último, la razón principal es la formación del radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Este comportamiento ayuda a una extra degradación del fenol. Tal como se muestra en la ecuación [20].



El porcentaje de degradación de fenol fue calculado por la ecuación [21], donde la concentración de fenol fue determinada usando medidas de UV, obteniendo los siguientes resultados: para el WO<sub>3</sub> (95)%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90%), NiO (80%), TiO<sub>2</sub> (65%).

$$\% \text{ fenol degradado} = \left\{ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right\} * 100 \quad [21]$$

Donde:

$C_0$ : concentración inicial del fenol.

$C_t$ : concentración del fenol en el tiempo.

Gondal y col. <sup>14</sup> en el año 2005, estudiaron la fotocatalisis inducida por láser (UV) para el semiconductor  $WO_3$ , y observaron el efecto de la concentración del semiconductor sobre la fotocatalisis. Los resultados muestran que la fotocatalisis para la degradación de fenoles, empleando un láser (UV), es mucho más rápida en comparación que cuando se usa una lámpara UV.

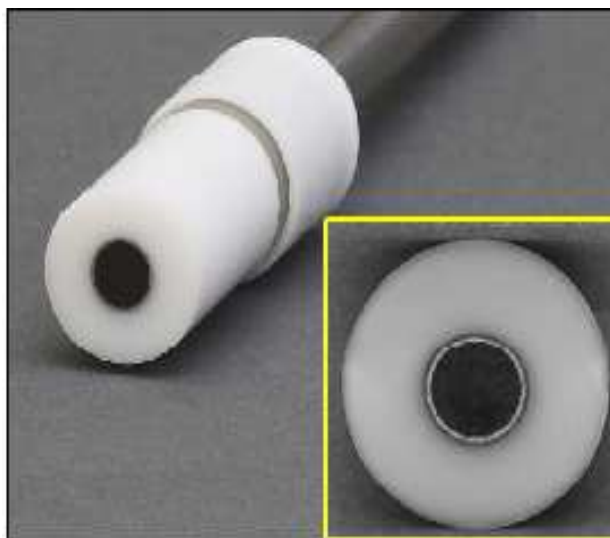
### 2.3. Electrodo rotatorio de disco y anillo

Cuando el electrolito está sujeto a diferencias de fuerzas mecánicas o de temperatura, de potencial eléctrico o potencial químico, se produce un fenómeno de transporte en la disolución. Este transporte puede tener lugar por difusión, por migración o por convección, según el parámetro que no se encuentre uniforme en toda la disolución.<sup>15</sup>

Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la disolución o existe alguna fuerza mecánica se origina un movimiento del líquido que se denomina convección,<sup>15</sup> la cual es definida como el transporte de especies a través de fuerza mecánica externa.<sup>16</sup> El transporte de masa bajo la acción de un gradiente de concentración sin otros factores que actúen sobre las especies de la disolución se denomina difusión.

Existen determinadas técnicas electroquímicas en donde el transporte de especies no solo toma en cuenta la difusión sino que también considera la convección. Una de estas técnicas en la que el transporte de especies se produce por difusión convectiva es el correspondiente al electrodo de disco rotatorio, y la del electrodo rotatorio de disco -anillo.

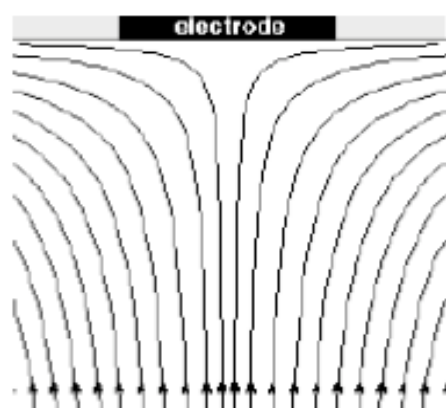
El método de difusión convectiva ofrece un excelente camino que define la estabilización y reproducibilidad del régimen de transporte de masa. El electrodo rotatorio de disco-anillo consiste de dos electrodos rotatorios concéntricos, un disco y un anillo, separados por una sustancia aislante que también recubre lateralmente al anillo, de modo que cada electrodo puede operar eléctricamente por separado, **figura 12.**



**Figura 12.** Electrodo rotatorio de disco-anillo.

Al aplicar un potencial independiente tanto en el disco como en el anillo se puede oxidar una especie en el disco, y una fracción de ella puede ser reducida en el anillo y viceversa, por lo tanto toda especie que pase o se produzca en el disco podrá ser detectada en el anillo.<sup>15</sup>

Al girar el disco, la disolución próxima al mismo adquiere su movimiento de rotación. Bajo esta acción, el líquido es desplazado desde el centro del disco hacia fuera, **figura 13**, lo que origina un flujo de disolución a lo largo del eje de rotación hacia la superficie del disco para reemplazar el líquido expulsado.<sup>15</sup>



**Figura 13.** Líneas de flujo creadas por la rotación del electrodo. <sup>15</sup>

En el electrodo rotatorio de disco-anillo se considera el electrodo de anillo con un radio interno  $r_2$ , y un radio externo  $r_3$ , con un área  $A_r = [\pi (r_3^2 - r_2^2)]$ , la corriente límite en el anillo se expresa:

$$i_{R,l.c} = 0,62nF\pi(r_3^2 - r_2^2)^{2/3} D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^* \quad [22]$$

donde:

$F$  = constante de Faraday ( $\text{Cmol}^{-1}$ )

$\omega$  = velocidad angular ( $\text{s}^{-1}$ )

$D_0$  = coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

$C_0^*$  = concentración

$\nu$  = viscosidad cinética ( $\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$ )

La corriente límite del electrodo de disco viene expresada por la ecuación [23].

$$i_D = 0,62nF\pi r_1^2 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^* \quad [23]$$

En el caso del electrodo rotatorio de disco-anillo, la corriente limite viene expresada por la ecuación [24].

$$\frac{i_R}{i_D} = \beta^{2/3} = \left[ \frac{(r_3^3 - r_2^3)}{r_1^3} \right]^{2/3} \quad [24]$$

En el electrodo rotatorio disco-anillo, la corriente-potencial característica del electrodo de disco no se ve afectada por la presencia del anillo. Hay varios tipos de experimentos que son posibles realizar con un electrodo de disco-anillo rotatorio, entre ellos tenemos el experimento de colección. El cual considera que en el disco se mantiene un potencial  $E_D$  ocurriendo  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ , lo que produce una corriente catódica  $i_D$ , y en el anillo se mantiene un potencial positivo  $E_R$ , en donde ocurre  $R \rightleftharpoons O + ne^-$ , aquí la concentración de  $R$  en el anillo es esencialmente cero. Debido a que nos interesa la corriente en el anillo  $i_R$  bajo estas condiciones, y esta se encuentra relacionada con la del disco puede ser calculada para la geometría del electrodo, ya que solo depende de  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$ , los cuales son independiente de  $\omega$ ,  $D_o$ ,  $D_R$ ,  $C_o^*$ . Mediante esto se puede obtener el factor de colección ( $N$ ), [25], el cual puede ser determinado experimentalmente, por medidas de  $-i_R/i_D$  para un sistema donde  $R$  es estable. La estabilidad del producto es asegurado si  $N$  es independiente de  $i_D$  y  $\omega$ .

$$N = -\frac{i_R}{i_D} \quad [25]$$

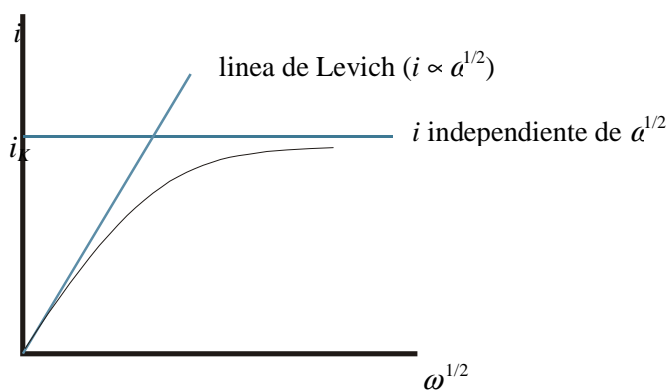
Si  $R$  se descompone a una velocidad alta como para que algunos se pierdan en su paso por el disco-anillo, la eficiencia de colección sería menor que el  $N$

determinado para el electrodo, y sería función de  $\omega$ ,  $i_D$ ,  $C_0^*$ . La información sobre el mecanismo de decaimiento de R puede ser conseguido mediante una serie de experimentos, por ejemplo mediante un voltamperograma de ( $i_R$  vs  $E_R$ ) a un valor constante de potencial en el disco, el flujo de la especie electroactiva hacia el anillo es afectado por la reacción en el disco.

Para potenciales donde la concentración de especies electroactiva en la superficie es cero, viene dado por la ecuación [26]. Esta expresión es conocida como ecuación de Levich.

$$i_L = 0,62nF\pi D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^* \quad [26]$$

Si la corriente es enteramente controlada por el transporte de masa, el gráfico de  $i$  vs.  $\omega^{1/2}$  debería ser lineal, y pasar por el origen. Para una reacción reversible el potencial es independiente de la velocidad de rotación ( $\omega$ ), esto hace que varíe  $i$  con respecto a  $\omega^{1/2}$ . Una desviación de la linealidad en la gráfica  $i$  vs.  $\omega^{1/2}$  depende de una limitación cinética que envuelve a la reacción transferencia electrónica, **figura 14**.



**Figura 14.** Variación de  $i$  con  $\omega^{1/2}$  en un electrodo rotatorio de disco

En la región donde la velocidad de los procesos electroquímicos son independientes de la velocidad de rotación, la corriente puede ser expresada por la ecuación [27]; donde,  $i_k$  representa la corriente en ausencia de efectos debido al transporte de masa, que es la corriente que se produce debido al flujo, bajo limitación cinética si la transferencia de masa es eficiente.<sup>16</sup>

$$i_k = nFkARC \quad [27]$$

La ecuación que describe el comportamiento de la corriente en un sistema irreversible donde existe un control difusional con la velocidad de rotación del electrodo es la ecuación de Koutecky-Levich.<sup>16</sup>

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkARC} + \frac{1}{0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2}} \quad [28]$$

El gráfico del inverso de la corriente de oxidación en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, es una recta de pendiente positiva donde a partir del intercepto puede obtenerse el valor de la constante de oxidación cuando la transferencia de masa no limita el proceso.<sup>16</sup>

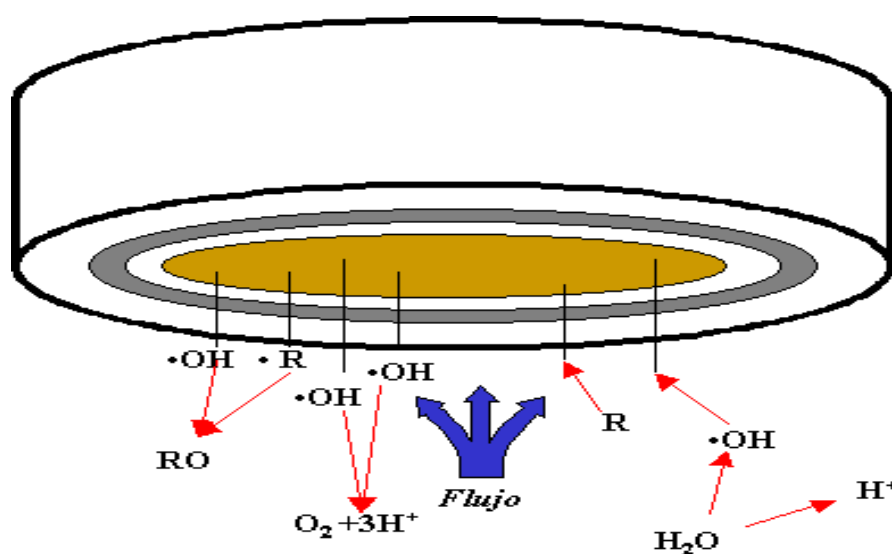
B. Parkinson y col.<sup>17</sup> en el año 1979, estudiaron la reducción de las moléculas de oxígeno sobre un electrodo de cristales de rutilo, encontraron que el proceso de reducción de oxígeno sobre un electrodo de dióxido de titanio ocurre a potenciales más positivos que el potencial de banda plana, demostraron que la mayoría de la reacción procede por una transferencia de  $4e^-$  y un pequeño porcentaje de oxígeno es reducido a peróxido de hidrógeno con una transferencia de  $2e^-$ .

N. Foster y col.<sup>18</sup> en el año 1995, investigaron el efecto de los procesos de foto-oxidación de una película de  $TiO_2$  controlando el periodo de iluminación usando la técnica de disco-anillo, asumieron que la corriente registrada en el anillo era una medida directa de la oxidación 2-metil-1,4-hidroquinona (MHQ) en el disco de  $TiO_2$ , estos resultados preliminares demostraron que la velocidad de fotocatalisis observada en una película de  $TiO_2$  era altamente dependiente de la intensidad de iluminación, del tiempo de iluminación y del tiempo de oscuridad entre periodos de iluminación. La alta intensidad de iluminación, solo puede ser mantenida por pocos segundos para obtener una alta velocidad de foto-oxidación, después decae un 50% de su valor inicial.

D. SopChak y col.<sup>19</sup> en el año 2007, estudiaron la oxidación del p-metoxifenol y la hidroquinona mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco-anillo, la superficie del electrodo era diamante dopado de boro. Los resultados arrojaron que

este electrodo es más efectivo en la oxidación de fenoles y quinonas, que cuando se emplean electrodos convencionales como el Pt, Au y grafito.

C. Bórras y col.<sup>20</sup> en el año 2007, compararon la cinética de la electrooxidación del p-metoxifenol y p-nitrofenol en una superficie de Sb-dopado SnO<sub>2</sub>. Observaron el efecto de la temperatura y la concentración. El modelo de oxidación de fenoles esta mostrado en la Figura 15, donde el flujo de la solución llega al disco donde se adsorben las especies orgánicas y ocurre la descarga del agua con la adsorción del radical  $\cdot\text{OH}$ , el siguiente paso es la transferencia de oxígeno al orgánico o la recombinación de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  para la formación  $\text{O}_2$ .<sup>21</sup>



**Figura 15.** Modelo de oxidación de orgánicos y generación de  $\text{O}_2$  sobre el electrodo rotatorio de disco-anillo.<sup>21</sup>

Biquan Su y col. <sup>22</sup> en el año 2009, estudiaron el comportamiento en la degradación fotoelectrocatalítica del p-nitrofenol con una película de TiO<sub>2</sub> utilizando un electrodo de disco-anillo usando una técnica hidrodinámica de voltametría de pulso diferencial. Los distintos picos anódicos que observaron a 0.55V eran principalmente atribuidos a la formación de intermediarios electroactivos, principalmente hidroquinona, encontrando una reacción directa entre fotogeneración de radicales  $\cdot\text{OH}$  y el p-nitrofenol.

### **3. Objetivos**

## **Objetivo general**

Estudiar la fotoelectro-oxidación del p-metoxifenol y del p-nitrofenol a través de la corriente inducida bajo la técnica de electrodo rotatorio disco-anillo.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar un electrodo de  $\text{TiO}_2$  con actividad fotocatalítica.
- Estudiar el efecto de la condición hidrodinámica en la reacción de transferencia de oxígeno.
- Estudiar el efecto de la concentración del compuesto orgánico en la reacción de transferencia de oxígeno.
- Estudiar el efecto del potencial de electrodo en el disco, en la zona de reducción del  $\text{TiO}_2$ .

#### **4. Metodología experimental**

#### 4.1. Materiales

En la **Tabla 1** se muestran los reactivos empleados en el desarrollo de este trabajo.

**Tabla 1.** Reactivos empleados en el desarrollo de este trabajo.

Reactivos
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 95-97% Riedel de -Haën
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% Fluka
Etanol 99,8% Riedel de -Haën
Isopropanol 99,98% Mallinckrodt
Nafion 5% w/w Alfa Aesar
n-butoxido de titanio 99% Acros
Oxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) 99-100% Riedel de -Haën
Perclorato de potasio ( $\text{KClO}_4$ ) 99,5% Riedel de -Haën
Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 35% Riedel de Haen
p-nitrofenol 99% Aldrich Chemicals
p-metoxifenol 99% Aldrich Chemicals
Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 99,4% J.T. Baker

#### 4.2. Electrodo

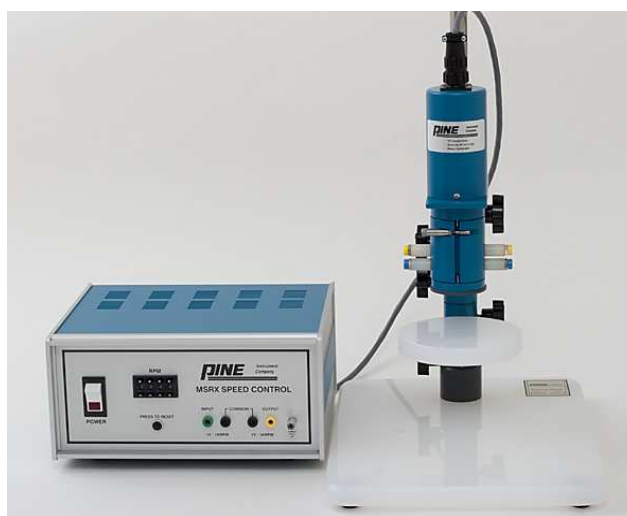
- Electrodo rotatorio de disco (Pt) – anillo (Pt).
- Electrodo de referencia calomel saturado.
- Contra-electrodo de alambre de platino

#### 4.3. Instrumentos de medida

- Bipotensiostato Pine Modelo AFCEBP1, **figura 16 a**
- Controlador de velocidad Pine Modelo MSRX, **figura 16 b**



a)



b)

**Figura 16.** Bipotensiostato Pine.

- pHmetro Modelo 520A Orion
- Ultrasonido Fisher-Scientific FS30.
- Equipo para pulitura del electrodo Ecomet. Polisher/Grinder. Buehler LTD
- Radiómetro Solar Light CO PMA2100
- Lámpara de xenón

#### **4.4. Limpieza del electrodo**

##### **4.4.1. Contra electrodo**

El contra electrodo es un alambre de platino, el cual se coloca en una solución de  $\text{HNO}_3$  (c) por un periodo de 20min. Luego se flamea a una llama de  $\text{H}_2$ , y se realiza una voltametría cíclica del electrodo sumergido en ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en una ventana de potencial de (-0,25- 1.5) V a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

##### **4.4.2. Electrodo disco-anillo**

La limpieza del electrodo disco-anillo: se realizó puliéndolo con alúmina de  $0.05\mu\text{m}$ , para eliminar los residuos de la superficie se coloca en un baño de ultrasonido por 15 min para luego sumergirlo durante cinco minutos en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  en proporción 1:2. Entre cada paso el electrodo se lavo con agua nanopura ( $\rho=17,7\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ).

Se realiza una voltametría cíclica al electrodo disco-anillo sumergido en ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en una ventana de potencial de (-0,25- 1.5)V a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

#### **4.5. Deposito del óxido metálico en el electrodo disco-anillo**

##### **4.5.1. Electrodo de $\text{TiO}_2$ mediante el método de sol-gel:**

Se preparó una disolución I, la cual esta compuesta por 4ml de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  que se mezcla con 1,3 ml de isopropanol, seguidamente se colocó en el ultrasonido durante un periodo de 30min. Se prepara una disolución II, que contiene 34 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, y 1,3 ml isopropanol; dicha solución se llevó a  $\text{pH}=4$  con  $\text{HNO}_3$  (d); seguidamente se le añadió la solución I a la solución II gota a gota, y se colocó en reflujo durante 24 horas a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  bajo agitación constante.<sup>23</sup>

Para depositar el  $\text{TiO}_2$  en el electrodo de disco-anillo se procedió a cubrir el anillo con  $\text{PbO}_{2(s)}$  utilizando una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HClO}_4$  0,5M, la electrodeposición de  $\text{PbO}_{2(s)}$  se realizó aplicando un potencial en el anillo de 1800mV vs. SCE y al disco un potencial de 100mV vs SCE, una vez cubierto el anillo se procedió a cubrir el disco con la solución de  $\text{TiO}_2$  preparada mediante recubrimiento por inmersión, seguidamente se colocó el electrodo en el ultrasonido por espacio de 10min en  $\text{H}_2\text{O}$ . Este proceso se repitió hasta obtener una capa homogénea en el disco, una vez cubierto el disco se procedió a descubrir el anillo.

#### **4.5.2. Electrodo de TiO<sub>2</sub> mediante el método de electrofóresis y deposición catódica**

Se preparó una disolución I, en la cual se utilizó 210µl de Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> que se mezcló con 25 ml de etanol, seguidamente se le añadió 70µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se colocó en el ultrasonido durante un periodo de 10min. Se preparó una disolución II, que contenía 25 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, y 0.375g TiO<sub>2</sub>; dicha solución se llevo ha pH=1.37 con HNO<sub>3</sub>(c) seguidamente se le añadió la solución I a la solución II gota a gota, y se colocó en el ultrasonido por un periodo de 10min.<sup>24</sup>

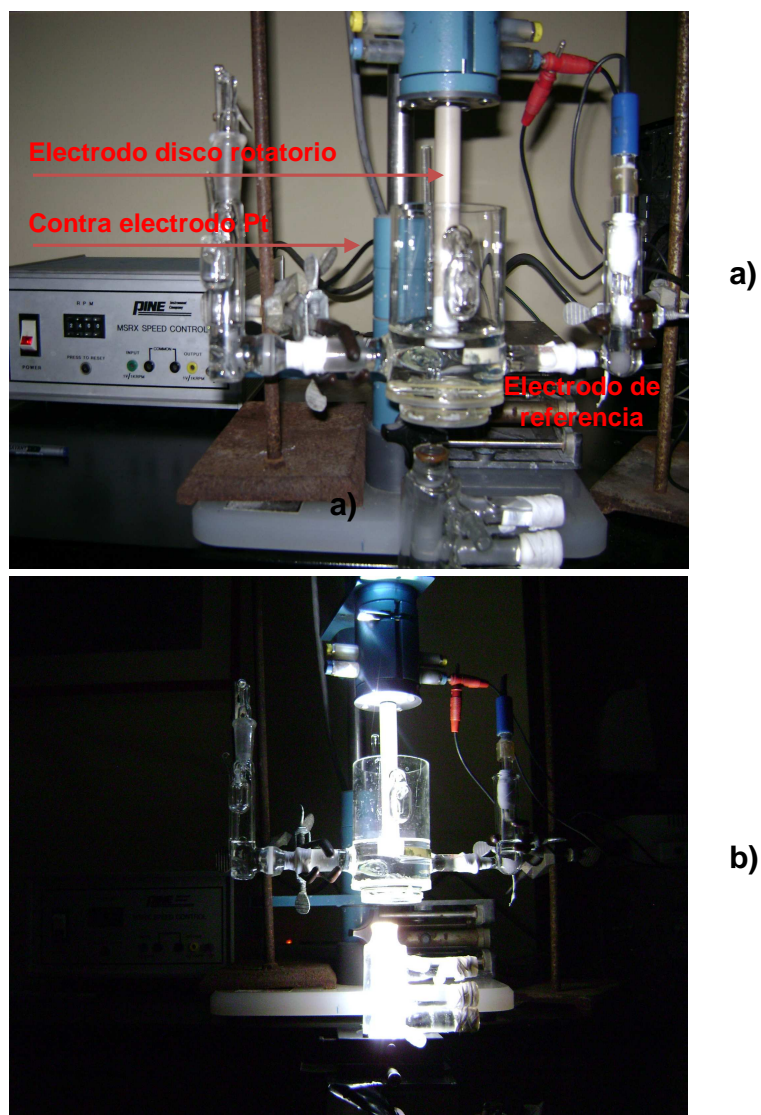
Para depositar el TiO<sub>2</sub> en el electrodo de disco-anillo se procedió a realizar una cronoamperometria a la solución aplicándole al disco un potencial de -3.5V por periodo 12 horas, obteniéndose la película de dióxido de titanio, que fue lavada con agua desionizada caliente a una velocidad de rotación de 2500 RPM.

#### **4.5.3. Electrodo de TiO<sub>2</sub> mediante suspensión de Nafion y TiO<sub>2</sub>**

Se preparó una disolución, en la cual se utiliza 25 ml de Etanol y se le añadió 1ml de Nafion y 0.1g de TiO<sub>2</sub>, se mezcló en el ultrasonido durante un periodo de 30min una vez obtenida la suspensión se tomó una alícuota de 15µL la cual es añadida sobre el disco, sin tocar el anillo del electrodo.<sup>22</sup>

#### 4.6. Montaje para la foto-oxidación del p-nitrofenol y el p-metoxifenol

- Se empleó el siguiente montaje experimental, **figura 17**.



**Figura 17.** Montaje de la celda y del electrodo rotatorio de disco anillo **a)** sin iluminar **b)** iluminación.

#### **4.6.1. Procedimiento para el estudio del efecto del transporte de masa en la velocidad de reacción de la foto-oxidación de especies orgánicas**

Se empleó como electrolito soporte una solución de  $\text{KClO}_4$  0,1M. El electrodo de disco ( $\text{TiO}_2$ ) y anillo (Pt) rotatorio se coloca en contacto con la disolución por 15min, luego se realizó barrido lineal en el anillo 0.8V a -1V sin aplicarle potencial en el disco bajo condición de oscuridad, sin rotar y a diferentes velocidades de rotación, luego se repitió el mismo procedimiento bajo condiciones de iluminación utilizando como fuente de iluminación una lámpara de arco de xenón con una potencia de irradiación  $1300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A la solución de  $\text{KClO}_4$  0,1M se le añadió alícuotas de p-metoxifenol con el objetivo de obtener varias concentraciones ( $1\cdot 10^{-5}$ ,  $5\cdot 10^{-5}$ ,  $1\cdot 10^{-4}$ ,  $3\cdot 10^{-4}$ ,  $6\cdot 10^{-4}$ ) M. Antes de realizar cualquier medida se dejó adsorbiendo el p-metoxifenol en la superficie del electrodo de  $\text{TiO}_2$  por un periodo de 15min para cada concentración y se procedió a realizar las medidas bajo condiciones de iluminación, se hizo un barrido lineal en el anillo 0.8V a -1V sin rotar y a diferentes velocidades de rotación 500-3000 revoluciones por minuto (rpm) de esta manera se estudio el efecto de la velocidad de rotación en la oxidación. El mismo procedimiento fue realizado para el estudio del p-nitrofenol a concentraciones ( $1\cdot 10^{-5}$ ,  $5\cdot 10^{-5}$ ,  $1\cdot 10^{-4}$ ,  $3\cdot 10^{-4}$ )M.

#### **4.7. Procedimiento para el estudio del efecto del orgánico en la reacción de reducción de oxígeno**

Se empleó como electrolito soporte una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M saturada de  $\text{O}_2$ . Se usó además un electrodo de disco ( $\text{TiO}_2$ ) rotatorio; seguidamente se hizo una voltametría cíclica al disco ( $\text{TiO}_2$ ) en un rango de potencial entre -1.5 y 0.5 V, a una velocidad de barrido  $50\text{mVs}^{-1}$  y una velocidad de rotación de 1500rpm, bajo condición de oscuridad. Una vez obtenida la voltametría del  $\text{TiO}_2$ , se le añadieron alícuotas de

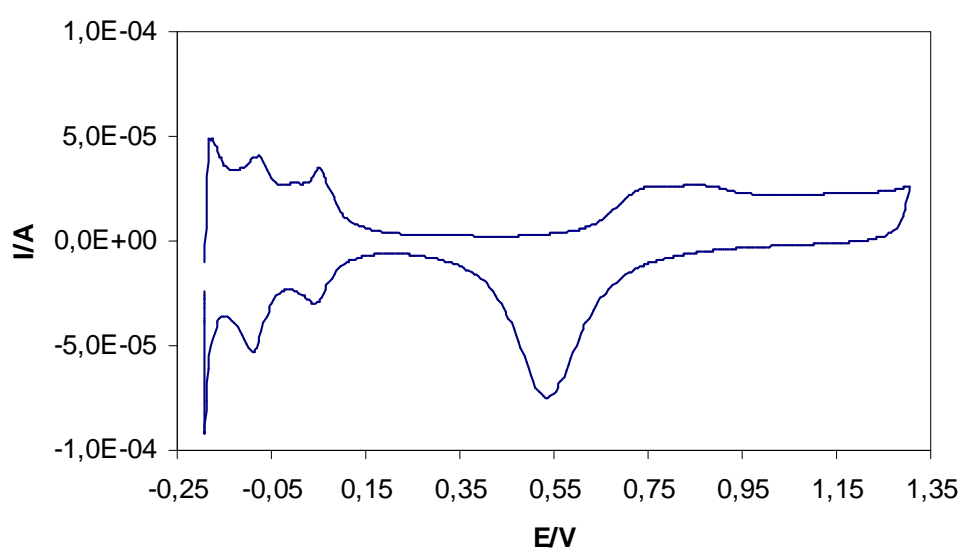
p-metoxifenol para obtener concentraciones de  $1.10^{-5}$ ,  $5.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $3.10^{-4}$  y  $6.10^{-4}$  M, manteniendo las, mismas condiciones experimentales. Con este experimentó se determino el potencial de banda plana del semiconductor en estudio.

Finalmente se realizaron experimentos, pero ahora utilizando, un electrodo de disco ( $\text{TiO}_2$ ) y anillo de (Pt) rotatorio, aplicandole un potencial al disco de  $-0.65\text{V}$  y realizando un barrido lineal en el anillo en un intervalo de potencial  $-1.1\text{ V}$  a  $0.8\text{V}$  , a una velocidad de barrido de  $50\text{mVs}^{-1}$  y una velocidad de rotación de  $1500\text{rpm}$ , seguidamente añadiendo alícuotas de p-metoxifenol para tener concentraciones de  $1.10^{-5}$ ,  $5.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $3.10^{-4}$  y  $6.10^{-4}$  M.

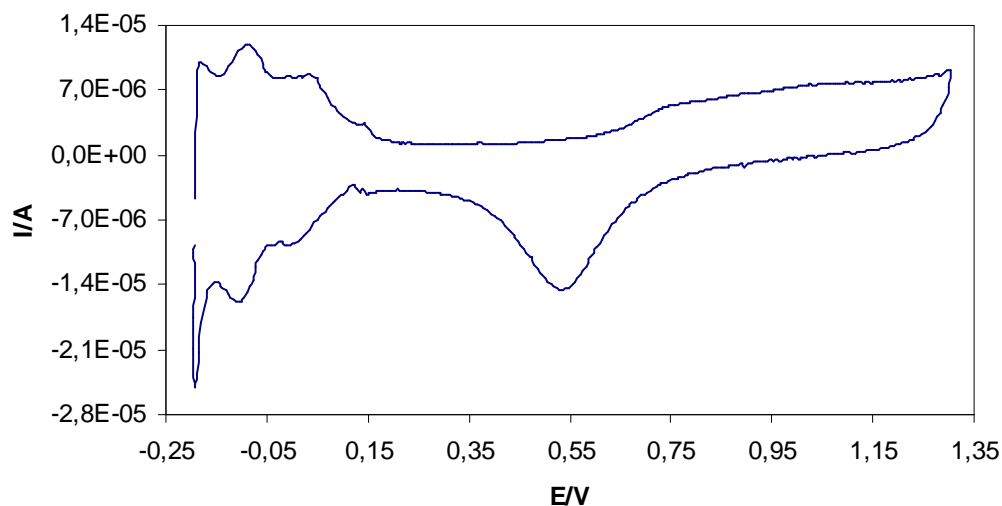
## **5. Resultados y discusiones**

### 5.1. Limpieza del electrodo de trabajo

Antes la realización de cada experimentos se procedió a corroborar la limpieza del electrodo realizando una voltametría cíclica con un electrodo de disco de Pt y un electrodo de anillo de Pt a una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, las **figura 18**, **figura 19** se muestran los voltamperogramas obtenidos.



**Figura 18.** Voltametría cíclica del disco de Pt en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M.



**Figura 19.** Voltametría cíclica del anillo de Pt en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M

En las figuras anteriores, se observa la formación del óxido de platino en alrededor de 0,75 V frente a un electrodo calomel saturado (ESC) como electrodo de referencia y la posterior descomposición del agua en 1,3V vs. ESC. La reducción del óxido se presenta en el barrido inverso de la voltametría en 0,55V vs. ESC. Los picos ubicados ente 0.10 y -0,25 V vs. ESC corresponde a la adsorción y desorción de hidrógeno en la superficie del electrodo.

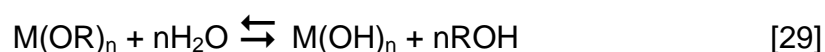
## 5.2. Depósito del óxido metálico en el electrodo disco-anillo

### 5.2.1. Método de sol-gel

Mediante los métodos de sol-gel se pueden obtener películas bien adheridas a la superficie a la que se esta soportando, las partículas de  $\text{TiO}_2$  son generadas en el mismo medio dispersante, se necesita un precursor, bien un alcóxido de Ti ó  $\text{TiCl}_4$ , el proceso de formación de la película involucra los siguientes pasos:

- hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales
- condensación por formación de uniones  $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$  con pérdida de agua
- condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométrica
- gelificación con formación de una estructura tridimensional
- deshidratación y densificación por calentamiento.

La hidrólisis de los alcóxidos metálicos para formar geles de óxidos metálicos sigue la siguiente ecuación:

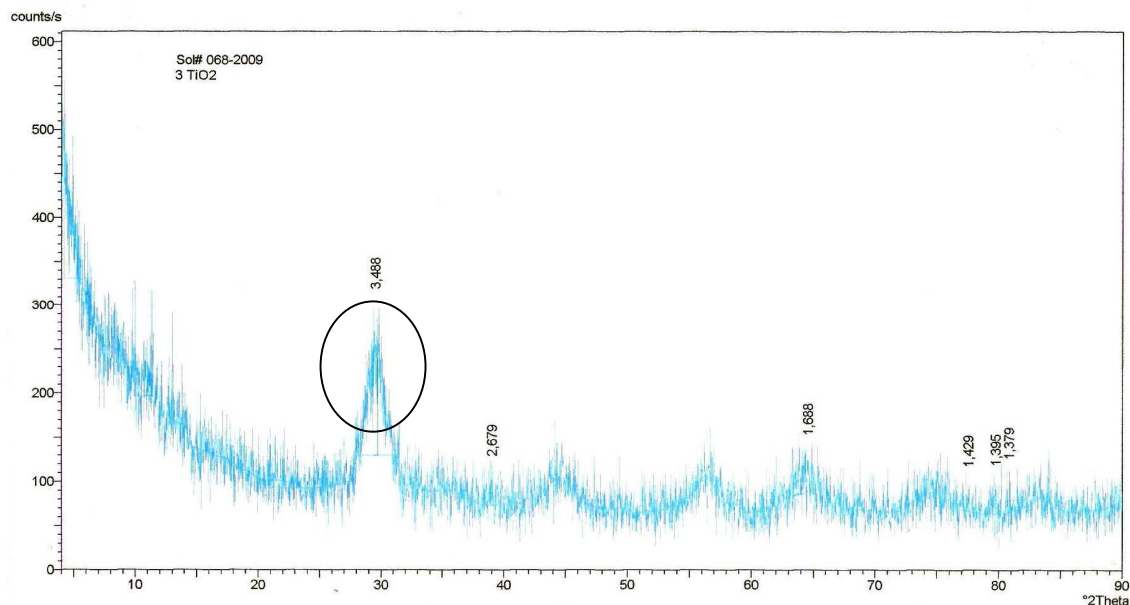


donde M= Ti y R=grupo alkil, la relativa hidrólisis influye fuertemente en la estructura y las propiedades de los óxidos metálicos resultantes. Entre los factores que afectan el proceso sol-gel se incluyen: la reactividad del alcóxido metálico, el pH del medio, la relación agua:alcoxido, la temperatura de la reacción, y la naturaleza del solvente y su aditividad.

El tamaño y las características de las películas dependen de las condiciones de la síntesis del sol.<sup>25</sup> Como se menciono anteriormente en este trabajo se preparo una solución de  $\text{TiO}_2$  a baja temperatura mediante la hidrólisis del n-butóxido de titanio, el cual hidrolizaba a  $\text{pH}=4$ ; en estas condiciones el medio acido influye en el tamaño de partícula, el tamaño de partícula esta alrededor de  $3.94\text{nm}$ .<sup>23</sup>

Después de hacer la hidrólisis, las partículas amorfas de  $\text{TiO}_2$  requieren de subsecuentes tratamientos térmicos, sometiéndoles a temperaturas relativamente altas entre  $450$  a  $600^\circ\text{C}$ , para remover parte del sol vente orgánico y cristalizar el  $\text{TiO}_2$  amorfo en una de sus fases cristalina anatasa, rutilo.<sup>26</sup>

Para determinar la fase cristalina que se encontraba presente en las partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por un medio de baja temperatura se le realizo un estudio de difracción de rayos X, figura 20, en el cual se puede observar que apenas comienza a desarrollar cristalinidad. El pico principal es el correspondiente de la anatasa, no muy bien definido en el espectro, señalado en la **figura 20**.



**Figura 20** Difractograma del TiO<sub>2</sub> sintetizado a bajas temperaturas por método de sol-gel.

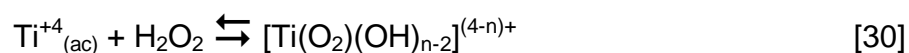
Es importante mencionar que la película obtenida por este método se desprendía de la superficie soportada cuando se emplean bajas temperaturas, por el contrario a altas temperaturas se favorece la adherencia de las partículas en la superficie del electrodo.

### 5.2.2. Solución de TiO<sub>2</sub> mediante el método de electroforesis y deposición catódica

La electrodeposición catódica es un método que se utiliza para la formación de películas de diversos materiales, ya que permite tener control del grosor de la película. En el caso particular de la formación de películas de TiO<sub>2</sub> a partir de

soluciones acuosas presenta ciertos problemas, el problema principal consiste en que las sales de titanio reaccionan inmediatamente en medio acuoso, formando precipitados de hidróxidos de titanio. En 1995 Zhitomirsky y col. <sup>27</sup> estudiaron la electrodeposición catódica de TiO<sub>2</sub> con el uso de un peroxocomplejo de titanio, en lugar de iones de titanio, como precursor del TiO<sub>2</sub>. La ventaja del uso de peroxocomplejo de titanio es que bajo ciertas condiciones, son estables en soluciones acuosas, por lo que es posible utilizar el H<sub>2</sub>O como disolvente y como fuente de los grupo OH necesarios para el proceso de descomposición.<sup>5</sup>

La formación del peroxocomplejo de titanio es producido a través de la reacción del Ti<sup>+4</sup><sub>(ac)</sub> con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como se muestra en la reacción [30].



El peroxocomplejo  $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}]^{(4-n)+}$  es soluble, dependiendo de las condiciones de pH. A pH<1 este peroxocomplejo mononuclear formado puede ser el Ti(O<sub>2</sub>)OH.aq<sup>+</sup>. En el intervalo 1<pH<3 se pueden formar especies dinucleares como las  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]_2^{+2}$  o  $[\text{Ti}_2\text{O}_5]^{+2}$  (aq), al incrementar el pH estas especies que son solubles precipitan en la forma de peroxotitanio hidratado TiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. <sup>28</sup>

El proceso electrolítico se llevo a cabo a un potencial de -3.5V en un tiempo de 12h con el fin de inducir dos procesos:

- la electrodeposición catódica del peroxocomplejo soluble de  $\text{TiO}_2$
- la electroforesis de las partículas de  $\text{TiO}_2$  comercial

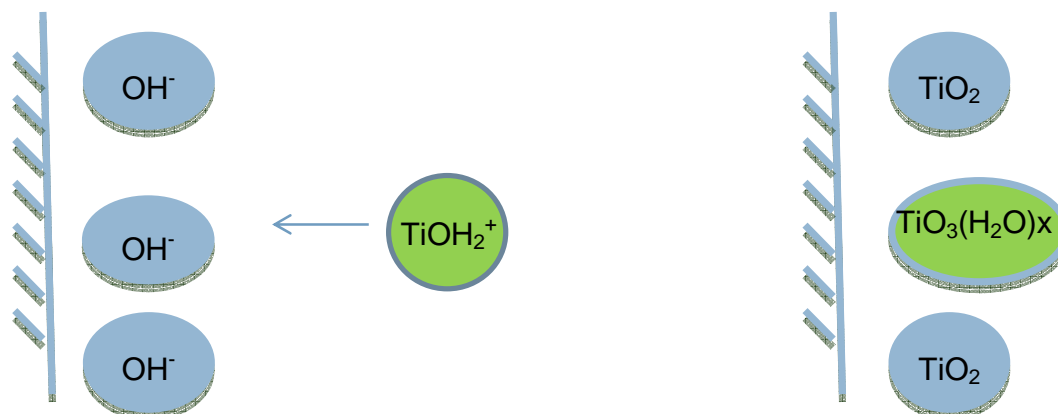
Se observó que el peroxocomplejo de titanio soluble reaccionaba con los iones  $\text{OH}^-$  electrogenerados por la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  [31] y precipitaba en la superficie del cátodo dando lugar a un complejo polimérico insoluble del peroxotitanio hidratado  $\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Por otro lado las partículas de  $\text{TiO}_2$  comercial las cuales estaban cargadas positivamente ya que bajo las condiciones de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}} = 6.2$ , el grupo hidroxilo en la superficie de  $\text{TiO}_2$  se comporta según el siguiente equilibrio [32].



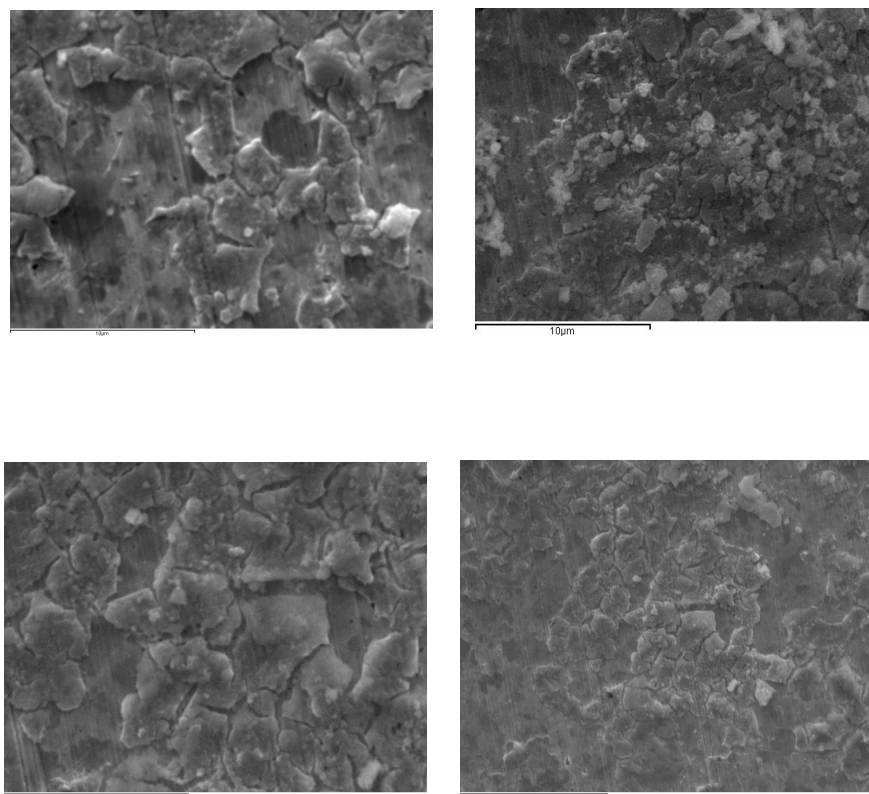
Las partículas generadas, eran atraídas desde el seno de la solución al cátodo, consecuencia de la existencia de un campo eléctrico externo y se codepositaban con el peroxótitanio hidratado antes mencionado. La idea es que el electrodepósito formado  $\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se active como una matriz, que capture las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  presente en la suspensión electrolítica, **figura 21**.



**Figura 21** Representación esquemática del proceso de electroforesis y electrodeposición catódica para la formación de la película de  $\text{TiO}_2$

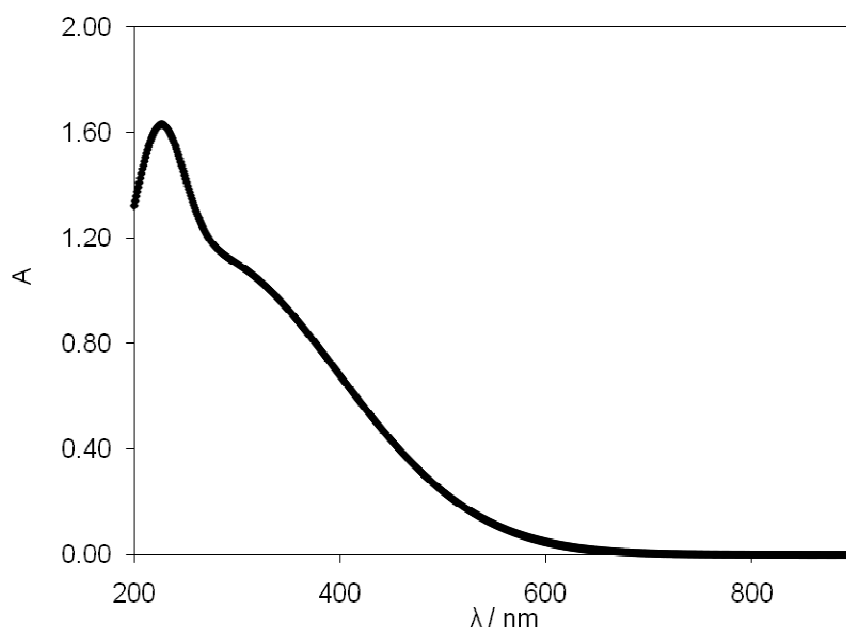
La película de  $\text{TiO}_2$  electrodepositada tenía una coloración blanca, la mayoría de las partículas de  $\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se descomponían, probablemente por reducción catódica dando lugar a  $\text{TiO}_2$  amorfo.

La **figura 22** muestra una micrografía de la película de  $\text{TiO}_2$  donde se puede observar que las partículas de  $\text{TiO}_2$  no cubren completamente la superficie de Pt, esto se debe al empleo de un potencial de evolución de  $\text{H}_2$  y además a sustrato empleado que también tiene un alto sobrepotencial de evolución de  $\text{H}_2$ , por lo que es recomendable utilizar sustratos de bajo sobrepotencial de evolución de  $\text{H}_2$  tal como aluminio para tener películas homogéneas.



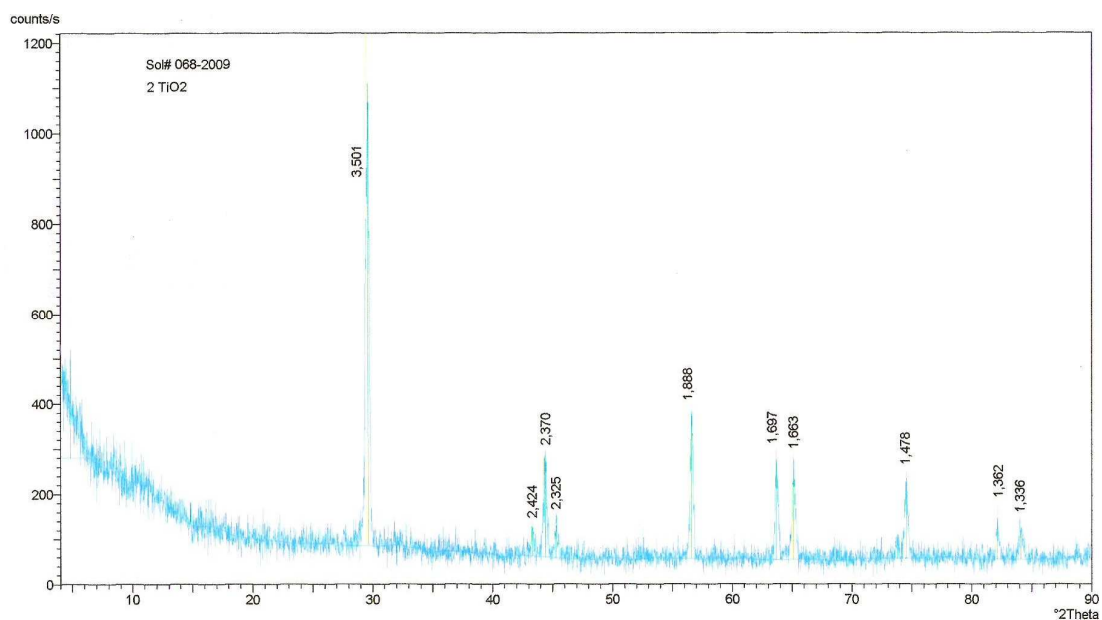
**Figura 22** Micrografía de la película de  $\text{TiO}_2$  generada por el método de electrodeposición catódica y electroforesis.

También se realizó una caracterización espectroscópica del electrodo semiconductor, **figura 23**. Se observa las bandas de absorción características del  $\text{TiO}_2$ , con máximos en 231 y 319 nm para  $\text{TiO}_2$  formado en un medio ácido de  $\text{pH}=1.37$ , el espectro de absorción UV-Visible coincide con el reportado en la literatura.<sup>23</sup>

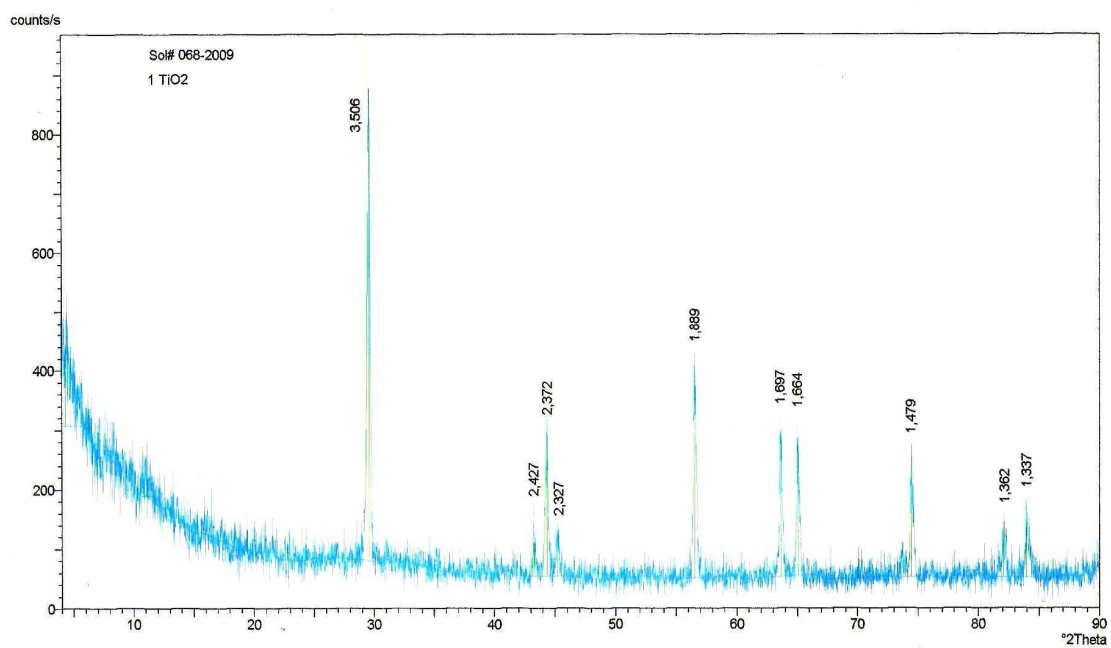


**Figura 23.** Espectro por reflectancia de la película de  $\text{TiO}_2$  generada por el método de electrodeposición catódica y electroforesis.

Se realizó un estudio de difracción de rayos X con el objetivo de confirmar el tipo de fase cristalina, el difractograma se muestra en la **figura 24**. En este caso se muestran pocos picos característicos; la muestra está compuesta por una sola fase cristalina: anatasa de encontrarse alguna otra fase cristalina presente estaría como trazas. También se le realizó difracción de rayos X al dióxido de titanio comercial con el fin de confirmar la fase cristalina **figura 25**.



**Figura 24.** Difractograma de rayos X para el método de preparación TiO<sub>2</sub> de electroforesis y electrodeposición catódica.

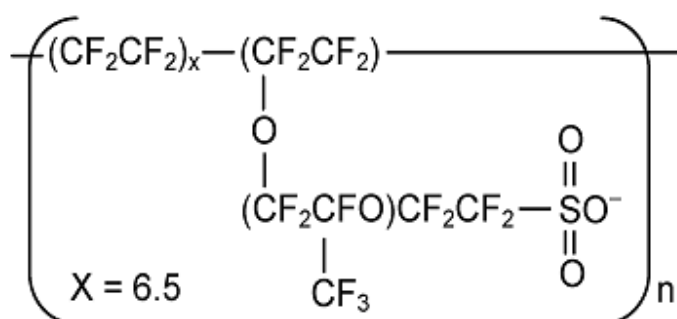


**Figura 25** Difractograma de rayos X para el TiO<sub>2</sub> comercial.

En ambos difractogramas se pueden observar los mismos picos característicos cuya única diferencia es la intensidad de los mismos.

### 5.2.3. Película de TiO<sub>2</sub> mediante el método de suspensión con Nafion

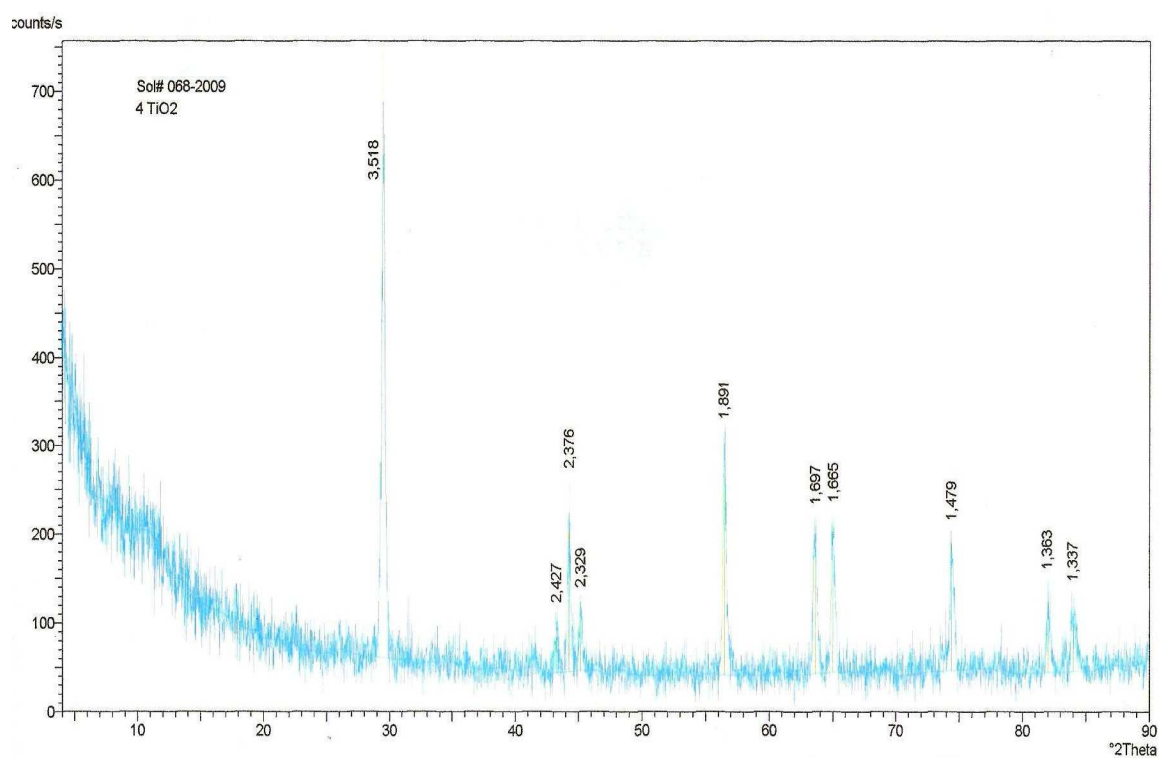
El nafion es un polímero aniónico perfluorado con grupos surfactante **figura 26**, es química y fotoquímicamente inerte,<sup>29</sup> el mismo es usado como matriz para incorporar nanopartículas de CdS y TiO<sub>2</sub> o como una resina modificando la superficie que esta cubierta con dióxido de titanio, haciendo que funcione como un sensor espectroscópico o fotocatalítico. Se ha preparado Nafion /TiO<sub>2</sub> modificando la carga superficial y con ello se mejora la reactividad fotocatalítica con el uso de fuentes UV-Visible.<sup>30</sup> Las películas de Nafion/ TiO<sub>2</sub> son estables bajo iluminación UV.<sup>29</sup>



**Figura 26.** Estructura del Nafion.

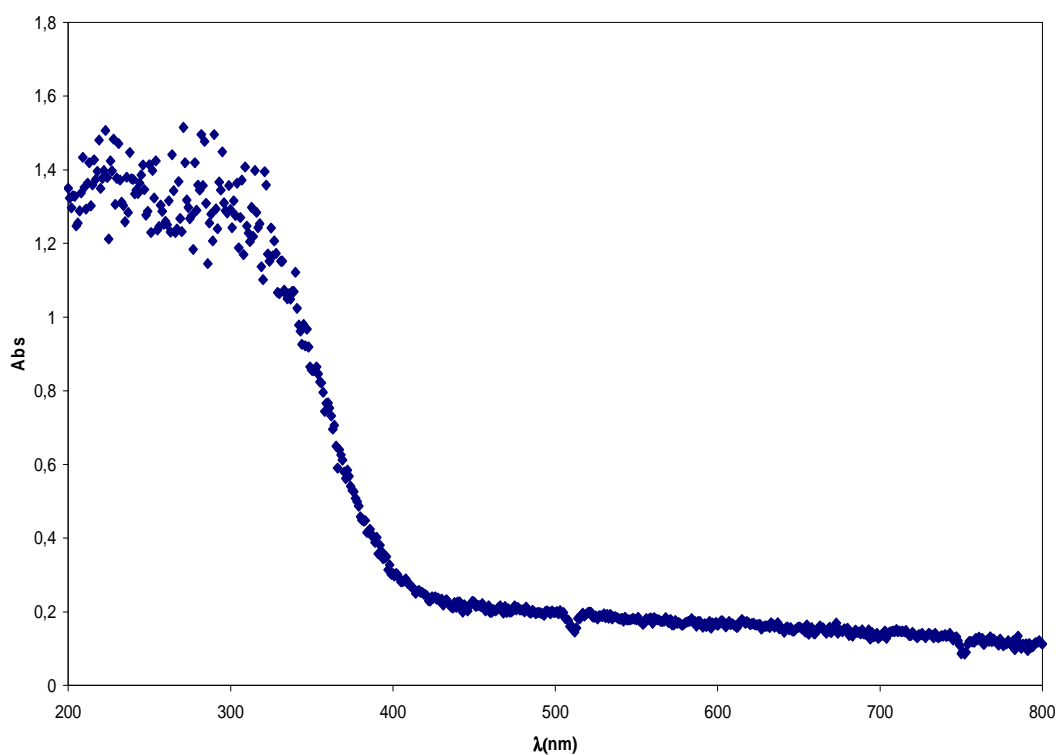
El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que se utilizó para preparar la suspensión con nafion, fue calentado a 800°C por un periodo de 2 horas con el fin aumentar la conductividad eléctrica de la película y su cristalinidad (partículas de TiO<sub>2</sub>).<sup>31</sup> A las

partículas  $\text{TiO}_2$  se les realizó un estudio de difracción de rayos X, en las que se confirmó el aumento de la cristalinidad en relación con las demás muestras a las cuales no se le realizó ningún tratamiento térmico, esto se puede observar en el difractograma picos más elongados y definidos, **figura 27**.



**Figura 27.** Difractograma de rayos X para el  $\text{TiO}_2$  comercial con un tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por un periodo de 2 horas.

Las propiedades ópticas de la película fueron caracterizadas, empleando espectroscopía por reflectancia, en la **figura 28** se puede observar las bandas de absorción características del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 28.** Espectro por reflectancia de la película de Nafion/  $\text{TiO}_2$

### 5.3. Propiedades ópticas del semiconductor

Para estudiar el comportamiento de un semiconductor y lograr la determinación de la brecha de banda se puede utilizar la espectroscopia de absorción molecular UV-Visible. En este caso se calculo la brecha de banda del semiconductor por la ecuación de Kubelka-Munk [33], donde el coeficiente de absorptividad ( $\alpha$ ) se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad [33]$$

$$R = 10^{-A} \quad [34]$$

donde:

R coeficiente de reflexión de la muestra

A la absorción óptica.

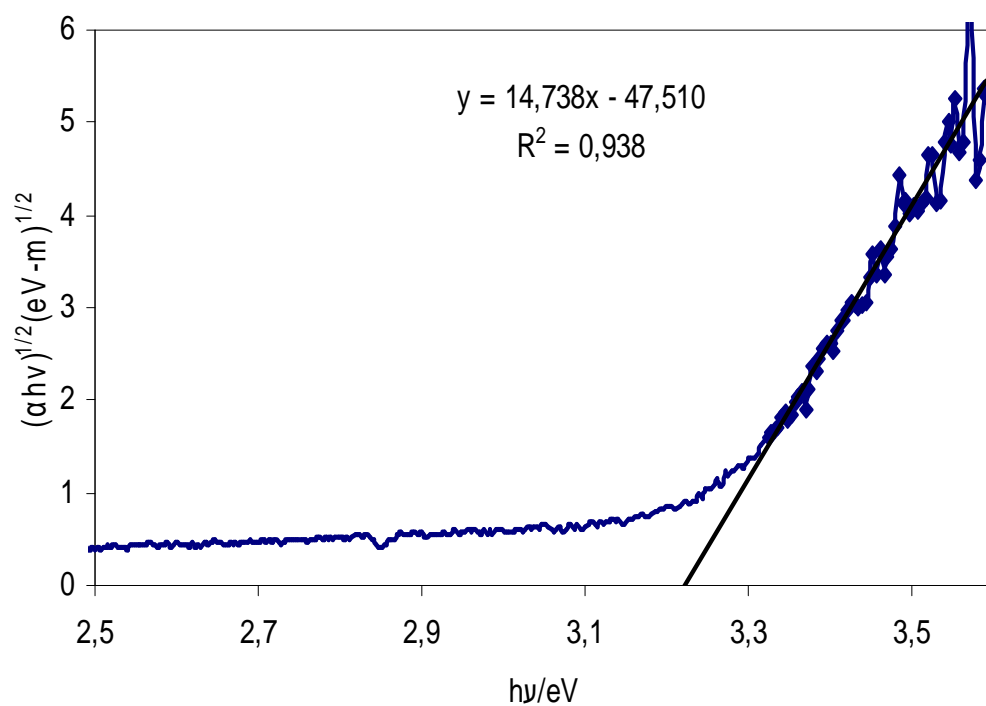
En general en la física del semiconductor la expresión que relaciona el coeficiente de absorptividad y la energía de la brecha de banda, esta dada por  $(\alpha h\nu)^m$  vs.  $(E-h\nu)$ , donde h es la constante de Planck,  $h\nu$  es la energía de radiación electromagnética y E la energía que envuelve los niveles cuánticos del semiconductor y m es una integral o semi-integral<sup>31</sup>, para valor de m=2, 2/3 para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente y valores de m= 1/2 y 1/3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas. Las transiciones directas, indican que un fotón al incidir, solo crea un par electrón-hueco, mientras que para que se lleve a cabo la transmisión electrónica, donde está envuelta una transición

indirecta debe involucrarse un fotón de energía  $E_p$  para conservar el momento, ya sea absorbiéndolo o emitiéndolo. Un material puede presentar transiciones directas o indirectas dependiendo de la estructura cristalina.<sup>32</sup>

La óptica de la brecha de banda ( $E_g$ ) de la película del dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) puede relacionarse como se dijo anteriormente con el coeficiente de absorptividad para un  $m = \frac{1}{2}$  por la siguiente expresión [35]:

$$\alpha h\nu = const(h\nu - E_g)^2 \quad [35]$$

donde al graficar  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  y extrapolando región lineal de Tauc, se puede obtener la brecha de banda del semiconductor, **figura 29**, cuando  $(\alpha h\nu)^m = 0$  la  $E = E_g = h\nu$ . Se determino el valor de la brecha de banda del semiconductor, asumiendo que están ocurriendo transiciones indirectas,  $E_g = 3.22\text{eV}$  ecuación [36].



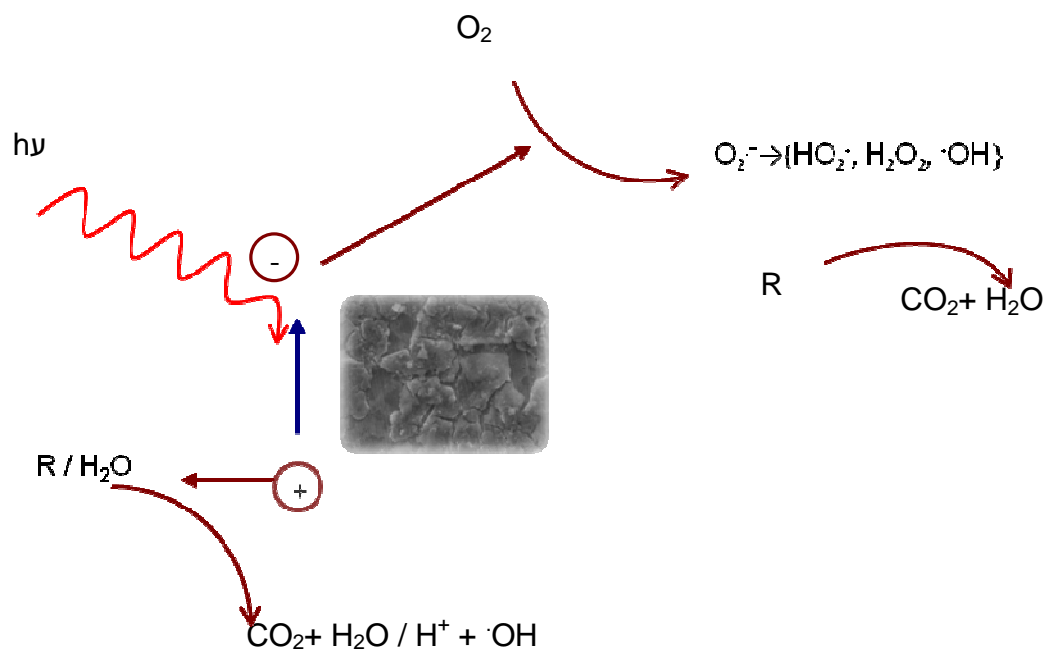
**Figura 29.**  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  para la película preparada del dióxido titanio ( $\text{TiO}_2$ ) anatasa.

$$E_g = \frac{\text{pto.corte}}{\text{pendiente}} = \frac{47,510}{14,738} = 3.22\text{eV} \quad [36]$$

El valor determinado es confirmado con el valor reportado por la literatura para el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en su fase cristalina anatasa.

#### 5.4. Medidas fotoelectroquímicas

Un semiconductor tipo-n presenta corrientes anódicas a potenciales positivos después del potencial de banda plana bajo condiciones de iluminación, cuando es iluminado con una energía mayor o igual a la brecha de banda del semiconductor  $h\nu \geq E_g$ , generándose la excitación de los electrones (portadores mayoritarios) desde la banda de valencia a la banda de conducción creando vacancias electrónicas (huecos). Este comportamiento del semiconductor en condiciones de iluminación ha generado un gran interés durante años, en las áreas de fotocatalisis y fotoelectroquímica, puesto que la fotogeneración de vacancias de electrones (huecos) inicia la oxidación de compuestos orgánicos. Los electrones y los huecos pueden migrar por la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica, donde la oxidación de las moléculas de  $H_2O$  generan radicales  $\cdot OH$  ecuación [9], estos radicales reaccionan con la molécula orgánica, resultando de allí la degradación de la misma, el oxígeno de la solución captura el electrón generando un anión radical  $O_2^{\cdot -}$  esta especie también ayuda a la degradación de la molécula orgánica, **figura 30**.



**Figura 30.** Representación esquemática de las reacciones que ocurren en la superficie del semiconductor bajo condiciones de iluminación

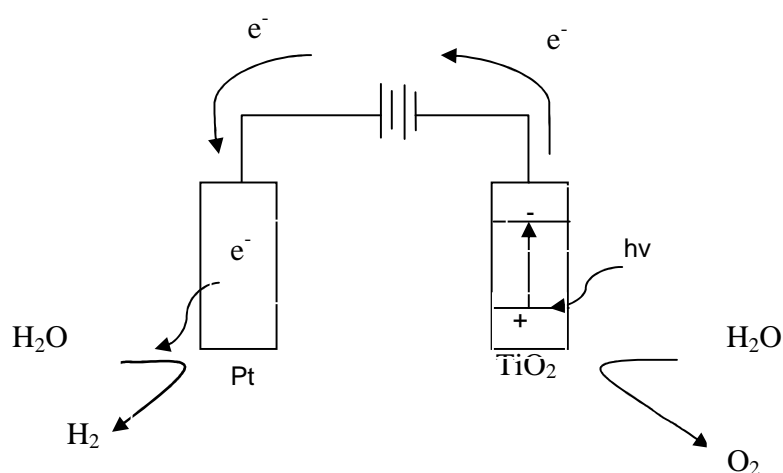
El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es un semiconductor que ha sido ampliamente estudiado y aplicado en estudios fotocatalíticos y fotoelectroquímicos. En 1972 Fujishima y Honda demostraron que la luz solar al incidir sobre un electrodo de  $TiO_2$  este puede catalizar la electrólisis del agua. La descomposición del agua al irradiar el sistema con luz UV, se puede descomponer en oxígeno e hidrógeno, sin la aplicación de un potencial, acorde a las siguientes reacciones [37], [38], [39].<sup>33</sup>



reacción que ocurre en el electrodo:



reacción que ocurre en el electrodo:



**Figura 31.** Representación esquemática de lo que ocurre en una celda fotoelectroquímica.<sup>34</sup>

En este trabajo se propuso estudiar la oxidación de los compuestos p-nitrofenol y p-metoxifenol, a través de la fotocorriente inducida, bajo la técnica hidrodinámica de disco-anillo y así poder estudiar la reacción de transferencia de

oxígeno que esta asociada a los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo de  $\text{TiO}_2$ . Esto era viable ya que la oxidación de los compuestos orgánicos esta acompañada por la evolución de oxígeno debido a la recombinación de los  $\text{HO}^\bullet$  producidos en la superficie del electrodo por la descomposición del agua.<sup>21,10</sup> Por lo tanto, la corriente total tendrá una componente que es la corriente debida a la oxidación del orgánico y otra que corresponde a la corriente de evolución de oxígeno ( $I_{O_2}$ )<sup>21</sup>. La corriente total del disco, es la suma de ambas contribuciones [40].

$$I_D = I_{org} + I_{O_2} \quad [40]$$

La técnica hidrodinámica de electrodo de disco-anillo, permite detectar en el anillo los productos generados en el disco, esta técnica permite diferenciar estas dos contribuciones ya que toda especie que se oxida en el disco puede ser reducida en el anillo a un determinado potencial. Así, el oxígeno que se genere el disco se reducirá en el anillo y la corriente asociada a este proceso puede ser expresada según [41]:

$$I_{O_2} = \frac{I_a}{N} \quad [41]$$

donde  $I_a$  es la corriente en el anillo y  $N$  es el factor de colección. Por lo tanto, la corriente de oxidación del orgánico puede ser expresada en términos de la corriente del disco ( $I_D$ ) y la corriente del anillo. La mayor eficiencia de la corriente para la reacción de oxidación del compuesto orgánico, se obtiene cuando  $I_D = I_{org}$

$$I_{org} = I_D - \frac{I_a}{N} \quad [42]$$

Mediante la ecuación [28] de Koutecky-levich se puede determinar la constante cinética del proceso de oxidación de la especie orgánica. Para poder cumplir con este objetivo es necesario medir la fotocorriente inducida bajo condición de iluminación, es importante señalar que existen una serie de parámetros que pueden afectar estas medidas en una celda electroquímica tales como:

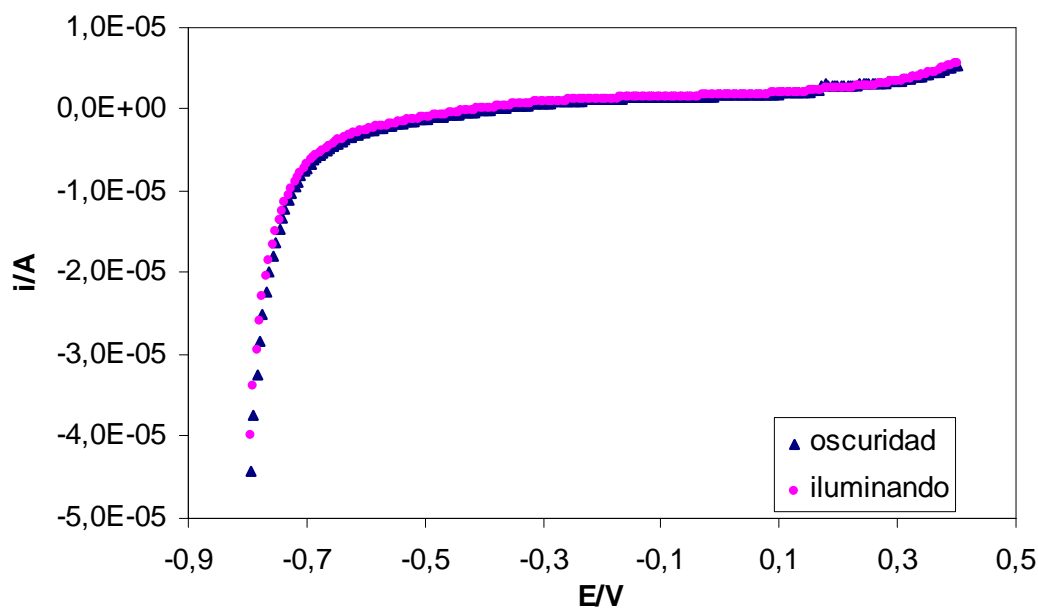
- la cristalinidad de las partículas
- el grosor de la película
- la intensidad de luz

A sido reportado que para la anatasa y el rutilo la conductividad decrece con el incremento de  $O_2$  a una presión parcial y a una temperatura sobre  $600^\circ C$ <sup>35</sup> el efecto del oxígeno era explicado en base de los equilibrios térmicos que envuelve la adsorción de  $O_2$  enrejado, esto conduce a la creación de sitios de  $Ti^{+3}$ , los cuales son responsable de la conductividad electrónica. La relativa conductividad en oscuro puede ser explicada por el carácter tipo-n de la película, es conocido que el carácter tipo-n de los óxidos metálicos es conferido por la deficiencia de oxígeno donde la formación es favorecida por tratamiento térmico y las vacancias de oxígeno activan los electrones donadores<sup>31</sup>.

Por lo que el calentamiento nos garantiza tener partículas cristalinas con una determinada fase, la fase cristalina es necesaria para la estructura de la banda de energía en el dióxido de titanio y para las transiciones cuánticas del  $e^-$  de la banda de valencia a la banda de conducción. El tratamiento térmico es necesario en orden de obtener un material con una alta fotosensibilidad, esto se debe a que por debajo de los  $300^\circ C$  la fotogeneración de par electrón- hueco ( $h^+e^-$ ) no ocurre.<sup>31</sup>

Por este motivo, cuando se realizaron medidas de fotocorriente con la película de dióxido de titanio obtenida por el método de electroforesis y electrodeposición

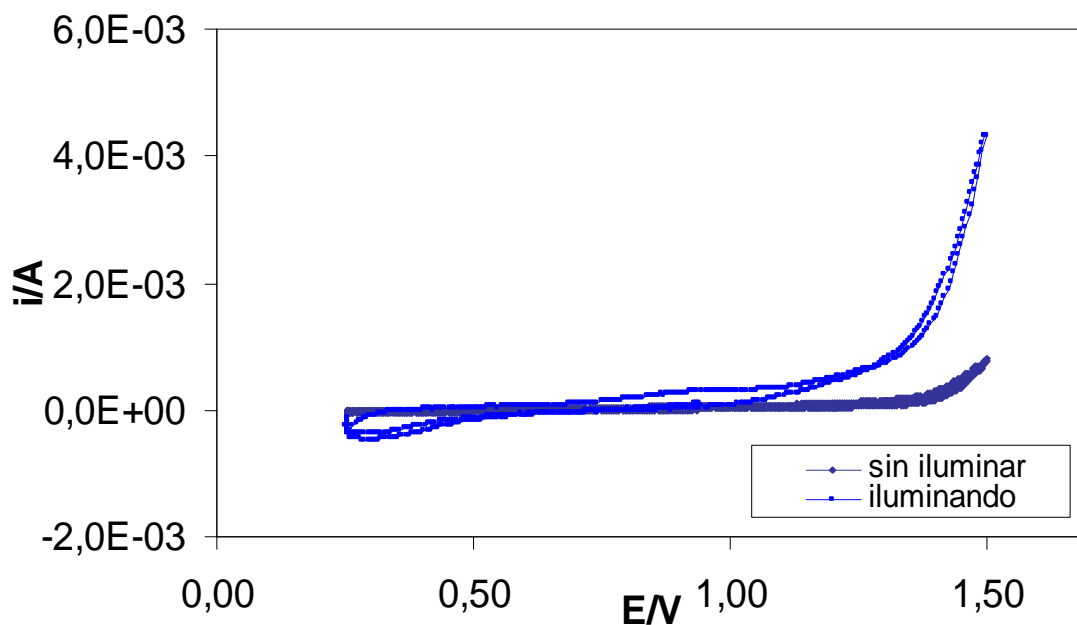
catódica no se observó un aumento en la corriente anódica, al iluminar el sistema, **figura 32.**



**Figura 32.** Voltametría lineal de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M, bajo condición de oscuridad e iluminación utilizando lámpara de deuterio.

Cuando es aplicado un fuerte campo eléctrico, los electrones pueden hacer un túnel de corriente debido a la energía aplicada, el inicio de ésta corriente túnel es llamado “Zener Breakdown”. Se ha visto que en un semiconductor dopado existe una unión p-n y la aplicación de un campo eléctrico fuerte, causa una desviación en el equilibrio que permite que los electrones inicien una corriente túnel a través de la unión<sup>36</sup>. Este efecto fue observado en la película de  $\text{TiO}_2$  realizada por el método de electroforesis y electrodeposición catódica al aplicarle potenciales positivos, sin

embargo al aplicar estos potenciales la película se comenzaba a desprender de la superficie del electrodo, **figura 33**.

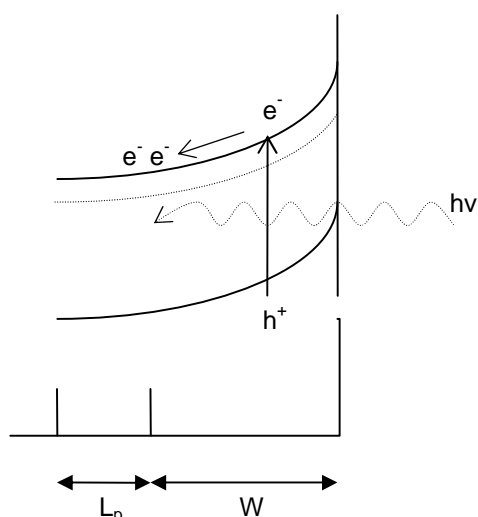


**Figura 33.** Voltametría cíclica del  $\text{TiO}_2$  en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en oscuridad (a) e iluminación (b) utilizando lámpara de deuterio.

Por lo que se puede concluir que la película generada por electroforesis y electrodeposición no presenta una alta fotosensibilidad, por lo que no se pueden realizar medidas fotoelectroquímica con esta película, sin la necesidad de aplicar altos potenciales.

Otra razón por la cual los electrones no migran por toda la red del semiconductor es porque los mismos se recombinan. Para que los electrones migren por el interior del semiconductor,  $1/\alpha$  es menor que  $(W+L_p)$  donde  $L_p$  es la longitud de

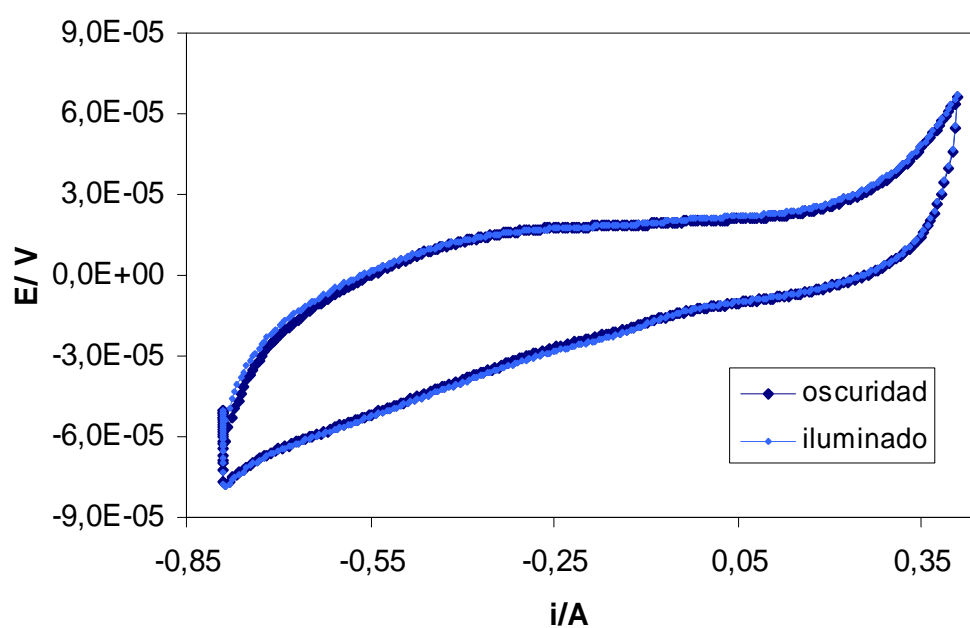
los portadores minoritarios, la separación de los portadores de carga es debido a un gradiente de potencial, los huecos y los electrones son conducidos por el interior del semiconductor.<sup>37</sup> Si los electrones son rápidamente conducidos por la capa de agotamiento, no se produce la recombinación, cuando se tiene películas nanoestructuradas los electrones migran rápidamente por la capa de agotamiento del semiconductor, disminuyendo el porcentaje de recombinación, **figura 34**.



**Figura 34.** Representación esquemática de lo que ocurre en la capa de agotamiento en un semiconductor.

La película realizada por el método de suspensión de nafiión -TiO<sub>2</sub>, no debería presentar problemas de conductividad, debido a que la misma, fue calentada a 800°C por un periodo de 2 horas, además la potencia de irradiación fue de 360mW.cm<sup>-2</sup>. Sin embargo, al realizar las medidas de fotocorriente no se observó un

cambio entre la corriente, bajo condición de oscuridad e iluminación, se asume entonces que esto se debe a que los electrones no migran rápidamente por la capa de agotamiento, y la recombinación ocurre rápidamente, **figura 35**.

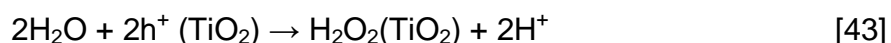


**Figura 35** Voltametría cíclica de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M, bajo condición de oscuridad e iluminación con una lámpara de xenón.

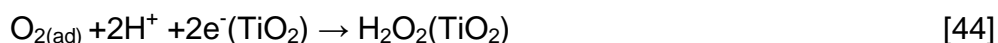
## 5.5. Fotooxidación de fenoles

Se realizó un estudio del efecto que tenía la velocidad de difusión en el proceso de fotooxidación, además de tratar de identificar algún intermediario utilizando la técnica de disco-anillo. Para la realización de las medidas de fotooxidación del p-metoxifenol y el p-nitrofenol, se utilizó un electrodo de TiO<sub>2</sub> el cual fue preparado por el método de suspensión del dióxido de titanio y nafion, esta película presenta características fotocatalítica, y por ser estable bajo rotación fue utilizada para la realización de las medidas de fotooxidación.

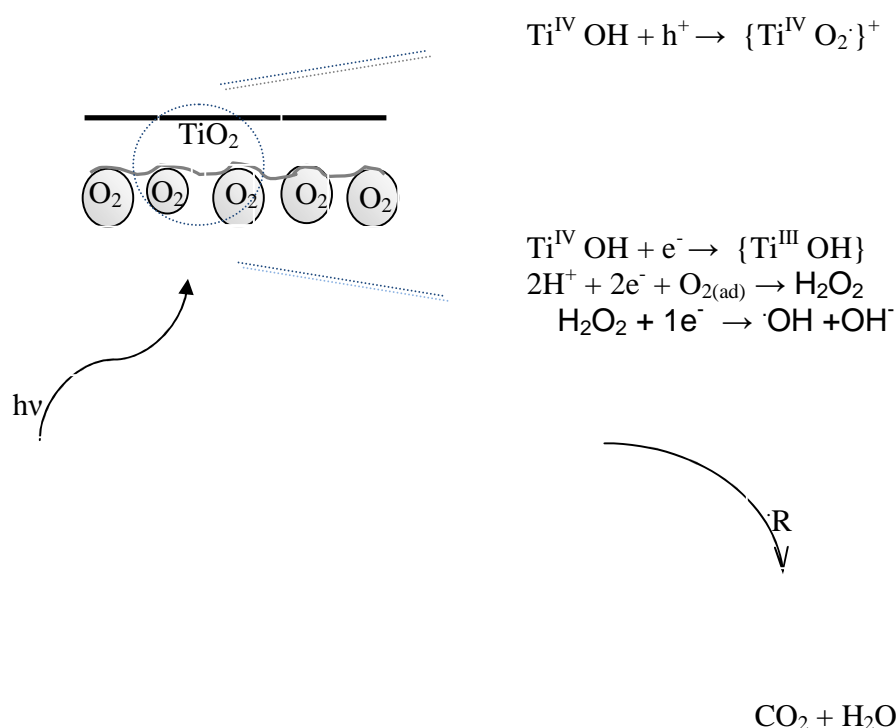
El dióxido de titanio es utilizado para degradar compuestos orgánicos y bajo condiciones de iluminación al generarse los pares de electrón- hueco (e<sup>-</sup>h<sup>+</sup>), los h<sup>+</sup> pueden reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor, la fotooxidación de las moléculas de agua a través de la creación h<sup>+</sup> en la banda de valencia sigue la siguiente reacción [43].



La adsorción de O<sub>2</sub> en la superficie del TiO<sub>2</sub> es un paso muy importante para la oxidación fotocatalítica de orgánicos en el TiO<sub>2</sub>. El O<sub>2</sub> adsorbido reacciona con el electrón generado en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> [44] y [45].



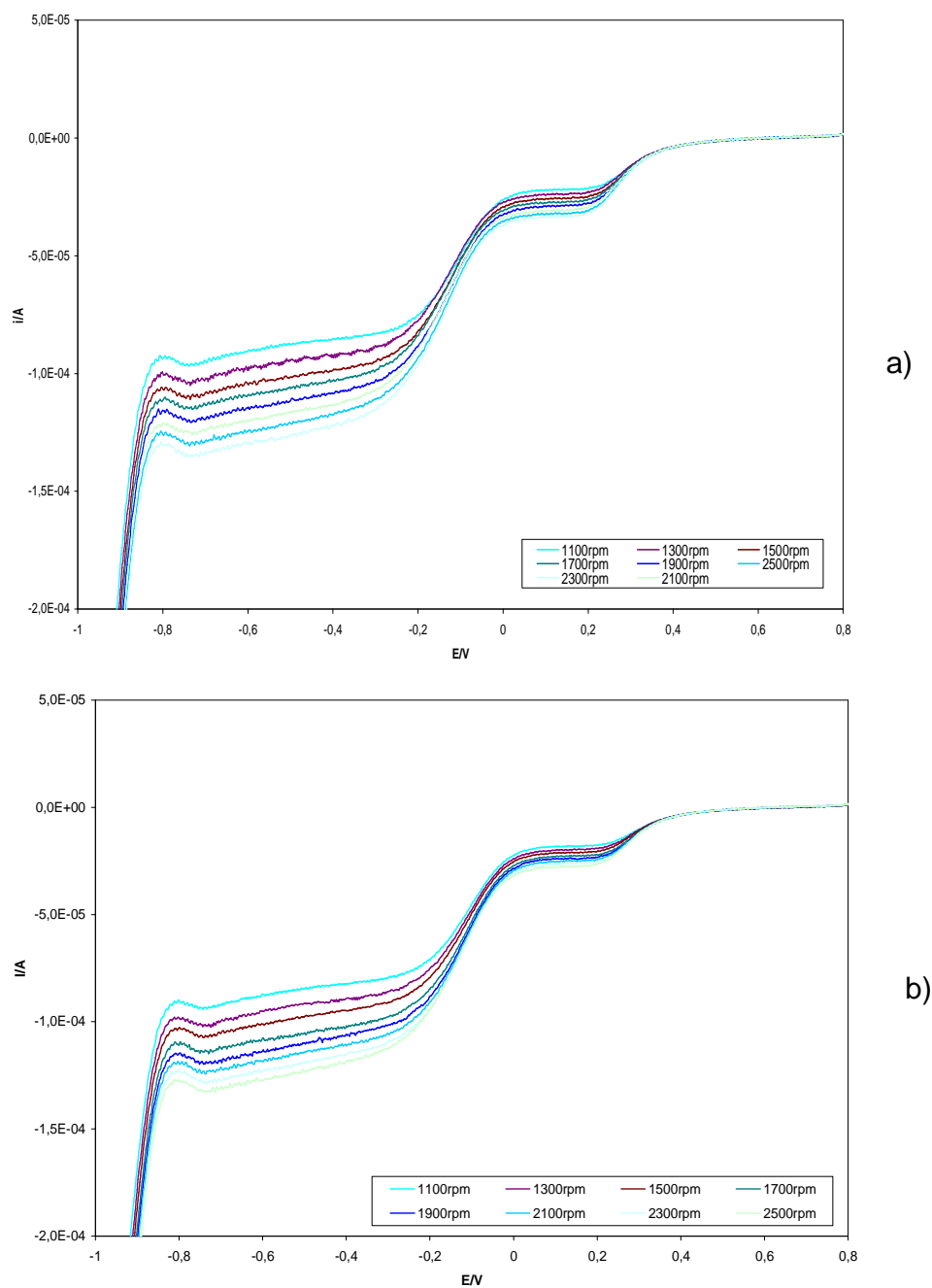
Donde el  $\cdot\text{OH}$  reacciona con el compuesto orgánico, y de esta manera ocurre la oxidación del mismo, **Figura 36**.



**Figura 36.** Representación esquemática de las reacciones que ocurren en la superficie del dióxido de titanio.

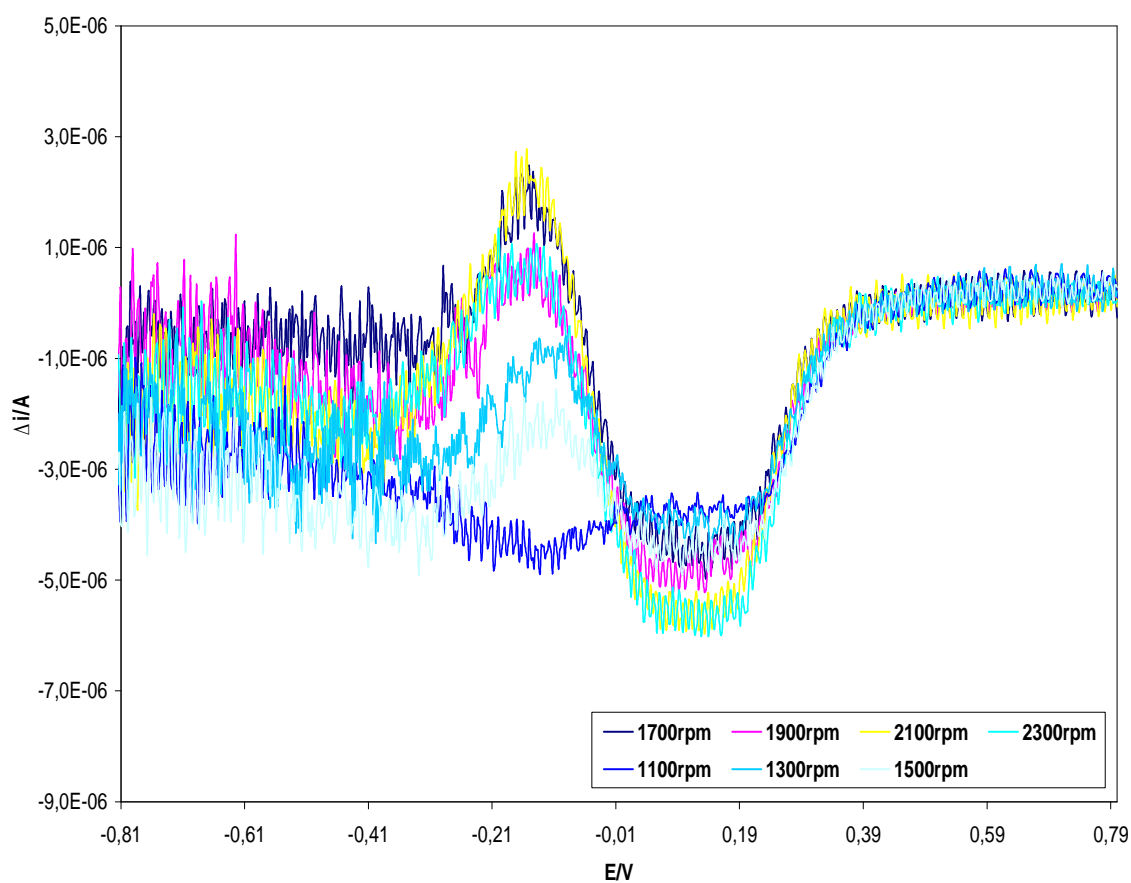
Para determinar la corriente asociada a la señal de oxígeno fotogenerado, se empleó la diferencia de las señales del electrolito soporte  $\text{KClO}_4$  0.1M bajo condición de iluminación y oscuridad, **figura 37**, eliminando la contribución del oxígeno disuelto. Las señales que se muestran en la **figura 38** corresponden a la reducción

de oxígeno disuelto en la solución a potenciales de 0.2V y la señal que aparece a potenciales de -0.4V se le atribuye al  $H^+$ .<sup>38</sup>



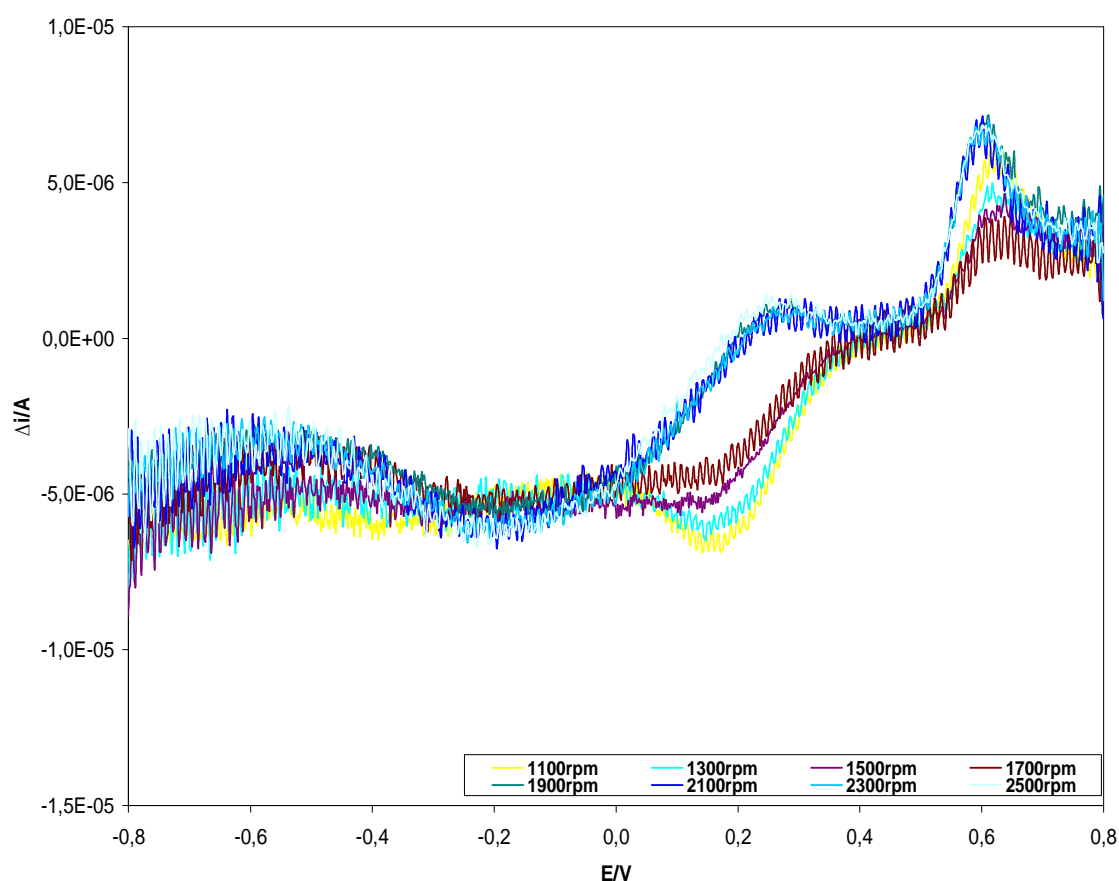
**Figura 37.** Voltametría lineal en el anillo en  $KClO_4$  0.1M Bajo condición de a) iluminación y b) oscuridad.

En la **figura 38** se muestra la diferencia de las señales bajo condiciones de iluminación y oscuridad, donde la señal a 0,19V corresponde a la señal de oxígeno fotogenerado, en el cual la corriente se mantiene relativamente constante a medida de que se aumenta la velocidad de rotación, debido al oxígeno fotogenerado que no se ve influenciado por el transporte de masa desde el seno de la solución a la superficie del electrodo.



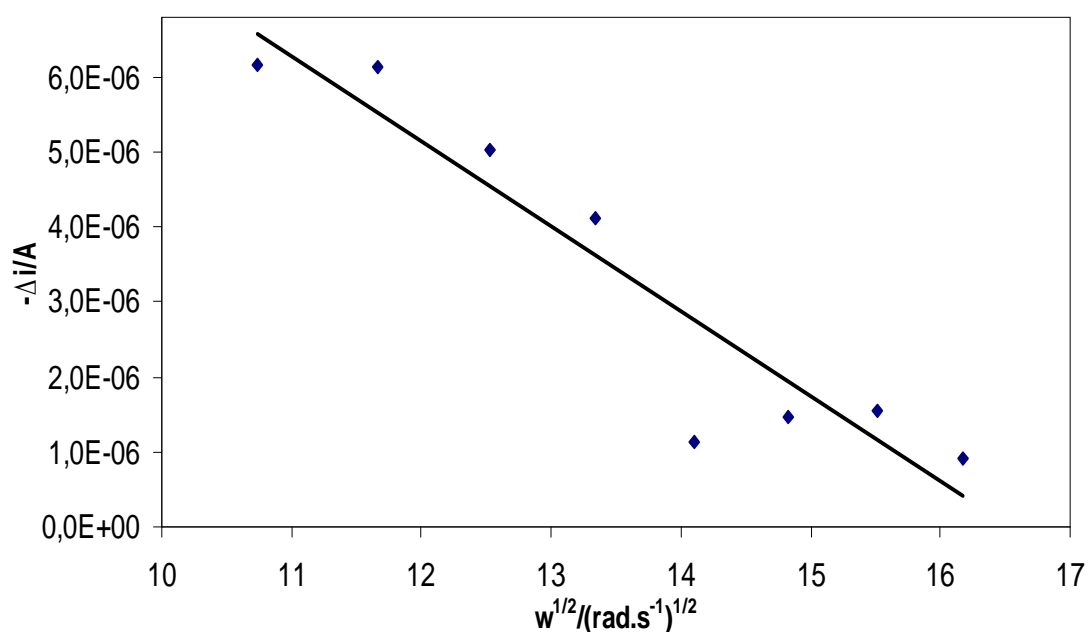
**Figura 38.**  $\Delta i_{\text{anillo}}$  en función del potencial en el anillo en  $\text{KClO}_4$  0,1M.

La oxidación del p-metoxifenol, se da por la adsorción de la especie orgánica, en la superficie del electrodo, seguida de una transferencia electrónica, que da lugar al ataque por parte de radicales  $\cdot\text{OH}$ , adsorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En la **figura 39** se observa claramente como la señal que se le atribuye al oxígeno fotogenerado va disminuyendo a medida de que se aumenta la velocidad de rotación, atribuido a la reacción que esta ocurriendo en la superficie del electrodo, entre los radicales  $\cdot\text{OH}$  formados por la descomposición del agua y el p-metoxifenol adsorbido, esto está favorecido por el transporte de materia, disminuyendo así la formación de oxígeno molecular.

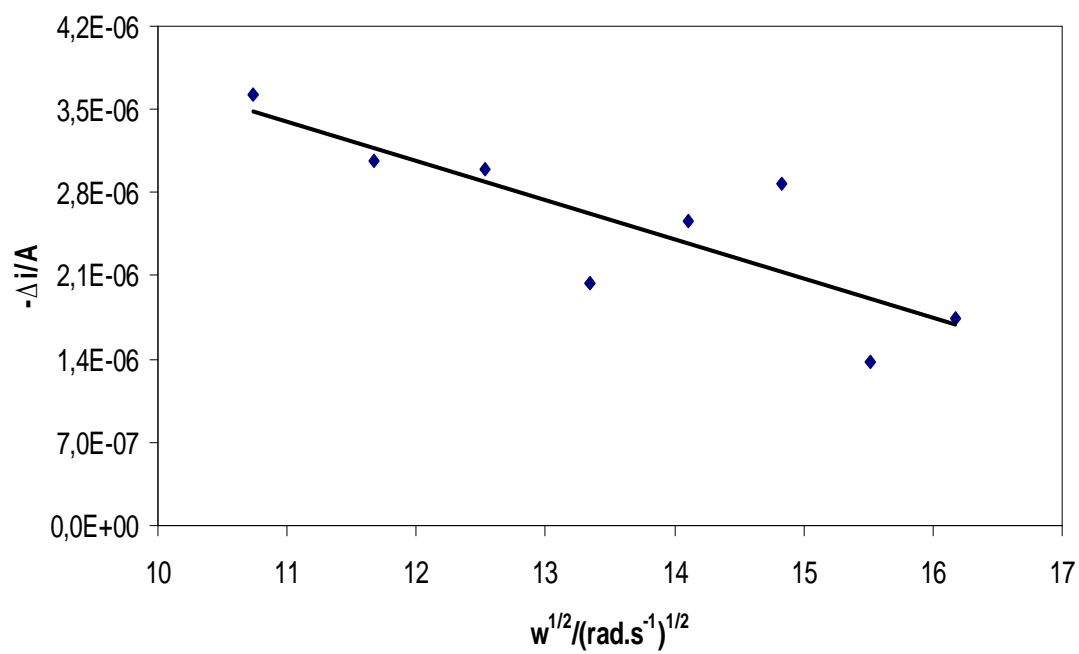


**Figura 39.**  $\Delta I_{\text{anillo}}$  en función del potencial en el anillo en solución p-metoxifenol  $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$  /  $\text{KClO}_4$   $0,1 \text{M}$

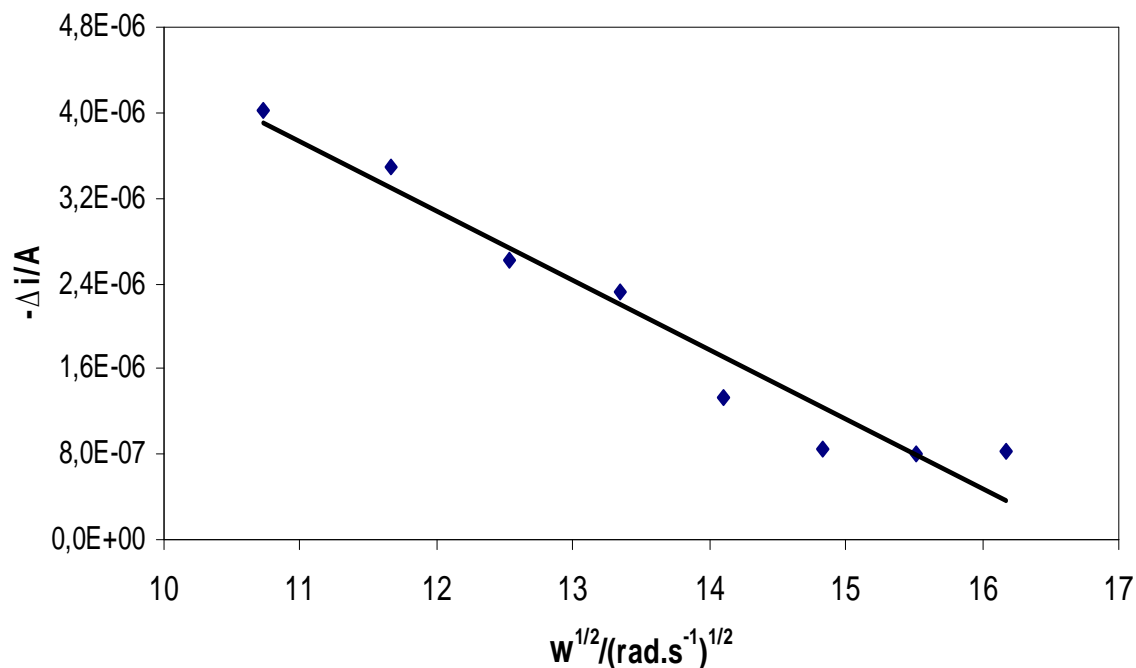
Al graficar el diferencial de la corriente en función de la velocidad de rotación, **figura 40, 41 y 42** se puede observar que a medida de que se aumenta la velocidad de rotación ocurre una disminución de la corriente de oxígeno fotogenerado, y el sistema responde a una condición hidrodinámica debido a que muestra un comportamiento lineal característico de un sistema controlado por difusión, sugiriendo que las reacciones superficiales ocurren a velocidades superiores que el transporte de materia.



**Figura 40.** Representación de las  $\Delta I_{\text{anillo}}$  pico correspondiente al  $\text{O}_2$  (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$  /  $\text{KClO}_4$   $0,1\text{M}$ .

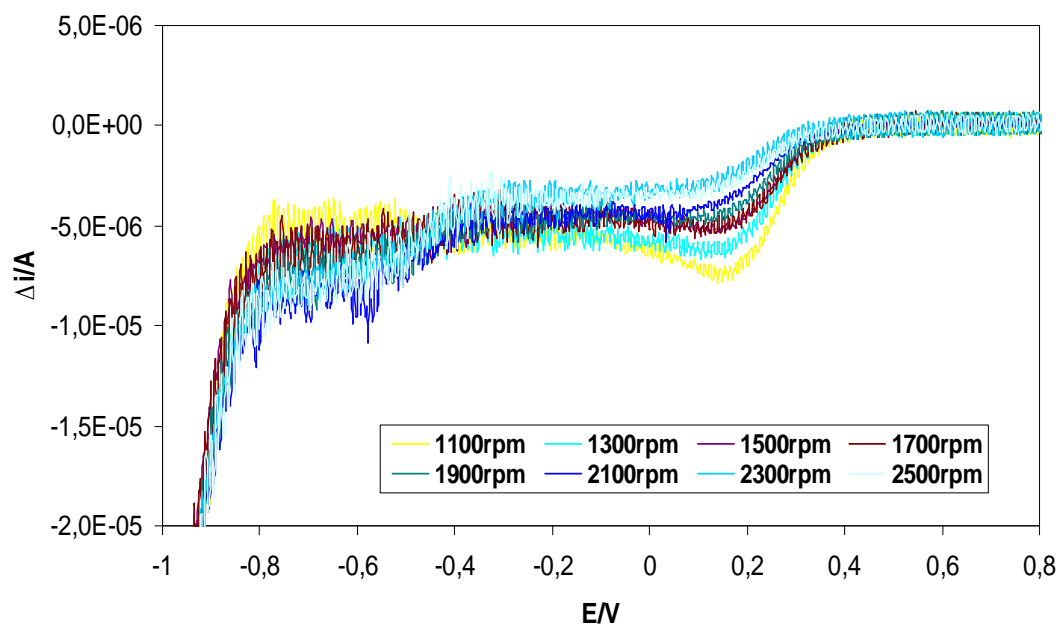


**Figura 41.** Representación de las  $\Delta i_{\text{anillo}}$  pico correspondiente al  $\text{O}_2$  (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol  $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$  /  $\text{KClO}_4$   $0,1\text{M}$ .



**Figura 42.** Representación de las  $\Delta I_{\text{anillo}}$  pico correspondiente al  $O_2$  (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-metoxifenol  $6 \cdot 10^{-4}M$  /  $KClO_4$   $0,1M$ .

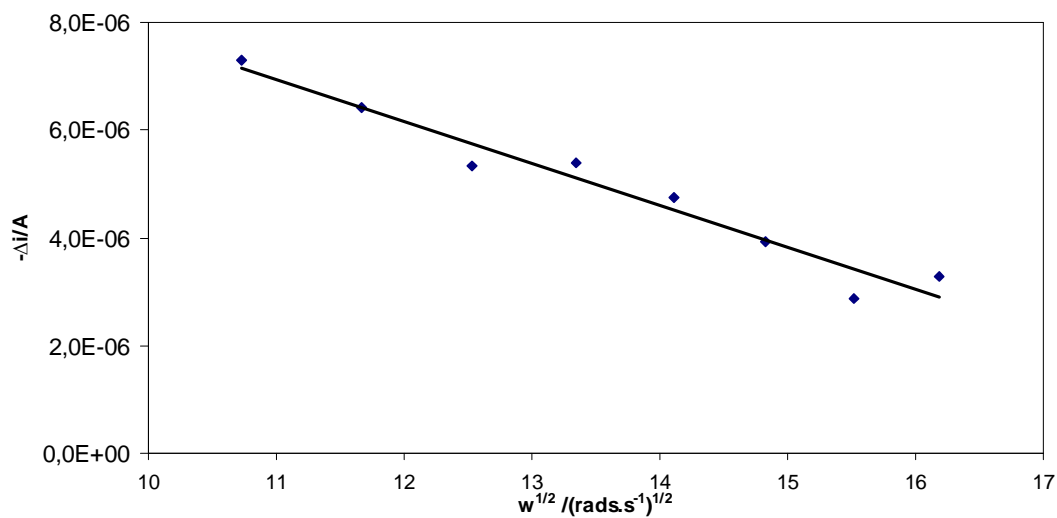
Se realizó el estudio con el p-nitrofenol, similarmente al caso anterior la diferencia de las señales bajo condiciones de iluminación y oscuridad permitió observar la señal de oxígeno fotogenerado, presentando el mismo comportamiento visto en la degradación del p-metoxifenol, **figura 43**. La corriente de oxígeno fotogenerado disminuye al aumentar la velocidad de rotación, esto se debe a los  $\cdot OH$  que reaccionan con el p-nitrofenol los cuales llegan a la superficie del electrodo según el flujo impuesto por la condición hidrodinámica



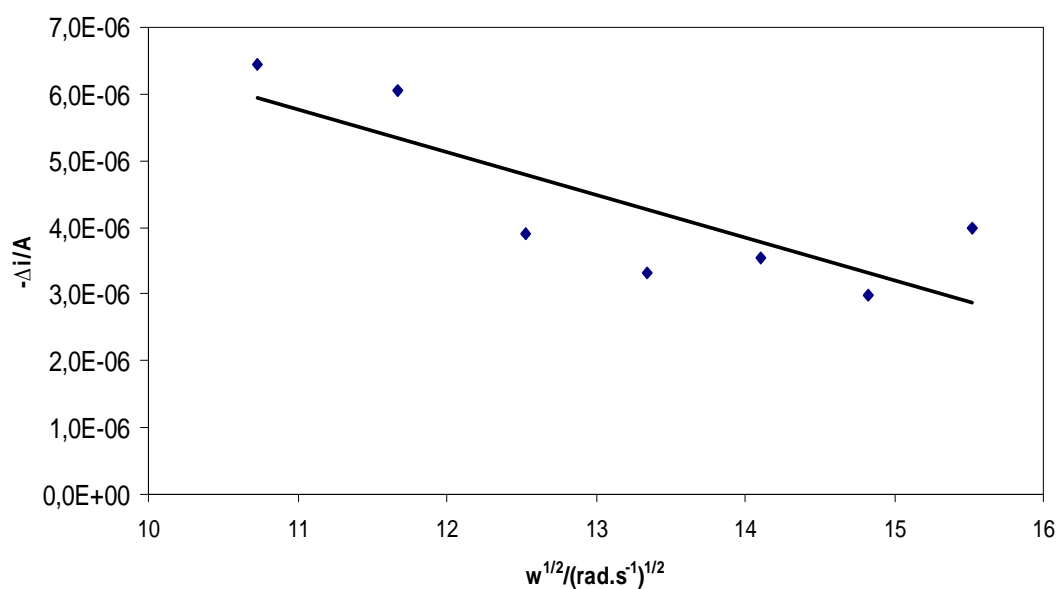
**Figura 43.**  $\Delta I_{\text{anillo}}$  en función del potencial en el anillo en solución p-nitrofenol  $1 \cdot 10^{-4}M$  /  $KClO_4$   $0,1M$

De la figura anterior se puede observar que no aparece ninguna señal que corresponda a procesos de oxidación, como en el caso del p-metoxifenol donde la señal de oxidación, corresponde a algún intermediario que se está generando. Este comportamiento diferente entre ambos compuestos, podría dar a pensar que hay una oxidación parcial de p-metoxifenol.

En la **figura 44** se puede observar de que a medida de que se aumenta la velocidad de rotación ocurre una disminución de la corriente de oxígeno fotogenerado.



**Figura 44** Representación de las  $\Delta I_{\text{anillo}}$  pico correspondiente al  $\text{O}_2$  (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-nitrofenol  $1.10^{-4}\text{M}$  /  $\text{KClO}_4$   $0,1\text{M}$ .



**Figura 45** Representación de las  $\Delta I_{\text{anillo}}$  pico correspondiente al  $\text{O}_2$  (fotogenerado) en función de la velocidad de rotación para una solución p-nitrofenol  $3.10^{-4}\text{M}$  /  $\text{KClO}_4$   $0,1\text{M}$ .

En la **Tabla 2** se observan los valores de la pendiente de las gráficas anteriores, donde a medida que se aumenta la concentración hay una disminución de el valor de la pendiente, esta disminución se puede atribuir a una variación en el número de electrones en el proceso de reacción o que ocurre una variación en las propiedades del semiconductor.

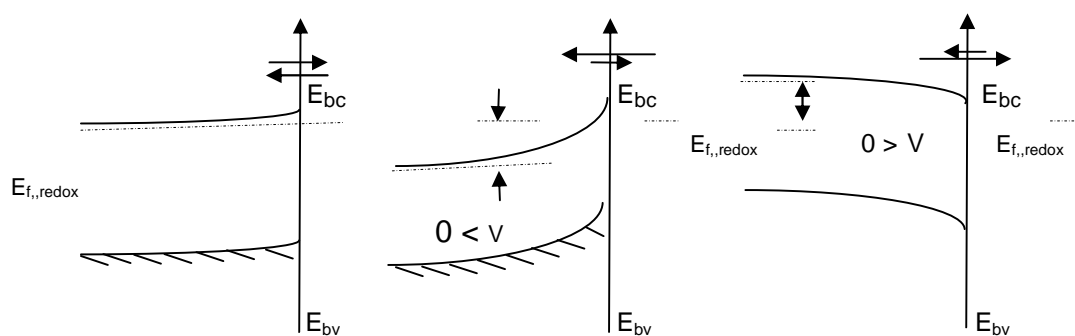
**Tabla 2** Valores de las pendientes de los gráficos  $\Delta$ lanillo pico vs. Velocidad de rotación para diferente concentración el p-nitofenol.

pendiente	Concentraciones (mM)
$-7,785 \cdot 10^{-7}$	0.1
$-6.405 \cdot 10^{-7}$	0.3

### 5.6. Efecto de la concentración de la especie orgánica en la reacción de reducción de oxígeno. Determinación del potencial de banda plana $V_{fb}$ del semiconductor

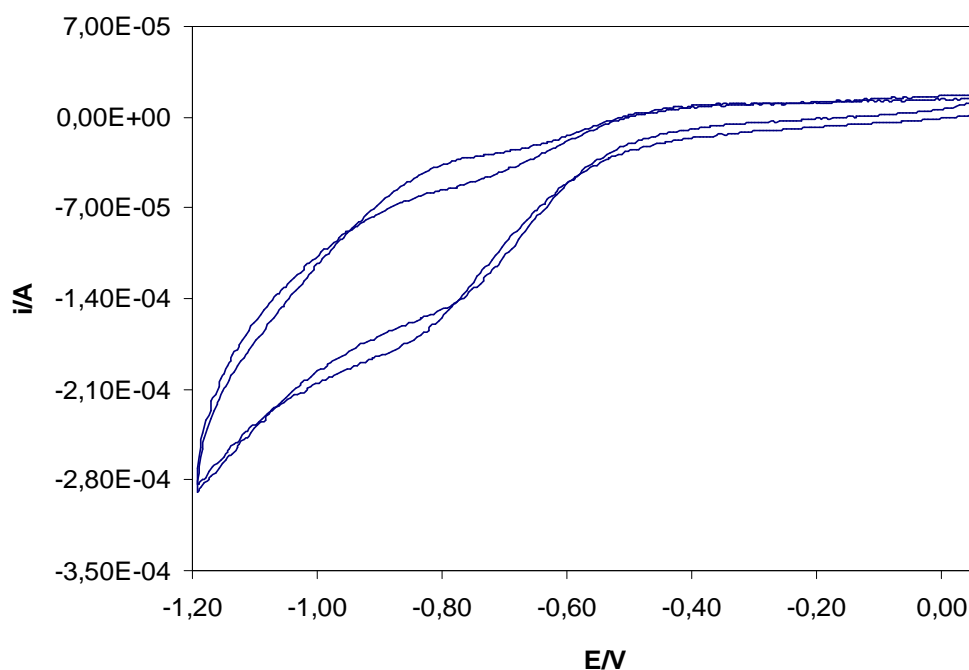
Un semiconductor tipo n se caracteriza por presentar corrientes anódicas en condiciones de iluminación. Sin embargo en condiciones de oscuridad también se producen transferencias electrónicas; la respuesta del material va a depender del potencial impuesto.

Si se considera un equilibrio en la interface semiconductor-electrolito, en el cual el potencial de banda plana presenta el mismo valor de energía que el potencial de la especie electroquímica, se puede tener desplazamientos del equilibrio al variar el potencial, **figura 46**.



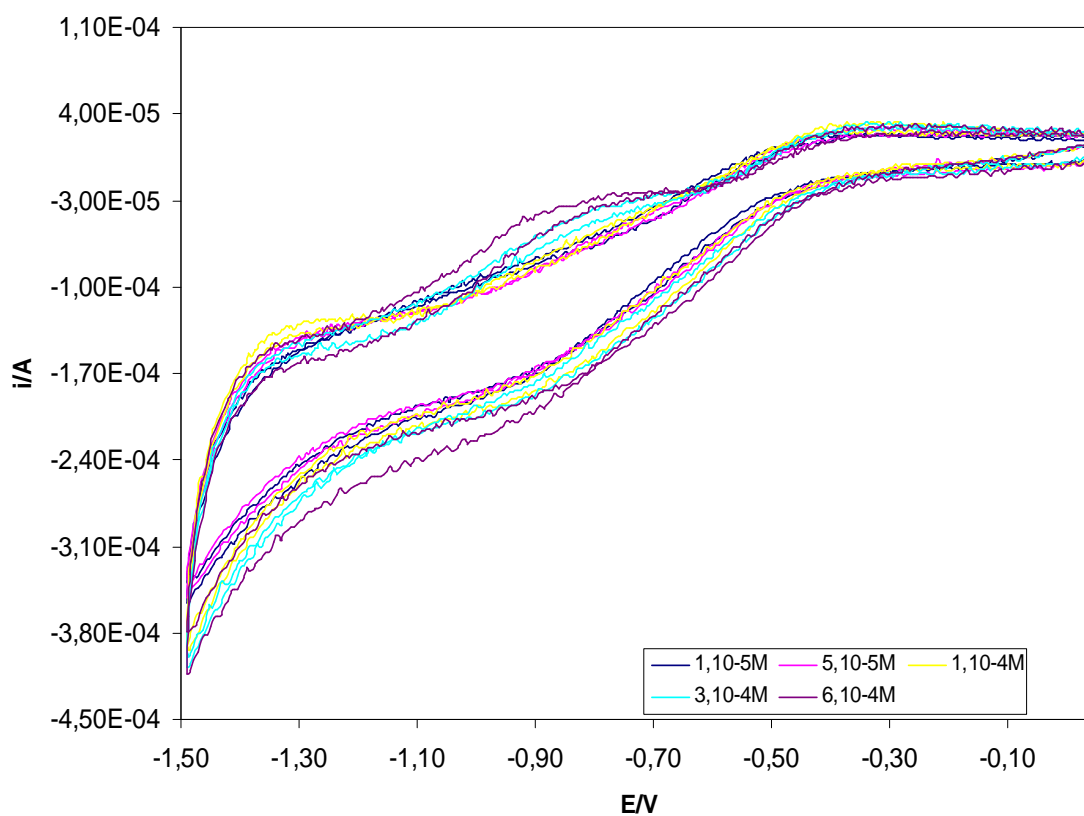
**Figura 46.** Diagrama de desviaciones del equilibrio en un semiconductor tipo n a) condición de equilibrio b) potenciales menores  $E_{fb}$  c) potenciales mayores a la  $E_{fb}$ .

A potenciales positivos, el potencial de banda plana del semiconductor con respecto del potencial del electrolito en solución disminuye; esta disminución provoca un flujo de electrones del electrolito a la banda de conducción, sin embargo en un semiconductor tipo-n, estos son los portadores mayoritarios, trayendo como consecuencia una corriente muy pequeña y independiente de potencial. Una variación de potenciales negativos provoca un aumento de potencial de banda plana, con respecto a la especie redox, lo que trae como consecuencia un flujo de electrones desde banda de conducción a la especie que se reduce, esto se ve reflejado con un incremento exponencial de la corriente, la cual va a depender directamente de la constante de transferencia electrónica, de la concentración de los estados aceptor en el electrolito y la concentración superficial de electrones **figura 47**; en la ecuación del diodo [47] se muestra la relación exponencial existente entre la corriente y el potencial en esta condición.<sup>32</sup>



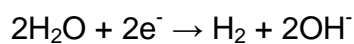
**Figura 47.** Voltametría cíclica del  $\text{TiO}_2$  en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.1M.

Para estudiar el efecto de una especie orgánica en el potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ) del semiconductor se añadieron distintas alícuotas de p-metoxifenol, y se realizó la voltametría cíclica al electrodo de  $TiO_2$ , **figura 48**. Donde se puede observar que a medida de que se aumenta la concentración del p-metoxifenol hay un aumento de la corriente, si se compara las **figuras 47 y 48** se observa que hay un corrimiento del potencial. Por lo que se determinó el potencial de banda plana del semiconductor en presencia y ausencia de p-metoxifenol.

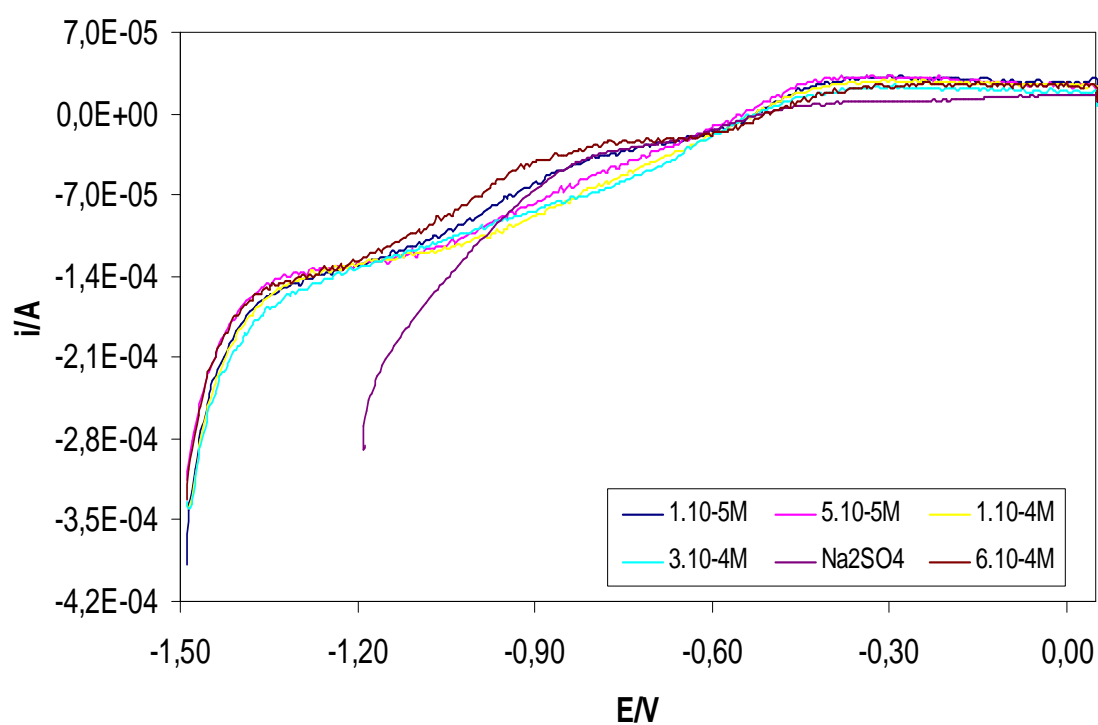


**Figura 48.** Voltametría cíclica del p-metoxifenol a diferentes concentraciones en un electrodo de  $TiO_2$  como electrolito soporte  $Na_2SO_4$  0.1M, velocidad de barrido  $50mVs^{-1}$ .

Para la determinación del potencial de banda plana se utilizó la ecuación del diodo [47] para un semiconductor tipo-n, empleando una voltametría lineal en el disco de  $\text{TiO}_2$ , **figura 49** donde se puede observar una disminución exponencial de la corriente catódica a partir de  $-1.10\text{V}$ ; en este punto el potencial de banda plana a sido modificado de manera de que ocurre la reducción del agua en el sistema [46], produciendo una transferencia electrónica del agua a la banda de conducción.



[46]



**Figura 49.** Voltametría lineal en un electrodo de  $\text{Ti-TiO}_2$  en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  y adiciones de p-metoxifenol ( $1.10^{-5}\text{M}$ ,  $5.10^{-5}\text{M}$ ,  $1.10^{-4}\text{M}$ ,  $3.10^{-4}\text{M}$ ,  $6.10^{-4}\text{M}$ ).

La ecuación del diodo [47] arroja valores muy importantes como el factor preexponencial  $i_0$ , término que tiene un significado electroquímico, similar al de la corriente de intercambio en los metales, y el potencial de banda plana del semiconductor  $V_{fb}$ .

$$i = -e_0 A k_{et} c_{ox} n_{so} \cdot [\exp(\frac{-e_0 V'}{kT}) - 1] \quad [47]$$

$$V' = V - V_{fb} \quad [48]$$

Donde:

$k_{et}$ = constante de transferencia electrónica

$c_{ox}$ = es la concentración de los estados aceptores en el electrolito

$n_{so}$ =concentración de electrones

$V'$ = sobre potencial

$V$ = potencial aplicado

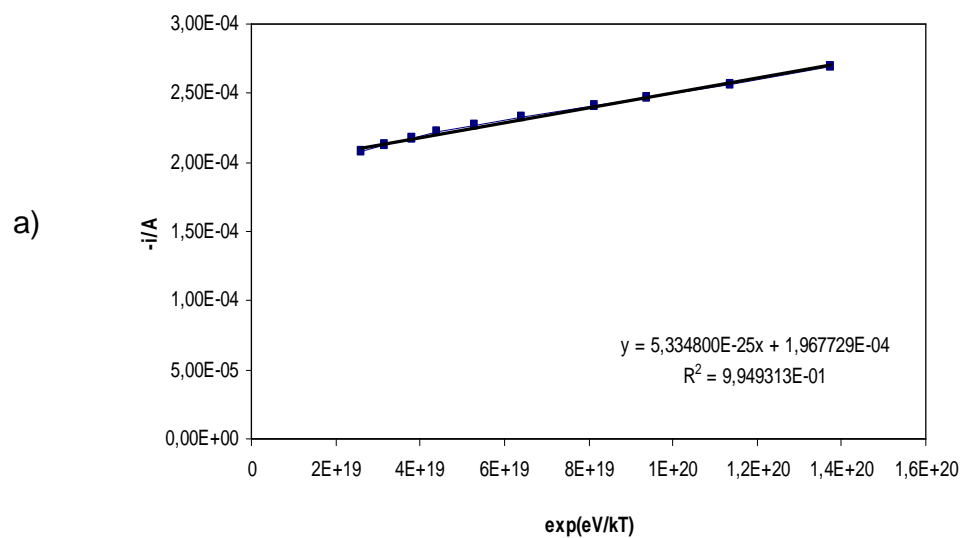
$k$ = constante de Boltzman

$$i = -i_0 \exp[\frac{-e_0 V'}{kT} - 1] \quad [49]$$

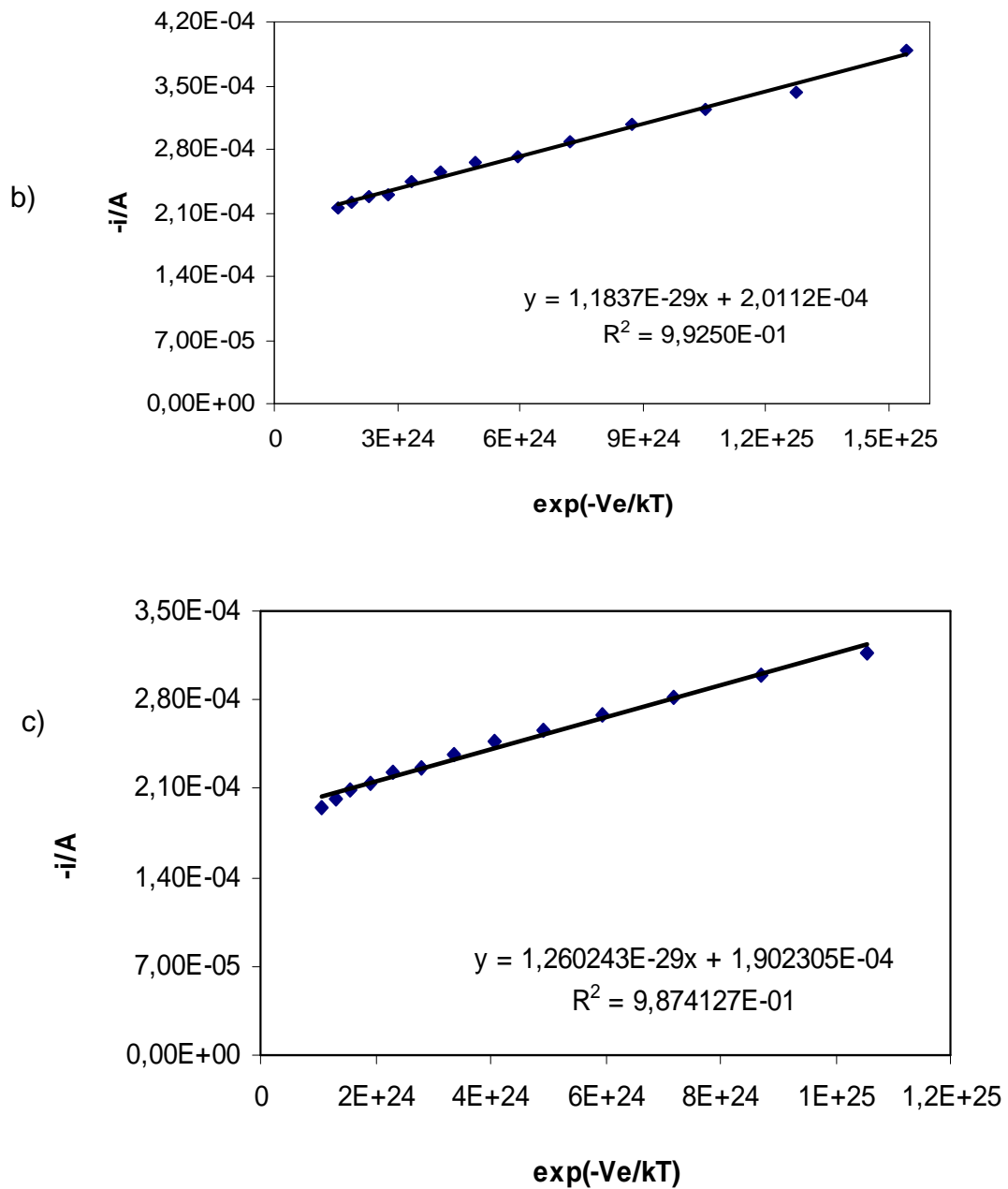
La linealización de la ecuación [49] es expresada a través de la ecuación [50] donde la corriente depende exponencialmente del potencial. El punto de corte de dicha ecuación proporciona el valor de la corriente de intercambio, mientras que el valor de la pendiente es una medida indirecta del potencial de banda plana. La corriente de intercambio es una medida de la constante cinética del proceso de transferencia electrónica de los portadores de cargas en condición de equilibrio el cual es alcanzado en el potencial de banda plana del semiconductor. Este equilibrio

se lleva a cabo en la región de carga espacial y el seno de la solución. La influencia de estos parámetros son representados en la **figura 50, 51, 52, 53**.

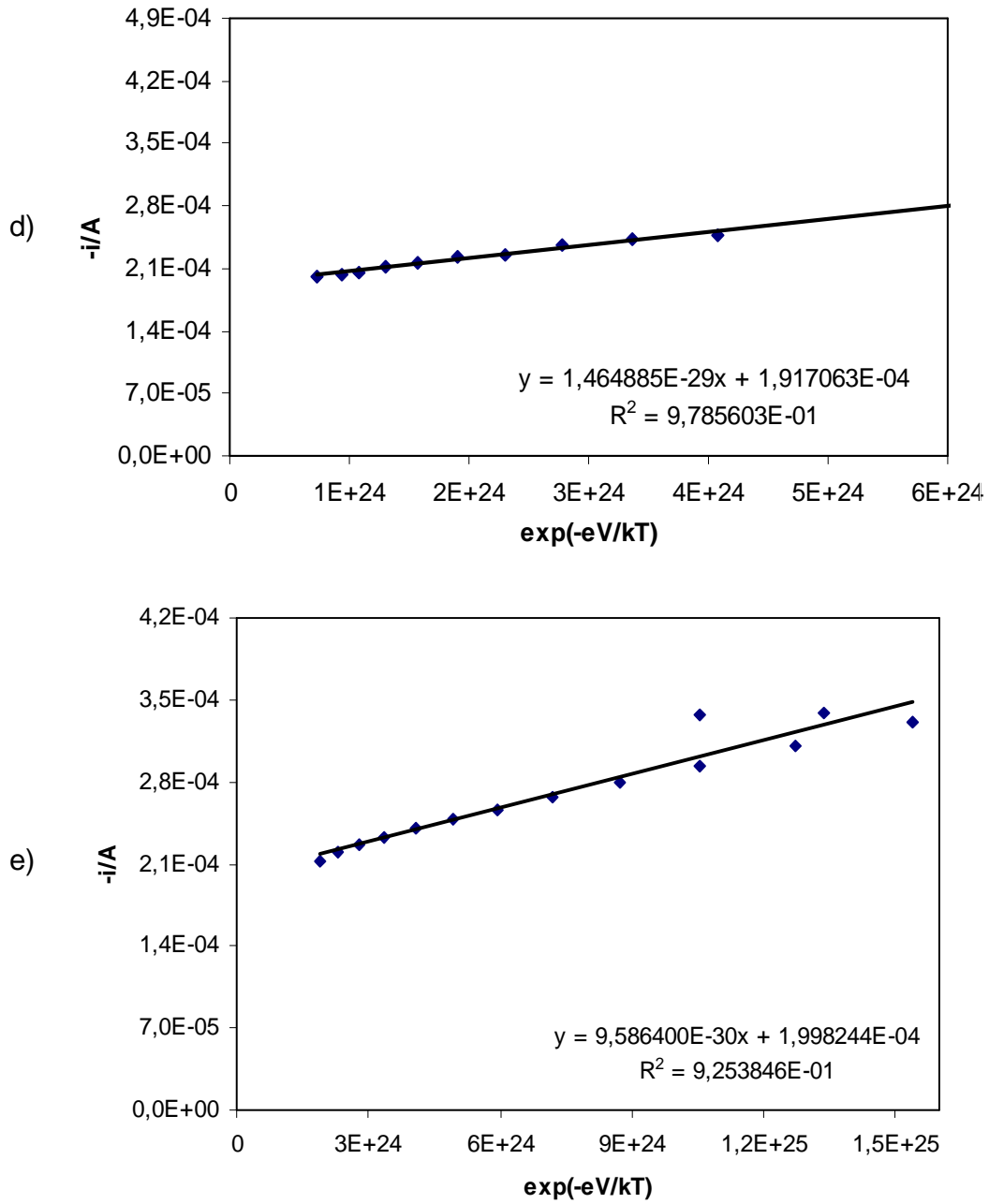
$$i = -i_o \exp\left(-\frac{e_o V}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_o V_{fb}}{kT}\right) - i_o \quad [50]$$



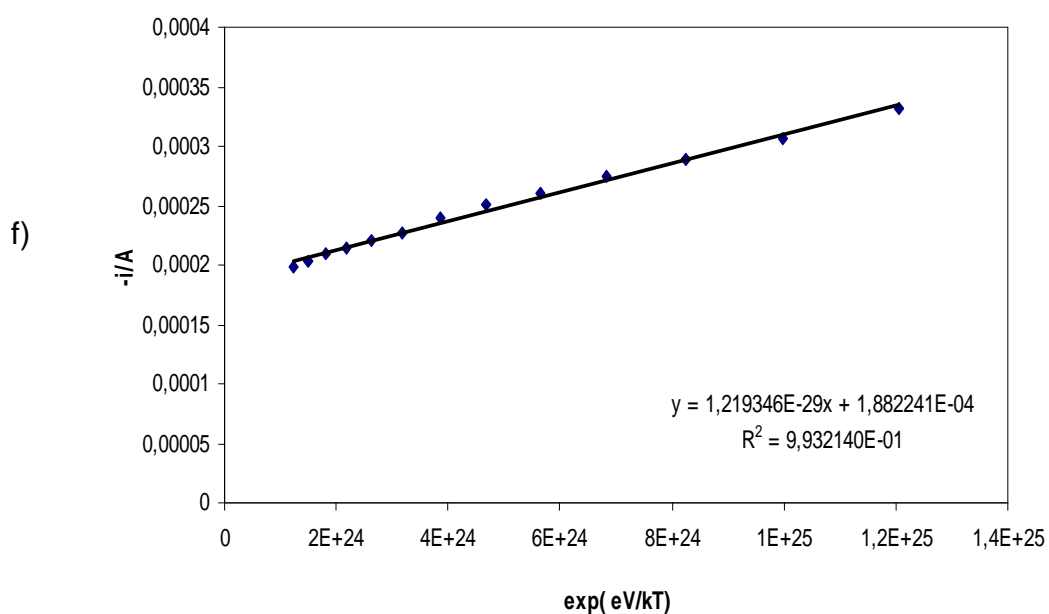
**Figura 50** Representación lineal de la ecuación del diodo electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Figura 51** Representación lineal de la ecuación del diodo b) p-MF  $1 \cdot 10^{-5}$  M c) p-MF  $5 \cdot 10^{-5}$  M.



**Figura 52.** Representación lineal de la ecuación del diodo d) p-MF $1.10^{-4}$  M e) p-MF $3.10^{-4}$  M.



**Figura 53.** Representación lineal de la ecuación del diodo f) p-MF $6 \cdot 10^{-4}$  M

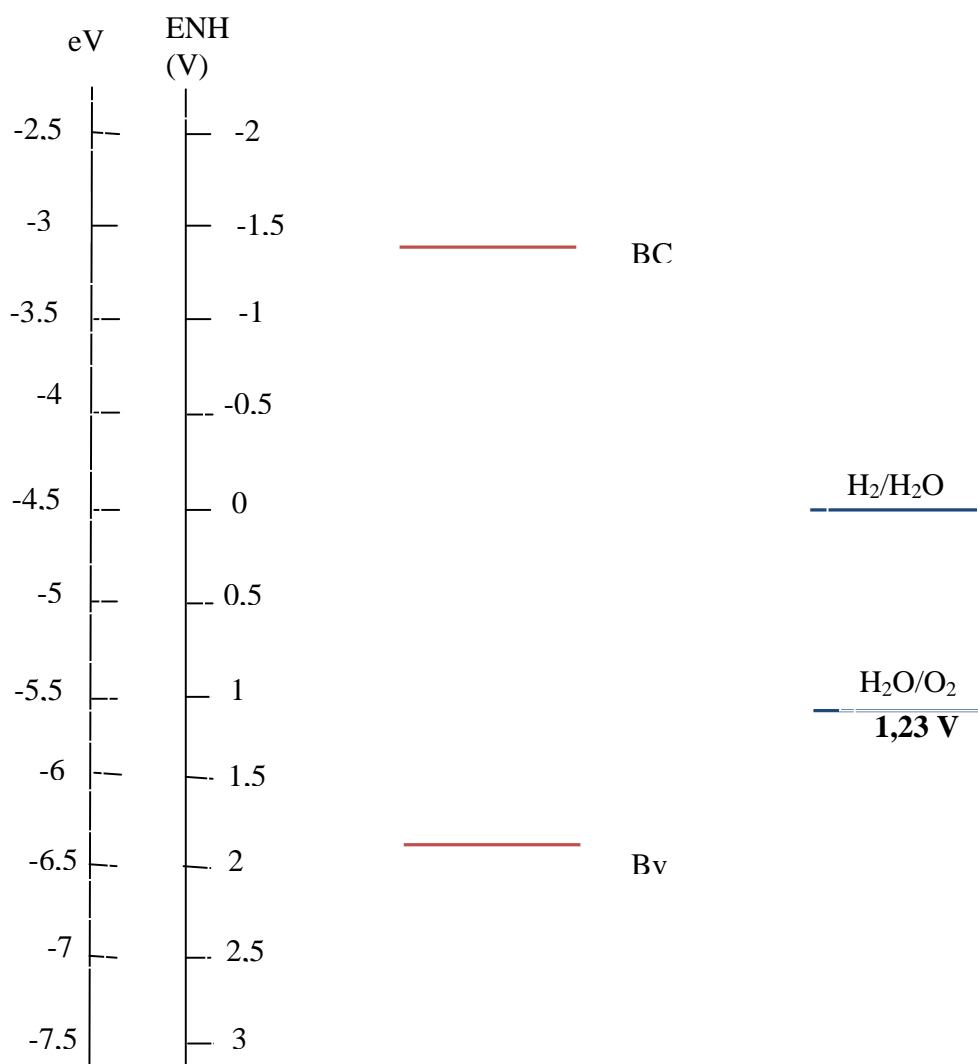
**Tabla 3** Valores de  $V_{fb}$  y la corriente de intercambio  $i_0$  para las distintas concentraciones de p-metoxifenol.

Concentración (M)		$i_0$ (Acm $^{-2}$ )	$V_{fb}$ (V vs ESC)
Na $_2$ SO $_4$	0,1	$1,97 \cdot 10^{-4}$	-1,21
p-MF	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	-1,49
	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	-1,49
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	-1,49
	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	-1,49
	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	-1,49

El potencial de banda plana, es la energía correspondiente a la banda de conducción de un semiconductor tipo-n para la condición de equilibrio en la interface semiconductor-electrolito, punto en el cual no ocurre la deflexión de carga espacial. Este potencial es equivalente al punto de carga cero de los metales. Para el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) este potencial de banda plana  $V_{fb} = -0,7\text{V}$  vs ECS a un pH =6 determinado por Mott-Schottky.<sup>39</sup>

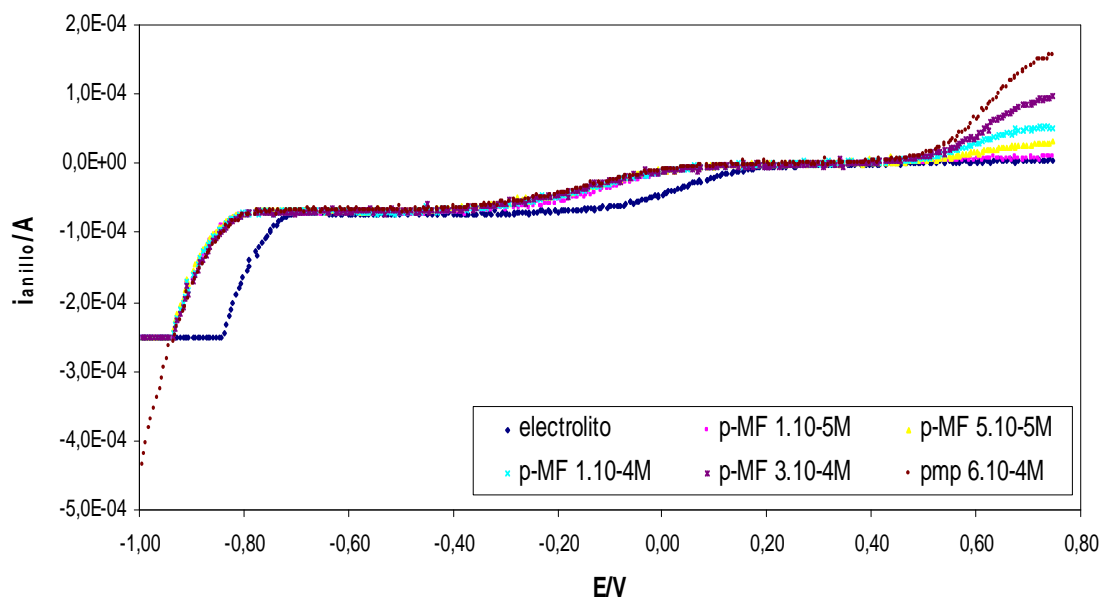
El valor del potencial de banda plana obtenido es de  $-1.21\text{ V}$  vs. ESC cuando en la superficie del semiconductor no se encuentra adsorbida ninguna especie orgánica (p-metoxifenol). El valor de dicho potencial de banda en condición de equilibrio no varía con modificaciones de tipo superficial, ya que es una propiedad intrínseca del semiconductor, dependiente solo de variables termodinámicas y químicas. Tal como el efecto del pH en el valor  $V_{fb}$ , el potencial de banda plana puede verse afectado ya que si se tiene  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  estos son absorbidos y las medidas de capacitancia en la interfase varía en función del pH, a altos valores de pH induce un efecto más relevante a cambios químicos, debido a la naturaleza del electrolito (ácido o básico) y la rápida y simple variación electrostática de la capacitancia en la capa de Helmholtz.<sup>40</sup> También puede verse afectado por las especies que se encuentren absorbidas en la superficie del mismo lo que explicaría el hecho de que ocurriera un aumento del potencial cuando se le añadió alícuotas del p-metoxifenol.

La adición de p-metoxifenol favorece la reducción de oxígeno, por la variación de las propiedades del semiconductor, esto fue observado por el desplazamiento del potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ), perjudica la descomposición del agua **figura 54**.

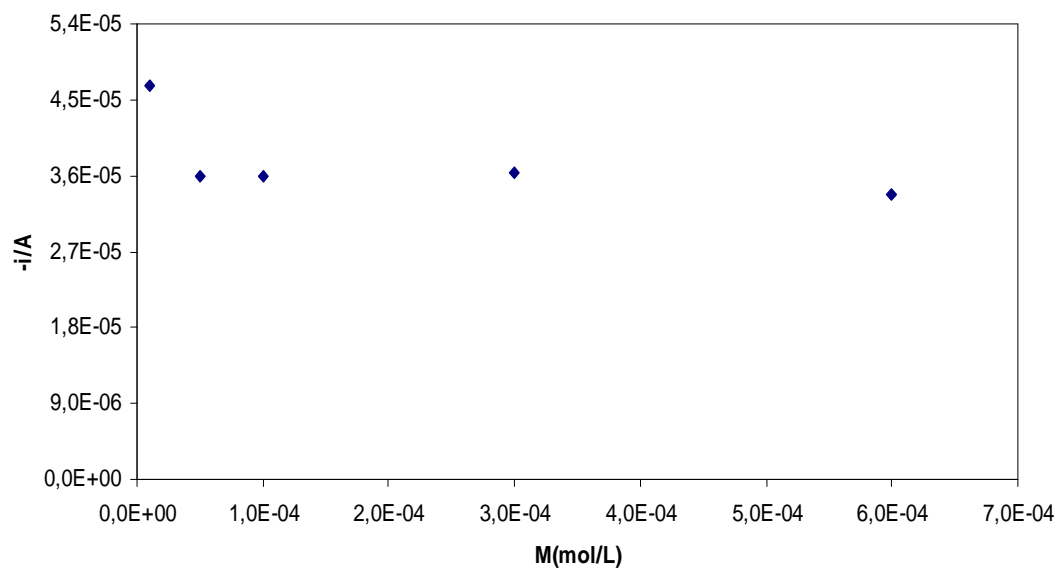


**Figura 54.** Diagrama de la posición relativa de las banda de valencia y de conducción del TiO<sub>2</sub>.

Para estudiar el efecto del orgánico en la reacción de reducción de oxígeno, se utilizó la técnica de disco-anillo, con la voltametría en condición de oscuridad del  $\text{TiO}_2$ . Se puede observar que a un potencial de  $-0.65\text{V}$  ocurre la reducción del oxígeno en el electrodo de  $\text{TiO}_2$  [49]. Aplicando un potencial de reducción de oxígeno de  $-0.65\text{V}$  en el disco y realizando un barrido en el anillo  $-1.1\text{V}$  a  $0.8\text{V}$ , para detectar la reducción de oxígeno. En la **figura 55** se muestra como al añadir alícuotas de p-metoxifenol va disminuyendo la corriente en el anillo, por lo que se puede concluir que la especie orgánica inhibe la reducción del  $\text{O}_2$  ya que ésta ocupa los sitios activos del semiconductor, **figura 56**.



**Figura 55.** Voltametría lineales en el anillo de Pt, burbujeando  $\text{O}_2$  a 1500rpm a concentración  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M, y distintas concentraciones de p-metoxifenol.



**Figura 56.** Representación de la disminución de la corriente del anillo a medida de que se añade p-metoxifenol.

**Conclusiones**

- Las medidas de fotocorriente pueden verse afectadas por una serie de parámetros: cristalinidad de las partículas, la conductividad de la película, la intensidad de la luz, y por la interconexión eléctrica de las partículas.
- Las películas de  $\text{TiO}_2$  realizadas por métodos a baja temperatura no presentan características de fotosensibilidad, además de no poseer una conductividad adecuada para la realización de medidas fotoelectroquímica.
- La corriente de oxígeno fotogenerado en presencia de fenol, disminuye a medida de que aumenta la velocidad de rotación, característico de un sistema controlado por difusión. Esto permite concluir que las velocidades superficiales son más rápidas que el transporte de materia hacia la superficie del electrodo, bajo las condiciones hidrodinámicas estudiadas.
- La presencia de fenoles presenta un efecto de inhibición en la reacción de reducción de oxígeno, probablemente por competencia de los sitios activos del semiconductor.
- La variación del  $V_{fb}$  al adicionar fenol, es debida a variaciones en las propiedades del semiconductor. El desplazamiento de la banda de conducción desfavorece la descomposición del agua.

**Recomendaciones**

- Para estudios de fotoelectroquímica no se recomienda utilizar métodos a bajas temperaturas.
- Se recomienda utilizar electrodos que no se encuentren encofrados en teflón, ya que los mismos no resisten las altas temperaturas.
- Utilizar electrodos de disco-anillo que se les puede extraer el disco, con este tipo de electrodo se puede realizar tratamiento térmico. Si se desea realizar un estudio de la cinética de oxidación de los compuestos orgánicos bajo esta técnica utilizando el dióxido de titanio como semiconductor, se puede utilizar este tipo de electrodo.
- Se recomienda anodizar una barra de Ti, para obtener una película uniforme, a la cual se le puede controlar el grosor y realizar tratamiento térmico para obtener  $\text{TiO}_2$ .
- Para obtener medidas de fotocorriente, es recomendable trabajar con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , ya que los mismos presentan una mayor área superficial, y se puede controlar la altura de los mismos.

**Bibliografía**

1. B. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 3ed Prentice Hall. New Jersey (1990) pp 55-56.
2. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2°ed. E.E.U.U.(2001).
3. U. Stimming, *Photoelectrochemical studies of passive films. Electrochimica Acta*, 31 (4), 415-429 (1986).
4. G. Bemski, *Semiconductores*. Monografía N° 6 (1970).
5. A. M. Peiro Muñoz, Tesis Doctoral. *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodología en química verde: eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos, preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves*. UAB (2003).
6. C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 588–593 (2008).
7. M.A. Gondal, M.N. Sayeed, A. Alarfaj, *Chemical Physics Letters*, 445, 325-330 (2007).
8. C. Borrás, J. Mostany, B.R. Scharifker. *Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research*, 79-100 (2005).

9. H. Hu, Wenjun Xiao, Jianwei Shi, Dannong He, Wenfeng Shangguan. *Journal Sol-Gel Sci. Technol*, 45 1-8 (2008).
10. C. Berzoy Llerena. Tesis de Grado. *Oxidación Electroquímica de p-metoxifenol y p-nitrofenol sobre electrodos de SnO<sub>2</sub>-Sb*. USB (2004).
11. C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, 39, 1857-1862 (1994).
12. Li Guoting, Jiunhui Qu, Xiwang Zhang., Huijuan Liu, Haining Liu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259 238-244, (2006).
13. E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochimica Acta*, 38, 47-55 (1993).
14. M.A. Gondal, Z. Seddigi, *Chemical Physics Letters*, 417, 124–127 (2006).
15. J. M. Costa, *Fundamentos de electródica: cinética electroquímica y sus aplicaciones*, Alhambra, Primera Edición, México (1981).
16. Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, (1940).
17. B. Parkinson, Franco Decker, J.F. Juliao, M. Abramovich, Hélio C. Chagas, *Electrochimica Acta*, 25, 521-525 (1979).
18. Nancy S. Foster, Carl A. Koval, Jeffrey G. Sczechowski, Richard D. Noble, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 406, 213-217 (1996).

19. David Sopchak, Barry Miller, Yitzhak Avyigal, Rafi Kalish, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538-539, 39-45 (2002).
20. C. Borrás, C. Berzoy, J. Mostany, J.C. Herrera, B.R. Scharifker. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 98-104 (2007).
21. B Paramaconi. Rodríguez P., Tesis de Grado. "Estudio cinético de la oxidación electroquímica de *p*-metoxifenol sobre óxidos metálicos. USB (2003).
22. B. Su, Yongjun Ma, Yongling Du, Chunming Wang, *Electrochemistry Communications*, 11, 1154-1157 (2009).
23. Y. Hu, *Journal of Crystal Growth* 275, 563-568 (2005).
24. A. M. Peiró, Enric Brillas, José Peral, Xavier Doménech, José A. Ayllon, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2769-2773, (2002).
25. R. J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jiménez González, Miguel A. Blesa, *Enciclopedia de Fotocatálisis, Materiales para fotocatalisis y electrofotocatálisis*, Capítulo 7 ,143- 161.
26. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in solid state chemistry*, 32, 33-177, (2004).
27. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H.W. Henniscke, *Journal of Materials Science*, 30, 5307-5312, (1995).

28. J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach, *Inorganic Chemistry*, 11, 2381-2390 (1970).
29. H. Park, Wonyong Choi, *Journal Physics Chemical B*, 109, 11667-11674, (2005).
30. H. Park, Choi. S., Lee, W-Y. *Anal. Chem.*, 73, 4250, (2003).
31. A.E. Jimenez Gonzalez, S. Gelover Santiago, *Semiconductor Science and Technology*, 22, 706-716 (2007).
32. Bard, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Editorial Wiley-vch. Capitulo 1, (2002).
33. A. Fujishima, Kenichi Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972).
34. A. L. Linsebigler, Guangquan Lu., John T. Yates, *Chemical Review*, 95, 735-758 (1995)
35. M.D. Earle, *Physical Review*, 61, 56-62 (1942)
36. J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Editorial Dover, Capitulo 8, (1971).
37. P.A. Christensen, T.A. Egerton, S.A.M. Kosa, J.R. Tinlin, K. Scott, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 683-692 (2005)
38. M.H. Miles, A.N. Fletcher, G.E. Mcmanis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 163, 429-436 (1984).
39. J. M. Bolts, Mark S. Wrighton, *The Journal of Physical Chemistry*, 24, 2641-2645 (1976)
40. C. A. Koval, Jason N. Howard. *Chemical Review*, 92, 411-433 (1992)



## Notación y Unidades

A = área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

BC: energía de la banda de conducción (eV)

BV: energía de la banda de valencia (eV)

D = coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

e: es la carga eléctrica del electrón

$E_F$ : energía del nivel de Fermi (eV)

$E_{FB}$  = energía de banda plana (eV)

$E_g$  = energía brecha de banda (eV)

$E_{\text{REDOX}}$  = energía de la cupla redox (eV)

ESC= electrodo saturado de calomen

ENH = electrodo normal de hidrogeno

F = constante de Faraday (C/mol)

$i_0$  = corriente de intercambio ( $\text{Acm}^{-2}$ )

i = corriente (A)

k = constante cinética ( $\text{cms}^{-1}$ )

$L_p$ = longitud de los portadores minoritarios

T = temperatura (K)

$V_{fB}$ = potencial de banda plana

W = longitud de la capa de agotamiento