

## PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS A PARTIR DE SOLES ESTABLES PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL POR FOTOELECTROCATÁLISIS USANDO LUZ VISIBLE

*Diana Rey, Eduard Valenzuela, Martha Niño\**

Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT, Centro de Materiales y Nanociencias - CMN, Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará, Km. 2 vía El Refugio, C.P. 681011, Piedecuesta (Santander), Colombia.

\*Contacto: marthan@uis.edu.co

### RESUMEN

Películas delgadas de óxidos de titanio dopados con nitrógeno fueron preparadas a partir de soles estables obtenidos con etóxido e isopropóxido de titanio (IV) como precursores de titanio y etilendiamina como precursor de nitrógeno, usando como sustrato acero inoxidable 304. Los soles se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y tamaño de partícula. Las películas se obtuvieron empleando la técnica *dip-coating* y fueron caracterizadas por DRX y SEM. La degradación de soluciones acuosas de fenol (50 ppm) se realizó usando como fotoánodo las películas y como cátodo acero inoxidable 304, un potencial de 1.2 V fue aplicado, empleando luz visible. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas se analizaron por voltametría de barrido lineal. El seguimiento de la degradación de fenol se realizó por espectroscopia UV-Vis. Las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS realizaron la oxidación del fenol en solución acuosa con porcentajes de degradación de alrededor del 50%.

**Palabras Clave:** *Fotoelectrocatalisis, Etóxido de titanio (IV), Isopropóxido de titanio (IV), oxidación del fenol*

### ABSTRACT

Thin films of nitrogen-doped titanium oxide were prepared from stable sols obtained with ethoxide and isopropoxide titanium (IV) as titanium precursor and ethylenediamine as precursor of nitrogen, using 304 stainless steel. The sols were characterized by infrared spectroscopy and particle size. The films were obtained using *dip-coating* technique and were characterized by XRD and SEM. Degradation of phenol aqueous solutions (50 ppm) was carried out using as photoanode the N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS thin films and 304 stainless steel as the cathode, a power of 1.2 V was applied, with visible light. The electrical properties of thin films were characterized by linear sweep voltammetry. Monitoring the degradation of phenol was carried out by UV-Vis spectroscopy. Phenol oxidation in aqueous solutions with N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS thin films was around of 50%.

**Keywords:** *Photoelectrocatalysis, Ethoxide titanium (IV), Isopropoxide titanium (IV), Oxidation of phenol*

## **1 INTRODUCCIÓN**

La utilización masiva de agua en las sociedades industrializadas es una de las principales causas directas de una amplia gama de efectos negativos, que se agrupan dentro del concepto de contaminación de aguas. Estos efectos traen consigo no solo una grave alteración del equilibrio natural en la vida acuática, sino también limitan el consumo del agua por parte del ser humano. A pesar que algunas fábricas textiles, farmacéuticas, petroquímicas, químicas y agrícolas cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no logran un óptimo rendimiento de depuración, debido a la presencia de compuestos aromáticos tales como el fenol que son difíciles de eliminar. Nuevos procesos que aportan alternativas de solución a esta problemática se constituyen la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis [1]. La fotoelectrocatalisis se ha venido desarrollando como un proceso alternativo que ofrece novedosos avances a nivel científico por su bajo costo, su alta eficiencia comparada con la fotocatalisis y electrocatalisis [2]. Los materiales semiconductores más utilizados son el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> dopado con metales y no metales ya que desplazan el umbral de absorción del TiO<sub>2</sub> hacia el visible [3]. En el presente artículo se muestran los resultados obtenidos del material preparado durante su caracterización y evaluación fotoelectrocatalítica de soluciones acuosas de fenol.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Preparación de las películas N-TiO<sub>2</sub>**

#### *2.1.1 Síntesis del sol mediante el método sol-gel*

Mediante el método de sol-gel se realizó la síntesis de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno, utilizando etóxido e isopropóxido de titanio (IV) como precursores metálicos y la etilendiamina (en) como dopante de nitrógeno, usando etanol e isopropanol como el solvente respectivo para cada alcóxido. Los soles fueron preparados con relaciones molares de en:alcóxido (1:1/3, 1:1 y 1:2) para cada precursor de titanio, las relaciones molares alcóxido:alcohol (1:20) y alcóxido:agua (1:0.5). Una solución de etilendiamina, alcohol y alcóxido se mezcló con una solución de agua: alcohol hasta obtener un sol estable.

#### *2.1.2 Elaboración de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS.*

Las películas delgadas N-TiO<sub>2</sub> se prepararon mediante la técnica *dip-coating* a partir de soles estables, utilizando acero inoxidable 304 como sustrato, se secaron a 120°C durante 20 minutos se llevó a calcinación a 400°C durante una hora

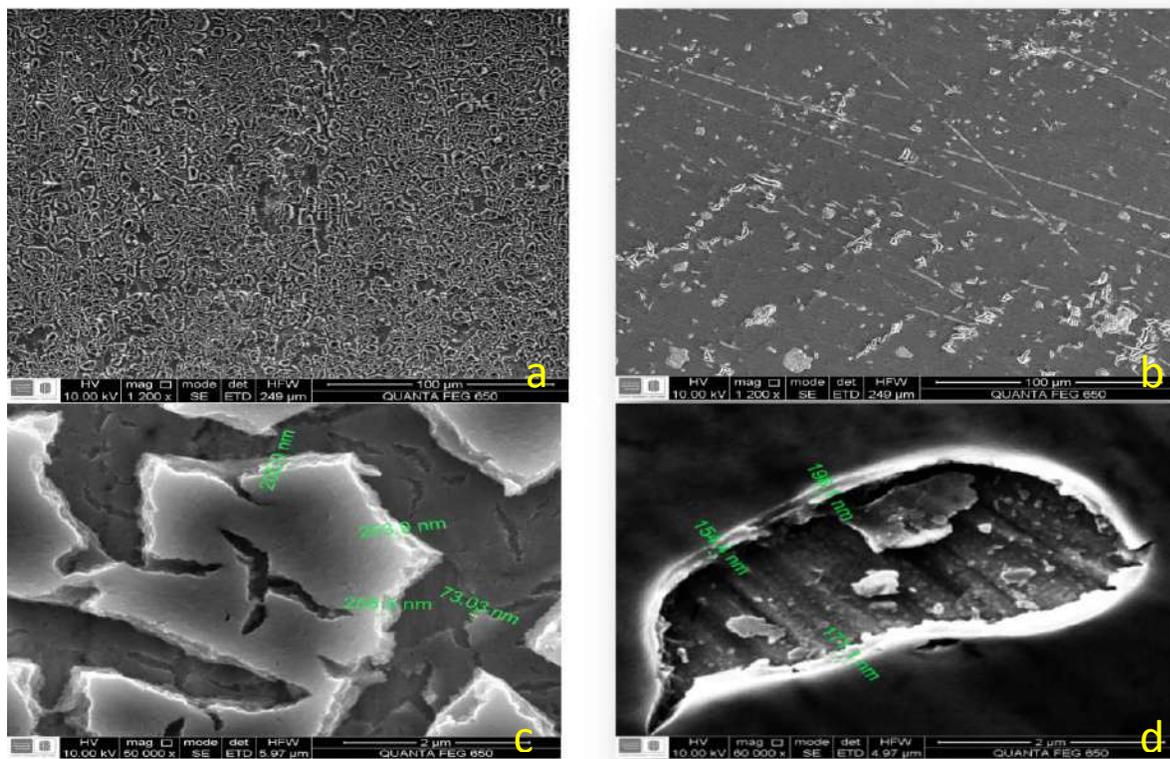
### **2.2 Evaluación de las películas delgadas N-TiO<sub>2</sub> / 304SS en la degradación fotoelectrocatalítica de fenol.**

La fotodegradación del fenol se realizó en una celda fotoelectrocatalítica de vidrio, se utiliza como fotoánodo películas N-TiO<sub>2</sub> / 304SS con un área 2x2 cm<sup>2</sup> y como cátodo una lámina de acero inoxidable 304 con una área de 2x2 cm<sup>2</sup>, en 120 mL de solución acuosa de fenol 50 ppm y 0.1 M de NaCl, el fotoánodo se irradió continuamente con una lámpara de luz visible (PHILIPS 150 w/842, de halogenuro metálico), se aplicó un valor de voltaje de 1.2 V, el seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopia ultravioleta visible en un espectrofotómetro Agilent 8453.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

### 2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Las películas preparadas utilizando relación molar en:alcóxido 1:1/3 con isopropóxido de titanio (IV), presentaron una superficie más homogénea (figura 1a) con respecto a las elaboradas con etóxido de titanio (IV) (figura 1b), observando microfracturas, atribuido a la contracción del recubrimiento durante el tratamiento térmico, (figura 1c y 1d), para las películas con isopropóxido y etóxido de titanio (IV) respectivamente, los valores indicados corresponden al espesor de capa.



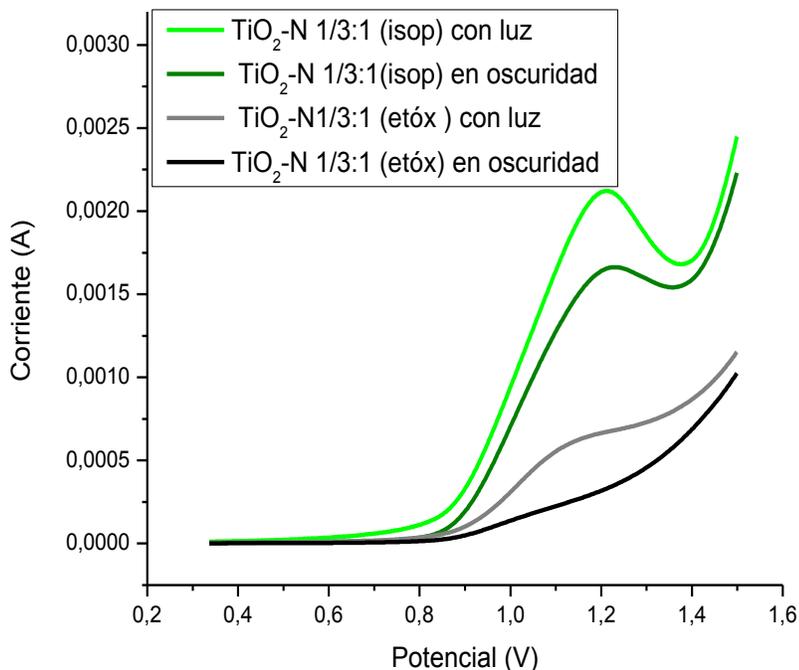
**Figura 1.** Micrografías de SEM de películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS empleando isopropóxido de titanio (IV) (a y c) y etóxido de titanio (IV) (b y d) con magnificaciones de 1200x y 50000x.

### 2.3.2 Caracterización electroquímica

#### 2.3.2.1 Medidas Voltamperométrica de barrido lineal

En la figura 2, se muestra el potencial de oxidación del fenol de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS para los dos precursores de 1.15 V, seguido de un decaimiento de la corriente

debido a que el proceso de oxidación se encuentra limitado por el proceso de difusión, el electrodo no presenta suficiente área efectiva para soportar el número de moléculas fenol por segundo que llegan a su superficie [4]. Finalmente se evidencia la evolución del medio originándose un aumento de corriente. Las películas preparadas con isopropóxido de titanio (IV) presentaron una mayor fotocorriente en presencia de luz visible que las preparadas con etóxido de titanio (IV).



**Figura 2.** Voltamperograma lineal de películas N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS con luz y sin luz empleando etóxido e isopropóxido de titanio (IV).

## 2.4. EVALUACIÓN FOTOELECTROCATALITICA

### 2.4.1 Degradación fotoelectrocatalítica del fenol

En la tabla 1 se muestran la fotoelectroactividad de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS y TiO<sub>2</sub>/ 304SS preparadas con una capa y con relación molar en:alcóxido 1:1/3 1:1 y 1:2 durante la oxidación del fenol. Las películas dopadas con nitrógeno presentaron una mayor actividad en la degradación de fenol alcanzando un 50% para las relaciones molares 1:1/3 y 1:2, mientras que la relación 1:1 presentó el valor mas bajo. Las películas sin dopar presentaron un porcentaje de degradación de fenol del 9.32% para el isopropóxido de titanio y del 4.32% etóxido de titanio (IV). No se logró la obtención de soles estables durante la preparación con etóxido de titanio (IV) para las relaciones molares en: alcóxido de 1:1 y 1:2.

**Tabla 1.** Foelectroactividad de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS y TiO<sub>2</sub>/ 304SS preparadas con una capa durante la degradación de fenol.

| RELACIÓN MOLAR (en:alcóxido) | PRECURSOR DE TITANIO                                   |       |          |   |       |          |
|------------------------------|--|-------|----------|---|-------|----------|
|                              | ISOPROPÓXIDO DE TITANIO (IV)<br>% degradación de fenol |       |          | ETÓXIDO DE TITANIO (IV)<br>% degradación de fenol |       |          |
|                              | R1   | R2    | Promedio | R1  | R2    | Promedio |
| N-TiO <sub>2</sub> (1:1/3)   | 49.46  | 51.51 | 50.00    | 48.81   | 48.30 | 49.00    |
| N-TiO <sub>2</sub> (1:1)     | 21.80  | 20.13 | 21.00    | -   | -     | -        |
| N-TiO <sub>2</sub> (1:2)     | 48.70  | 48.46 | 48.58    | -   | -     | -        |
| TiO <sub>2</sub>             | 9.32   | 9.33  | 9.32     | 4.32  | 4.33  | 4.32     |

En la tabla 2 se muestra la foelectroactividad de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS y TiO<sub>2</sub>/ 304SS preparadas con una, dos y tres capas y con relación molar en:alcóxido 1:1/3 durante la oxidación de fenol.

**Tabla 2.** Foelectroactividad de las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>/ 304SS y TiO<sub>2</sub>/ 304SS preparadas con una, dos y tres capa durante la degradación de fenol para una relación molar en:alcóxido 1:1/3.

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

Las películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub> con un número de capas igual a tres presentaron un mayor porcentaje de degradación de fenol, ver tabla 2. La fotocatalisis con la implementación de TiO<sub>2</sub> en suspensión, se ha utilizado para la degradación de fenoles y de cloro-fenoles presentando porcentajes de remoción de alrededor del 50% [5-6], la desventaja de este proceso es que involucra una posterior separación del catalizador, lo cual hace más tedioso y extenso el proceso catalítico favoreciendo el uso del TiO<sub>2</sub> soportado y dopado en un proceso que combina la fotocatalisis con la electrocatalisis.

### 3. CONCLUSIONES

El método sol-gel permitió preparar soles estables con etóxido e isopropóxido de titanio (IV), mostrando el isopropóxido de titanio (IV) una mayor estabilidad y resistencia a la hidrolisis, mientras que los preparados con etóxido de titanio (IV) implican una mayor dificultad de preparación causada por su fácil gelificación.

#### **4. AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la Universidad Industrial de Santander por el soporte económico del proyecto 5185 y al Centro de Materiales y Nanociencias.

#### **5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Martin S.T., Herrmann H., Choi W., Hoffmann M.R. "Time-resolved microwave conductivity: Part 1. TiO<sub>2</sub> photoreactivity and size quantization". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, 33153-322. 1994.
2. Fujishima A., Zhang X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", Comptes Rendus Chimie, 750-760. 2006.
3. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki K., Taga A., "Visible-Light Photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", Science, 269-271. 2006.
4. Celis E, Suesca J. "Evaluación de la etilendiamina y etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO<sub>2</sub> para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol". Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013.
5. Carpio E., Ponce S., Rodríguez J., Solís J., Estrada W. "Degradación fotocatalítica del fenol usando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre carbón activado". X Simposio Peruano de Energía Solar. 2012.
6. López-Ojeda G.C., Vargas-Zavala A.V. "Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>". Rev. Int. Contam. Ambie. 27 (1) 75-84, 2011.