



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO  
EN  
ELECTROQUÍMICA.



---

**“CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR  
FOTOELECTROQUÍMICO PARA LA DESTRUCCIÓN  
DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN  
EFLUENTES ACUOSOS”**

PRESENTADO  
POR:

**JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ**

PARA OBTENER EL GRADO  
DE:

**MAESTRÍA EN  
ELECTROQUÍMICA**

## Indice.

<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	1
1. Justificación.....	2
1.1. Objetivos.....	5
1.2. Metas.....	5
1.3. Hipótesis.....	5
<b>Capítulo II. Fundamentos</b> .....	6
2.1. Antecedentes.....	6
2.2. Teoría de Bandas.....	8
2.2.1. Conductores, aisladores y semiconductores.....	10
2.2.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	14
2.3. Unión entre dos fases.....	17
2.3.1. Interfase Semiconductor – Electrolito.....	18
2.3.2. Electrodo Semiconductores: Electroquímica.....	21
2.4. Fotoelectroquímica.....	23
2.5. Electrodo Nanocristalino Semiconductores (ENCS).....	29
2.5.1. Aspectos Generales de las Estructuras Nanocristalinas de TiO <sub>2</sub> .....	31
2.5.2. Acción de la luz sobre un ENCS.....	32
2.5.3. Interfase electrolito-ENCS.....	32
2.5.4. Fotogeneración de pares electrón-hueco y su separación.....	33
2.6. Procesos fotoelectrocatalíticos.....	34
2.6.1. Fotoelectrolisis del agua (REH/REO).....	35
2.7. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada para resolver problemas ambientales.....	37
2.7.1. Antecedentes.....	37
2.7.2. Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de aguas residuales.....	38
2.7.3. Peróxido de Hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	39
2.8. Electroquímica del Oxígeno.....	40
2.8.1. Mecanismos de reacción.....	40
2.9. Radicales libres OH.....	43
2.9.1. Procesos Fenton.....	44
2.9.2. Procesos Fenton Fotoasistidos.....	45
2.9.3. UV/Fe <sup>3+</sup> -Oxalato/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
2.9.4. Incorporación de ENCS en los procesos de oxidación avanzada.....	46
2.9.5. Generalidades de la Fotocatálisis.....	46
2.9.6. Parámetros que influyen el tratamiento fotocatalítico del agua.....	48
<b>Capítulo III. Metodologías experimentales e instrumentación</b> .....	50

3.1. Resumen del desarrollo experimental.....	50
3.2. Construcción del fotoreactor.....	51
3.2.1. Vistas inferior y superior del fotoreactor.....	52
<b>Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>56</b>
4.1. Vidrios Conductores.....	56
4.2. Preparación de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO <sub>2</sub> .....	62
4.3. Potencial óptimo de reducción de oxígeno.....	66
4.4. Generación de peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en ambos electrodos, grafito y TiO <sub>2</sub> .....	66
4.5. Generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre el grafito sin membrana de separación.....	67
4.6. Generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre el electrodo de grafito con membrana de separación.....	69
4.7. Generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en presencia del electrodo de TiO <sub>2</sub> sin irradiación de UV.....	71
4.8. Generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en presencia del electrodo de TiO <sub>2</sub> con irradiación de UV.....	73
4.9. Generación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> únicamente con el electrodo de TiO <sub>2</sub> irradiado con UV.....	76
4.10. Cálculo de las pendientes en la generación máxima de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	78
4.11. Análisis del efecto fotovoltaico.....	79
4.12. Efecto del flujo en la generación del peróxido de hidrógeno.....	79
4.13. Oxidación del compuesto orgánico.....	81
4.13.1. Procesos Fenton.....	81
4.13.2. Oxidación del colorante sólo con irradiación UV.....	82
4.13.3. Procesos Fenton-Fotoasistido. (POA).....	83
<b>Capítulo V. Conclusiones.....</b>	<b>87</b>
<b>Puntos por mejorar.....</b>	<b>89</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>90</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>100</b>

## Abstract.

This work covers the preliminary results on the design and construction of a photoelectrochemical laboratory-scale reactor aimed to treat waste-waters at moderate acidic pH conditions at room temperature.

Nanocrystalline semiconductor  $\text{TiO}_2$  electrodes were therefore prepared and incorporated into a cylindrical cell in which a carbon cloth was also fit to achieve the in-situ electrogeneration of hydrogen peroxide from the oxygen reduction reaction at the cathode. Experiments in which the semiconductor anode was illuminated with a UV lamp, demonstrated that electrogeneration of hydrogen peroxide also took place on the surface of the semiconductor electrode.

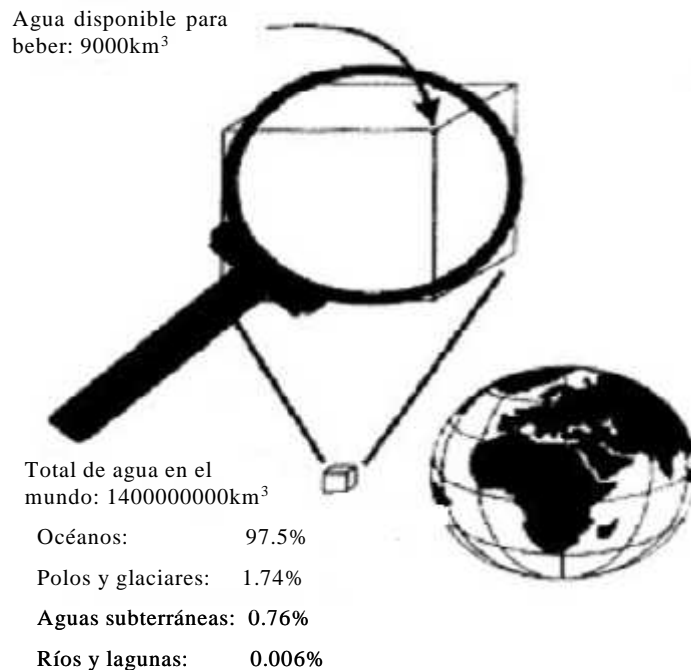
Addition of small quantities of  $\text{Fe(II)}$  ions to the reactor, resulted in Fenton reagent solutions that were then capable of the substantial decrease of the absorbance of a model contaminant (yellow 58) in a time frame smaller than an hour.

The obtained results, therefore suggest that the electrochemical, photo-assisted, reactor explored in this work, constitutes a very attractive alternative for the development of a new technology for waste-water treatment.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

El indiscriminado aumento en el consumo de agua por los procesos industriales y el uso doméstico nos están llevando a la escasez del vital líquido, por ello, la urgente necesidad de conservar y reciclar la limitada cantidad de agua que existe sobre la tierra, ha forzado a la humanidad a investigar y desarrollar nuevos métodos y tecnologías para el tratamiento y manejo de este recurso.[1]

El agua disponible para consumo humano es de aproximadamente  $9000\text{km}^3$  (Fig. 1.1), y el 80% de las enfermedades en países en vías de desarrollo son causadas por un deficiente tratamiento del agua.[2]



*Fig. 1.1) Ilustración de los recursos del agua en el mundo.*

De acuerdo a estimaciones de la World Health Organization (WHO):

- 1.2 billones de personas (1/4 parte de la población del mundo) toma agua limpia de lagos.
- 1.4 billones de personas no tiene una higiene satisfactoria en el agua de la que disponen.

- Más de 80 países (>40% de la población mundial) sufren escasez de agua.

A la fecha, tres estrategias en el tratamiento de agua se han planteado para su potabilización y reciclaje: [3]

- a) Tratamiento químico del agua contaminada que se puede usar para consumo: Tratamiento de las aguas subterráneas y superficiales.
- b) Tratamiento de las aguas que contienen compuestos tóxicos, biológicos ó no degradables.
- c) La aplicación de los procesos de oxidación avanzada (POA) serán punto clave en la destrucción de materiales peligrosos, y su empleo será de gran utilidad en el tratamiento del agua.

En los próximos 25 años, la investigación en el campo del tratamiento del agua seguirá teniendo un crecimiento importante. Los rigurosos controles de la contaminación, y la estricta legislación ambiental en muchos países dará como resultado la búsqueda de nuevas y mejores tecnologías en el tratamiento de aguas residuales. [4]

## **1. Justificación.**

La remoción de compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos que se encuentran en los suministros de agua, y como desechos en las descargas de los efluentes industriales y domésticos son difíciles de tratar, y la mayoría de las veces estos tratamientos son costosos si se emplean los métodos biológicos y fisicoquímicos tradicionales.

En los últimos años se ha trabajado con el método de oxidación química, como un proceso en el tratamiento de aguas, el cual ha resultado ser más eficiente que otras tecnologías tales como: Tratamientos biológicos, procesos fisicoquímicos, e incluso la ósmosis inversa.[5]

La ventaja de la oxidación química es que sus reactivos se pueden generar *in situ*, tal es el caso del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico completamente amigable con el medio ambiente, no genera residuos peligrosos puesto que se genera a partir de oxígeno y agua. Ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de compuestos orgánicos, en los procesos para palidecer la pulpa del papel, en el tratamiento de aguas residuales, etc. Con respecto al medio ambiente, el  $H_2O_2$  se utiliza como una fuente de oxígeno suplementaria para reforzar la bioremediación de acuíferos contaminados [6]. Además el  $H_2O_2$  acoplado con ozono o radiación UV descompone eficientemente compuestos orgánicos en solución acuosa.

La aplicación más común del peróxido de hidrógeno es como precursor del reactivo de Fenton; una mezcla acuosa de  $H_2O_2$  y sales de  $Fe^{2+}$ . En condiciones ácidas, la reacción entre el  $H_2O_2$  y el  $Fe^{2+}$  genera radicales libres  $\bullet OH$  que son especies con gran potencial para oxidar compuestos orgánicos e incluso algunos inorgánicos.

El peróxido de hidrógeno puede ser generado *in-situ* a partir del agua, hidrógeno y oxígeno usando procesos térmicos, fotoquímicos y eléctricos. En el capítulo II se hace una descripción detallada de estos métodos.

El empleo de la electroquímica y de electrodos semiconductores nanocristalinos para promover fenómenos fotocatalíticos con la ayuda de la radiación UV, es otra técnica que ha dado buenos resultados en el reciclaje del agua, puesto que al acoplarlos con los procesos de oxidación química surge lo que conocemos como “Procesos de Oxidación Avanzada”. En la figura 1.2 se presenta una nanopartícula semiconductor de  $TiO_2$ , en la cual se aprecia que mediante la excitación de ésta con luz UV a una longitud de onda adecuada, podemos promover un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), creando un hueco ( $h^+$ ) en la (BV). Esta especie se aprovecha para llevar a cabo una reacción de oxidación. Este tipo de dispositivos es eficiente en la oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos.

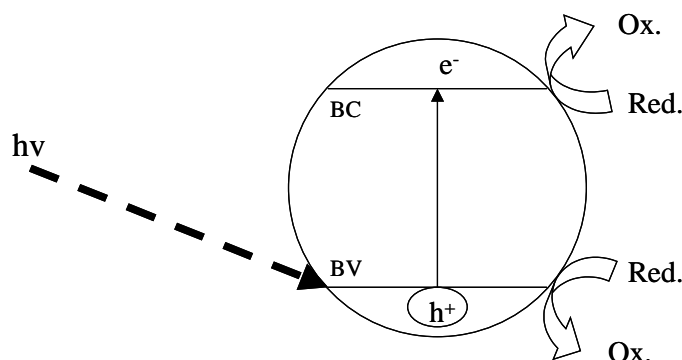


Fig. 1.2) Nanopartícula de  $TiO_2$  en la cual se aprecia como se lleva a cabo un proceso fotocatalítico.

Con base en este principio (Fig. 1.2), ha surgido el desarrollo de las celdas fotoelectroquímicas de gran área superficial (Fig. 1.3), una tecnología emergente en el tratamiento de aguas residuales, en las que como se puede ver, un sistema de dos electrodos, absorbe radiación electromagnética que se emplea para promover reacciones químicas específicas. En estos sistemas el ánodo es el electrodo semiconductor nanoparticulado, el cátodo es de un material específico que promueve la generación de un oxidante fuerte (en este caso  $H_2O_2$ ), y en solución, se encuentran las especies que deseamos oxidar.

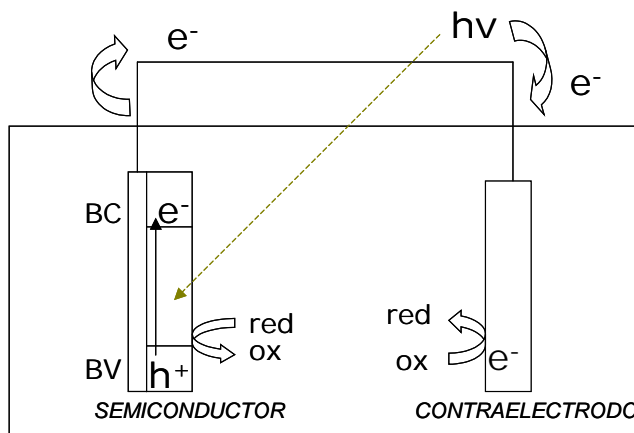


Fig. 1.3) Celda fotoelectroquímica.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la generación *in-situ* del  $H_2O_2$  en dos formas básicas: Electroquímica y Fotoelectroquímica. Además se reportan los logros en la construcción de un reactor en el cual se acoplaron ambos métodos, buscando la destrucción de un compuesto orgánico representativo.

En el capítulo II, se presenta una revisión bibliográfica de los antecedentes del uso de electrodos semiconductores nanocristalinos como dispositivos fotoelectroquímicos en el tratamiento y reciclado del agua.

En los capítulos III y IV se presentan las metodologías y técnicas empleadas en el desarrollo del trabajo, así como el análisis y discusión de los resultados obtenidos durante estos estudios.

En el capítulo V se plantean las conclusiones del trabajo, así como los puntos a mejorar para eficientar esta tecnología.



## 1.1. Objetivos.

❖ *El objetivo general de este trabajo es:*

Definir un sistema de tratamiento fotoelectroquímico para la remoción de compuestos orgánicos presentes en agua.

❖ *El objetivo particular del proyecto es:*

Mejorar la eficiencia en la oxidación de compuestos orgánicos mediante el uso del reactivo de Fenton generado *in-situ*, además de promover eventos fotoelectroquímicos interfaciales sobre las superficies de los electrodos nanocristalinos semiconductores (ENCS) de TiO<sub>2</sub> al incorporarlos al reactor.

## 1.2. Metas.

- Construcción de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO<sub>2</sub>, los cuales se pretende incorporar a las celdas fotoelectroquímicas para emplearlos como electrocatalizadores en el tratamiento de los compuestos orgánicos presentes en el agua.
- Desarrollo de celdas fotoelectroquímicas (foto reactores) para el tratamiento de compuestos orgánicos en agua mediante la generación *in-situ* del reactivo de Fenton.

## 1.3. Hipótesis.

❖ La oxidación de algunos compuestos orgánicos mediante el uso del reactivo de Fenton, puede ser mejorada promoviendo eventos fotoelectroquímicos interfaciales en ENCS-TiO<sub>2</sub> incorporados a un reactor.

## CAPITULO II. FUNDAMENTOS.

### 2.1. Antecedentes.

La fotosíntesis, es la función más importante que tienen las plantas verdes y que consiste en la captación de luz solar para convertirla en energía química, que se almacena en los productos de reacción. Este fenómeno se efectúa en los cloroplastos, gracias a la presencia de la clorofila, una molécula organo-metálica que tiene propiedades semiconductoras. [7]

Los semiconductores como el silicio y germanio, iniciaron su camino triunfal dentro del desarrollo tecnológico en la década de los '40s con el descubrimiento de los transistores. Además, la capacidad de estos materiales de absorber energía luminosa y convertirla en un potencial eléctrico, es la base de las celdas solares que se han convertido en objetos comunes de nuestra vida diaria por su utilidad para activar diversos dispositivos como lámparas, calculadoras, juguetes, etc. [8]

Los semiconductores son elementos o sustancias químicas cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante. La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material para conducir una corriente y se mide en  $\text{ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  en el sistema MKS. Para un semiconductor los valores oscilan entre  $10^3 - 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , en comparación con los valores de  $10^7$  para los buenos conductores y  $10^{-17}$  para los buenos aislantes.

Los semiconductores exhiben propiedades conductoras que pueden ser dependientes de la temperatura, lo cual permite su uso como termistores (resistores dependientes de la temperatura), o también dependientes del voltaje, como en los varistores. Constituyen también los diodos rectificadores, cuyo efecto se debe a que el acoplamiento de dos tipos de semiconductores pueden presentar altas resistencias en función del sentido en que fluye la corriente eléctrica. Un uso muy extendido de dichos rectificadores se tiene en los componentes de equipos eléctricos diseñados para convertir la potencia eléctrica de corriente alterna en corriente directa.

La resistividad eléctrica (o sea el inverso de la conductividad) de los semiconductores también es dependiente de la presión y la frecuencia de la radiación electromagnética, así como de la pureza y de la perfección de sus estructuras cristalinas.[9]

El primer reporte sobre la electroquímica de los semiconductores fue publicado en 1955 por Brattain y Garrett, quienes examinaron las propiedades electroquímicas del germanio [10]. La historia fotoelectroquímica de los semiconductores, comenzó hace más de 100 años cuando el científico francés Edmond Becquerel descubrió el efecto fotoeléctrico, desde entonces se han realizado muchas investigaciones con la idea de convertir la luz solar en voltaje eléctrico o combustibles químicos. El sueño en común es capturar la energía que esta libremente disponible de la luz del sol y convertirla en ese valioso recurso que es la electricidad, o usarla para generar combustibles como el hidrógeno. El efecto fotovoltaico, se aprovecha del hecho de que los fotones que inciden sobre un semiconductor generan pares electrón-hueco, y una unión entre dos diferentes materiales puede crear una diferencia de potencial a través de la interfase. [11]

Aunque el concepto de semiconductor no existía en aquel tiempo, esta claro que los electrodos que Becquerel usó tenían propiedades semiconductoras. Entonces en la publicación de Brattain y Garret [10], el conocimiento de semiconductor electroquímico crecía firmemente, y varias revisiones y libros sobre este tema aparecieron en la década de los '70s. El progreso más significativo en la electroquímica de semiconductores se logró en la década de los '70s, activado por la publicación de Fujishima y Honda, quienes reportaron que el agua puede ser descompuesta en hidrógeno y oxígeno al iluminar un electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$  (Fig 2.1). La primera crisis petrolera estallo justo después de está publicación [12].

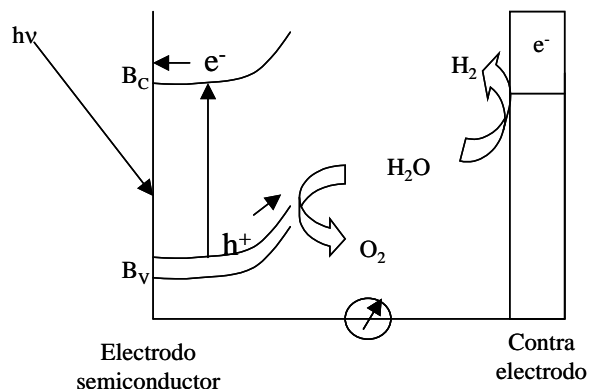


Fig. 2.1) Oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre un semiconductor.

La conversión de energía fotoelectroquímica usando electrodos semiconductores, ha despertado el interés de varios grupos de investigación como un medio posible para convertir la energía solar en energía química, hidrógeno, o electricidad. Como resultado de intensivas investigaciones en las últimas dos décadas, no sólo se tienen avances en el aumento de la eficiencia de conversión de la energía fotoelectroquímica, y la aplicación de electrodos semiconductores, si no que de igual forma se ha avanzado de manera significativa en la comprensión de sus propiedades electroquímicas. La electroquímica de semiconductores no sólo es importante para la conversión de energía solar, sino también para los procesos del depósito de materiales semiconductores en medio húmedo sobre superficies metálicas. [13]

Estas oportunidades crecen por que uno puede cambiar la energía libre de los electrones en la superficie de un semiconductor en gran magnitud si éste se ilumina, y además se puede estabilizar el estado de alta energía que se produce de ésta manera. Según la teoría de bandas de sólidos, los semiconductores exhiben una región de energía de electrón prohibida entre la banda de valencia, que es un conjunto de estados que está casi lleno con electrones y una banda de conducción, un segundo conjunto que está casi vacío.[14]

Para entender los fenómenos que ocurren en el semiconductor, es necesaria una revisión de los fundamentos del modelo llamado “*Teoría de Bandas*”.

## **2.2. Teoría de Bandas.**

Es sabido que cada átomo consta de un núcleo y de uno o más electrones que se encuentran en diferentes niveles de energía. Cuando un átomo interacciona con otro, se generan nuevos niveles, llamados de “unión” y “anti-unión”, según sea su influencia en el enlace químico. En un  $\text{cm}^3$  de cualquier material sólido se tienen unos  $10^{22}$  átomos estrechamente unidos y por lo tanto en interacción mutua. Debido al gran número de átomos presentes, se genera una gran cantidad de nuevos niveles, los cuales llegan a tener energías tan semejantes que prácticamente constituyen una región continua denominada *banda de energía*.

Los electrones que ocupan los niveles de mayor energía son comúnmente llamados electrones de *valencia*, ya que son generalmente los únicos que intervienen en los

procesos químicos. Al interaccionar los electrones que se encuentran en estos niveles se constituye la *banda de valencia*. Los niveles inmediatos de mayor energía contienen pocos o ningún electrón y dan lugar a la formación de la *banda de conducción*. Estas dos bandas suelen ser suficientes para describir los fenómenos de excitación y conducción electrónica. [9]

Considerando un sólido cristalino. Los átomos se encuentran ordenados según una red tridimensional, en la cual existen distancias interatómicas de equilibrio.

Imaginando un experimento ideal. Se supone que la red se dilata, es decir, que aumentan las distancias interatómicas. Eventualmente, los átomos llegan a estar tan alejados entre sí que es posible considerarlos como átomos aislados e independientes, tal como se encontrarían en un gas. El propósito de este experimento ideal es discutir los estados energéticos de los electrones en los átomos gaseosos y observar cómo se modifican estos estados energéticos cuando los átomos se aproximan cada vez más hasta que la red se ha contraído, y de nuevo ha alcanzado su estado original.

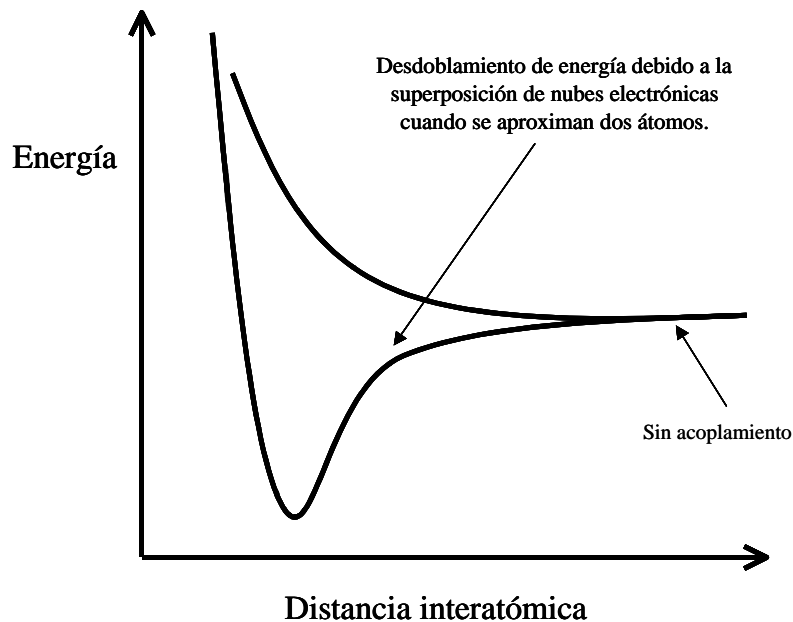
Los electrones se encuentran en un átomo gaseoso ordenados en capas. La estructura en capas es una consecuencia de que los niveles energéticos de los electrones han de obedecer a determinadas reglas cuánticas.

Los electrones ocupan los estados energéticos de acuerdo al principio de exclusión de Pauli: el número máximo de electrones por estado energético es dos y estos electrones deben poseer espines opuestos. Los estados energéticos forman enlaces o capas.

Cuando a una capa la ocupan dos electrones, el principio de Pauli requiere que los electrones siguientes se han de situar en capas más alejadas del núcleo. Es posible describir la situación de los distintos electrones utilizando el símil de una *nube electrónica*; la densidad de esta nube en un punto determinado es una medida de la probabilidad de hallar electrones en dicho punto.

Suponiendo que se aproximan entre sí dos átomos gaseosos. Mientras no se superpongan las nubes electrónicas de ambos átomos, los estados energéticos de los electrones continúan cumpliendo las reglas cuánticas correspondientes a los átomos gaseosos. Sin embargo cuando las nubes electrónicas empiezan a superponerse y los electrones entran en interacción con ambos átomos, se modifican las reglas que establecen los valores de los estados energéticos que inician entonces su cambio.

Se modifican en forma interesante: cada uno de los estados energéticos propio de un átomo gaseoso, se desdobra en dos estados: uno correspondiente a un estado de mayor energía y otro con una energía menor. (Fig.2.2)



*Fig.2.2) Desdoblamiento de los niveles energéticos en dos estados energéticos cuando se aproximan entre sí dos átomos gaseosos.*

Si se acercan entre sí tres átomos, cada uno de los estados energéticos de los átomos se desdoblan en tres estados energéticos, si son seis los átomos que se aproximan, el desdoblamiento conduce a la aparición de seis estados; en general si hay  $N$  átomos, cada estado energético de un átomo gaseoso se desdobla en  $N$  estados.

A continuación se utilizará la descripción simplificada de la teoría de las bandas de los sólidos para explicar las diferencias de la conductividad de los metales, semiconductores y aisladores.

### **2.2.1. Conductores, aisladores y semiconductores.**

La esencia de la conductividad eléctrica radica en la posibilidad de que se desplacen cargas eléctricas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Pero para que se desplace un electrón debe existir una banda de energía parcialmente vacía. Si todos los estados energéticos de una banda se encuentran completamente ocupados, un electrón no puede moverse, pues ¿ a qué estado se desplazaría si el principio de

exclusión de Pauli establece que no puede pasar a ninguno de los estados permitidos que están ya ocupados por dos electrones?. Por tanto, la diferencia de conductividad entre las distintas sustancias tienen que achacarse a la presencia de bandas vacías o *parcialmente* ocupadas.

Considerando un gráfico en que se representa la energía electrónica en función del diagrama de espacio interatómico (Fig.2.3), que muestra el resultado del experimento imaginario en que se contrae una red que se haya expandido.

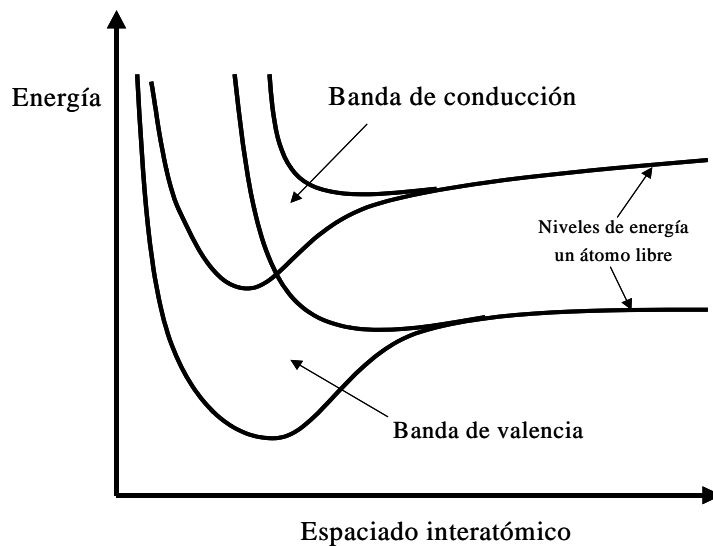


Fig. 2.3) Representación esquemática de la dependencia de la energía del espacio interatómico.

Supongamos primero que ésta contracción se detiene cuando el espaciado interatómico es  $d_M$  (Fig. 2.4).

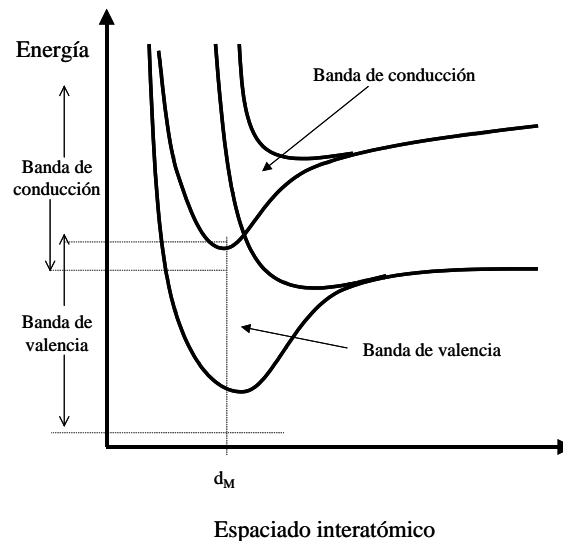


Fig. 2.4) Gráfica de las bandas de un metal con un espaciado interatómico,  $d_M$  que representa una superposición de las bandas de valencia y de conducción.

En este caso, en el interior del cristal, los estados energéticos de los electrones se agruparán en bandas, según la (Fig.2.4). Cabe hablar de la banda inferior, o banda de valencia, que resulta de la interposición de orbitales de valencia totalmente ocupados por electrones de los átomos individuales y de la banda superior o de conducción, fruto de la superposición de orbitales más altos, ocupados parcialmente, o vacíos, de los átomos. En dicho material pueden aparecer electrones móviles por dos caminos. En uno, la banda de valencia, que contiene electrones, solo queda ocupada parcialmente y origina así estados electrónicos a los que pueden emigrar los electrones; en el otro, aunque esta banda este parcialmente llena (banda de valencia) puede superponerse con una banda vacía (banda de conducción), en la cual los niveles energéticos vacíos permiten el desplazamiento de los electrones (Fig.2.4) puesto que existen muchos electrones de valencia (al menos uno por átomo) y también gran abundancia de estados vacíos, la concentración de los agentes de transporte de cargas móviles será elevada e igualmente la conductividad que depende de esta concentración. El cristal (por ejemplo cobre) *presentará conductividad metálica*.

Sin embargo, si el espacio interatómico de equilibrio en un determinado sólido es  $d_1$  (Fig.2.5), se observará que entre las bandas primera y segunda existe un intervalo de energías prohibidas.

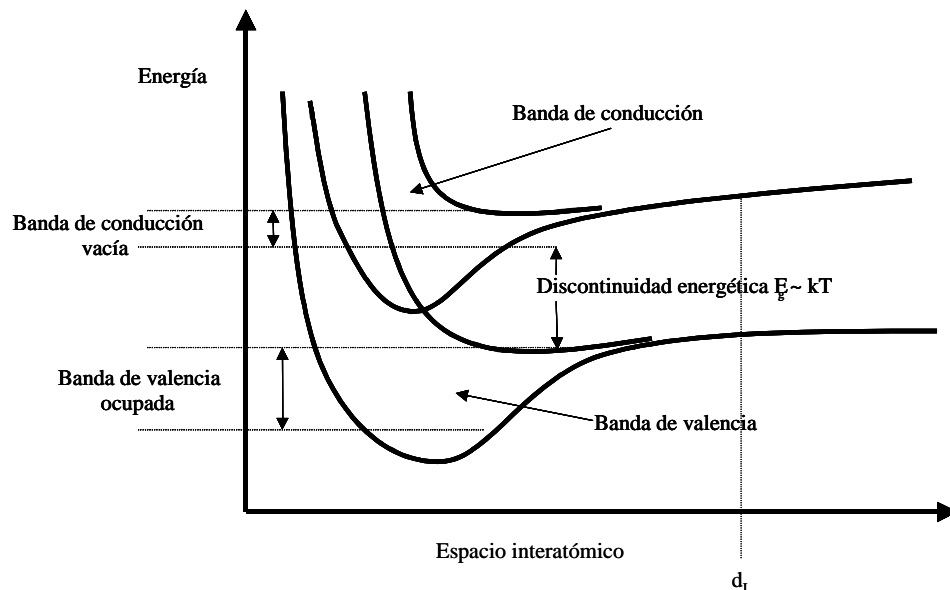


Fig. 2.5) Representación mediante el modelo de bandas de un aislador con un espaciado interatómico  $d_1$  que muestra la banda de valencia llena, separada de la banda de conducción vacía por una discontinuidad energética.



Qué sucederá si justamente hay el suficiente número de electrones para llenar la primera banda, la de valencia? (Fig.2.5). En este caso, los electrones no serán capaces de encontrar estados de energía vacantes accesibles en la banda de valencia que les permitan pasar a los mismos. Además, si la discontinuidad o salto energético  $E_g$ , es grande en comparación con la energía térmica de los electrones dada por la distribución energética  $kT$ , los electrones no podrán ser excitados térmicamente de forma significativa y pasar a la banda de conducción. En efecto, pues no habrá electrones móviles en ninguna de las dos bandas. La sustancia en cuestión, se *comportará como un aislador*.

Una tercera posibilidad, del máximo interés, es la que se presenta si la distancia interatómica es  $d_{sc}$  (Fig.2.6). Se observará que en este caso, el meollo de la situación es la presencia de una discontinuidad energética que separa la banda de valencia de la banda superior.

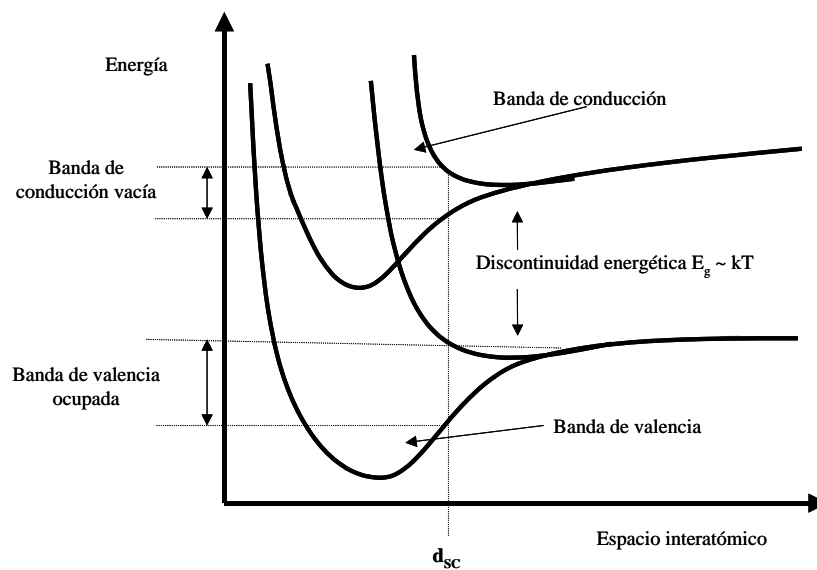


Fig.2.6) Representación de las bandas de un semiconductor con un espaciado interatómico  $d_{sc}$ ; presenta una pequeña discontinuidad energética entre las bandas de valencia y conducción.

Pero esta discontinuidad energética, en contraste con lo que sucede con los aisladores, no es mucho mayor que la que corresponde a la energía térmica de los electrones y, por tanto, lo suficientemente pequeña para que los electrones de la banda de valencia (es decir, los electrones usados para enlazar entre si los átomos) puedan ser excitados hasta la banda superior. La energía que se requiere para excitar los electrones a la banda superior puede proceder de los movimientos térmicos de los

electrones o de la luz que incide sobre el material. Una vez situados en la banda superior, estos electrones ocuparán muchos estados energéticos vacíos. Por consiguiente los electrones que han pasado a la banda de conducción pueden conducir electricidad. [15]

De acuerdo con la teoría de bandas, podemos establecer que en los electrodos semiconductores también existe una región de energía de electrón prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción llamada “*banda prohibida*” (band gap) . La magnitud de la banda prohibida para varios semiconductores se muestra en la siguiente tabla. [14]

Semiconductor	Banda prohibida (eV)	Long. de onda (nm)
Ge	0.67	1900
Si	1.14	1090
GaAs	1.43	870
GaP	2.26	550
CdS	2.42	510
TiO <sub>2</sub>	3.03	410
ZnO	3.2	385

Para que un semiconductor intrínseco muestre conductividad, los electrones deben saltar a través de la banda prohibida de la banda de valencia a la de conducción. El calor o la luz pueden aplicar la energía necesaria para que esto ocurra. Cuando un electrón es promovido de esta manera, éste se mueve en la banda de conducción y actúa como un transportador de carga. Adicionalmente, éste deja un hueco en la banda de valencia. En un semiconductor intrínseco, existe siempre el mismo número de transportadores.

### **2.2.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.**

Para aisladores, su banda prohibida es lo suficientemente amplia, de tal manera que los electrones no pueden ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. Para los semiconductores por otro lado, la banda prohibida no es tan grande, y los electrones pueden ser promovidos a la banda de conducción. La

promoción de electrones a niveles vacantes deja sitios cargados positivamente en la banda de valencia. Esto se conoce como la generación de un hueco (Fig.2.7) .

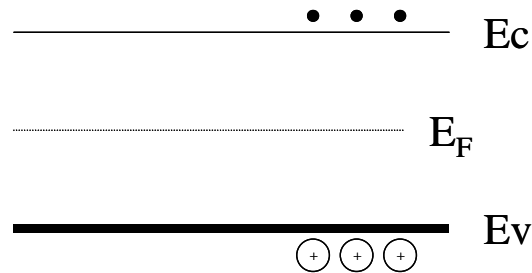


Fig. 2.7) Diagrama esquemático de los niveles de energía para un semiconductor intrínseco.

Los huecos se consideran como especies móviles que se desplazan a través del espacio, por la transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Los electrones pueden ser excitados a la banda de conducción ya sea por fenómenos térmicos o fotoquímicos. Existe otro método para la generación de transportadores de carga (electrones o huecos) dentro de un semiconductor, llamado *dopado*. El dopado contempla la adición de un elemento diferente dentro del semiconductor. El ejemplo más simple involucra la introducción de un elemento del grupo V (ejemplo P) o del grupo III (ejemplo Al) dentro de una red cristalina de un elemento del grupo IV (ejemplo Si). La adición de P dentro del Si introduce niveles de energía dentro de la banda prohibida cercano al nivel más bajo de la banda de conducción, por esto, se permite la fácil promoción de electrones dentro de la banda de conducción (Fig.2.8).

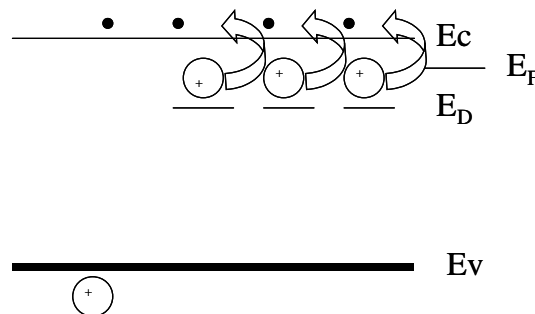


Fig. 2.8) Diagrama esquemático de los niveles de energía de un semiconductor tipo-n.

La adición de Al promueve niveles vacantes de energía cercanos al valor más alto de la banda de valencia, la cual permite la fácil promoción de los electrones a la banda de valencia (Fig.2.9).

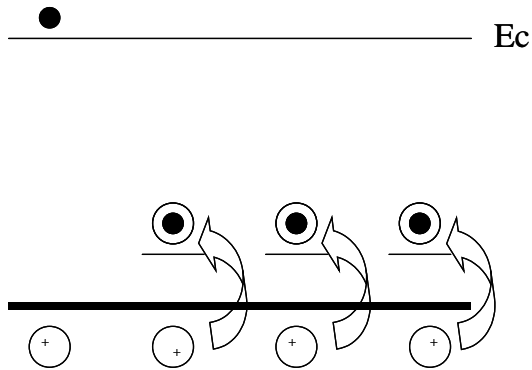


Fig. 2.9) Diagrama esquemático de los niveles de energía para un semiconductor tipo-p.

Esto genera la formación de huecos en la banda de valencia. A los semiconductores no dopados se les llama *semiconductores intrínsecos*. A los semiconductores dopados en los cuales el acarreador de carga dominante (mayoritario) es el electrón, se le denomina *semiconductor tipo-n*, mientras que a los semiconductores en los cuales los acarreadores mayoritarios son los huecos se les conoce como *semiconductores tipo-p*. [16,17]

Otro concepto importante en la discusión del estado sólido de materiales es el *nivel de Fermi*. Este se define como el nivel de energía en el que la probabilidad de ocupación por un electrón es  $\frac{1}{2}$ ; por ejemplo, para un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi tiende al punto medio de la banda prohibida (Fig. 2.10). [14,18]

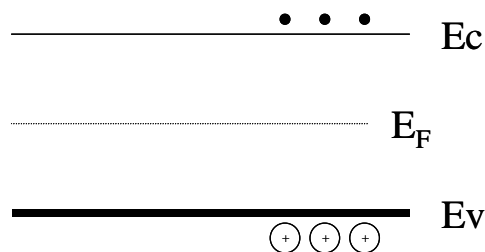


Fig. 2.10) Diagrama esquemático de los niveles de energía para un semiconductor intrínseco.

El dopante cambia la distribución de los electrones y huecos dentro del semiconductor y por lo tanto, cambia el nivel de Fermi. Para un semiconductor tipo-n el nivel de Fermi tiende a estar simplemente por debajo de la banda de conducción, mientras para un semiconductor tipo-p tiende a ubicarse por encima de la banda de valencia. A demás,

como en los electrodos metálicos, para electrodos semiconductores, el nivel de Fermi varía con el potencial aplicado, por ejemplo, moviéndonos a potenciales más negativos aumentamos el nivel de Fermi. [16]

### 2.3. Unión entre dos fases.

En general, si dos fases con diferentes potenciales químicos (nivel de Fermi) se ponen en contacto, las cargas se acomodan entre las fases para igualar su potencial químico o nivel de Fermi. Este principio de equilibrio ocurre en ambas fases, y dependiendo la naturaleza de la fase, produce o no dobles capas de carga en la interfase. Como sabemos la doble capa consiste de igual número de cargas de signo opuesto, creando un comportamiento capacitivo, esto se ilustra en la figura 2.11 para el caso de la interfase semiconductor-electrolito.

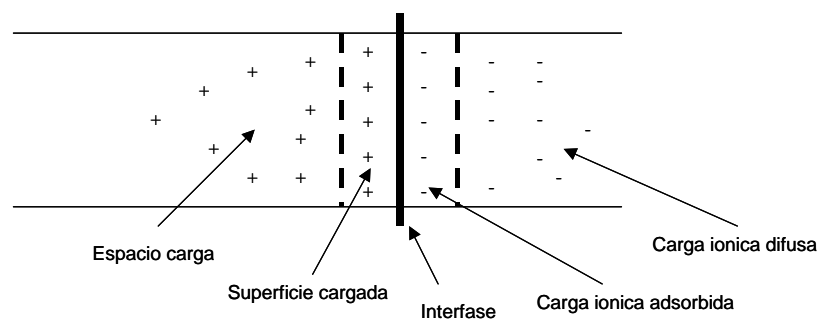


Fig. 2.11) Doble capa en la interfase semiconductor-electrolito.

Para metales en la interfase, la carga inducida reside sobre la superficie. Para los semiconductores, debido a su baja densidad de transportadores de carga libres, la carga inducida puede ser distribuida sobre una distancia relativamente amplia de la superficie; en este caso, la región de la doble capa inducida es llamada región espacio carga (Fig.2.11). Para líquidos en la interfase, la carga inducida es creada por especies iónicas, y existen dos regímenes de doble capa. La llamada capa de Helmholtz, se compone de una doble capa de iones cercana a la superficie de la segunda fase sólida. En algunos casos, las especies iónicas del medio de la doble capa pueden ser fuertemente adsorbidos a la fase sólida. El ancho de la capa de Helmholtz es típicamente del orden de algunos angstroms. El segundo régimen de doble capa en líquidos es la llamada capa difusa de Gouy.

La distribución de cargas en la doble capa puede ser determinada resolviendo la ecuación de Poisson en una dimensión:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \dots\dots\dots 2.1)$$

donde:

$\phi$  - potencial eléctrico.

$\rho(x)$  – total de la densidad espacio carga.

$\epsilon$  - permisividad del semiconductor.

Las uniones que son de especial importancia tecnológica son las tipo-n y tipo-p, también las que ocurren entre un semiconductor y un metal. Las anteriores son llamadas uniones p-n, y las últimas se llaman barreras de Schottky. Estas uniones, como se ha mencionado anteriormente, son la base de diversos dispositivos fotovoltaicos que transforman la luz en energía eléctrica. La capa espacio carga en estas uniones produce un alto campo eléctrico ( $> 10^4$  V/cm) que sirve para fotogenerar pares electrón-hueco, produciendo por eso el efecto fotovoltaico. [19,20]

### 2.3.1. Interfase Semiconductor - Electrolito.

Ahora necesitamos considerar que es lo que pasa (idealmente) en la interfase entre un electrodo semiconductor y la solución electrolítica [21]. Para que las dos fases estén en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser el mismo. El potencial electroquímico de la solución está relacionado con el potencial red/ox del electrolito, y el potencial electroquímico del semiconductor está determinado por su nivel de Fermi. Si el potencial electroquímico de la solución y el nivel de Fermi no tienden a la misma energía, se requiere un movimiento de carga en la solución y el semiconductor para equilibrar las dos fases. El exceso de carga que se localiza ahora sobre el semiconductor no está sobre la superficie, como habría de ocurrir para un electrodo metálico, si no que se extiende dentro del electrodo a una distancia significativa

(10,000Å). Por lo tanto, hay dos dobles capas a considerar: La doble capa interfacial (electrodo-electrolito), y la doble capa espacio carga.

Para un electrodo semiconductor tipo-n a circuito abierto, el nivel de Fermi es típicamente más alto que el potencial red/ox del electrolito. Por lo tanto, esta es una carga positiva asociada con la región espacio carga, y esto se refleja en un doblamiento hacia arriba de las bandas (Fig.2.12).

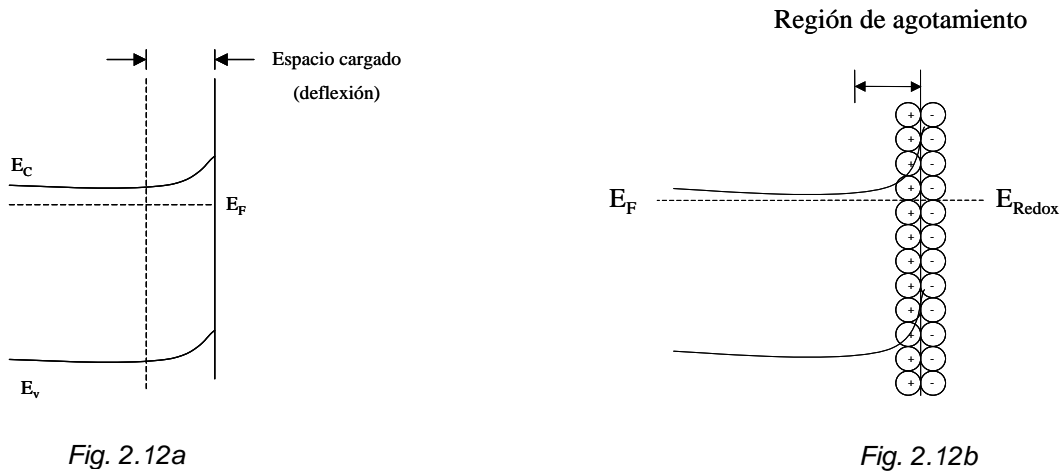


Fig. 2.12a-b) Doblamiento de las bandas para un semiconductor tipo-n.

Ya que los acarreadores mayoritarios de carga del semiconductor han sido movidos de esta región, a esta zona también se le conoce como capa de agotamiento. Para un semiconductor tipo-p, el nivel de Fermi es generalmente más bajo que el potencial red/ox y entonces los electrones pueden transferirse de la solución al electrodo para lograr el equilibrio. Esto genera una carga negativa en la región espacio carga, lo cual causa un doblamiento de las bandas pero ahora hacia abajo (Fig.2.13).

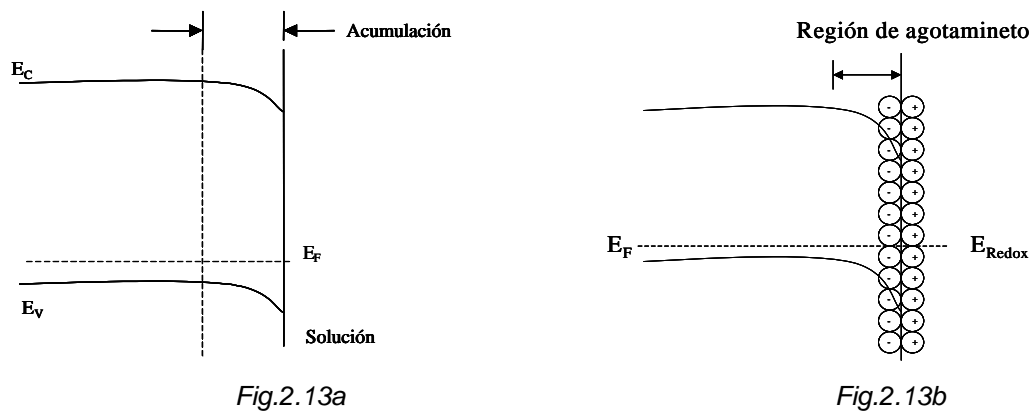


Fig.2.13a-b) Doblamiento de las bandas para un semiconductor tipo-p.

Debido a que los huecos en la región espacio carga son removidos por este proceso, esta región es otra vez una capa de agotamiento.

En cuanto a los electrodos metálicos, cambiando el potencial aplicado al electrodo, cambia el nivel del Fermi. Las bandas en el interior del semiconductor también varían con el potencial aplicado en el mismo sentido que el nivel de Fermi. Sin embargo, las energías de las bandas en la interfase no son afectadas por los cambios en el potencial aplicado. Por consiguiente el cambio en la energía de las bandas apunta en ir del interior del semiconductor a la interfase, y la magnitud y dirección del doblamiento de las bandas, varía con el potencial aplicado. Hay tres diferentes consideraciones que se deben tomar en cuenta:

- a) A ciertos potenciales, la energía de Fermi tiende al mismo valor que la energía de la solución. Esto no es una transferencia de carga, y por lo tanto esto no es un doblamiento de las bandas. A este comportamiento se le conoce como *potencial de banda plana (flatband potential)*,  $E_{fb}$ .
- b) La región de agotamiento aumenta a potenciales positivos por encima del potencial de banda plana para semiconductores tipo-n (Fig.2.14a) y a potenciales negativos para semiconductores tipo-p (Fig.2.14b).

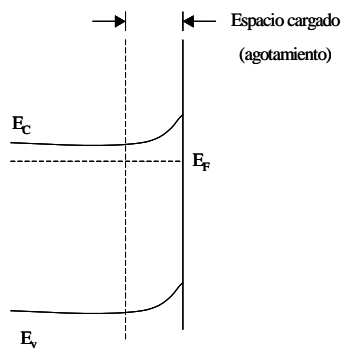


Fig.2.14a

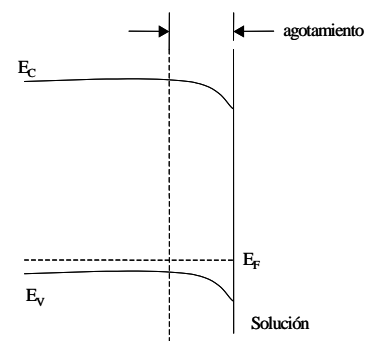


Fig.2.14b

- c) A potenciales más negativos que el potencial de banda plana para un semiconductor tipo-n, ahora hay un exceso de acarreadores mayoritarios (electrones) en la región espacio carga, a la cual se le conoce como región de acumulación (Fig.2.15a). La región de acumulación aumenta en un semiconductor tipo-p a potenciales más positivos que el potencial de banda plana (Fig.2.15b).



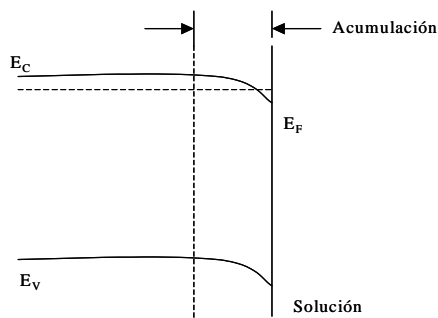


Fig.2.15a

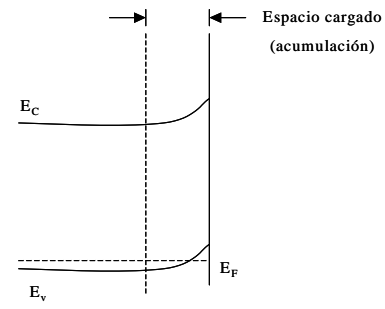


Fig.2.15b

La habilidad de transferencia de carga de un electrodo semiconductor depende si existe una capa de acumulación o agotamiento. Si esta es una capa de acumulación, el comportamiento del electrodo semiconductor es similar al de un electrodo metálico, ya que hay un exceso de acarreadores mayoritarios de carga que permiten la transferencia electrónica. En contraste, si es una capa de agotamiento, entonces hay poca transferencia de carga, y las reacciones ocurren lentamente. [16,22]

De esta manera, si colocamos un electrodo semiconductor dentro de una celda electroquímica, se observará un proceso de rectificación semejante al de las uniones p-n. Si el semiconductor es tipo n, los procesos de reducción serán posibles, mientras que las oxidaciones se verán obstaculizadas. Si el semiconductor es tipo p, se facilitan las reacciones de oxidación pero las de reducción se dificultarán.

### 2.3.2. Electrodo Semiconductores: Electroquímica.

La electroquímica es una ciencia que trata primeramente con los fenómenos químicos y físicos en la interfase electrodo-electrolito y como es afectado por el potencial del electrodo; el metal es llamado electrodo y el líquido electrolito. En el electrolito, la carga es transportada por los iones, mientras que en el electrodo la carga es transportada por los electrones y/o huecos. La conversión de carga eléctrica a carga iónica ocurre en la interfase metal-electrolito vía las reacciones de transferencia electrónica. Es imposible realizar experimentos electroquímicos con un solo electrodo. Por lo menos dos electrodos deben ser involucrados en cualquier sistema experimental. Los electrodos, junto con el electrolito, constituyen la celda electroquímica.

En general, una diferencia de potencial puede existir entre dos electrodos en una celda electroquímica independientemente si fluye corriente a través de la celda. Esta diferencia llamada potencial de celda, es una determinante para saber qué está sucediendo en la celda. Cualquier reacción química que ocurre en una celda electroquímica está compuesta de dos partes. Una parte de la reacción es la que envuelve la transferencia de electrones del electrodo al electrolito, y la segunda es la que lleva a cabo la transferencia de electrones del electrolito al electrodo. La primera es a la que llamamos reacción de reducción, mientras que la última es la llamada reacción de oxidación. Por lo tanto, el electrodo proporciona electrones para las reacciones de reducción y se llama cátodo, y si el electrodo recibe electrones, entonces realiza reacciones de oxidación y se llama ánodo (Fig.2.16). [14,22,23]

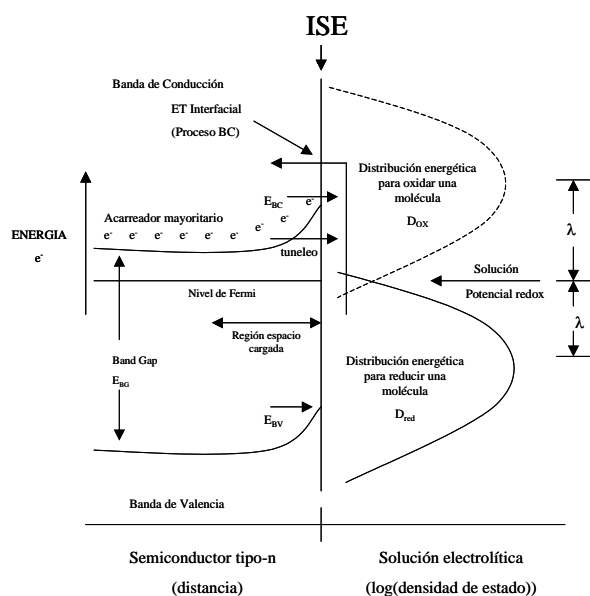


Fig.2.16a

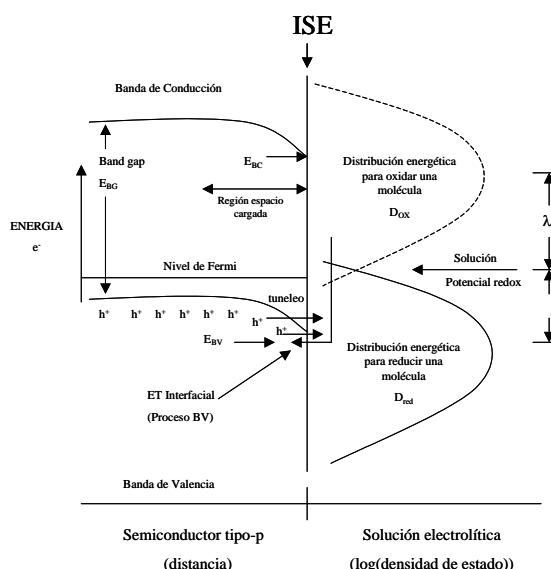


Fig.2.16b

Fig.2.16a-b) comportamiento electroquímico de un semiconductor tipo-n y tipo-p.

En la descripción que hemos hecho en las páginas anteriores se ha considerado al electrodo semiconductor en condiciones de oscuridad, ¿pero que pasa si se ilumina a este electrodo?.

## 2.4. Fotoelectroquímica.

En los semiconductores la radiación luminosa (luz) puede producir cambios en el potencial a circuito abierto y también en las características de polarización de electrodo; a potencial constante, la corriente puede cambiar (aparecen fotocorrientes anódicas o catódicas), mientras que a corriente constante, el potencial de electrodo es el que puede cambiar.

De esta manera la fotoelectroquímica envuelve la electroquímica de un electrodo semiconductor bajo iluminación y en contacto con un electrolito líquido. Para semiconductores, el potencial electroquímico de los electrones está dado por el nivel de Fermi en el semiconductor (según se estableció anteriormente). Para electrolitos líquidos, este está determinado por el potencial red/ox de la pareja red/ox presente en la solución. Este potencial es también identificado con el nivel de Fermi del electrolito.

Si el nivel de Fermi inicial para un semiconductor tipo-n está por encima del nivel de Fermi inicial para el electrolito, el equilibrio para los dos niveles de Fermi ocurre por la transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Esto produce una capa positiva espacio carga en el semiconductor. Como resultado, las bandas de valencia y conducción se inclinan de acuerdo a las barreras de potencial establecidas por la transferencia de electrones dentro del electrolito (Fig.2.17).

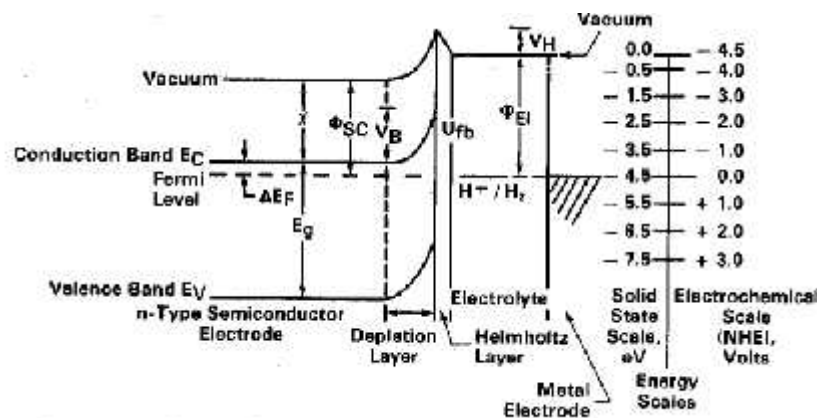


Fig. 2.17) Niveles de energía para uniones semiconductor-electrolito en la cual se basan todas las celdas fotoelectroquímicas.

La situación inversa pero análoga ocurre con los semiconductores tipo-p que tienen un nivel de Fermi más bajo que el del electrolito.

El ancho de la capa de agotamiento  $\omega$  esta dada por:

$$\xi = \left( \frac{2V_0 V_B}{qN} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots 2.2)$$

donde  $V_B$  es el doblamiento de la banda en la capa de agotamiento,  $N$  es la densidad de transportadores de carga en el semiconductor,  $q$  es la carga electrónica,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $\epsilon_0$  es la permisividad del espacio libre. En el semiconductor,  $\omega$  puede ser ampliamente dependiente de la conductividad, en casos típicos va de 100Å a varias micras. En electrodos metálicos, la capa espacio carga es infinitesimalmente pequeña.

Como se ha discutido anteriormente, la capa cargada también existe en el electrolito adyacente a la interfase con el electrodo sólido (la bien conocida capa de Helmholtz). Las caídas de potencial de la capa de Helmholtz dependen del equilibrio iónico específico en la superficie.

La presencia de la capa de Helmholtz tiene una consecuencia muy importante para el electrodo semiconductor: Esta afecta marcadamente el doblamiento de la banda que se desarrolla en el semiconductor cuando este se equilibra con el electrolito. Sin la capa de Helmholtz, simplemente se esperaría que los doblamientos de la banda igualen la diferencia en niveles de Fermi iniciales entre las dos fases. Si bien, la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz modifica el doblamiento neto de la banda (Fig.2.17).

La figura 2.18 muestra las escalas de energía normalmente usadas en la física del estado sólido en comparación para la electroquímica. En lo anterior, el punto de referencia cero es el vacío, mientras en el último es el potencial red/ox estándar del ion-hidrógeno ( $H^+/H_2$ ). Por lo tanto, usando este esquema, los niveles de energía correspondientes a varias parejas red/ox pueden ser relacionadas a los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción de los electrodos semiconductores.

Para hacer la conexión entre los niveles de energía del electrolito y del semiconductor, es necesario introducir el potencial de banda plana (flatband)  $U_{fb}$  como un parámetro crítico que caracteriza al electrodo semiconductor. El potencial de banda plana es el potencial de electrodo al cual las bandas del semiconductor son lisas (espacio de cero carga en el semiconductor), este es medido con respecto a un electrodo de referencia,

normalmente es el ENH o el ESC. Por lo tanto, el doblamiento de las bandas esta dado por:

$$V_B = U - U_{fb} \dots \dots \dots 2.3)$$

donde U es el potencial del electrodo (nivel de Fermi) semiconductor. El equilibrio en oscuro, U es idéntico al potencial de la pareja red/ox en el electrolito.

El efecto de la capa de Helmholtz sobre el doblamiento de la banda es contenido dentro del potencial de banda llana. Este importante parámetro es una propiedad de ambos, semiconductor y electrolito, tal como se muestra en la siguiente relación:

$$U_{fb}(ENH) = (\chi + \Delta E_F + V_H) - 4.5 = (\Phi_{sc} + V_H) - 4.5 \dots \dots \dots 2.4)$$

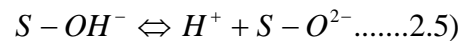
donde  $\chi$  es la afinidad del electrón del semiconductor,  $\phi_{sc}$  es la función trabajo del semiconductor,  $\Delta E_F$  es la diferencia entre el nivel de Fermi y los acarreadores mayoritarios en la banda del semiconductor,  $V_H$  es la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz, y 4.5 es el valor de la escala relacionado al par  $H^+/H_2$  al vacío.

En la ausencia de una densidad grande de estados de superficie del semiconductor, la capa de Helmholtz puede tener una densidad de carga y capacitancia mucho más grande que la capa de vaciamiento del semiconductor. Por que la capacitancia de las capas de Helmholtz y de vaciamiento son en serie, cualquier voltaje aplicado externamente aparece principalmente a través de la capa de vaciamiento, la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz,  $V_H$ , puede ser constante a la aplicación de un voltaje. Por consiguiente, las bandas del electrodo semiconductor pueden ser arregladas con respecto a los potenciales red/ox del electrolito, esto significa que el potencial de banda plana puede ser independiente del potencial de electrodo.

Por otro lado, la situación es realmente diferente si el semiconductor tiene una amplia densidad de estados superficiales. Si estos estados superficiales están cargados, la aplicación de un voltaje puede caer más bien a través de la capa de Helmholtz que de la capa de agotamiento. Esto produce un cambio en  $V_H$  con el potencial de electrodo, y por consiguiente un movimiento de las bandas con el potencial de electrodo; el electrodo semiconductor se comporta como un metal en esta situación.

En la física de estado sólido, la situación análoga para semiconductores con metales, aire o interfaces en el vacío es la fijación del nivel de Fermi, esto es por que el nivel de Fermi del semiconductor se equilibra con los estados superficiales y se vuelve independiente de la naturaleza de una segunda fase interfacial.

El potencial de banda plana, también puede cambiar si la composición del electrolito cambia con la distribución en el equilibrio de las cargas en la superficie. Esto ocurre para varios semiconductores cuando el pH del electrolito cambia. En solución acuosa, el equilibrio dominante que controla la carga superficial es:



donde S representa la superficie del semiconductor. Esta condición generalmente lleva un incremento positivo de 59 meV en el potencial de banda plana por unidad de decrecimiento en el pH.

El método clásico para determinar experimentalmente el potencial de banda plana se basa en la ecuación de Mott-Schottky y envuelve medidas de la capacitancia diferencial C del electrodo semiconductor como función de un potencial aplicado. Para un sistema ideal, una gráfica de  $1/C^2$  vs potencial de electrodo (llamada gráfica de Mott-Schottky) genera un línea recta con una intersección en  $1/C^2 = 0$  igual a  $U_{fb}$  y la pendiente relaciona la densidad del transportador. En el caso ideal, la medida de capacitancia es igual a la capacitancia de la capa espacio carga, y es con frecuencia independiente. Esto se sostiene para circuitos equivalentes en los cuales la capacitancia en la capa de Helmholtz ( $C_H$ ) esta en serie con dos capacitancias paralelas debido a la capa espacio carga ( $C_{sc}$ ) y a estados superficiales del semiconductores ( $C_{ss}$ ), y donde  $C_H$  es mucho más grande que  $C_{sc}$ , y  $C_{ss}$  es despreciable comparado con  $C_{sc}$ .

Datos capacitancia-voltaje han sido obtenidos para varios semiconductores, por varios autores, y las graficas Mott-Schotty a menudo exhiben cierta dependencia. Cuando las graficas Mott-Schotty tienen diferentes pendientes para diferentes frecuencias, pero convergen en un punto en común, estas generan valores validos para el potencial de

banda plana. Una compilación de varios potenciales de banda plana se presenta en la figura 2.18, estos están a pH = 1.0.

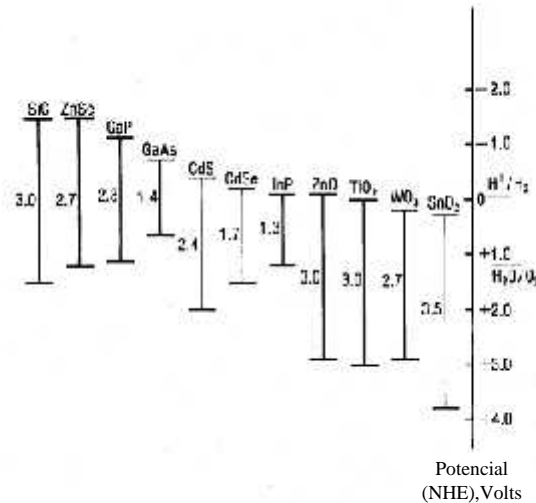


Fig.2.18) Alineación de bandas de energía de varios semiconductores con los potenciales red/ox de las reacciones del agua a pH 1 como medida para determinar el potencial de banda plana.

Cuando la unión semiconductor-electrolito es iluminada, fotones que tienen energías más grandes que la banda prohibida  $E_g$  son absorbidos y crean pares electrón-hueco. Los fotones absorben en la capa de vaciamiento produciendo pares electrón-hueco, pares que se separan bajo la influencia del campo eléctrico en la región espacio carga. Los pares electrón-hueco producidos por absorción de fotones más allá de la capa de agotamiento, pueden separarse si los acarreadores minoritarios pueden difundir a la capa de agotamiento antes de que ocurra la recombinación con los acarreadores mayoritarios.

La foto producción y subsiguiente separación de los pares electrón-hueco en la capa de agotamiento causa que el nivel de Fermi en el semiconductor vuelva hacia el potencial de banda plana. Bajo condiciones de circuito abierto entre un electrodo semiconductor iluminado y un contra electrodo metálico, el foto voltaje producido entre los electrodos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial red/ox del electrolito. Bajo condiciones de corto circuito, el nivel de Fermi en el sistema es igualado y no existe foto voltaje entre los dos electrodos. Sin embargo, existe un flujo neto de carga.

Acarreadores minoritarios foto generados en el semiconductor, se desplazan de la superficie, en donde son subsecuentemente inyectados al electrolito para llevar a cabo reacciones red/ox. Para semiconductores tipo-n, los huecos (acarreadores minoritarios) son inyectados para producir una reacción de oxidación anódica, mientras para semiconductores tipo-p los electrones (acarreadores minoritarios) son inyectados para producir reacciones de reducción. Los acarreadores mayoritarios foto generados en ambos casos son arrastrados a través del seno del semiconductor; ellos dejan el semiconductor vía un contacto ohmico, cruzando el circuito externo hacia el contra electrodo, y son entonces inyectados al contra electrodo para llevar a cabo reacciones inversas a las que ocurren en el electrodo semiconductor. Esta situación se ve en la figura 2.19, para el caso de la fotoelectrólisis del agua en  $H_2$  y  $O_2$  usando fotoanodos de  $SrTiO_3$  con la aplicación de un potencial externo.

Pueden crearse celdas fotoelectroquímicas de dos tipos diferentes, dependiendo de la naturaleza del electrolito. Si el electrolito contiene solo un par red/ox efectivo, la reacción de oxidación en el ánodo simplemente se invierte en el cátodo y no ocurre ningún cambio en el electrolito. Las reacciones en el electrodo sirven meramente para transportar la carga a través del electrolito y mantener continuidad de la corriente. En este caso, la celda se comporta como una celda fotovoltaica, y la radiación incidente se convierte en energía eléctrica a partir de la fotocorriente y el fotovoltaje (Fig.2.20).

Si el electrolito contiene dos diferentes pares red/ox, las reacciones de oxidación y reducción en ánodo y cátodo respectivamente son diferentes. Esto genera un cambio neto en el electrolito, y la celda se comporta como una celda fotoelectrosintética. Aquí, la radiación electromagnética incidente se convierte en energía libre química característica de la reacción neta de oxido-reducción generada en el electrolito (ver Fig.2.19).

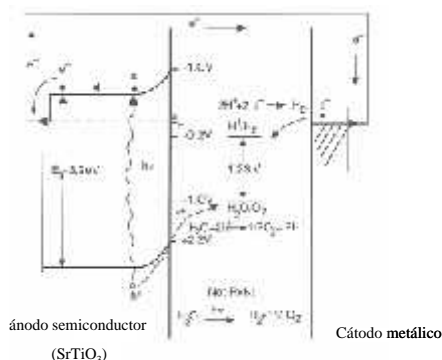


Fig.2.19) Procesos de transferencia electrónica al iluminar la interfase semiconductor-electrolito en celdas de fotoelectrólisis, en donde la energía del fotón incidente se convierte en energía química libre en forma de  $H_2$  y  $O_2$ .



Los huecos y electrones fotogenerados en el electrodo semiconductor se caracterizan generalmente por sus fuertes potenciales de oxidación y reducción, respectivamente. En lugar de inyectarse en el electrolito para llevar a cabo reacciones de oxidoreducción, estos huecos y electrones pueden oxidar o reducir al propio semiconductor, y causar su descomposición. Esta posibilidad es un serio problema para los dispositivos fotoelectroquímicos, por que la fotodescomposición del electrodo semiconductor lo hace inoperable y disminuye su tiempo de vida útil. [19,24,25,26]

Celda electroquímica fotovoltaica.

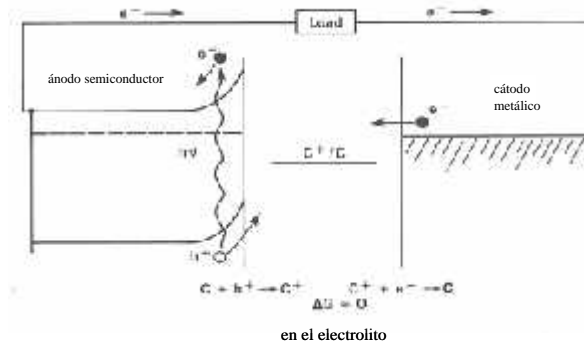


Fig.2.20) Celda fotoelectroquímica que convierte la energía de un fotón incidente en energía eléctrica sin cambio químico neto en el electrolito. También se le conoce como celda fotovoltaica o celda solar de unión líquida.

## 2.5. Electrodo Nanocrystalino Semiconductores (ENCS).

En años recientes, una nueva clase de dispositivos fotoelectroquímicos a base de películas semiconductoras nanocrystalinas y porosas ha generado una gran atención. Los electrodos nanoestructurados están compuestos de pequeñas partículas, cuyos diámetros de partícula van de 5 a 50nm, que son sinterizadas para unir las en una película porosa [27]. En esta estructura porosa, una vez inmersa en solución, cada una de sus partículas coloidales es una interfase semiconductor-electrolito (Fig.2.21).

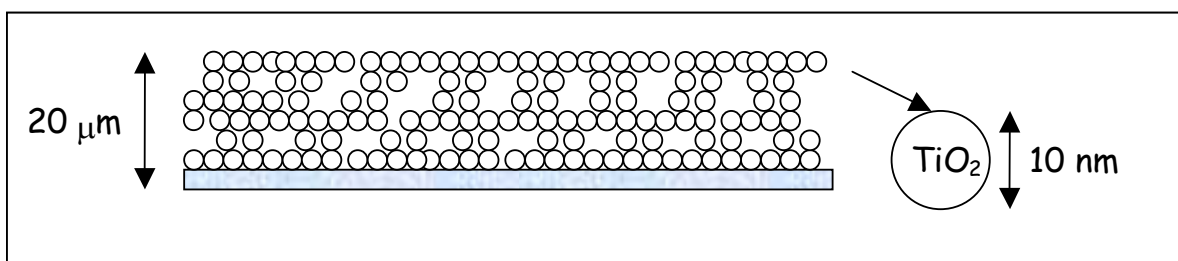
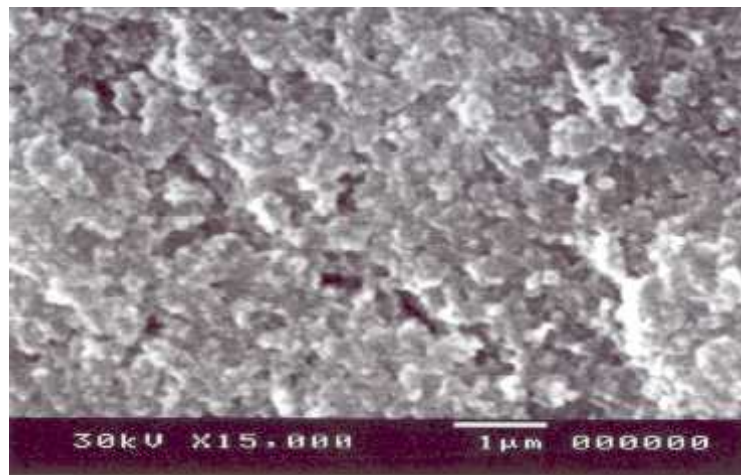


Fig.2.21) Representación esquemática de un Electrodo Nanocrystalino Semiconductores de  $TiO_2$ .

El desempeño de tales electrodos depende fuertemente de sus propiedades de transporte electrónico. Estos pueden diferir considerablemente de aquellos que están formados solo de cristales. Primero, el desorden estructural al contacto entre dos partículas cristalinas conduce a un aumento en la dispersión de electrones libres con el enrejado, reduciendo así su movilidad. Segundo, un electrodo particulado es una red altamente porosa que como ya mencionamos, electrolito y semiconductor son interpenetrados sobre una escala nanométrica. La interacción de portadores libres con el estado superficial interno pueden influenciar fuertemente las características del transporte electrónico. [28]

Su preparación es en términos generales barata y sencilla, dado que se elaboran a partir de productos sintéticos en forma de polvos que ya se encuentran actualmente en el mercado, tal es el caso del coloide de  $\text{TiO}_2$  que lo provee la marca Degussa<sup>TM</sup>. Por otro lado la forma de depositarlos es en forma de pastas, colocándolas sobre vidrio conductor o cuarzo también conductor, y posteriormente se les realiza un tratamiento térmico a temperaturas elevadas ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) [27]. La figura 2.22 muestra una fotografía SEM de un ENCS de  $\text{TiO}_2$ .



*Fig.2.22) SEM de una película nanoporosa de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio conductor usando el coloide Degussa<sup>TM</sup> P25 para el recubrimiento.*

Además de la relación área volumen tan grande que presentan este tipo de materiales, los semiconductores nanoparticulados han demostrado ser particularmente atractivos fotocatalizadores en los procesos de oxidación avanzada y fotocátalisis heterogénea cuando ellos proporcionan una interfase con la solución acuosa (electrolito) [29].

### 2.5.1. Aspectos Generales de las Estructuras Nanocristalinas de TiO<sub>2</sub>.

El estudio del dióxido de titanio como un material que sirve como fotoánodo fue activado en 1972 por Fujishima y Honda, quienes demostraron su uso para la foto oxidación del agua [12]. Las aplicaciones de los coloides de TiO<sub>2</sub> y de las películas que se pueden construir con ellos son numerosas, estas incluyen dispositivos electrocromicos, fotocromicos, catalíticos y sensores. Recientemente, la síntesis sol-gel de dióxido de titanio nanocristalino ha sido estudiado por varios grupos de investigación. [30]

Como actualmente se fabrican, estas estructuras tienen poros relativamente estrechos, y distribución del tamaño de partícula, con un rango de valores entre 2-50nm. Con una estructura al azar, parecida a un paquete de esferas sólidas de tamaño similar y microporosidad controlada. La difusión iónica efectiva a través de la película porosa se espera sea controlada esencialmente por la porosidad y por el factor de rugosidad. Esto quiere decir que las propiedades de transporte de masa con estas películas posiblemente resulta de una combinación de efectos del tamaño nanométrico de la partícula, del tipo de empaquetado, del grado de conectividad de la red porosa, de la formación de poros cilíndricos multidireccionados, etc. [31]

La amplia banda prohibida de los semiconductores de TiO<sub>2</sub> existe principalmente en dos fases polimórficas, anatasa y rutilo, ambas cristalizan en una malla tetragonal. La estructura puede ser descrita en términos de cadenas de TiO<sub>6</sub> octaédrico que es más torcido e interconectado de manera diferente en la forma anatasa que en la rutilo, resultando en una significativa diferencia de la unidad de las células y en el comportamiento químico y físico. Hasta ahora, solo se han investigado las propiedades de la estructura rutilo, ya que se considera la forma más estable del TiO<sub>2</sub>. La estabilidad en la fase termodinámica del TiO<sub>2</sub>, sin embargo, es una función del tamaño de partícula, y es aquí donde la fase anatasa juega un papel importante en varios dispositivos tales como celdas sensibilizadas con tintes, o baterías de litio. Estos dispositivos se basan en la alta porosidad de las películas que por consecuencia tienen áreas superficiales grandes que consisten de estructuras nanocristalinas fase anatasa. Aunque estos ya muestran un desempeño notable, la comprensión fundamental de los fenómenos de superficie como absorción de tintes y transferencia de carga aún son deficientes. Debido a la falta de cristales simples adecuadamente grandes y puros, las

investigaciones sistemáticas en superficies específicas son todavía muy raras. De los diferentes comportamientos entre la fase anatasa y rutilo, por ejemplo en términos de absorción molecular, se puede deducir que las estructuras fase anatasa son las mejores superficies. [32]

### **2.5.2. Acción de la luz UV sobre un ENCS.**

La luz juega un papel sumamente importante en los fenómenos que ocurren en la superficie de un electrodo semiconductor. En esencia, cuando la energía luminosa a una longitud de onda conveniente, es absorbida por un semiconductor, este es excitado, produciendo pares electrón-hueco: Una vez separados, estas entidades son las responsables de las reacciones químicas. Si el proceso entero es catalítico, entonces tenemos un proceso fotocatalítico. Así, el punto importante para la fotocatalisis es la producción de los pares, su separación y empleo para llevar a cabo reacciones químicas. También es fácil observar que estos pasos son influenciados a través de ambas propiedades electrónicas y fisicoquímicas del semiconductor.

### **2.5.3. Internase electrolito – ENCS.**

La figura 2.23 contiene una representación esquemática de la internase electrolito-electrodo semiconductor nanocristalino en equilibrio (Fig. 2.23a), y la situación correspondiente del ancho de banda del semiconductor bajo condiciones de iluminación ( Fig. 2.23b). Por que la longitud de difusión de las cargas fotogeneradas es normalmente más grande que las dimensiones físicas de las unidades estructurales, los huecos y electrones pueden alcanzar la fase del electrolito antes de que ellos se pierdan vía la recombinación. Situación que contrasta con el caso de cristales simples discutidos en secciones anteriores.[18]

Si, tal es el caso de las películas nanocristalinas de  $\text{TiO}_2$ , en donde los huecos reaccionan rápidamente con las especies redox presentes en el electrolito, según se puede apreciar en la figura 2.23a.



El destino de estos fotoelectrones y fotohuecos es la recombinación, ya sea produciendo energía térmica o la separación vía las trampas adecuadas produciendo fotocorrosión o reacciones químicas. La fotocorrosión, de hecho, es producida cuando fotoelectrones y fotohuecos se involucran en un mecanismo de reacción con componentes del semiconductor binario. [33]

Uno de los electrodos nanocristalinos semiconductores más nobles, y el que ha llamado más la atención de los diferentes grupos de investigación alrededor del mundo son los de  $\text{TiO}_2$ , por las características que ya hemos mencionado anteriormente.

## **2.6. Procesos fotoelectrocatalíticos.**

Las reacciones fotocatalíticas en el semiconductor se inician por la fotoabsorción del semiconductor al excitar un electrón en la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando un hueco de carga de positiva en la BV. Esto se expresa en sentido electroquímico, como que el potencial catódico debido a la foto excitación del electrón ( $e^-$ ) y el potencial anódico debido al hueco positivo ( $h^+$ ) son aplicados simultáneamente. En otras palabras, una partícula semiconductor actúa como una micro celda electroquímica que contiene un ánodo, un cátodo y una batería fotoquímicamente cargada (Fig.2.25).

Por lo tanto ocurre la reducción y la oxidación, en principio; sobre la partícula semiconductor irradiada. Además las reacciones por  $e^-$  y  $h^+$  no permiten la generación de subproductos tanto en reducción como en oxidación; esto contrasta con los reactivos red/ox convencionales tales como el permanganato o hidruros de aluminio, que resultan respectivamente en la formación de iones de manganeso o hidróxido de aluminio. Estos aspectos hacen a las reacciones fotocatalíticas mucho más simples y factibles para su aplicación a síntesis orgánica; los productos fotocatalíticos pueden ser aislados de manera simple por centrifugación o filtración. Otra característica de las reacciones fotocatalíticas es que son superiores a los procesos generales de síntesis ya que estos se pueden llevar a cabo aún en soluciones acuosas a temperatura ambiente. [34]

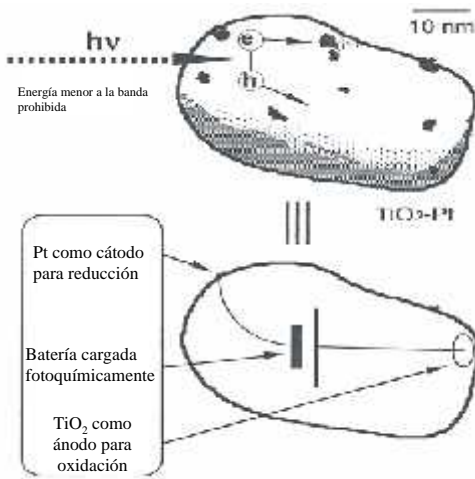
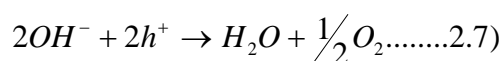
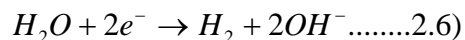


Fig.2.25) Representación esquemática para la fotocatalisis de un semiconductor, la energía de iluminación fotoexcita un electrón de la BV a la BC. En el caso de la fotocatalisis  $TiO_2$ -Pt, el Pt actúa como cátodo y el  $TiO_2$  como ánodo.

El principio global de la fotoelectroquímica es proporcionar productos vía una baja energía de activación de los procesos de transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito. El proceso relacionado a la fotoelectrocatalisis es que una multipasos de reacciones de transferencia de electrones en los cuales se forman los intermediarios. Los sistemas que demuestran este principio en algunas reacciones importantes, son la fotoelectrolisis del agua, reducción del carbón y fijación de nitrógeno.

### 2.6.1 Fotoelectrolisis del agua (REH/REO).

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) sobre fotocátodos en celdas fotoelectroquímicas es una importante estrategia en la separación del agua en hidrógeno en el semiconductor, y oxígeno en el contra electrodo metálico (Fig.2.1).



La mayoría de los semiconductores tipo-p tales como Si, GaP, InP, WS<sub>2</sub> son efectivos para la fotólisis de la reacción de evolución de hidrógeno cuando sus superficies son apropiadamente modificadas. Por otro lado, la reacción de evolución de oxígeno (REO) se ha logrado principalmente con óxidos de bandas prohibidas amplias tales como TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc.

Uno debe recordar que la condición para que la reacción de fotoelectrólisis de formación de combustible se lleve a cabo con este tipo de semiconductores, se tiene que proporcionar el nivel de iluminación necesario para conseguir la energía libre necesaria. La reacción se lleva a cabo entonces en dirección no espontánea ( $\Delta G > 0$ ) el cual es característico de las celdas fotoelectroquímicas. La fotoelectroquímica se cumple entonces cuando las reacciones son llevadas a cabo de manera espontánea ( $\Delta G < 0$ ) con la energía luminosa usada para superar la energía de activación del proceso. Este puede ser el caso de los fotoánodos semiconductores óxido-modificados y de semiconductores de sulfatos metálicos [35]. Por lo tanto una combinación de electrosíntesis y electrocatálisis es posible.

Debido a los problemas de fotocorrosión hay pocos fotoánodos que puedan sostener la reacción de evolución de oxígeno bajo iluminación de luz visible sin deterioro. Sin embargo, el n-RuS<sub>2</sub> ha sido identificado como uno de los más activos, eficientes y estables fotoelectrocatalizadores.

Este proceso fue reinvestigado recientemente en condiciones de oscuridad y bajo iluminación en un amplio rango de temperaturas (300 -180 K) y con diferentes niveles de dopante. Un ejemplo típico de medidas se muestra en la gráfica semilogarítmica de la figura 2.26 para muestras fotoactivas.

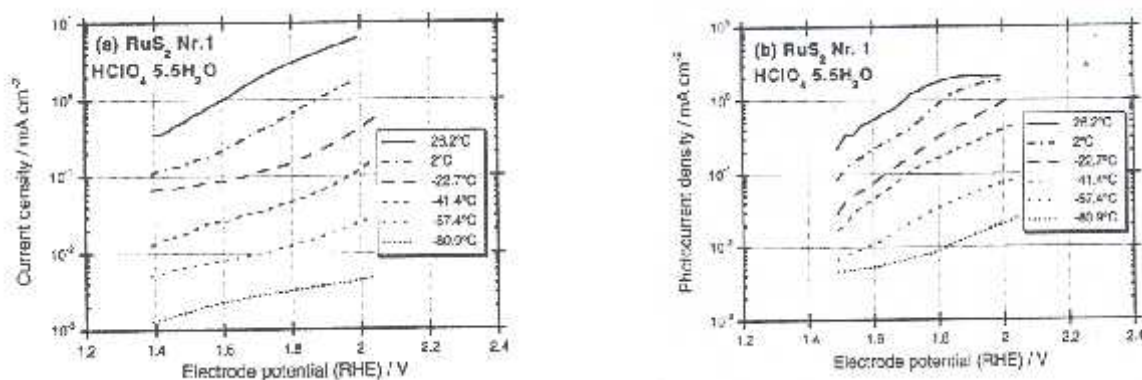


Fig.2.26) Representaciones de Tafel para procesos en obscuro y fotoprocesos ( $15 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de REO sobre RuS<sub>2</sub> a diferentes temperaturas en HClO<sub>4</sub> 5.5H<sub>2</sub>O.



Como se observa, tanto los procesos en oscuro como bajo iluminación son activados, indicando que probablemente se promueven huecos para llevar a cabo la reacción vía estados superficiales. Esto se pudo comprobar con la ayuda de impedancia electroquímica, corroborando que el manejo de la reacción de evolución de oxígeno es debido a la presencia de una significativa capa de Helmholtz en la interfase. [36]

Se aprecia que en párrafos anteriores se ha dado una explicación detallada desde la teoría de bandas de los semiconductores (en oscuridad y bajo iluminación), el comportamiento de estos al estar en contacto con un electrolito en estado líquido, hasta llegar a una de sus mejores aplicaciones: La fotoelectroquímica, en donde se ha revisado solo uno de sus procesos, la descomposición del agua. De ahora en adelante trataremos el fenómeno fotocatalítico en lo que corresponde al interés de este proyecto que es la destrucción de compuestos orgánicos, específicamente efluentes acuosos con un alto contenido de color.

## **2.7. Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para resolver problemas ambientales.**

### **2.7.1. Antecedentes.**

La electroquímica ofrece prometedores resultados para la solución de problemas ambientales en los procesos industriales. La ventaja inherente es su compatibilidad con el medioambiente, debido a que su reactivo principal, el electrón, es un reactivo limpio. La estrategia incluye tanto el tratamiento de efluentes como el de desechos y el desarrollo de nuevos procesos o productos con efectos menos dañinos al medioambiente, tales como:

- a) Procesos integrados de protección al medio ambiente.** Estos incluyen el reciclado de materiales valiosos, y la sustitución de los procesos contaminantes por tecnologías electroquímicas limpias que tienen una baja producción de desechos.
- b) Tratamiento anódico y catódico de efluentes y desechos.** Estos incluyen todas las técnicas en donde los materiales tóxicos son removidos de los gases, líquidos e incluso sólidos al final de un proceso industrial.

La destrucción y remoción de especies contaminantes puede hacerse directa o indirectamente por procesos electroquímicos de oxidación y/o reducción, que en un principio poseen las siguientes ventajas [37,38]:

- 1. Versatilidad.** Es posible llevar a cabo la oxidación y/o reducción de compuestos orgánicos, y el tratamiento puede hacerse con diferentes volúmenes.
- 2. Eficiencia de Energía.** Los procesos electroquímicos generalmente requieren temperaturas bajas con respecto a su contraparte no electroquímica, por ejemplo: Incineración térmica. Las celdas y electrodos pueden diseñarse para minimizar las pérdidas de potencia causadas por una distribución no homogénea de la corriente, caídas de voltaje y sitios de reacción.
- 3. Posibilidades de Automatización.** El sistema de variables inherentes de los procesos electroquímicos consiste en parámetros eléctricos, por ejemplo: el potencial y la corriente, que son particularmente convenientes para facilitar los procesos de automatización.
- 4. Efectividad de Costos.** La construcción de celdas y equipamiento periférico, si son adecuadamente diseñados, también son baratos.

A pesar de estas ventajas, los procesos electroquímicos son de naturaleza heterogénea, en donde las reacciones se llevan a cabo en la interfase de un conductor electrónico (electrodo) y un iónico (electrolito). Esto implica que en su desarrollo, los procesos electroquímicos sufren las limitaciones del transporte de masa y del área del electrodo. Otro punto crucial es la estabilidad de los componentes de la celda que están en contacto con medios agresivos. [39]

### **2.7.2. Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de aguas residuales.**

En los últimos 10 años, el rápido aumento en la investigación sobre problemas ambientales, se ha generado como consecuencia de la especial atención que tanto la sociedad civil como las autoridades a nivel mundial le han puesto a este grave problema, lo cual ha culminado con regulaciones y normas más severas en este aspecto. [40,41]

Los cumplimientos de severos estándares de calidad son estrictamente exigidos para aquellas sustancias que tienen especial efecto tóxico sobre la biosfera, tratando de prevenir la activación de procesos de degradación biológicos.

La destrucción de contaminantes tóxicos, así como la de compuestos recalcitrantes biológicos, puede demandar otro tipo de tecnologías para su tratamiento; las cuales pueden consistir desde las convencionales de separación (procesos de absorción), hasta los métodos en los cuales se destruya por completo al contaminante (oxido/reducción).

El objetivo de los procesos de oxido/reducción es la mineralización del contaminante a dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos menos peligrosos.

Obviamente los métodos se basan en la destrucción química, propiamente desarrollados, dando una solución completa al problema de los contaminantes, diferente de aquellos en los cuales solo se realiza una separación, dejando como consecuencia el problema de la disposición final.

Es frecuente observar que los contaminantes biorefractarios no son fáciles de tratar con procedimientos biológicos, dado que se pueden caracterizar por una alta estabilidad química o por presentar dificultades para su completa mineralización. En este caso, se hace necesario adoptar procedimientos mucho más efectivos que los que conocemos tradicionalmente [42]. Una porción de estas investigaciones se ha dirigido a este objetivo, apuntando hacia el prominente rol que han de jugar una nueva clase de técnicas de oxidación definidas como "*Procesos de Oxidación Avanzada*" (POA), los cuales pueden operar a temperatura y presión ambiente. [43,44]

### **2.7.3. Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).**

Un buen número de oxidantes químicos son actualmente empleados como desinfectantes del agua, o para la transformación de compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran presentes en las aguas residuales. Los oxidantes más usados para éste propósito son el ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, dióxido de cloro e hipoclorito.

En esta sección solo discutiremos la generación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en relación a su uso en el tratamiento de compuestos orgánicos en aguas residuales.

El beneficio de generar electroquímicamente este oxidante incluye [45]:

- 1) Eliminación de subproductos durante la síntesis de oxidación.
- 2) El transporte y almacenamiento de oxidantes tóxicos y peligrosos se puede eliminar, produciéndolos *in-situ* a una cantidad proporcional a la concentración del compuesto a tratar.
- 3) El proceso electroquímico tiene ventajas económicas sobre las rutas tradicionales de oxidación.

El peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se produce por reacciones electroquímicas de reducción de oxígeno en electrolitos acuosos. Especies intermedias como  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  y  $\text{O}^-$  pueden presentarse durante las reacciones electroquímicas de oxígeno, y su presencia ha sido incluida en los diferentes mecanismos que envuelven la reducción de oxígeno.

El peróxido de hidrógeno es miscible con agua en todas proporciones, pero soluciones concentradas son extremadamente inestables. Por consiguiente, para uso comercial son más viables las soluciones diluidas, 30-50% para aplicaciones industriales, 3-6% para uso en cosméticos y medicina. La descomposición lenta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  es catalizada por una variedad de materiales que pueden estar presentes en celdas electroquímicas, ejemplo: Pt, Fe, Cu, la mayoría de los tipos de carbón y especies iónicas como  $\text{Fe}^{2+}$ . [46]

## 2.8. Electroquímica del Oxígeno.

### 2.8.1. Mecanismos de reacción.

La cinética y mecanismos de reducción de oxígeno son función de muchos factores experimentales, que incluyen el tipo de material del cátodo y el electrolito.

La reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica la cual puede incluir un número de pasos elementales que involucran varios caminos paralelos. Varios modelos que describen los caminos para la reducción de oxígeno en electrolitos acuosos han sido examinados por medidas de disco anillo rotatorio y análisis teóricos por Hsueh y colaboradores. Los modelos propuestos por Damjanovic y colaboradores, Wroblowa y colaboradores, Appleby y Sabih, Zurilla y colaboradores y Bagotskii, se presentan en la figura 2.27. [46]

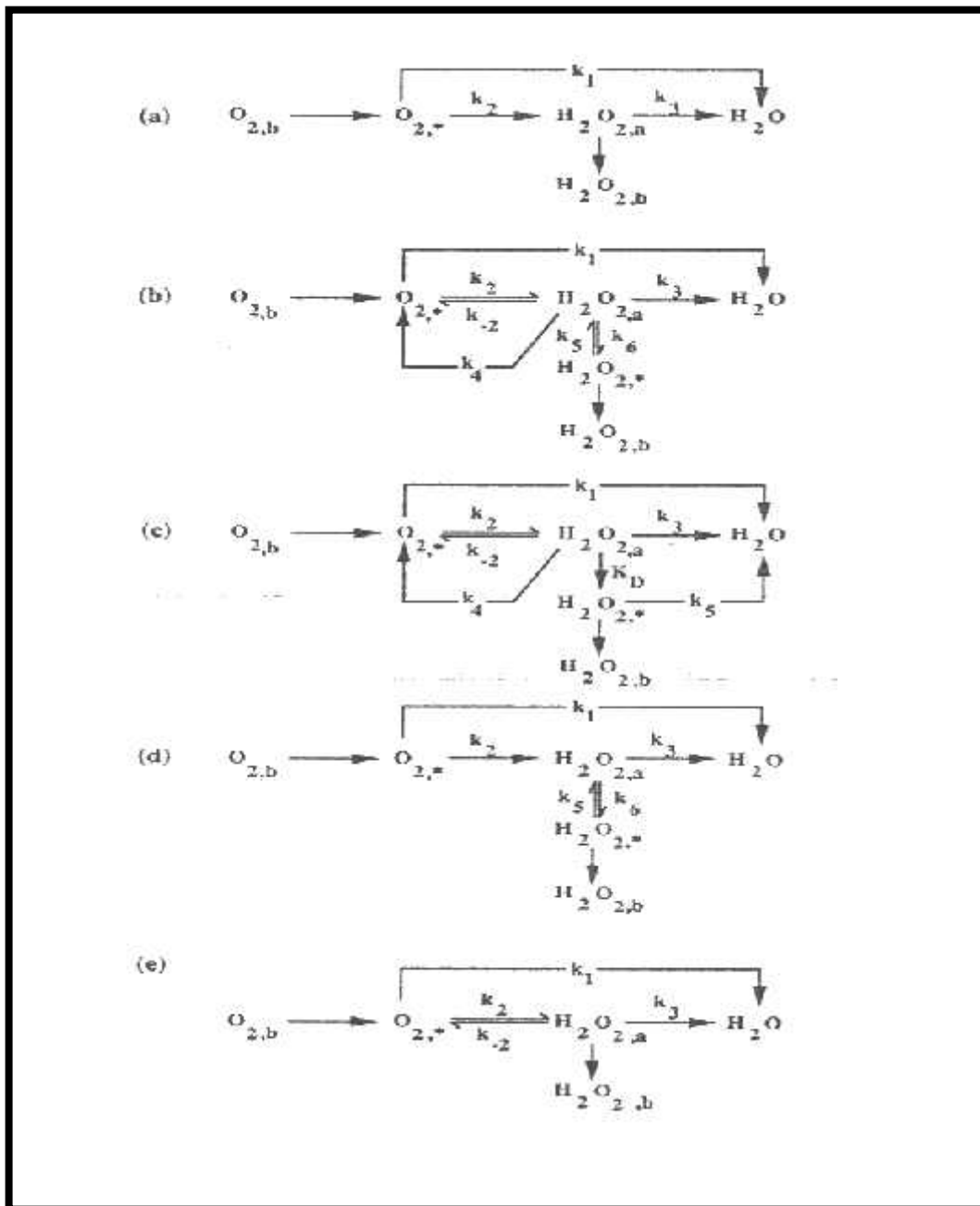
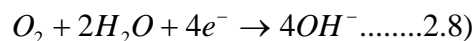


Fig.2.27) Modelos propuestos para reducción de oxígeno en electrolitos acuosos. a) Damjanovic et al, b) Wroblowa et al, c) Appleby and Savy, d) Zurilla et al, e) Bagotskii et al.

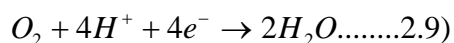
La reducción de oxígeno en electrolitos acuosos puede llevarse a cabo por dos caminos globales [47]:

A. Mecanismo directo a 4 electrones:

*Soluciones alcalinas.*



*Soluciones ácidas.*

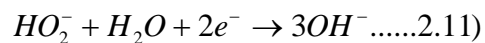


B. Mecanismo del Peróxido de Hidrógeno:

*Soluciones alcalinas.*



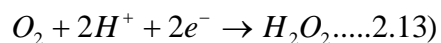
seguida por su reacción de reducción:



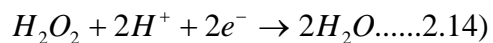
o la reacción de descomposición:



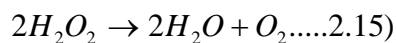
**En soluciones ácidas.**



seguida por:



o también por:



El camino directo de 4 electrones envuelve un número de pasos en los cuales el O<sub>2</sub> es reducido a OH<sup>-</sup> o agua. Los pasos de reducción pueden involucrar un intermediario peróxido adsorbido, pero estas especies no conducen a peróxido en la solución. Por otro lado, el camino de peróxido involucra especies peróxido que están presentes en solución. Si estas especies se descomponen en solución, el resultado es O<sub>2</sub> reciclado vía las reacciones 2.10 y 2.11 (dependiendo del pH).

Dependiendo del material de electrodo, la reacción de reducción de oxígeno puede evolucionar por el camino 1 ó el 2.

El camino 1 es predominante sobre metales nobles (Pt, Pd, Ag), óxidos metálicos (perovskitas), y algunos metales de transición macrocristalinos. El camino 2 es predominante sobre grafito, la mayoría de los tipos de carbón, y mercurio.

## 2.9. Radicales libres $\cdot\text{OH}$ .

Los procesos de oxidación avanzada aunque hacen uso de diferentes sistemas de reactivos, todos se caracterizan por un mismo rasgo: La producción de los radicales  $\cdot\text{OH}$ . Estos radicales  $\cdot\text{OH}$  son extraordinarias especies reactivas, que oxidan a la mayoría de las moléculas orgánicas con una velocidad alta, usualmente del orden de  $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  Tabla 1. [48]

Compuesto Orgánico	Constante de velocidad (1/Ms)	
	Ozono	Radical libre
Benceno	2	7.80E+09
Tolueno	14	7.80E+09
Clorobenceno	0.75	4.00E+09
Tricloroetileno	17	4.00E+09
Tetracloroetileno	0.1	1.70E+09
n-Butanol	0.6	4.60E+09
t-Butanol	0.03	4.00E+08

Tabla 1) Constantes de velocidad para ozono y radicales libres, para diferentes compuestos orgánicos.

Estos también se caracterizan por una pequeña selectividad al ataque, lo cual es un atributo útil para un oxidante usado en el tratamiento de aguas y para resolver

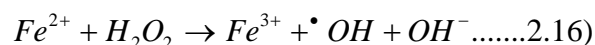
problemas de contaminación. La versatilidad de los POA también aumenta por el hecho de que estos ofrecen diferentes caminos para la producción de los  $\bullet\text{OH}$ , permitiendo una mejora en los requerimientos del tratamiento deseado.[48]

### 2.9.1. Procesos Fenton.

El renovado interés en las investigaciones para este clásico y viejo sistema descubierto por Fenton el siglo pasado [49,50], es hoy una de las aplicaciones más importantes que realizan los investigadores en el tratamiento de aguas.

Se ha demostrado que el reactivo de Fenton es muy útil y eficiente en la destrucción de compuestos orgánicos tales como los fenoles, herbicidas y colorantes empleados en la industria textil.

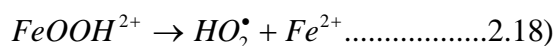
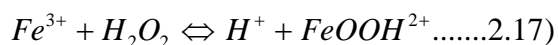
La reacción clásica de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conocida como reactivo de Fenton, (Walling 1975), genera  $\bullet\text{OH}$  de acuerdo a la siguiente reacción [49,51,52,53]:



Este es el camino más simple para producir radicales libres ( $\bullet\text{OH}$ ), el cual como se puede apreciar, no requiere reactivos ni aparatos especiales para llevarse acabo.

Como ya lo hemos mencionado, este reactivo es un sistema oxidante muy atractivo para el tratamiento de aguas por el hecho de que los iones son muy abundantes, no son elementos tóxicos y el peróxido de hidrógeno se puede manejar con facilidad y con respecto al medio ambiente es muy seguro.

Debe enfatizarse que el comportamiento de este sistema no se puede explicar con base en una sola reacción (2.16). De hecho, en muchos estudios recientes, se ha comprobado que los valores adecuados de pH (2.7-2.8) pueden resultar en la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Fenton-like)



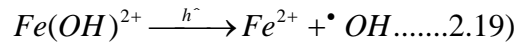
llevándose acabo a una velocidad apreciable. En estas condiciones, los iones pueden ser considerados como un catalizador real.



### 2.9.2. Procesos Fenton Fotoasistidos.

La velocidad de degradación de los compuestos orgánicos se ve realmente muy favorecida cuando se introduce la irradiación con luz UV [54,55]. Este proceso es una extensión del proceso Fenton, en el cual la radiación UV regenera el  $Fe^{2+}$  y produce más  $\bullet OH$ .

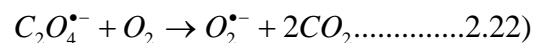
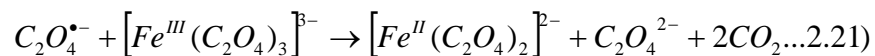
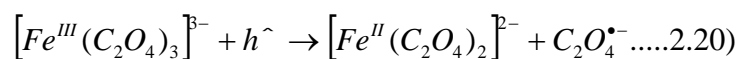
En estas condiciones, la fotólisis de  $Fe^{2+}$  se lleva a cabo:



A pesar de la gran cantidad de trabajos e investigaciones realizadas sobre este proceso, se han encontrado escasas aplicaciones en procesos industriales. Esto no es una sorpresa, debido a que el proceso Fenton requiere un estricto control del pH; pero este proceso tiene la ventaja de que no genera lodos, los cuales representan un problema para su disposición final. [56]

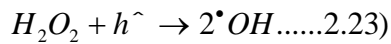
### 2.9.3. UV/ $Fe^{3+}$ >Oxalato/ $H_2O_2$ .

Una importante mejora en los procesos Fenton Fotoasistidos es el sistema UV/Ferrioxalato/ $H_2O_2$  el cual se ha demostrado recientemente (A.Safarzadehet-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Carter, 1996), y es más eficiente que el Foto-Fenton para atacar a los compuestos orgánicos, ejemplo:



El ferrioxalato es el ejemplo mejor conocido de la foto-actividad del complejo  $Fe^{3+}$ -policarboxilado (C.G. Hatchardar, C.H. Parker, 1956). [49]

Otra forma de generar los radicales libres es por la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno.



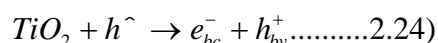
La eficiencia cuántica  $\phi$  ( $^{\bullet}OH$ ) para la fotólisis directa del  $H_2O_2$  es 0.98, pero su absorción en la región cercana al UV es baja. El fotoproceso  $H_2O_2/UV$  necesita lámparas que emitan ondas cortas de radiación UV (254nm), la cual no es disponible de la radiación solar a una eficiencia considerable. El alto costo de operación de las lámparas reduce la factibilidad de aplicar este sistema a gran escala. [4]

#### **2.9.4. Incorporación de electrodos semiconductores nanocristalinos en los procesos de oxidación avanzada.**

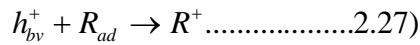
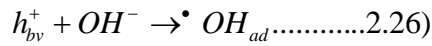
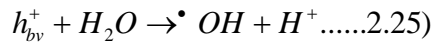
Recientemente, la fotocatalisis con semiconductores ha aparecido como una prometedora propuesta para el manejo de los diferentes tipos de problemas ambientales. Los trabajos sobre las reacciones fotoelectroquímicas en electros semiconductores se han enfocado principalmente en el  $TiO_2$  por ser un material con propiedades altamente catalíticas [57,58]. El hecho de que el dióxido de titanio sea el material más utilizado corresponde a su razonable fotoactividad. Además, este tiene muchas ventajas tales como: Su bajo costo, no es tóxico, poco soluble. Otra propiedad del  $TiO_2$  es su amplia banda prohibida ( $E_g = 3.2eV$ ), además de que se puede excitar con luz UV ( $\sim 380nm$ ). La utilización de energía solar a esta longitud de onda es de aproximadamente el 3%. [59]

#### **2.9.5. Generalidades de la Fotocatalisis con $TiO_2$ y generación de radicales $^{\bullet}OH$ .**

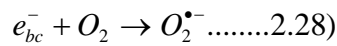
El proceso básico de la fotocatalisis consiste en la inyección de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del semiconductor de  $TiO_2$ , creando de este modo un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Esto es debido a la irradiación del  $TiO_2$  con una energía igual o superior a la de su banda prohibida ( $>3.2 eV$ ):



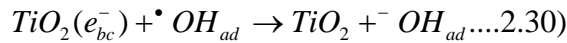
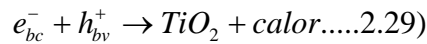
El proceso es seguido por la formación de radicales extremadamente reactivos ( $\bullet\text{OH}$ ) en la superficie del semiconductor, y también por la oxidación directa de un especie contaminante (R) [60,61,62,63,64]:



Por otro lado los electrones inyectados en la banda de conducción reaccionan con los aceptores de electrones tales como el oxígeno adsorbido o disuelto en el agua.



La recombinación de los pares  $e^-/h^+$  (ec.2.29), y la reducción de los radicales adsorbidos por la banda de conducción (ec.2.30), son procesos de pérdida y por lo tanto los responsables de la baja eficiencia cuántica de este método. [4]



El mecanismo recién descrito se muestra en la figura 2.28. Debido a que los mecanismos envueltos en este fenómeno no son perfectamente conocidos, se han desarrollado pocas aplicaciones (principalmente en Estados Unidos y Japón) no obstante que muestra una gran factibilidad, como se ha demostrado en diferentes congresos realizados en Europa, estados Unidos y Japón (ejemplo: Lausanne 1998, Saint-Avoid 2000, London 2000). [2]

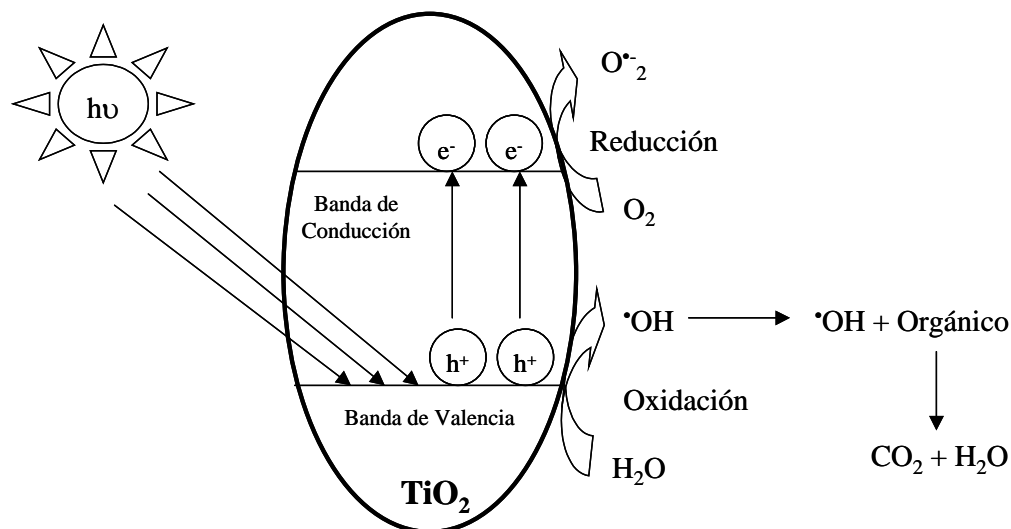


Fig.2.28) Mecanismo general de la fotocatalisis sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

## 2.9.6. Parámetros que influyen el tratamiento fotocatalítico del agua.

### I. Parámetros físico-químicos de la fotocatalisis del $\text{TiO}_2$ .

El dióxido de titanio en forma de polvo es el catalizador más usado en el campo del tratamiento de efluentes acuosos. Como ya se menciona anteriormente diferentes tipos de  $\text{TiO}_2$  son comercializados. Estos tienen diferentes modos de preparación (por ejemplo la hidrólisis de  $\text{TiCl}_4$ ), al igual que diferentes estructuras cristalográficas (rutilo o anatasa), y diferentes tamaños de partícula y superficie específica. La actividad es diferente, pero incluso con la gran cantidad de estudios realizados, el efecto de estas propiedades físicas no se conocen claramente para todos los contaminantes. Muchos trabajos han mostrado que la estructura rutilo es mucho menos activa que la anatasa para la mayoría de los compuestos orgánicos (Schiavello, 1997).

### II. Características de la matriz para la descomposición.

Tanto la naturaleza como la concentración de los contaminantes son factores importantes. El límite de la concentración siempre depende de la naturaleza de los contaminantes, pero se puede afirmar que concentraciones mayores a 1g/L no son

convenientes en los procesos de fotocatalisis solar sin previa dilución. Otro parámetro importante en las reacciones fotocatalíticas es el pH; un cambio en este no afecta solo la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , también cambia su estructura superficial, provocando un comportamiento anfotérico del semiconductor [2].

### **III. Parámetros del Proceso.**

La catálisis con polvos puede ser de forma suspendida o arreglado sobre un soporte. Sin embargo, a escala industrial el  $\text{TiO}_2$  suspendido puede encontrar problemas debido a que su recuperación es muy cara por el diminuto tamaño de las partículas. Aunque en los últimos años, la mayoría de los trabajos en esta área se han enfocado en pegar el dióxido de titanio en soportes de vidrio. [65]

### **IV. Parámetros externos para incrementar la eficiencia de este proceso.**

La adición de aceptores de electrones como el  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  en la solución acuosa de  $\text{TiO}_2$  puede incrementar la velocidad de degradación de los contaminantes [66,67]. El peróxido de hidrógeno es mejor oxidante que el oxígeno molecular (Ollis et al; 1991), y además limita la velocidad de recombinación pares electrón-hueco, e incrementa la concentración de radicales hidroxilo en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . [2]

## CAPÍTULO III. METODOLOGIAS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTACIÓN.

En este capítulo se presentan las metodologías y procedimientos empleados en la preparación de los vidrios conductores y de los electrodos semiconductores. Así como las técnicas que se usaron para la cuantificación del peróxido de hidrógeno generado electroquímica y fotoelectroquímicamente, y cómo se siguió la oxidación del compuesto orgánico representativo que se usó en este trabajo. Además se presentan los esquemas que corresponden al diseño y construcción del foto reactor.

Antes de entrar de lleno en las técnicas y metodologías, se presenta un breve resumen, a manera de preámbulo, con el fin de que al lector se le facilite la lectura y entendimiento de todo el proceso.

### 3.1. Resumen del desarrollo experimental.

En todo el proceso se empleo una celda de vidrio de tubos concéntricos (volumen real de 250mL), la cual fue diseñada para la electro-generación del  $H_2O_2$ . Se empleó como electrolito soporte un Buffer de sulfatos a pH 2 y fuerza iónica igual a 0.1. Los compartimientos anódico y catódico fueron separados por una membrana, la cual evita que el  $H_2O_2$  generado en el cátodo migre hacia el ánodo donde se descompone. Se empleo como cátodo una tela de grafito. El grafito es un buen material que se puede emplear como cátodo en la electrogeneración de  $H_2O_2$  en soluciones ácidas, mientras que materiales tales como el níquel, cobre u acero inoxidable lo descomponen. Como ánodo se empleo un electrodo semiconductor de  $TiO_2$  en forma tubular, y un electrodo de referencia de  $Hg/HgSO_4$ .

Oxígeno (99.99 PRAX AIR) se empleó como fuente de oxígeno disuelto (OD) para saturar la solución. De este modo la solución electrolítica fue burbujeada con este gas durante 15 minutos pre-saturandola antes de entrar en la celda y comenzar el proceso. Las curvas de polarización fueron obtenidas con un potencióstato (PAR Potencióstato/Galvanostato Modelo 263A), el pH se monitoreo con un potenciómetro (Corning pH meter 320) y el potencial se siguió con un multímetro (Fluk 179). No se llevó acabo un seguimiento de la temperatura, pero se asume que permanece constante. Los vidrios conductores y el electrodo semiconductor de  $TiO_2$

(Degussa P-25) se preparó conforme a lo reportado (**Anexos 1 y 2**), y la iluminación para promover los procesos fotocatalíticos se llevó a cabo con una lámpara de UV de mercurio a baja presión con una  $\lambda = 365\text{nm}$  (UVP inc.).

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue determinada mediante valoraciones con tiosulfato de sodio, según el procedimiento AQ-PA-100 del sistema de aseguramiento de calidad del CIDETEQ y con base en la norma oficial mexicana NMX-AA-012-SCFI-2001 (**Anexo 3**). El compuesto orgánico sonda para las pruebas de oxidación fue un colorante (amarillo directo 58) empleado en la industria textil, la concentración con que se trabajó fue de 2gr/L, que corresponde al límite de solubilidad. La disminución en la concentración del colorante se siguió por medio de un espectrofotómetro UV-VIS (Espectrofotómetro Spectronic 20D+ Milton Roy). (**Anexo 4**)

### 3.2. Construcción del foto reactor.

En este sentido, se optó por el diseño de reactor de tubos concéntricos, debido a que la lámpara de luz UV con la que se trabajó tiene una geometría tubular, por lo tanto y como se ha venido mencionando, el electrodo semiconductor se preparó sobre un tubo de vidrio (**Anexo 2**). Además que este tipo de geometría nos permite proteger la lámpara del medio, evitando de esta manera el contacto directo con la solución, según figura 3.1

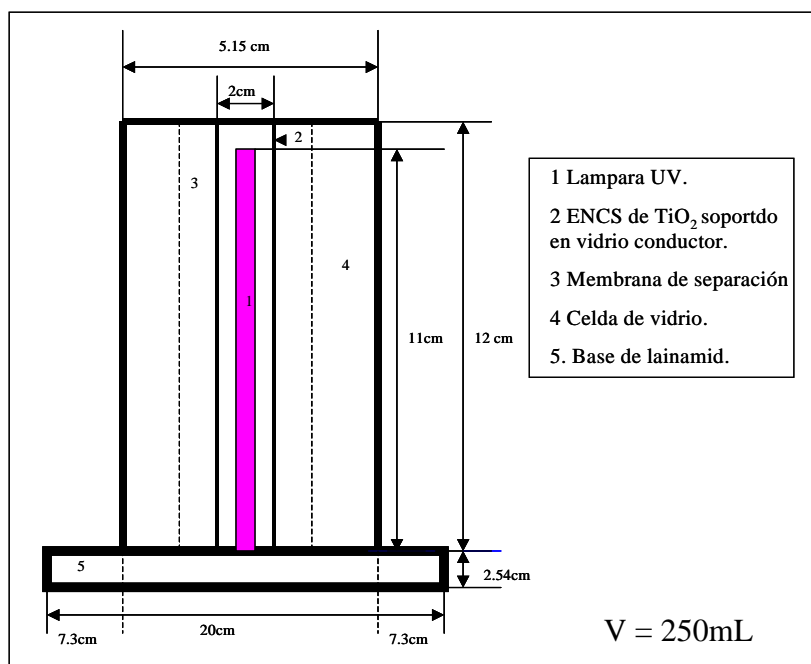


Fig. 3.1) Diseño del foto reactor.

En este esquema (Fig.3.1) podemos apreciar las dimensiones del reactor, y las diferentes partes que lo componen. 1) La lámpara UV cuya radiación es a una  $\lambda = 365\text{nm}$ , está conectada a una fuente de poder de 40W. 2) Electrodo semiconductor. Como se puede apreciar, su geometría nos permite aprovechar de una manera eficiente la radiación que incide sobre él, puesto que ésta se distribuye de una manera homogénea sobre toda la superficie semiconductor, evitando zonas muertas o de baja iluminación en el electrodo. 3) Membrana de separación. Este es el dispositivo que impone una barrera entre el sitio anódico y catódico, con el fin de evitar que los productos generados en cada sitio de reacción se mezclen y por ende descompongan. Como se vera en el capítulo IV, esta parte es de gran importancia en el proceso. 4) Cámara o celda de vidrio. Este dispositivo es el que cierra por completo al sistema y además nos da el volumen total de fluido que puede contener, que es de 250ml. 5) Base de lainamid. Sobre esta base descansa todo el sistema; se eligió este tipo de material por su maleabilidad para hacer los maquinados necesarios y su bajo costo. Además es el material que presenta la mayor resistencia a la radiación UV, por lo que podemos operar el reactor sin riesgo a que éste se degrade.

### 3.2.1. Vistas inferior y superior del foto reactor.

En las figuras 3.2 y 3.3 podemos apreciar las vistas inferior y superior del reactor.

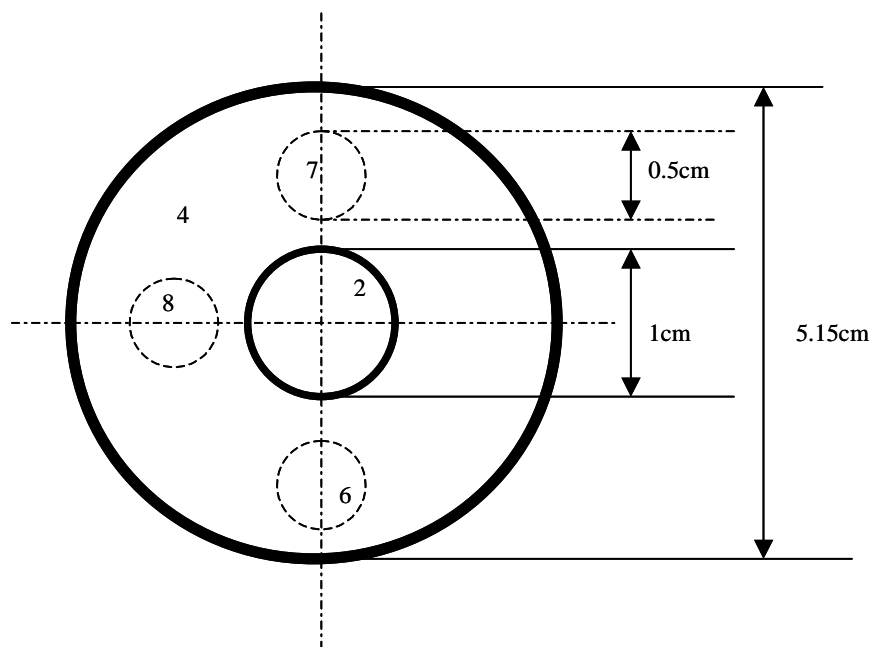


Fig. 3.2) Vista superior del reactor.



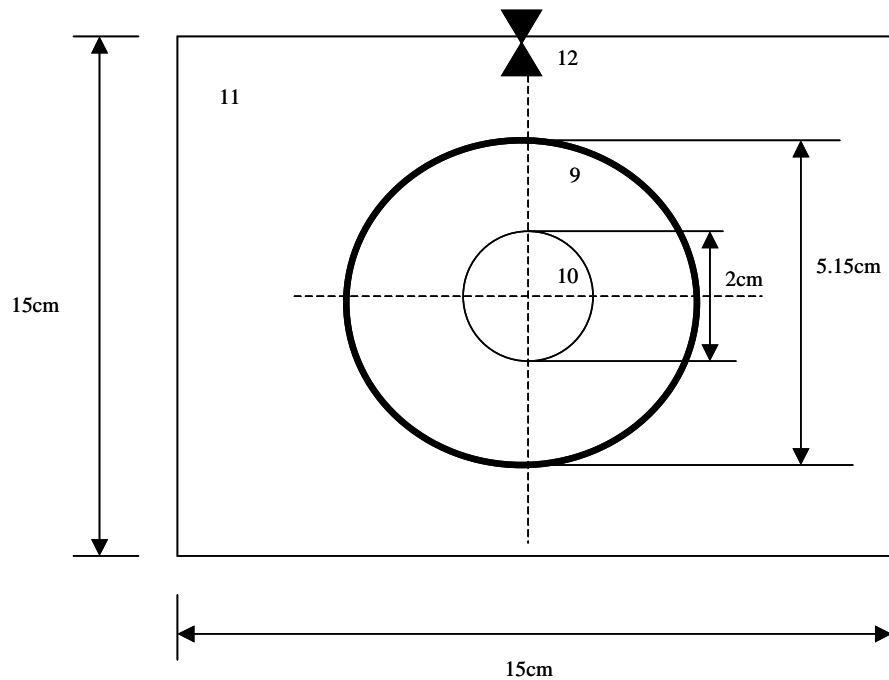
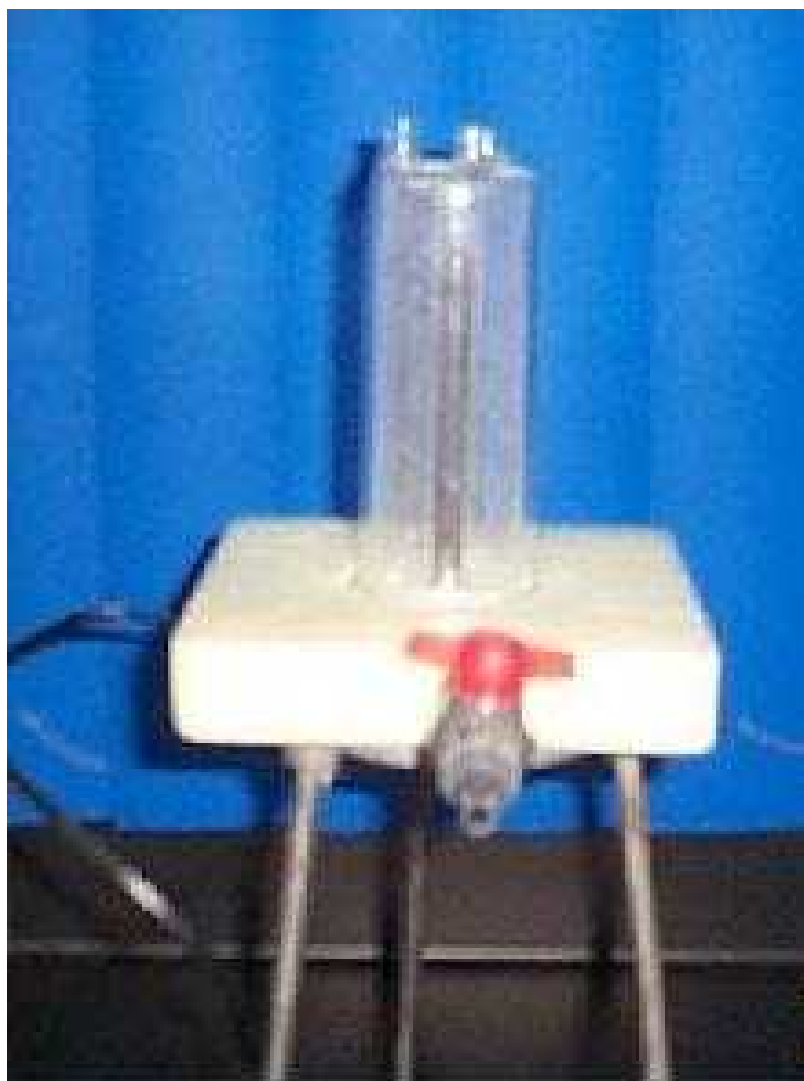


Fig. 3.3) Vista inferior del reactor.

En la vista superior (Fig. 3.2) tenemos los componentes y dimensiones del foto reactor desde esta perspectiva, que no son más que los dispositivos característicos de un reactor de tubos concéntricos: 2) El tubo o electrodo semiconductor. 4) El anulo o cámara de vidrio. 6) Compartimento en el cual se coloca el electrodo de referencia. 7) Orificio por el cual salen las conexiones eléctricas tanto del cátodo como del ánodo. 8) Menisco por el cual se hace el drenaje del fluido.

En la vista inferior (Fig. 3.3) se muestran las componentes y dimensiones de foto reactor desde esta perspectiva: 9) Muesca en la cual se coloca la cámara de vidrio. 10) Orificio en el cual se insertan tanto la lámpara UV como el electrodo semiconductor. 11) Base de lainamid, sobre la cual se soporta todo el sistema. 12) Llave de alimentación del fluido.

La figura 3.4 es una fotografía del reactor completamente armado.

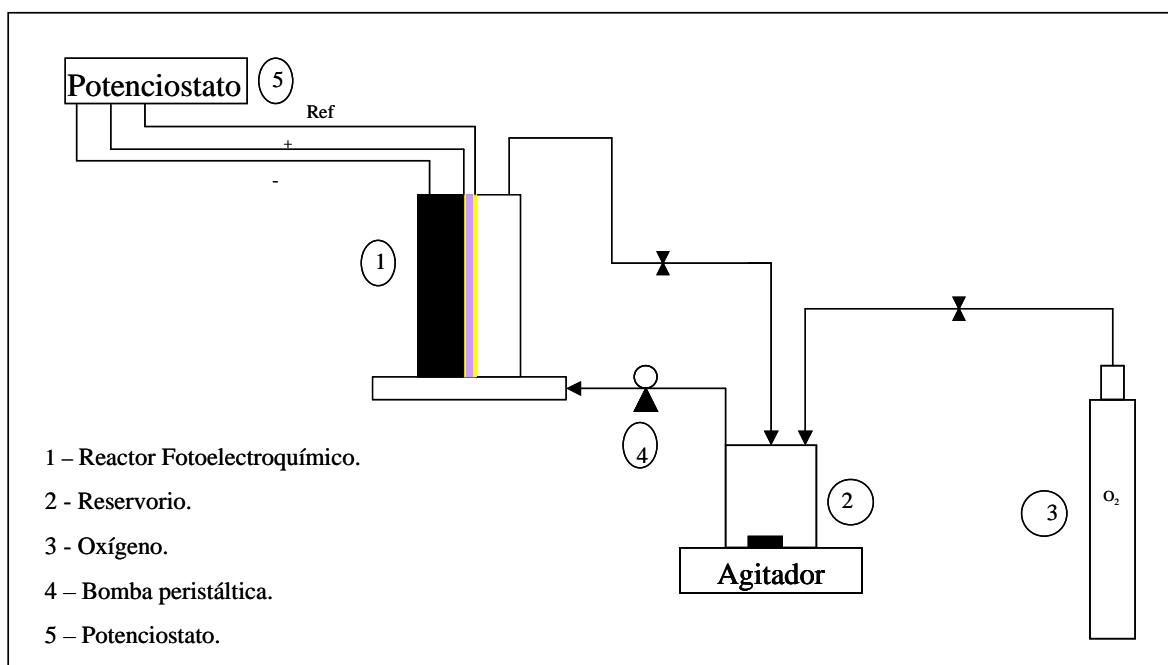


*Fig. 3.4) Fotografía del foto reactor una vez armado.*

El diseño y construcción del reactor fue la parte experimental más importante, puesto que es el dispositivo en el cual se estarán llevando a cabo los procesos de transformación. Es por ello, que con la terminación de este, se estuvo en condiciones de ensamblar lo que será en adelante el sistema electroquímico de reacción con el cual se trabajó.

En la figura 3.5 se aprecia el acoplamiento de todos los dispositivos que han de participar en el proceso. 1) El reactor fotoelectroquímico completamente ensamblado. 2) Reservorio. Como se mencionó anteriormente, en este recipiente es donde se contiene la solución antes de entrar al foto reactor, y en el cual se hace el burbujeo con

oxígeno. 3) Tanque de oxígeno con el cual se hace el burbujeo a la solución. 4) Bomba peristáltica, con la cual se hace la alimentación de la solución electrolítica al foto reactor. 5) Potenciostato, con el cual se hace el paso de la corriente eléctrica con el fin de llevar a cabo los procesos electroquímicos.



*Fig.3.5) Sistema de reacción completamente ensamblado.*

Con el sistema completamente instalado, se procedió a iniciar las pruebas electroquímicas y fotoelectroquímicas, tanto para la generación de peróxido de hidrógeno como la oxidación del compuesto orgánico.

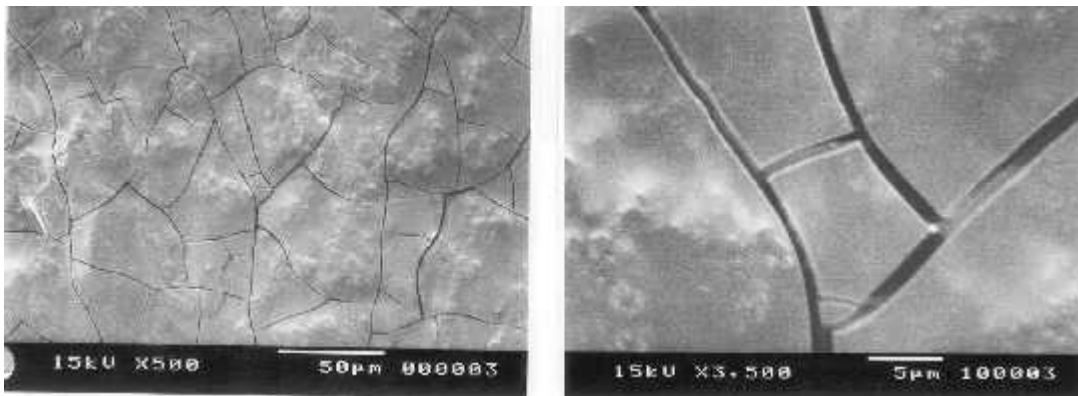
## CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a cada una de las etapas involucradas en el desarrollo del trabajo.

### 4.1. Vidrios Conductores.

Con base en el procedimiento presentado en el **anexo 1** para la preparación de los vidrios conductores; enseguida se presentan los resultados obtenidos.

La figura 4.1 muestra una fotografía de barrido electrónico (SEM) a diferentes escalas, en la cual se observa una película de SnO<sub>2</sub> después de haber hecho el recubrimiento dos veces. Con el fin de comprobar si la película conductora se estaba adhiriendo al vidrio, se hicieron pruebas de peso, es decir se pesaba el vidrio antes y después de hacer el recubrimiento y la diferencia indica la cantidad de dióxido de estaño que se había depositado. Los resultados se muestran en la tabla 4.1. Cabe mencionar que la resistividad que se obtiene con este número de películas es alta, alrededor de 28MΩ.



*Fig. 4.1) SEM de los vidrios después de haber hecho dos depósitos de SnO<sub>2</sub>.*

En ésta fotografía (Fig. 4.1) se aprecia que el recubrimiento no es lo suficientemente uniforme y que está muy fracturado producto de la deshidratación del material después del tratamiento térmico; a este fenómeno atribuimos el que la resistencia a la conductividad sea tan alta, pues al ser una superficie tan accidentada, la corriente encuentra mayor dificultad para fluir sobre ésta superficie.

Como se menciona anteriormente, en la tabla 4.1 encontramos información acerca de los resultados en cuanto a la variación de los pesos entre un vidrio sin recubrimiento y con recubrimiento.

Capas aplicadas	Blanco(gr)	Capa 1 (gr)	Capa 2 (gr)
2	4.69	4.6934	4.6965

Tabla 4.1) Peso con respecto al número de capas de SnO<sub>2</sub>

En ésta se aprecia claramente que el dióxido de estaño si se esta depositando sobre el sustrato, aunque como se menciona anteriormente el número de capas es muy pequeño como para obtener una buena conductividad. La figura 4.2 muestra gráficamente que conforme se aumenta el número de películas, aumenta el peso del cristal.

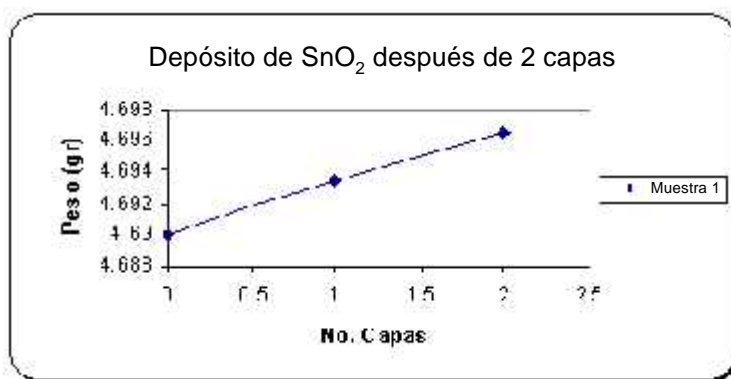


Fig. 4.2) Comportamiento del peso con respecto al número de capas aplicadas.

Con el fin de mejorar el fenómeno de la conductividad, se decidió aumentar el número de capas del SnO<sub>2</sub> sobre el sustrato.

La figura 4.3 muestra las fotografías de barrido electrónico a diferentes escalas después haber hecho el depósito de dióxido de estaño cinco veces.

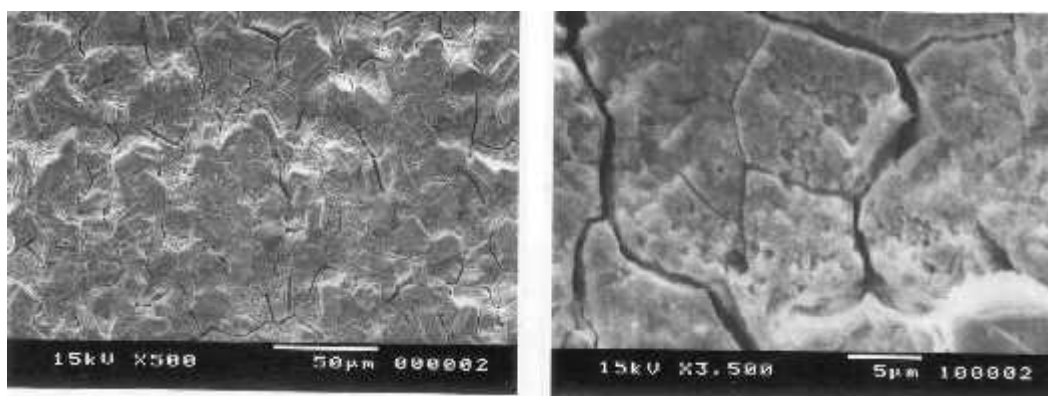


Fig. 4.3) SEM después de haber aplicado cinco capas de SnO<sub>2</sub>.

En la figura 4.3 se aprecia que después de recubrir el vidrio con cinco capas de SnO<sub>2</sub> la superficie se observa mucho más uniforme y menos agrietada que la que tenemos con dos capas. Lo más importante con esto, es que la resistencia a la corriente disminuye en un factor de 2, hasta un valor de 14.17MΩ.

En la tabla 4.2 podemos apreciar nuevamente los resultados obtenidos de la prueba de diferencia de pesos con respecto al número de capas para dos muestras diferentes.

Capas aplicadas	Blanco(gr)	Capa1 (gr)	Capa 2 (gr)	Capa 3 (gr)	Capa 4 (gr)	Capa 5 (gr)
5	4.69	4.6934	4.6965	4.7002	4.7208	4.7503
5	4.771	4.7813	4.7905	4.8	4.8101	4.82

Tabla 4.2) Peso con respecto al número de capas de SnO<sub>2</sub>

La figura 4.4 ilustra de manera gráfica el aumento en el peso con respecto al número de capas que se van aplicando sobre el sustrato para dos diferentes muestras, lo cual nos indica que efectivamente el dióxido de estaño se va depositando.

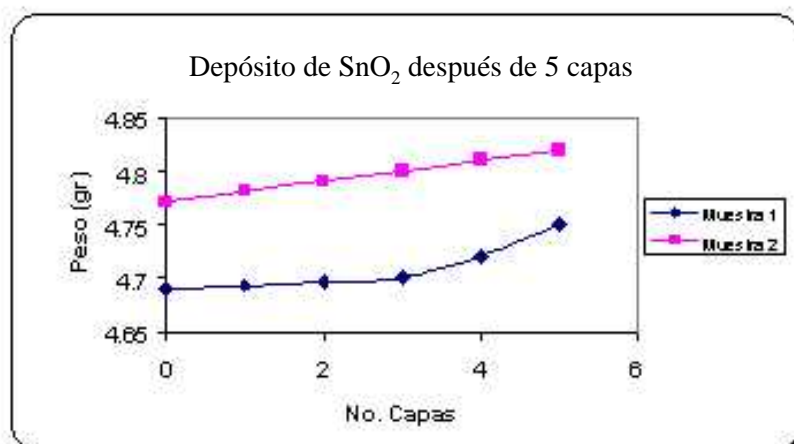


Fig. 4.4) Incremento del peso del sustrato con forme se aumenta el número de capas de SnO<sub>2</sub>.

Por la información que arrojaron estos resultados con respecto a la disminución en la resistencia a la conductividad conforme se aumenta el número de capas de SnO<sub>2</sub>, puesto que lo que se busca es una superficie lo más conductora posible, se decidió aumentar el número de recubrimientos hasta ocho.

En la figura 4.5 se tienen las fotografías SEM a diferentes escalas, después de recubrir el cristal con ocho capas de dióxido de estaño.

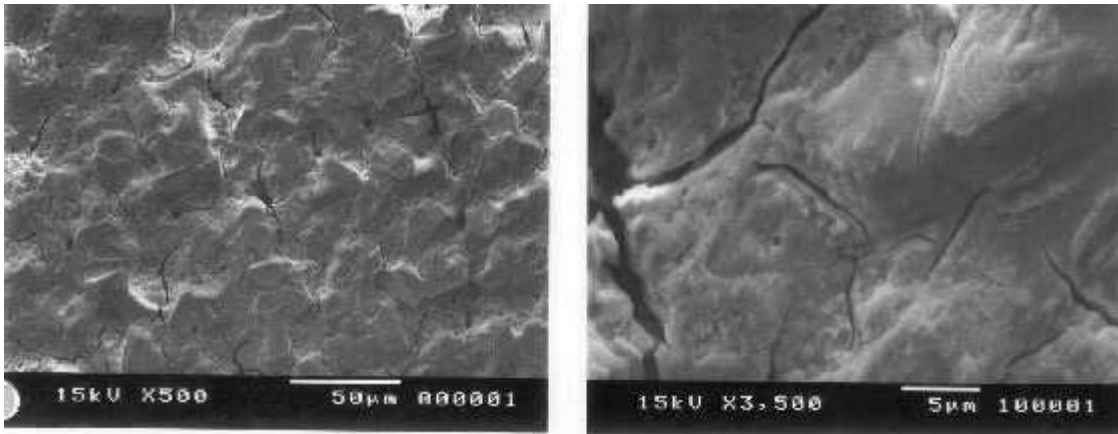


Fig. 4.5) SEM después de aplicar ocho capas de SnO<sub>2</sub> sobre el vidrio.

En esta figura (Fig. 4.4) queda muy claro que el número de capas aplicadas mejora por mucho la homogeneidad del recubrimiento, pues se aprecia ya muy uniforme y menos agrietado. Con respecto a la conductividad, se avanzó considerablemente puesto que disminuyó hasta un valor de 4.2 MΩ, valor que aún no es suficiente para considerarlo un buen conductor.

En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos de la diferencia de pesos conforme se aumenta el número de capas de SnO<sub>2</sub>.

Capas aplicadas	Blanco(gr)	Capa1 (gr)	Capa 2 (gr)	Capa 3 (gr)	Capa 4 (gr)	Capa 5 (gr)	Capa 6 (gr)	Capa 7 (gr)	Capa 8 (gr)
8	4.69	4.6934	4.6965	4.7002	4.7208	4.7503	4.795	4.81	4.8321
8	4.771	4.7813	4.7905	4.8	4.8101	4.82	4.8209	4.8305	4.87

Tabla 4.3) Comportamiento del pesos de SnO<sub>2</sub> después de aplicar ocho capas.

La figura 4.6 nos muestra que conforme se va depositando el dióxido de estaño capa a capa aumenta su peso, lo cual una vez más comprueba que se sigue llevando acabo el depósito.

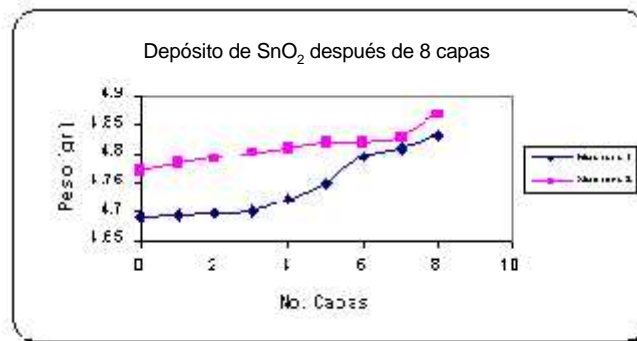


Fig.4.6) Comportamiento en el aumento del peso conforme se incrementa el número de capas de SnO<sub>2</sub>.

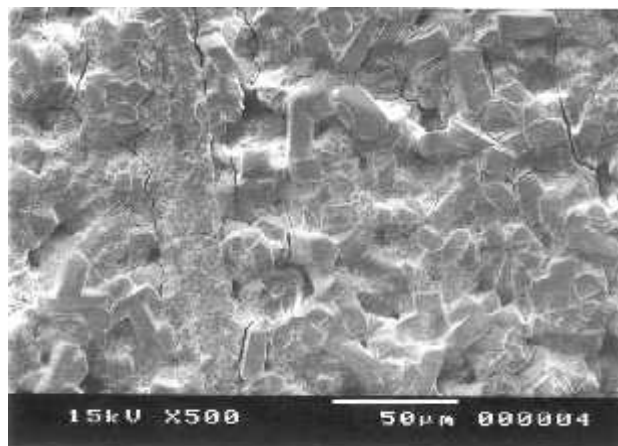
Es muy importante mencionar que no obstante el aumento en el número de capas, seguimos teniendo una película transparente, como es el objetivo del trabajo( Fig.4.7).



*Fig. 4.7) Fotografía de los vidrios recubiertos con SnO<sub>2</sub> después de 8 capas, se ven completamente transparentes.*

Para finalizar ésta parte, se realizó el depósito de 10 capas de SnO<sub>2</sub> (Fig. 4.8), resultando de éstas la mejor conductividad, teniendo un valor de aproximadamente 100K $\Omega$ , aunque es muy importante mencionar que estas medidas se hicieron cuando la película se encuentra seca, pero cuando esta inmersa en solución, la resistencia disminuye considerablemente hasta valores de entre 25K $\Omega$  y 30K $\Omega$ , lo cual representa una buena conductividad. Evidentemente no son valores tan cercanos a lo que reporta un vidrio conductor comercial (50 $\Omega$  a 75 $\Omega$ ), pero el objetivo de éste trabajo no es precisamente el desarrollo de este tipo de materiales, aunque es una buena aproximación.

Por lo anterior, estamos concientes que este es un punto susceptible a mejorar en el futuro.



*Fig. 4.8) SEM después de aplicar 10 capas de SnO<sub>2</sub>.*



En la figura 4.8 se observa que después de aplicar 10 capas de la pintura de SnO<sub>2</sub> el recubrimiento es completamente uniforme, y las grietas prácticamente han sido eliminadas, fenómeno al cual atribuimos la significativa disminución en la resistencia a la conductividad, aunque como se mencionó en el párrafo anterior, es buena pero no satisfactoria.

De esta manera los resultados en cuanto a los pesos se muestran a continuación (Tabla 4.4 y Fig. 4.9)

Capas aplicadas	Blanco (gr)	Capa 1 (gr)	Capa 2 (gr)	Capa 3 (gr)	Capa 4 (gr)	Capa 5 (gr)	Capa 6 (gr)	Capa 7 (gr)	Capa 8 (gr)	Capa 9 (gr)	Capa 10 (gr)
10	4.69	4.6934	4.6965	4.7002	4.7208	4.7503	4.795	4.81	4.8321	4.8601	4.991
10	4.771	4.7813	4.7905	4.8	4.8101	4.82	4.8209	4.8305	4.87	4.89	4.911

Tabla 4.4) Comportamiento del peso por el número de capas aplicadas de SnO<sub>2</sub>.

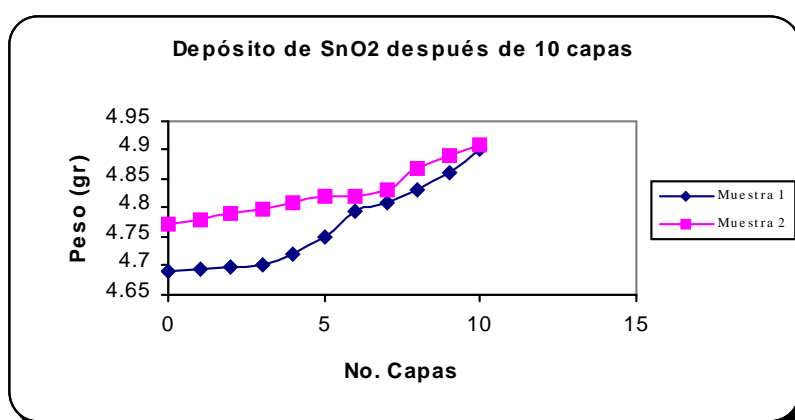


Fig. 4.9) Tendencia en el incremento del peso con respecto al número de capas de SnO<sub>2</sub>.

En la figura 4.10 podemos apreciar el producto final, un cristal recubierto con una película completamente transparente y delgada de dióxido de estaño.



Fig. 4.10) Fotografía de un vidrio conductor y transparente de SnO<sub>2</sub>.

Se ha venido manifestando que el objetivo es depositar el SnO<sub>2</sub> sobre un tubo de vidrio, ¿ por qué se presentan resultados sobre placas y no sobre los tubos ? Bueno, la razón es que se decidió hacerlo primeramente sobre las placas a manera de ensayo, aunque es muy importante mencionar que los resultados que se obtienen cuando se hicieron los depósitos sobre los tubos son completamente iguales, es decir se obtiene una película muy delgada y por demás transparente, aunque en este caso la inspección fue únicamente visual y ya no se realizaron pruebas de SEM, puesto que asumimos que el comportamiento es el mismo.

#### 4.2. Preparación del electrodo nanocrystalino semiconductor de TiO<sub>2</sub>.

Después de lograr una superficie lo suficientemente conductora, el objetivo inmediato es hacer el depósito de la película nanocrystalina semiconductor de TiO<sub>2</sub>.

Con base en la metodología ampliamente explicada y detallada en el **anexo 2** para este menester, los resultados son los que a continuación se presentan.

Se hizo un primer depósito de dos capas del coloide de TiO<sub>2</sub> sobre una de las placas conductoras, a la cual se le realizó una prueba de microscopia de barrido electrónico (SEM) a diferentes escalas, con el objetivo de constatar que este tipo de recubrimientos proveen una estructura completamente rugosa y porosa con forme a lo expresado en la sección 2.5. En este sentido el resultado se presenta en la (Fig. 4.11).

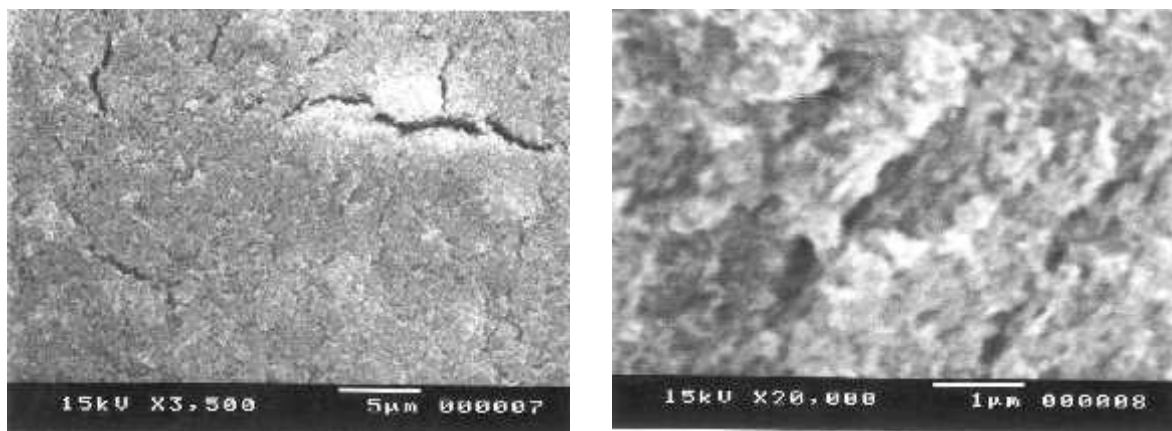


Fig. 4.11) SEM después de aplicar dos capas de TiO<sub>2</sub>.

En estas fotografías SEM podemos apreciar una superficie efectivamente rugosa y porosa aunque no del todo uniforme, pues se aprecian algunas grietas en el SEM a

5 $\mu$ m. Es importante mencionar que estos análisis se realizaron en el área de Microscopía Electrónica del CIDETEQ.

Físicamente los recubrimientos se presentan en la figura 4.12.

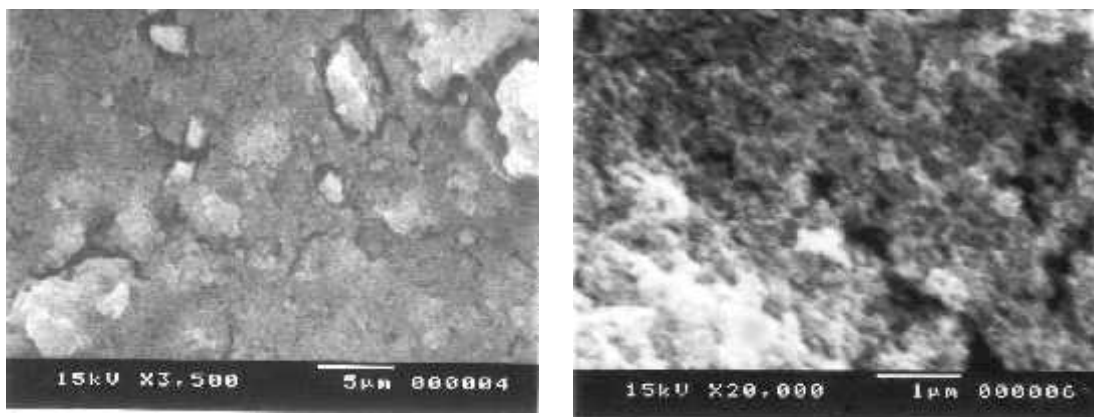


*Fig. 4.12) Fotografía de una placa recubierta con dos capas de TiO<sub>2</sub>.*

Como se puede apreciar en esta fotografías (Fig. 4.12) el recubrimiento de TiO<sub>2</sub> con este número de capas aún no es tan uniforme y homogéneo, pues se aprecian zonas en las cuales no hay coloide adherido.

Es importante mencionar que en la información que se tiene con respecto a este tipo de depósitos no mencionan el número de capas que aplican, por lo que al igual que en los depósitos de dióxido de estaño, se estuvo probando hasta que a nuestro juicio obtuvimos el mejor recubrimiento.

Con base a lo expresado anteriormente y a los resultados obtenidos de las primeras pruebas, se decidió hacer otro recubrimiento pero ahora aplicando cuatro capas del coloide de TiO<sub>2</sub>. los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes(Fig. 4.13).



*Fig. 4.13) SEM después de aplicar cuatro capas del coloide de TiO<sub>2</sub>.*

En estos análisis SEM (Fig. 4.13) podemos apreciar que después de aplicar cuatro capas de la película semiconductora, se obtiene un recubrimiento más uniforme, mucho más poroso, que se asemeja a lo que ya se ha reportado.

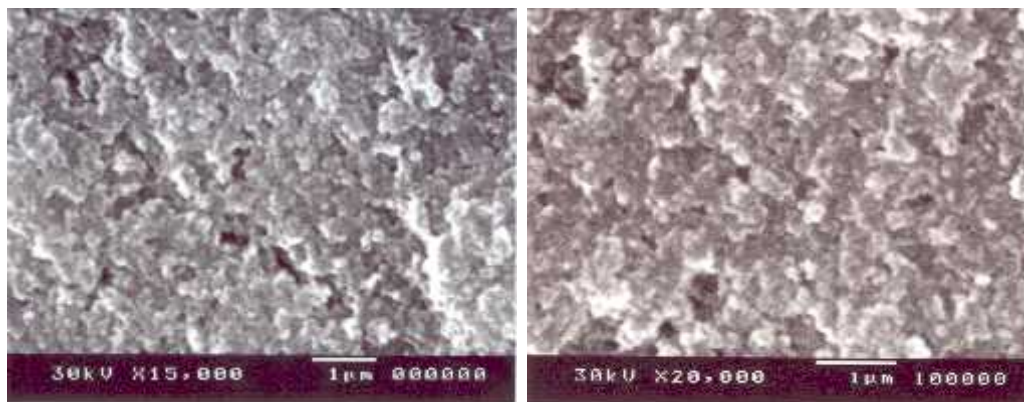
La figura 4.14 es una fotografía en la que se ve como queda el recubrimiento sobre la placa.



*Fig. 4.14) Fotografía de una placa después de aplicar cuatro capas de  $TiO_2$ .*

En esta imagen (Fig. 4.14) se aprecia que después de recubrir la placa con cuatro capas de  $TiO_2$  se ve un recubrimiento muy uniforme y homogéneo. Nuevamente, por la falta de información con respecto al número de capas que deben aplicarse y con base en estos resultados, se decidió que cuatro capas es un buen número de recubrimientos para nuestro trabajo y así se hizo el resto de las pruebas.

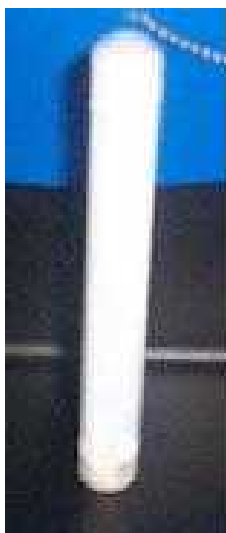
En este sentido si es de nuestro interés conocer como se distribuye el coloide  $TiO_2$  sobre un tubo, por lo que se recubrió uno de estos y se hicieron los SEM correspondientes. Los resultados son los siguientes (Fig. 4.15).



*Fig. 4.15) SEM de un tubo recubierto con cuatro capas de  $TiO_2$ .*

En esta imagen (Fig. 4.15) apreciamos el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  que se obtiene al depositarlo sobre el tubo, nos parece un depósito mucho más poroso y uniforme, el cual realmente se asemeja mucho más a lo ya reportado. La incertidumbre antes de observar los resultados de esta prueba, estaba dirigida a que por la geometría del tubo pues el depósito resultara mucho más irregular, pero afortunadamente no sucedió así, pues a nuestro parecer es un buen recubrimiento. Por lo que en el resto del trabajo se hizo de esta manera.

En la fotografía 4.16, tenemos la apariencia física del tubo recubierto con sus cuatro capas de  $\text{TiO}_2$ , que a fin de cuentas sería el producto final.



*Fig. 4.16) Fotografía de un tubo recubierto con cuatro capas de  $\text{TiO}_2$ .*

Como se mencionó en el apartado 2.5.1 las mejores superficies y la cual provee la banda prohibida más ancha en un electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , es la que se conforma en la fase anatasa. Con el fin de verificar el tipo de estructura que resulta en nuestros electrodos, se hizo una prueba de espectroscopia RAMAN (Fig. 4.17), en la cual se comparo el espectro obtenido de una de las muestras con la información de una librería virtual que contiene el equipo, resultando que el pico más alto del desplazamiento RAMAN en  $\text{cm}^{-1}$  de este espectro, corresponde efectivamente al de una estructura de dióxido de titanio fase anatasa [68].

De esta forma se comprobó de manera satisfactoria que el método de preparación de los electrodos es la adecuada y nos da el tipo de estructura que se desea para obtener mejores resultados en el desarrollo del trabajo.

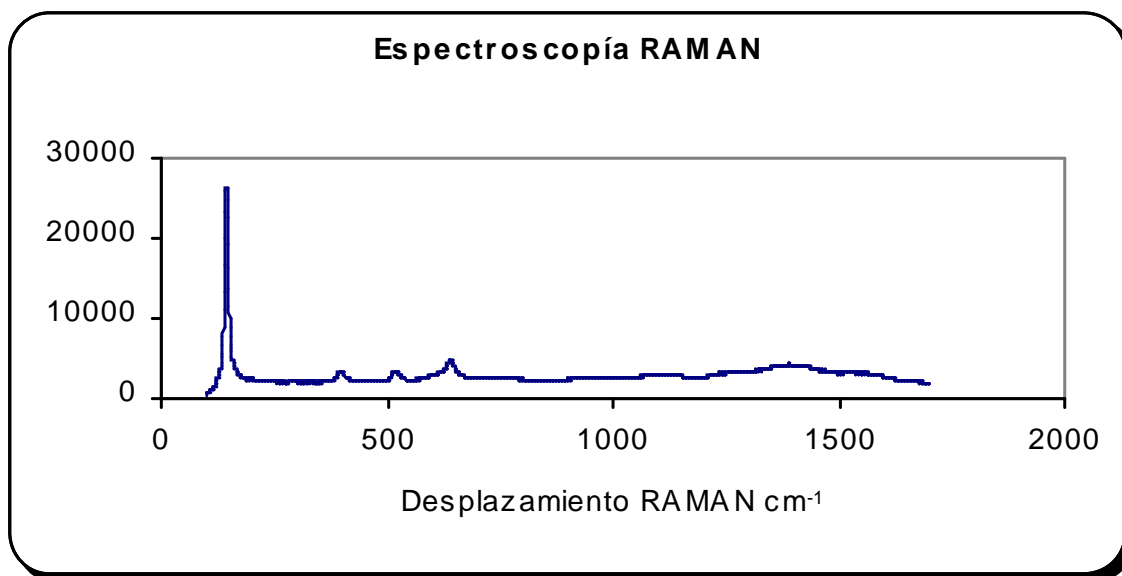


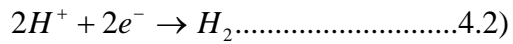
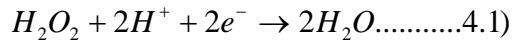
Fig. 4.17) Espectro RAMAN de un electrodo nanocristalino semiconductor de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.3. Potencial óptimo de reducción de oxígeno.

Con el objetivo de conocer el potencial de reducción de oxígeno sobre el electrodo de grafito, se hicieron experimentos de voltametría cíclica (VC), en las cuales se encontró que el potencial de reducción de  $\text{O}_2$  es de  $-700\text{mV}$  vs  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  en un Buffer de sulfatos pH 2. También con estos experimentos fue posible determinar que a este potencial la fracción de  $\text{H}_2$  generada es muy pequeña.

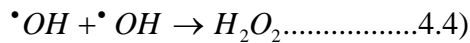
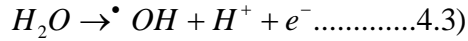
### 4.4. Generación del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en ambos electrodos, grafito y $\text{TiO}_2$ .

Se comenzó a operar el fotoreactor en la generación electroquímica del peróxido de hidrógeno sobre el electrodo de grafito, pues se sabe que en soluciones ácidas el oxígeno disuelto es electroquímicamente reducido a  $\text{H}_2\text{O}_2$  [81]. Sin embargo en éste mismo cátodo pueden ocurrir también otras dos reacciones competitivas: ec. 4.1) la reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  debido a la acumulación del peróxido de hidrógeno en la interfase cátodo – solución , y ec. 4.2) la evolución de hidrógeno:

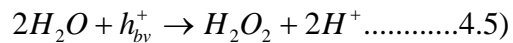


En el ánodo, el electrodo semiconductor, también se verifica la generación del peróxido de hidrógeno cuando menos de dos formas:

I) En el semiconductor, que tiene la función de actuar como ánodo ocurre lo siguiente:



II) El peróxido de hidrógeno también se genera al iluminar el electrodo semiconductor, puesto que se forman radicales hidroxilo sobre su superficie por la acción de los  $h_{\nu}^+$  fotoelectrogenerados, en presencia de agua adsorbida.



#### 4.5. Generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el grafito sin membrana de separación.

Con base en esta información y a la obtenida en la sección 4.3 acerca del potencial de reducción de oxígeno con las medidas de VC, se decidió llevar la electrólisis para la generación de peróxido de hidrógeno a potencial constante.

Lo primero que se hizo fue cuantificar la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (método descrito en el **anexo 3**) únicamente en el electrodo de grafito, por lo que se empleó como contra electrodo una malla de titanio y no se colocó la membrana para separar el sitio anódico y catódico. El flujo de alimentación (⊖) del reservorio al reactor es de 100ml/min. Los resultados se muestran en la figura 4.18.

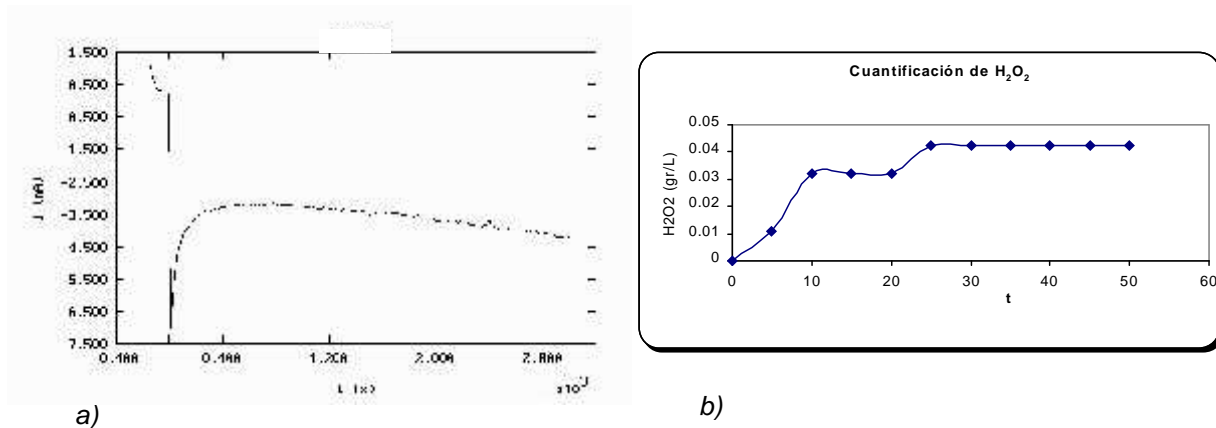


Fig. 4.18a) Curva  $I - t$  que se obtuvo para la reducción de  $O_2$  a  $E = -700\text{mV}$  vs  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ; b) tendencia de la generación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con respecto al tiempo y un  $\nu = 100\text{ml}/\text{min}$ . Sin membrana.

La figura 4.18a) es una curva  $I - t$  que se obtuvo bajo regulación potencioestática ( $E = -700\text{mV}$  vs  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ), en donde se aprecia un incremento en la corriente catódica hasta valores de  $3.5\text{ mA}$  y permanecer aparentemente constante el resto de la reacción. La carga coulombica requerida para este proceso es de  $12\text{C}$  en un tiempo total de reacción de  $50\text{ minutos}$ . Por otro lado en la figura 4.18b) se observa la tendencia que sigue la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con respecto al tiempo. Se aprecian dos mesetas, en la primer meseta se alcanza una concentración de peróxido de  $0.0318\text{ gr}/\text{L}$  en un tiempo de  $20\text{min}$ . En la segunda meseta y conforme continua la reacción, se ve que hay un nuevo incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta valores de  $0.0425\text{ gr}/\text{L}$  a un tiempo de  $25\text{min}$ . y permanecer constante el resto del proceso. Debido a que no tenemos membrana que separe los sitios anódico y catódico, suponemos que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se está electrogenerando en el cátodo difunde hacia el ánodo y se descompone (ec. 4.1), por lo cual, en esa primera parte la formación de peróxido es tan baja, y conforme se lleva acabo la reacción se va generando más peróxido, aunque es importante hacer énfasis en el límite que se observa en la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  después de  $25\text{ minutos}$ , pues aunque seguimos haciendo pasar carga a través del sistema, como lo muestra la figura 4.18a) se llega a un estado estacionario en la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De acuerdo a los experimentos anteriormente descritos, suponemos que las reacciones que ocurren en ambos electrodos son las que se muestran en la figura 4.19.



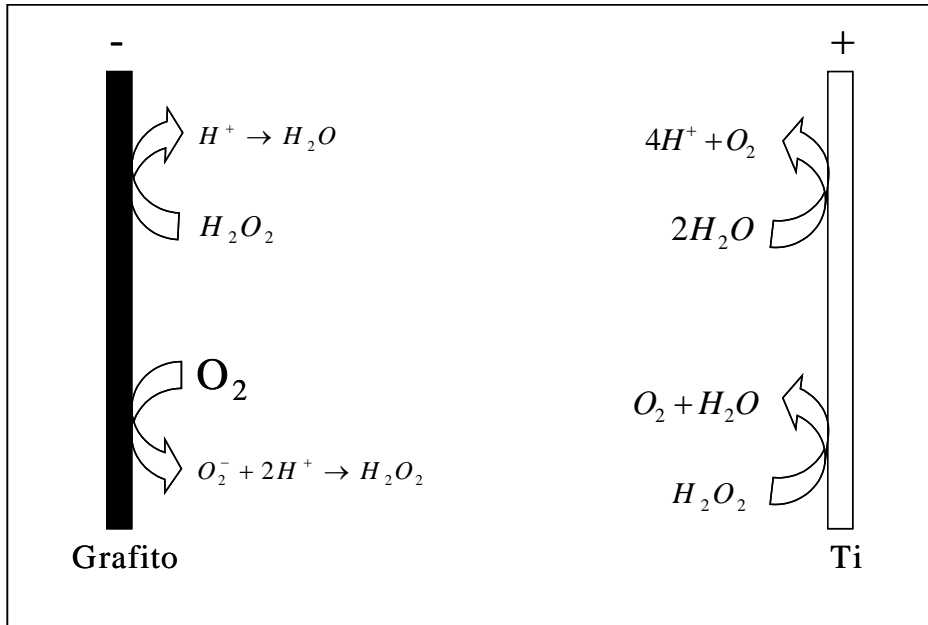


Fig. 4.19) Reacciones de electrodo en el proceso de formación de  $H_2O_2$ .

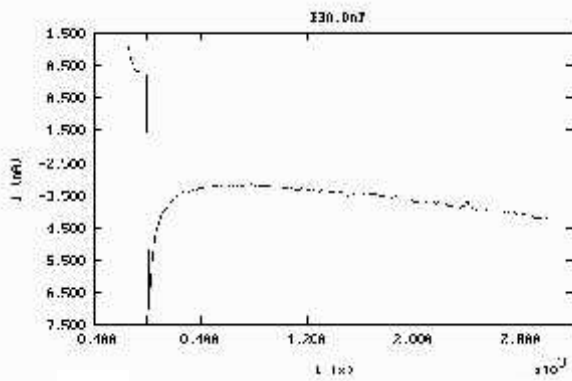
En este esquema (Fig. 4.19) podemos ver que en el cátodo vía la reducción de oxígeno disuelto se forma el peróxido de hidrógeno, aunque como se estableció en la ec. 4.1) una parte puede descomponerse por acumulación en el cátodo y debido a que no hay una barrera que impida que el  $H_2O_2$  formado es éste, difunda al ánodo y se descomponga, fenómeno al cual atribuimos la baja concentración del peróxido de hidrógeno.

Cabe mencionar que estos experimentos se realizaron varias veces, y sólo se ha mostrado uno de ellos, pues fueron muy reproducibles. **(Anexo 5)**

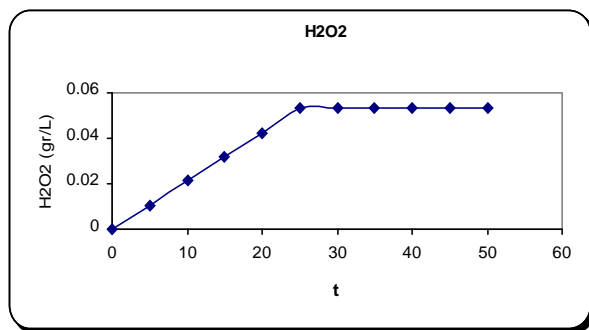
Bien después de ver la generación de  $H_2O_2$  sin membrana de separación, se decidió colocarla, con el objetivo de mejorar la producción del peróxido de hidrógeno.

#### 4.6. Generación de $H_2O_2$ sobre el electrodo de grafito con membrana de separación.

Con la membrana colocada en el sistema, se cuantificó la producción de  $H_2O_2$  en las mismas condiciones que en el experimento anterior. Los resultados se presentan en la figura 4.20.



a)



b)

Fig. 4.20a) Curva  $I - t$  obtenida para la reducción de  $O_2$  a  $E = -700\text{mV}$  vs  $Hg/HgSO_4$ , b) Tendencia de la generación de  $H_2O_2$  con respecto al tiempo y un  $\nu = 100\text{ml/min}$ . Con membrana.

La figura 4.20a) al igual que en el experimento anterior, es una curva  $I - t$  obtenida bajo regulación potencioestática ( $E = -700\text{mV}$  vs  $Hg/HgSO_4$ ), en donde se aprecia un incremento en la corriente catódica para posteriormente disminuir a valores de corriente de  $3.5\text{ mA}$  y permanecer constante el resto de la reacción. La carga coulombica requerida para este proceso es de  $12\text{C}$  para un tiempo total de reacción de  $50$  minutos. Por otro lado en la figura 4.20b) tenemos la tendencia que sigue la generación de  $H_2O_2$  con respecto al tiempo, en la cual se observa que con la presencia de la membrana se alcanza una concentración máxima de  $0.0531\text{gr/L}$  después de  $25$  minutos de reacción, al mismo flujo de  $100\text{ml/min}$ , para permanecer constante el resto del proceso, apreciándose claramente un límite en la formación del peróxido de hidrógeno. Fenómeno que de manera preliminar atribuimos a una acumulación en la interfase cátodo-solución.

De acuerdo a los reportes de la literatura, y con base en los experimentos realizados, suponemos que las reacciones que ocurren en ambos electrodos son las que se muestran en la figura 4.21.

Nuevamente con fundamento en la literatura y los experimentos realizados, en este esquema (Fig. 4.21) podemos ver que en el cátodo vía la reducción de  $OD$  se forma el peróxido de hidrógeno, aunque como se mencionó en la ec. 4.1) una parte de  $H_2O_2$  puede descomponerse por acumulación en la interfase cátodo - solución; gracias a la barrera que impone la membrana evitamos que el peróxido de hidrógeno generado en el cátodo difunda hacia el ánodo y se descomponga.

Es importante mencionar que se realizaron varias pruebas, las cuales fueron muy reproducibles, y aquí solo presentamos una de ellas. **(Anexo 6)**

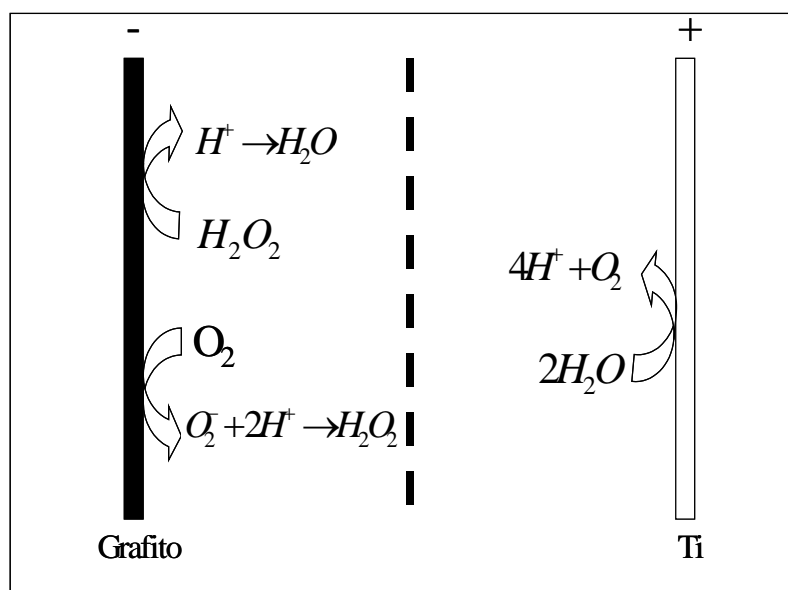


Fig. 4.21) Reacciones de electrodo en el proceso de formación de  $H_2O_2$  con membrana de separación.

#### 4.7. Generación de $H_2O_2$ en presencia del electrodo de $TiO_2$ sin irradiación UV.

Otro aspecto importante del trabajo fue cuantificar la generación de peróxido de hidrógeno cuando se tiene presente el electrodo semiconductor de  $TiO_2$  en el sistema. Así, los resultados de estos experimentos se presentan en la figura 4.22.

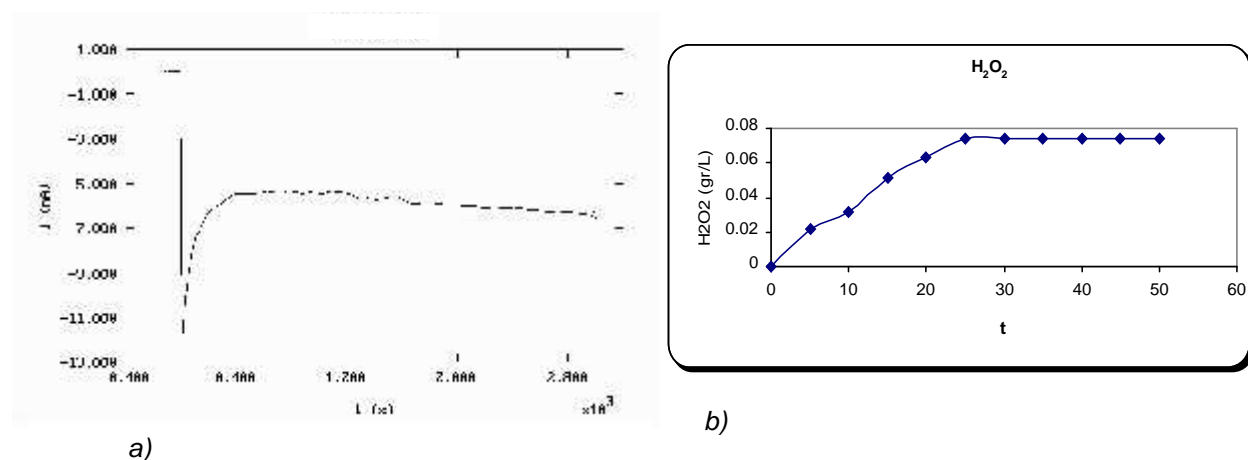


Fig. 4.22a) Curva  $I - t$  obtenida para la reducción de  $O_2$  a  $E = -700mV$  vs  $Hg/HgSO_4$ , b) Tendencia de la generación de  $H_2O_2$  con respecto al tiempo y electrodo de  $TiO_2$ .  
 $b = 100ml/min$ .

En la figura 4.22a) tenemos una curva  $I - t$ , al igual que en los demás experimentos obtenida por regulación potencioestática ( $E = -700\text{mV vs Hg/HgSO}_4$ ), en la cual nuevamente se aprecia un aumento en la corriente catódica para posteriormente disminuir a valores de  $6\text{mA}$  disminuir y permanecer constante el resto de la reacción. La carga coulombica requerida para el proceso es de  $16\text{C}$  en un tiempo total de reacción de 50 minutos. En la figura 4.22b) podemos ver que la concentración de peróxido de hidrógeno con la presencia del electrodo semiconductor, aumenta significativamente, llegando hasta un valor máximo de  $0.0744\text{gr/L}$ . De forma similar que en las pruebas presentadas anteriormente, la concentración máxima se logra en un tiempo de 25 minutos, presentándose nuevamente un límite de concentración en la generación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por lo que suponemos se esta presentando un fenómeno de acumulación en la interfase cátodo – solución, pues tal saturación no puede obedecer a fenómenos que tengan que ver con el mezclado de la solución, puesto que tenemos el  $\Theta = 100\text{ml/min}$ . Con el objetivo de estudiar este problema, se hicieron variaciones del flujo; resultados que se analizan más adelante.

Nuevamente, con base a reportes de la literatura y la experimentación realizada, en la figura 4.23 se muestran las reacciones que ocurren en los electrodos, según las ecuaciones 4.3 y 4.4.

En este esquema (Fig. 4.23) se observa que en el cátodo se verifica el mismo proceso de reducción de oxígeno y por consiguiente la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (de igual forma se tiene la membrana que evita que el peróxido de hidrógeno generado aquí, difunda al ánodo y se descomponga). Lo interesante ocurre en el ánodo (electrodo semiconductor), puesto que el agua se oxida sobre éste, formando radicales libres  $\bullet\text{OH}$  y la unión de dos de estos en la solución nos generan una molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

fenómeno al que atribuimos el significativo aumento en la concentración. Otro aspecto a tomar en consideración, es que por el tamaño de las partículas semiconductoras, que son del orden de  $30\text{nm}$  de diámetro, no debe llevarse acabo un doblamiento de las bandas en el semiconductor, puesto que permanecerían en su posición horizontal, tal como se explica ampliamente en la sección 2.5.3.

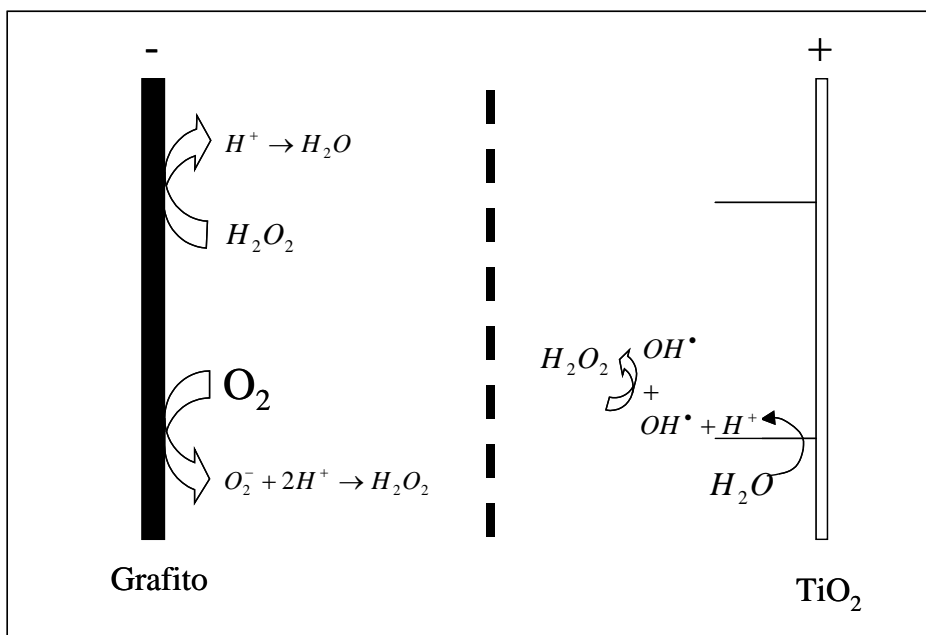


Fig. 4.23) Reacciones que ocurren en la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estando presente el electrodo de  $\text{TiO}_2$ , sin irradiación UV.

Como se ha venido manifestando a lo largo del trabajo, las pruebas se hicieron varias veces, pero por términos prácticos, solo se presenta una de ellas. **(Anexo 7)**

#### 4.8. Generación de $\text{H}_2\text{O}_2$ en presencia del electrodo de $\text{TiO}_2$ con irradiación UV.

También se analizó el fenómeno de la generación de peróxido de hidrógeno cuando se iluminó el electrodo semiconductor. Para esta prueba lo primero que se hizo fue llevar a cabo las mediciones de fotocorriente y fotopotencial, puesto que cuando iluminamos el electrodo semiconductor cambian sus propiedades, tal como se describe en la sección 2.4, pues a partir de aquí estamos trabajando un sistema fotoelectroquímico, por lo que la iluminación que generamos con la lámpara impone un potencial sobre el electrodo semiconductor y por ende generamos una corriente, ésta es la razón del experimento, conocer estos parámetros, pues con base en ellos será el resto de energía que ahora suministraremos con el potencióstato. Las medidas se llevaron a cabo de la siguiente manera (Fig. 4.24):

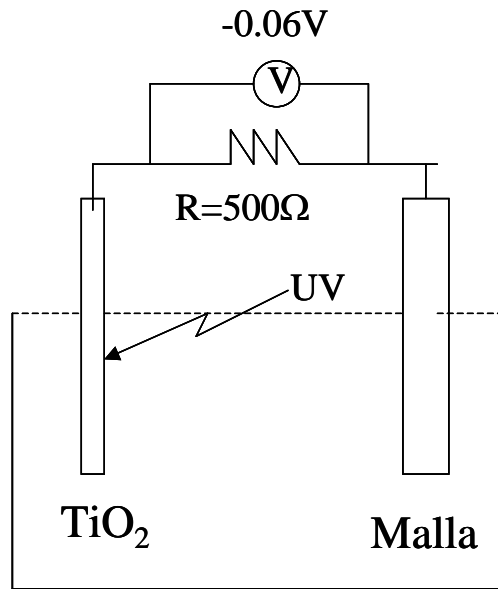


Fig. 4.24) Dispositivo empleado para las mediciones de fotocorriente y fotopotencial.

En este esquema (Fig. 4.24), tenemos una celda en la cual se colocaron ambos electrodos sin polarización, pero en el mismo medio de sulfatos pH 2: El grafito y el TiO<sub>2</sub>, este último irradiado con luz UV. Entre ambos electrodos se instaló un multímetro con el objetivo de medir el potencial que se generaría al momento de irradiar el semiconductor (-0.060V); se colocó una resistencia de valor conocido (500Ω) entre el electrodo semiconductor y la maya. Los cálculos se hicieron de acuerdo a la ley de hom; los resultados fueron los siguientes:

$$V = RI.....4.6)$$

puesto que conocemos los valore de R (resistencia) y V (potencial), nos queda por determinar el valor de I (corriente) que obtenemos del despeje de la ec. 4.6)

$$\frac{V}{R} = I.....4.7)$$

sustituyendo los valores en 4.7) obtenemos:

$$-\frac{0.060V}{500\Omega} = I$$

$$I = -0.12mA$$

Con estos resultados nos damos cuenta que el potencial que impone la irradiación sobre el semiconductor no es significativo y no representa una diferencia importante con respecto al potencial de  $-700mV$  que se ha venido aplicando, por lo que se continuará trabajando con éste mismo. Pero la irradiación si influye en la generación del peróxido de hidrógeno, según se aprecia en los siguientes resultados.

Los siguientes esquemas (Fig. 4.25) nos dan información más detallada al respecto.

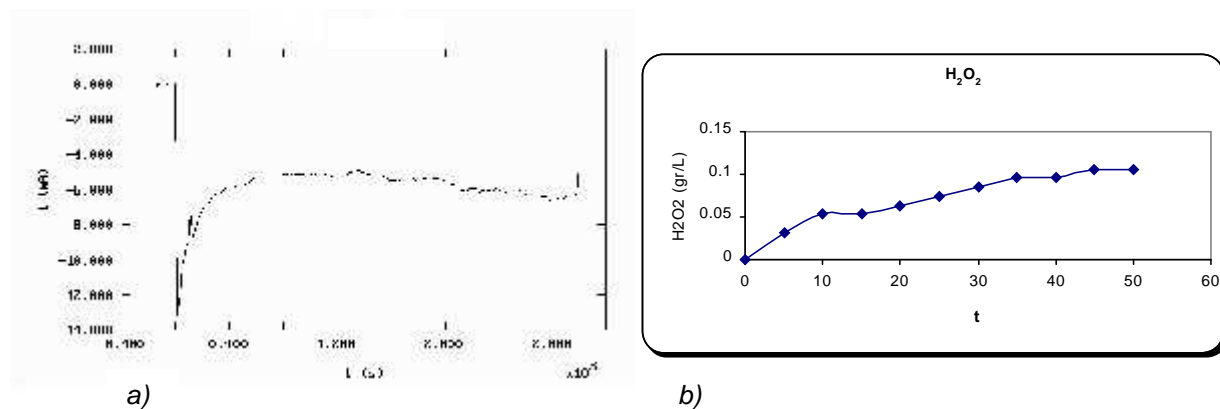


Fig. 4.25a) Grafico  $I - t$  para la reducción de  $O_2$   $E = -700mV$  vs  $Hg/HgSO_4$ . b) Concentración de  $H_2O_2$  con respecto al tiempo,  $v = 100ml/min$ . Irradiado con UV.

De igual forma que en los casos presentados anteriormente, en la Fig. 4.25a) apreciamos el comportamiento de la curva  $I - t$  generada de modo potencioestático ( $E = -700mV$  vs  $Hg/HgSO_4$ ), según se ha mencionado anteriormente; en la cual se observa un crecimiento muy pronunciado de la corriente catódica para posteriormente disminuir a valores de  $6mA$ , y permanecer constante el resto de la reacción, siendo la carga coulombica requerida para este proceso de  $17.39C$  en un tiempo total de reacción de 50 minutos. Así mismo, en la Fig. 4.25b) se presenta la curva de concentración del peróxido de hidrógeno contra tiempo, en la cual se percibe un significativo aumento en su concentración, llegando a valores ligeramente por encima de los  $0.1gr/L$ , con un  $\Theta = 100ml/min$ . Bajo estas condiciones en las cuales se ilumina el semiconductor, el límite en la concentración de  $H_2O_2$  que se había observado en los procesos que se han revisado en secciones anteriores prácticamente ha desaparecido. Con estos resultados reafirmamos el hecho de que la irradiación no influye en un

aumento en las medidas de potencial, pero si lo hace y de manera por demás significativa en el aumento de la generación de peróxido de hidrógeno.

En la figura 4.26 se enmarcan las reacciones que ocurren en los procesos de electrodo.

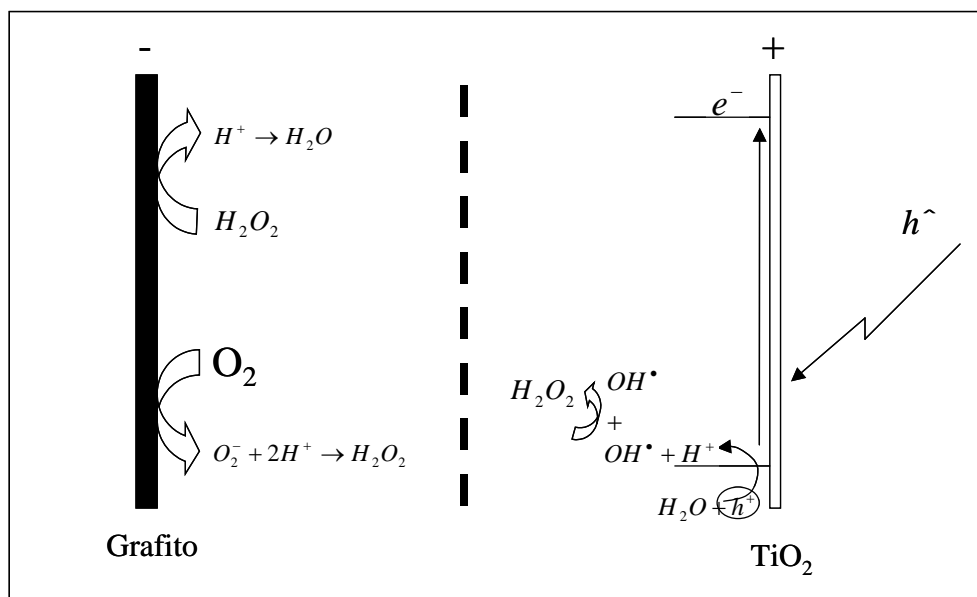


Fig. 4.26) Fenómenos que ocurren en el sistema reaccionante al iluminar el electrodo semiconductor.

De acuerdo al esquema de la Fig. 4.26), podemos apreciar que en el cátodo se verifica el fenómeno de generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante las reducción del oxígeno disuelto. El proceso interesante ocurre en el electrodo semiconductor (ánodo) que como se ha venido manejando, ahora se encuentra irradiado con UV, y como se describe en la ecuación 4.5), se puede generar el peróxido de hidrógeno mediante la irradiación de la luz UV con un dispositivo adecuado. Situación a la cual atribuimos el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La reproducibilidad de estas pruebas se muestra en el **anexo 8**.

#### 4.9. Generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> únicamente con el electrodo de TiO<sub>2</sub> irradiado con UV.

Con el objetivo de verificar la generación de peróxido de hidrógeno en el electrodo semiconductor por efecto de la irradiación con luz UV, se realizó una prueba en la que no se aplicó polarización eléctrica al sistema, se retiró el electrodo de grafito y no se saturó la solución con oxígeno, únicamente se mantuvo la irradiación sobre el electrodo



semiconductor, logrando una concentración límite de 0.0425gr/L (en un tiempo de aproximadamente 20 minutos, siendo el tiempo total de reacción de 50 minutos), porción que como se puede apreciar complementa la concentración de 0.1gr/L reportada en la sección 4.8.

La figura 4.27 muestra los resultados obtenidos.

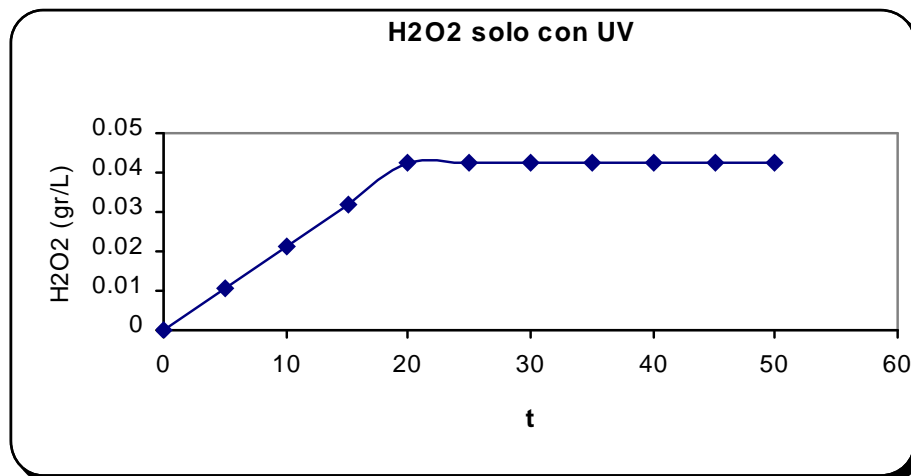


Fig.4.27) Generación de  $H_2O_2$  únicamente con UV.

Con base en estos resultados y datos obtenidos en la literatura, suponemos que las reacciones de electrodo ocurrirían de la siguiente manera: Figura 4.28.

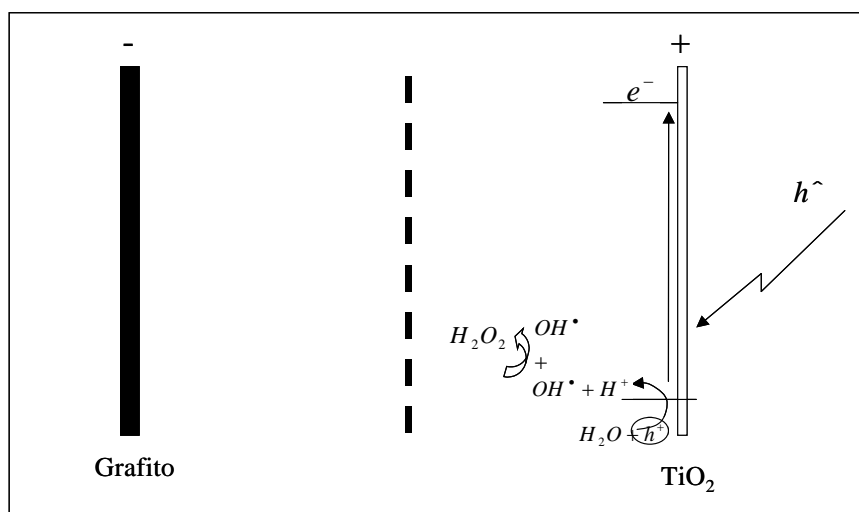


Fig. 4.28) Fenómenos que ocurren en el sistema de reacción cuando se tiene únicamente el electrodo semiconductor bajo iluminación.

En este esquema (Fig. 4.28) se observa que en el sistema únicamente se encuentra presente el electrodo semiconductor bajo irradiación de luz UV, y de acuerdo a lo planteado en la ec. 4.5) esta sería la forma en la cual se produciría el peróxido de hidrógeno.

#### 4.10. Cálculo de las pendientes en la generación máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Con el fin de establecer el valor máximo de velocidad al cual aparece la mayor concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se calculó la pendiente de cada una de las pruebas descritas anteriormente. Las pendientes para todas las pruebas se trazaron con los valores que corresponden al tiempo de 25 minutos, puesto que es el tiempo al que aparece el pseudo límite para todas las pruebas. Los resultados se muestran en la figura 4.29.

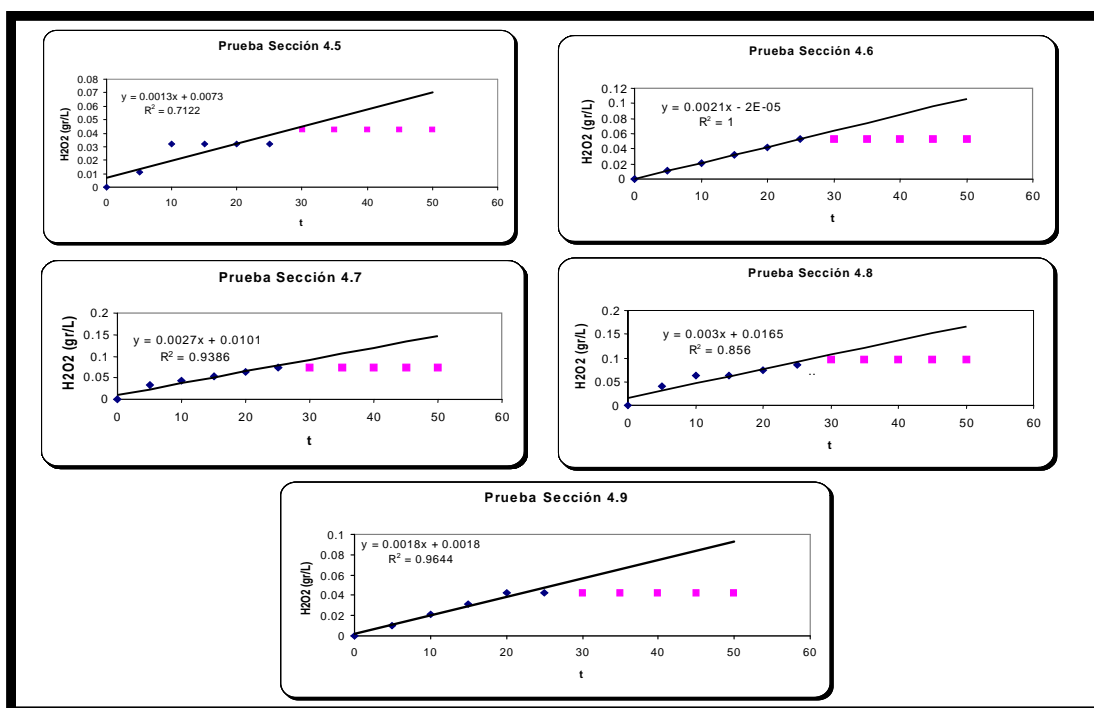


Fig. 4.29) Cálculo de la pendiente para cada una de las pruebas en la generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Combinación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> máxima (gr/L)	Pendiente
Prueba Sección 4.5	0.0425	0.0013
Prueba Sección 4.6	0.0531	0.0021
Prueba Sección 4.7	0.0744	0.0027
Prueba Sección 4.8	0.106	0.003
Prueba Sección 4.9	0.0425	0.0018

Tabla 4.5) Valores de las pendientes para cada una de las combinaciones presentadas en las secciones anteriores.

En la tabla 4.5 se presenta una síntesis de los resultados obtenidos para el cálculo de las pendientes, en donde se aprecia claramente que la combinación que da la mayor eficiencia en cuanto a la generación del peróxido de hidrógeno, es la descrita en la sección 4.8, en la cual la generación de este compuesto se lleva a cabo por reducción de O<sub>2</sub> sobre el electrodo de grafito, en presencia del TiO<sub>2</sub> iluminado.

#### 4.11. Análisis del efecto fotovoltaico.

Con base en los resultados analizados en las secciones 4.7, 4.8 y 4.9, es claro que la irradiación del semiconductor con luz UV juega un papel muy importante en cuanto a la generación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dicho efecto es el que se analiza a continuación.

La figura 4.30 muestra un gráfico típico densidad de corriente vs potencial para un semiconductor tipo-n (como es nuestro caso), en el cual podemos observar que la densidad de fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz. Entonces, en este gráfico se aprecia que cuando el electrodo semiconductor se ilumina, su densidad de corriente aumenta, fenómeno al cual atribuimos el significativo aumento en la eficiencia de generación del peróxido de hidrógeno.

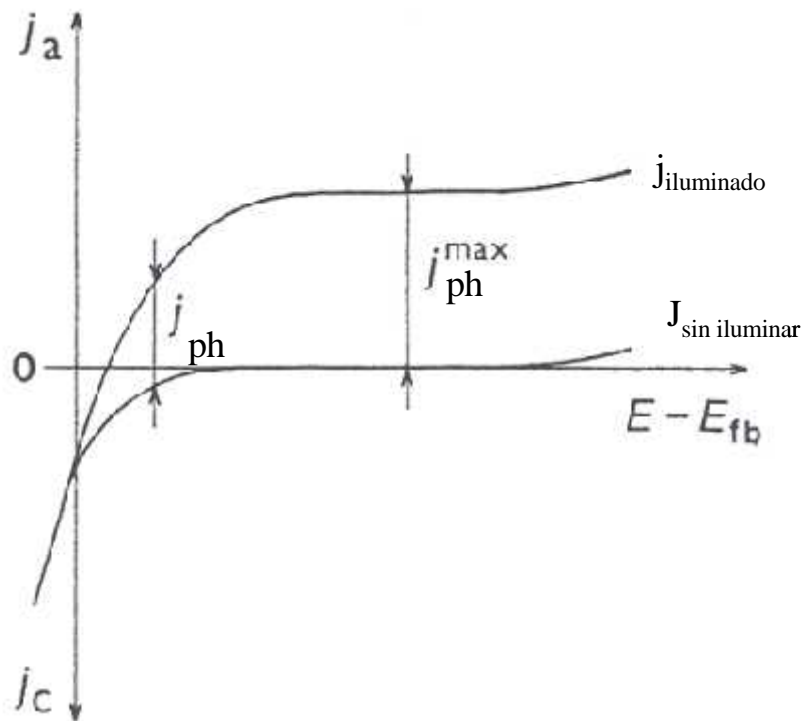


Fig. 4.30) Gráfico densidad de corriente-potencial para un semiconductor tipo-n en oscuro y bajo iluminación.

#### 4.12. Efecto del flujo en la generación de peróxido de hidrógeno.

Con el objetivo de encontrar una respuesta al fenómeno que se presenta en el límite de la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en todas las combinaciones que ya se analizaron en secciones anteriores, se decidió hacer variaciones en el flujo, puesto que con esto

estaríamos comprobando si este límite obedece a problemas de agitación, y si este es el caso, aumentando los flujos se resolvería.

Los flujos que se trabajaron fueron 200ml/min y 300ml/min. Los resultados se muestran en la figura 4.31.

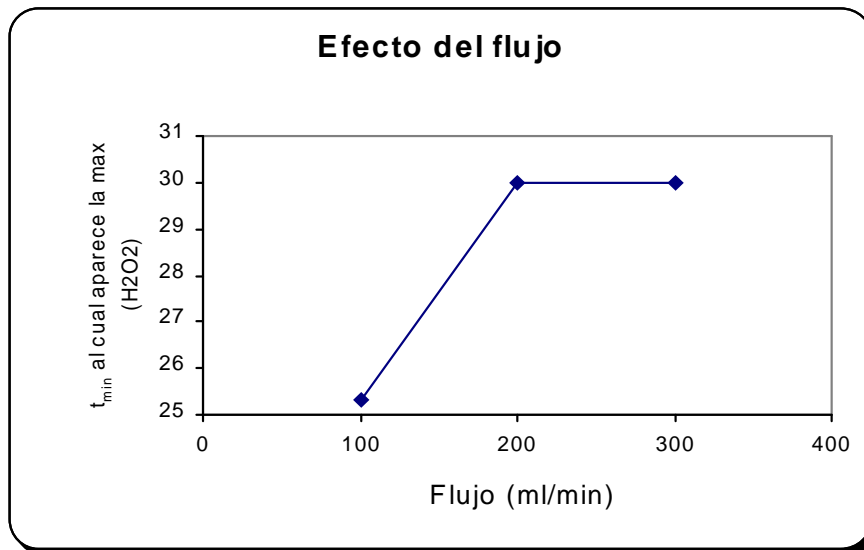


Fig. 4.31) Efecto del flujo en la generación de  $H_2O_2$ .

De éste gráfico (Fig. 4.231) podemos deducir algunas conclusiones interesantes: 1) Conforme se aumenta el flujo, también aumenta el tiempo al cual aparece la máxima concentración de peróxido de hidrógeno, lo cual visto desde el punto de vista del tiempo de residencia ( $t_r = V[\text{ml}]/Q[\text{ml}/\text{min}]$ ) tiene mucha lógica, puesto que al flujo de 100ml/min su tiempo de residencia sería de 2.5 minutos, mientras que para 200ml/min y 300ml/min sus tiempos de residencia serían de 1.25 minutos y 0.833 minutos respectivamente. Por lo tanto a flujos más bajos, la solución permanece mucho más tiempo dentro de la celda, lo cual permite un mayor tiempo de reacción, es decir, la recirculación en el sistema es lenta con respecto a flujos altos, en los cuales la solución pasa mucho más rápido y no permite que la solución reaccione adecuadamente. 2) Se llega a una concentración tope que limita la producción de peróxido de hidrógeno, por lo que se provoca una disminución en la eficiencia de producción.

Con estas pruebas se da por terminada esta parte, correspondiente a la generación de peróxido de hidrógeno, por lo que se da paso a los resultados obtenidos en cuanto a la destrucción del compuesto orgánico, que es el objetivo final de este trabajo.

### 4.13. Oxidación del compuesto orgánico.

Como se puso de manifiesto desde un inicio, el objetivo del trabajo es generar el peróxido de hidrógeno para posteriormente emplearlo en los procesos de oxidación avanzada, con el fin último de tratar efluentes acuosos que contengan compuestos orgánicos.

En este caso, como orgánico representativo, se utilizó un colorante que se emplea en la industria textil (amarillo directo 58). La concentración inicial con la que se trabajó fue de 2gr/L de colorante.

#### 4.13.1. Procesos Fenton.

Lo primero que se hizo fue seguir la oxidación del compuesto orgánico (según técnica descrita en el **anexo 4**) únicamente vía el reactivo de Fenton (sección 2.9.1) y polarización eléctrica para generar  $H_2O_2$ , probando diferentes concentraciones de hierro. Así, los resultados obtenidos de estas pruebas son los que se presentan en la figura 4.32)

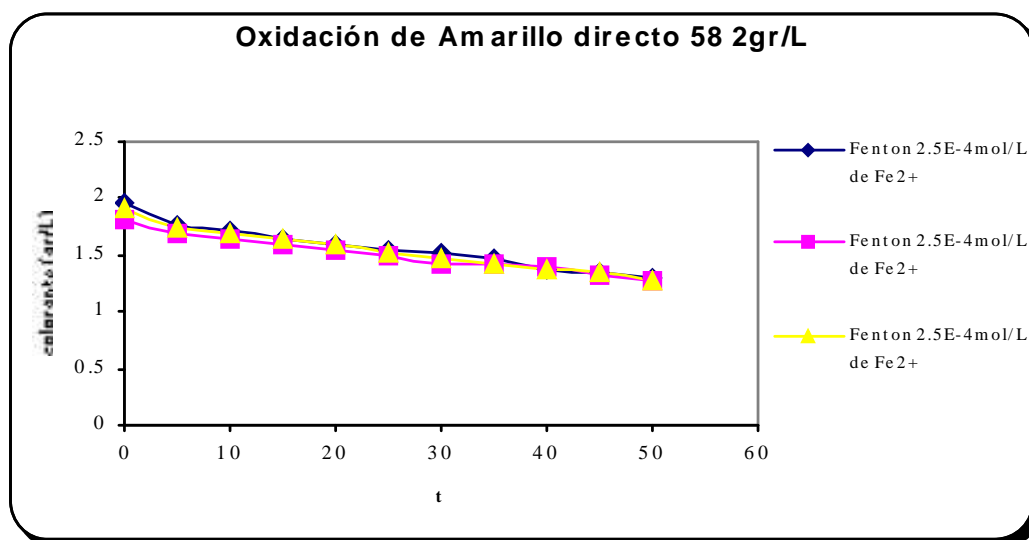


Fig. 4.32) Oxidación del orgánico vía reactivo de Fenton,  $2.5E-4$  mol/L, y un  $b = 100$  ml/min.

Con este método se tiene una eficiencia en la oxidación del compuesto del 31.14%, después de un tiempo de reacción de 50 minutos. El flujo que se maneja en las tres pruebas mostradas es el de 100ml/min, pues como se vio en la sección 4.9 es el que nos provee un tiempo de residencia mayor de la solución dentro de la celda.

Puesto que la eficiencia que obtenemos con este proceso es baja, se decidió duplicar la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  esperando que el proceso de remoción mejorara, los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.33.

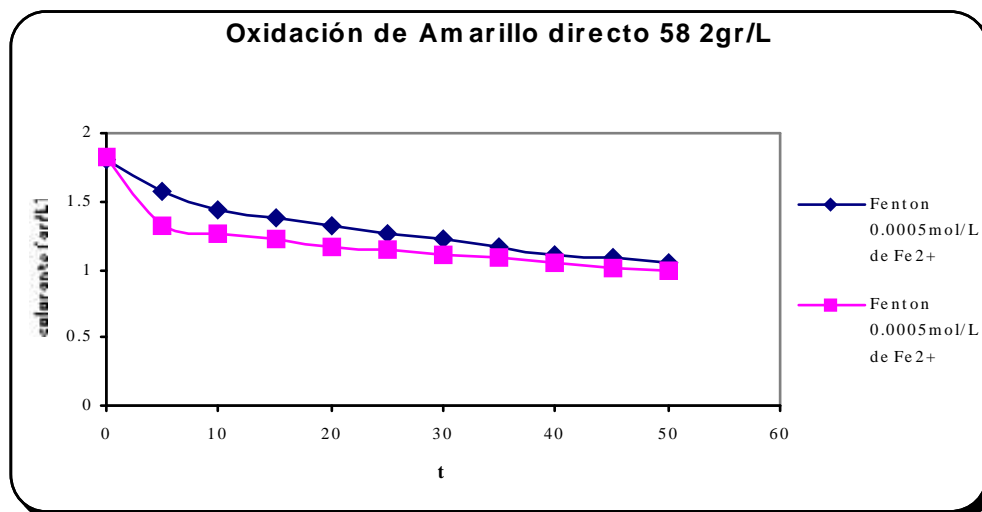


Fig. 4.33) Oxidación del compuesto orgánico vía Fenton, 0.0005mol/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , y  $b = 100\text{ml/min}$ .

Con el aumento en la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  se obtuvo también un marcado aumento en la eficiencia de oxidación de hasta un 45.13% a un tiempo de 50 minutos. Se continuó aumentando la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en los experimentos, aun que esta no mostró un mejor desempeño, por lo que no se muestran los resultados.

#### 4.13.2. Oxidación del colorante sólo con irradiación UV.

Antes de llevar a cabo la oxidación del compuesto orgánico con el método Foto-Fenton, se hizo una prueba preliminar, la cual consistió únicamente en irradiar con luz UV a la solución que contiene al colorante, con el objetivo de verificar que esta por sí sola destruya al compuesto, ya que si sucediera así, pues el resto de las pruebas no tendrían sentido. Los resultados se muestran en la figura 4.34.

Como se aprecia en la figura 4.34, la irradiación UV por sí sola no destruye al compuesto orgánico, y en realidad este resultado se esperaba así.

Bien, teniendo este antecedente, se llevó a cabo la oxidación del compuesto orgánico vía el método Foto-Fenton, es decir: Irradiando el electrodo semiconductor con luz UV (sección 2.9.2).

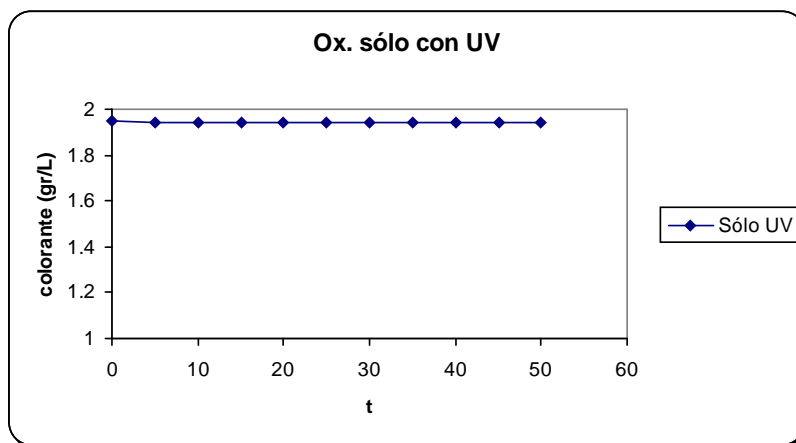


Fig.4.34) Oxidación del colorante únicamente con irradiación UV,  $\nu = 100\text{ml/min}$ .

#### 4.13.3. Proceso Fenton-Fotoasistido. (Procesos de Oxidación Avanzada)

Al igual que en las pruebas Fenton (sección 4.13.1) se inició con una concentración de  $2.5\text{E-}4\text{mol/L}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , obteniéndose los siguientes resultados: figura 4.35.

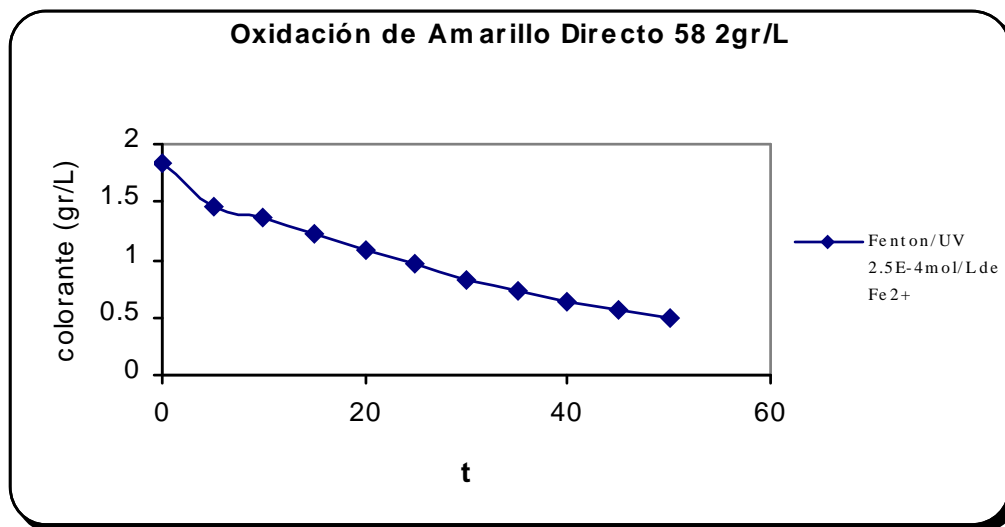


Fig. 4.35) Oxidación del compuesto orgánico vía Fenton-Fotoasistido,  $\nu = 100\text{ml/min}$ .

Como se aprecia en la figura 4.35, el proceso Fenton-Fotoasistido (Fenton/UV), es el que reporta la mejor eficiencia en la destrucción del compuesto orgánico, dando un valor de 73.97%, a un tiempo de 50 minutos.

Tratando de tener un símil en todas las pruebas, se realizó el mismo experimento Fenton-Fotoasistido, pero ahora duplicando la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ ; el proceso no

reporta mejora sustancial, puesto que tenemos el mismo valor en la eficiencia (73.97% a un tiempo de reacción de 50 minutos) que en el experimento anterior. Los resultados se muestran en la figura 4.36.

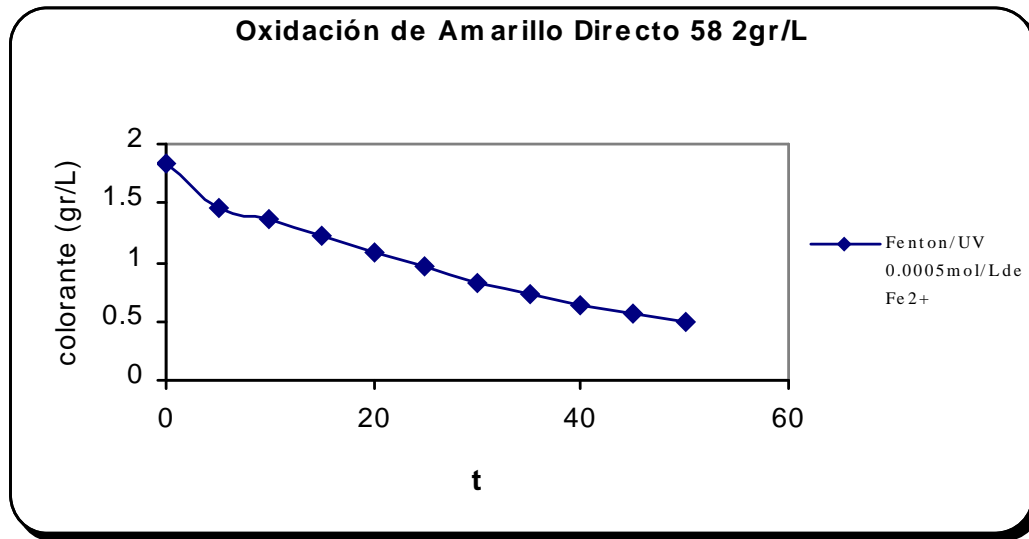


Fig. 4.36) Oxidación del compuesto orgánico vía Fenton-Fotoasistido con 0.0005mol/L de Fe<sup>2+</sup>, y b = 100ml/min.

En la figura 4.37 se presenta una comparación de todas las combinaciones que ya se han analizado, en la cual queda muy clara la contribución de cada una de ellas.

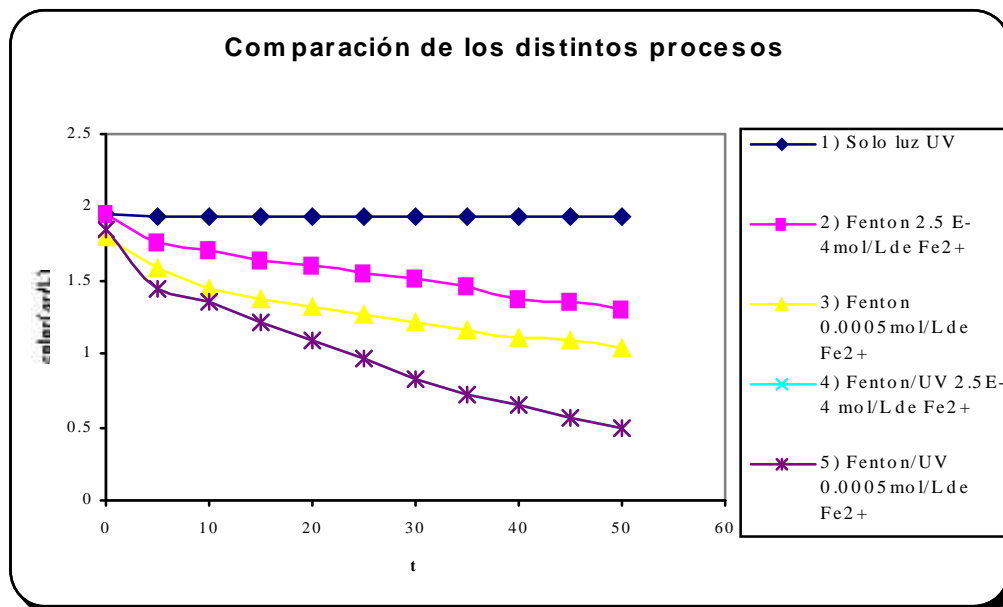


Fig. 4.37) Comparación de las diferentes combinaciones probadas en la oxidación del compuesto orgánico, todas bajo las mismas condiciones de concentración, flujo, y tiempo de reacción.

En la tabla 4.6 se muestran los valores que surgen de la comparación de todos los procesos de oxidación que se probaron en el trabajo.



Prueba	Fe <sup>2+</sup> (mol/L)	Eficiencia (%)
Solo UV		0.3591
Fenton	2.50E-04	31.14
Fenton	5.00E-04	45.13
Fenton/UV	2.50E-04	73.97
Fenton/UV	5.00E-04	73.97

Tabla 4.6) Comparación de todos los procesos de oxidación.

Con el fin de establecer el comportamiento cinético de toda la familia de curvas obtenidas en cuanto a la oxidación del compuesto orgánico, se hizo un tratamiento logarítmico de la concentración a un tiempo determinado con respecto a la concentración inicial suponiendo procesos cinéticos de primer de orden, los resultados se muestran en la figura 4.38.

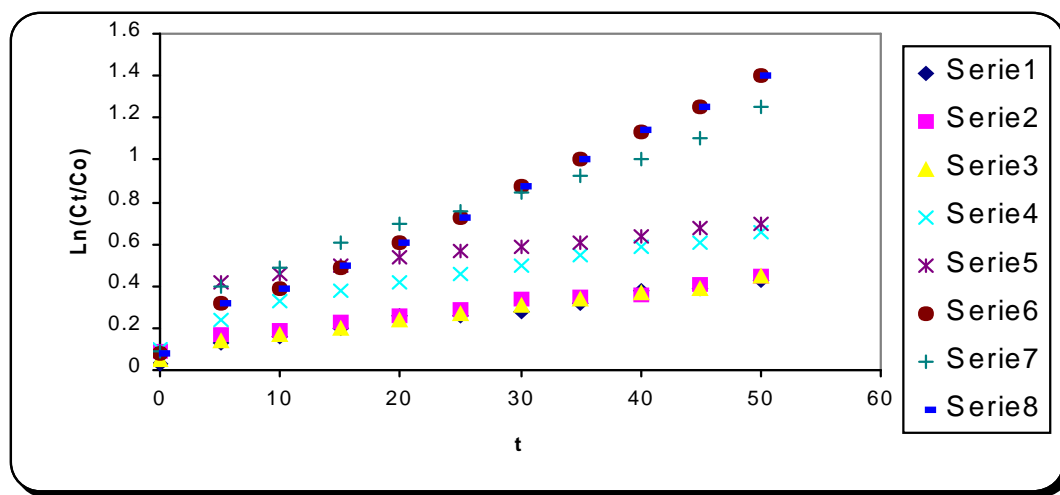


Fig. 4.38) Resultado de los ajustes cinéticos aplicados a varias de las curvas obtenidas para la oxidación del compuesto orgánico.

Como se puede apreciar en este esquema (Fig.4.38) la mayoría de las curvas ajustan muy bien a la suposición de una cinética de primer orden, aunque cabe aclarar que estos cálculos son únicamente de la fase homogénea, es decir la sola desaparición del colorante, para nada se ha tocado la parte electroquímica, es decir la parte heterogénea, puesto que esos estudios quedan pendientes para trabajos posteriores.

Con el objetivo de comprobar que la disminución en la concentración del color se debe a la acción de los  $\cdot\text{OH}$  promovidos por la mezcla acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , y no a que estén reaccionando sobre los electrodos o adsorbiéndose sobre la membrana, se realizó una prueba con muestras conocidas de peróxido de hidrógeno y  $\text{Fe}^{2+}$ . El  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se empleó para este experimento fue el que provee la marca Baker. Los resultados se muestran en la figura 4.39.

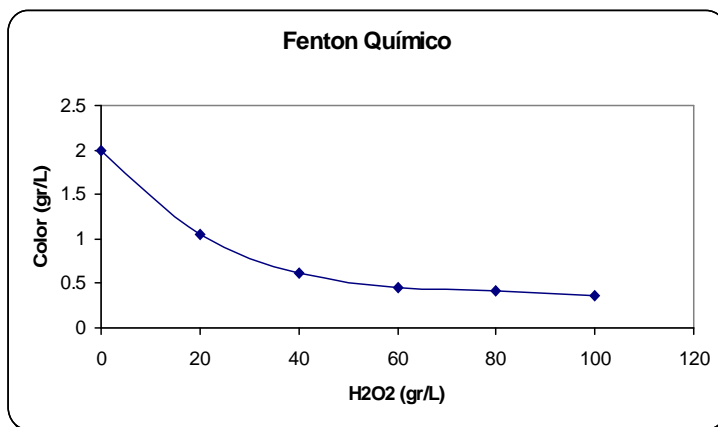


Fig. 4.39) Destrucción de color con  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la marca Baker.

Las muestras tratadas únicamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  no muestran una disminución significativa del color.

Con esto se concluye prácticamente éste trabajo, esperando que los resultados aquí presentados sean un escaloncito en esta lucha que mucha gente ha emprendido tratando de renovar y mejorar las condiciones ambientales que nosotros mismos hemos deteriorado. A fin de cuentas lo que con este trabajo buscamos es el evitar escenarios como el que se observa en la siguiente fotografía:



## CAPITULO V. CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se plantean las siguientes conclusiones:

1. Se logró preparar un vidrio conductor, a base de dióxido de estaño dopado con antimonio, el cual presenta una conductividad aceptable.
2. En cuanto a la preparación de los electrodos de  $\text{TiO}_2$ , los estudios que se hicieron para caracterizarlos, indican que las estructuras que se obtuvieron en este trabajo corresponden muy bien con las reportadas en la literatura.
3. Se encontró el potencial catódico óptimo (-700mV vs Hg/HgSO<sub>4</sub>) al cual se genera la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno cuando el electrodo semiconductor no esta iluminado.
4. La cantidad de peróxido de hidrógeno electrogenerada a este potencial y con la presencia del electrodo semiconductor (0.0744gr/L) es mayor que en la ausencia de él (0.0534gr/L).
5. La irradiación del semiconductor con luz UV mejora en un 30% la generación de peróxido de hidrógeno, llegando hasta un valor de 0.1gr/L.
6. Es evidente que en la formación del peróxido de hidrógeno existe un tope que limita su producción.
7. La oxidación del compuesto orgánico vía el reactivo de Fenton electrogenerado *in-situ* presenta una eficiencia baja, con respecto a lo ampliamente reportado.
8. El proceso Fenton-Fotoasistido aumenta la oxidación del compuesto orgánico

aproximadamente en un 50%.

9. Con respecto a la foto celda, su desempeño es satisfactorio, aunque es susceptible de cambios con el fin de mejorar su eficiencia operacional.
10. En general, por los resultados obtenidos podemos decir que si se cumplieron satisfactoriamente los objetivos y metas que se plantearon al inicio del trabajo.
11. La oxidación de algunos compuestos orgánicos mediante el uso del reactivo de Fenton, se ve favorecida cuando se promueven eventos fotoelectroquímicos interfaciales sobre los ENCS-TiO<sub>2</sub> al incorporarlos a un reactor.

## Anexo 1.

### Preparación de vidrios conductores.

El objetivo en este punto es el desarrollo de sustratos (vidrios conductores) que se caractericen por la formación de películas muy delgadas, transparentes y que tengan una buena conductividad, cualidades que se puedan comprobar por la observación óptica y por pruebas de resistencia. [69,70]

Con base en lo expresado anteriormente, se procedió a preparar películas conductoras de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) sobre tubos de vidrio comercial por el método brusing de acuerdo a la siguiente metodología (Fig. A1).

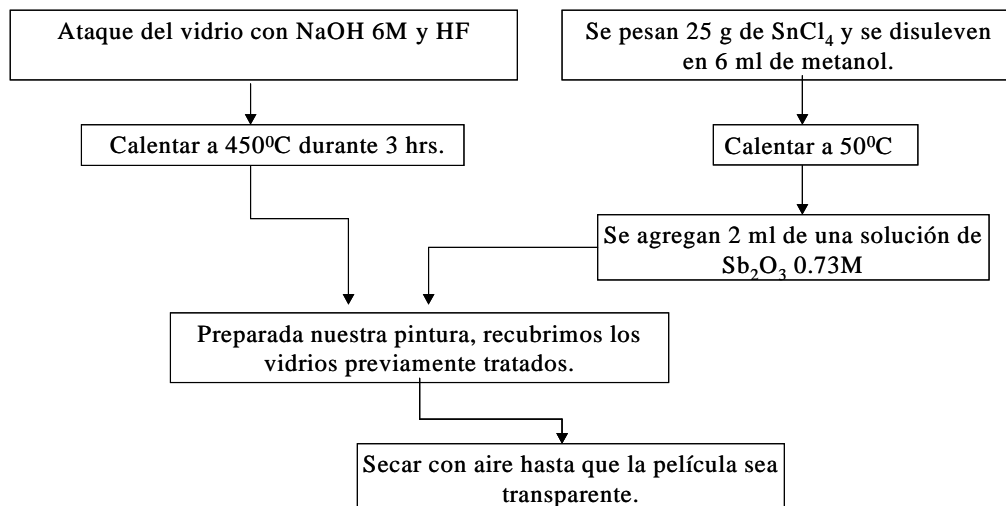


Fig. A1) Metodología para la preparación de vidrio conductor.

Con el fin de lograr una superficie lo suficientemente rugosa para que se fije el  $\text{SnO}_2$ , los vidrios comerciales se sumergen primeramente en una solución concentrada (6M) de NaOH por un periodo de 12 hrs. Posteriormente se enjuagan con agua desionizada, se secan y se sumergen en una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 40% con el fin de aumentar su ataque; en esta parte del proceso se debe tener mucho cuidado pues el ataque con HF es muy violento y en cuestión de minutos disuelve el vidrio; por lo que se recomienda que el vidrio se sumerja por intervalos de 5 seg., se saque y enjuague varias veces hasta que visualmente se tenga una superficie rugosa. Posteriormente estos tubos se calientan a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 hrs. con objeto de evaporar cualquier residuo que haya quedado absorbido sobre la superficie. [71,72]

Paralelo a esta actividad, se prepara la solución de estaño, para lo cual se deben disolver 25 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 6ml de metanol y calentar a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Con el fin de aumentar la conductividad del  $\text{SnO}_2$  se adicionan 2 ml de una solución dópate de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , la cual se preparó de la siguiente manera: Se disuelve 1g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en 3 ml de HCl/metanol. Esta solución continúa calentándose hasta que se vuelva ligeramente viscosa. [71,73]

Realizados estos procedimientos, se lleva acabo el depósito de la solución de  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  sobre los tubos. Como se menciona anteriormente, el recubrimiento de las superficies de vidrio con el  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  se hace con el método brushing, para lo cual se empleo un pincel de cerdas de camello, dada la finura y suavidad de estas.

La técnica consiste en hacer un primer depósito sobre el tubo, secar con aire caliente y hornear el tubo a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por 30 min. y volver a aerear la superficie con aire frío para así lograr una película transparente.

Para lograr una película uniforme y más conductora, el procedimiento se realiza aproximadamente 10 veces.

## Anexo 2.

### Preparación de electrodos nanocristalinos semiconductores (ENCS) de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

Preparados los vidrios conductores, el objetivo en este punto es llevar a cabo el depósito de la película nanocristalina semiconductora de TiO<sub>2</sub>, para lo cual se siguieron las metodologías ya reportadas. [71,74,75,76,77]

Esta se realizó bajo el siguiente esquema (Fig. A2):

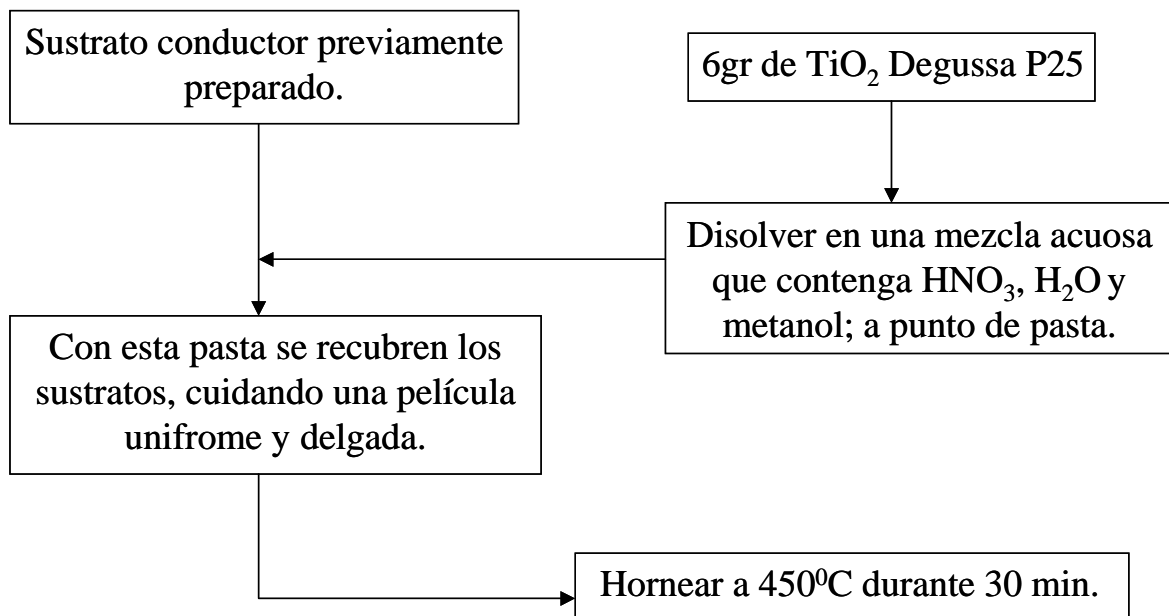


Fig. A2) Preparación del coloide de TiO<sub>2</sub>.

De acuerdo a la figura A2, lo primero que se hace es preparar el coloide de TiO<sub>2</sub>, lo cual se logra con la adición de 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado o ácido acético (pH 3-4, en agua desionizada) a 6 g de polvo nanoparticulado de TiO<sub>2</sub> (Degusta P25) en un mortero y moliendo, haciendo adiciones de 1ml de la solución ácida diluida e ir mezclando hasta lograr una pasta.

El rol que desempeña el ácido es muy importante, ya que este es el que nos permite tener una pasta uniforme (peptizado estable), ayudando a prevenir la formación de agregados del coloide (Fig. A3), lo cual dificultaría su depósito, y

modificaría el tipo de estructura que se busca obtener. [78]

Tomadas en cuenta todas estas consideraciones, se puede hacer el depósito del coloide de  $\text{TiO}_2$  sobre los vidrios conductores que se han preparado previamente.

El recubrimiento se hace también con el método brushing, para lo cual nuevamente empleamos un pincel de cerdas de camello; aplicando y distribuyendo la pasta de  $\text{TiO}_2$  sobre el tubo de vidrio conductor, y sinterizando esta delgada capa a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. De esta manera, resultan películas de  $\text{TiO}_2$  de  $7\text{-}10\mu\text{m}$  de espesor, con una estructura porosa que aumenta la eficiencia tanto de la absorción de luz como de la colección de electrones en un camino similar a las membranas de las plantas verdes.[7]

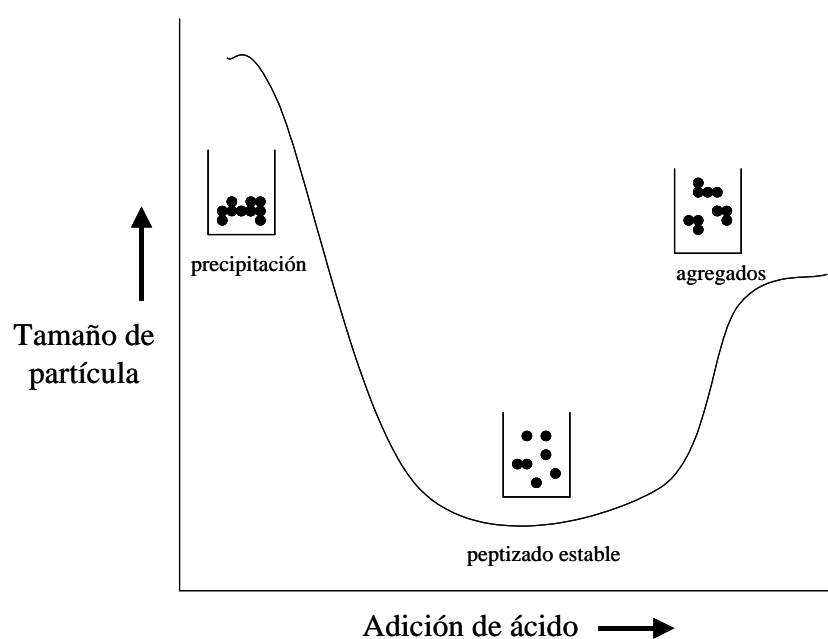


Fig. A3) Efecto del ácido sobre el tamaño de partícula.



### Anexo 3.

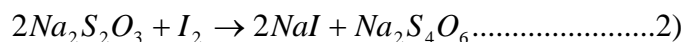
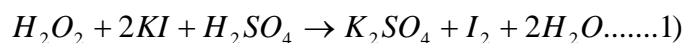
#### Determinación del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

En este apartado, el objetivo es llevar a cabo las determinaciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerado, mediante valoraciones con tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Este procedimiento está basado en los siguientes métodos analíticos :

- Degussa – Huels WM 09/ WM 11 e ISO 7157
- NMX – AA – 012 – SCFI – 2001

Se fundamenta en el método Kingzett que consiste en tratar una muestra acidificada de yoduro de potasio (KI), con la solución de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) diluida, usando como catalizador molibdeno de amonio; en donde el yodo se retitula con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N, usando como indicador una solución de almidón hacia el punto final de la reacción. Las reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:



Para lo cual se prepara una solución de yoduro de potasio 200g en 1000 ml de agua desionizada, se toman 2ml de la muestra de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluida, se agregan 5ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 10ml de la solución de yoduro de potasio, se agregan 3 gotas de Molibdeno de amonio. Al final se titula el yodo liberado con el tiosulfato de sodio 0.025 N, usando una solución de almidón como indicador, hacia el final de la titulación en el punto de equivalencia, el color azul vira a incoloro.[79]

La forma en que se preparan los reactivos es la siguiente:

Para el Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.025 N, se pesan 6.2g de tiosulfato de sodio y se disuelven en 1000ml de agua desionizada, y se le agregan 10ml de cloroformo con el fin de preservar la solución.

Con el objetivo de valorar la solución de tiosulfato de sodio, se prepara una solución 0.025 de biyodato de potasio [KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], la cual se obtiene pesando exactamente

0.8124g de  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  (previamente seco a  $105^\circ\text{C}$ ) diluido en 1000ml de agua desionizada.

La solución de yoduro de potasio 200g/L, se prepara pesando 200g de KI disueltos en 1000ml de agua desionizada.

La preparación de la solución indicadora de almidón al 1% se obtiene del pesar 1g de almidón y disolviéndolo en 100ml de agua desionizada, se recomienda calentar esta solución hasta el punto de ebullición con el fin de evitar la formación de grumos.

Los cálculos se hacen con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 \text{ p/p} = \frac{\text{mls. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * \text{Normalidad} * 1.701}{\text{peso de muestra}} \dots\dots 3)$$

$$\text{gr/LH}_2\text{O}_2 = \frac{\text{mls. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * \text{Normalidad} * 17.01}{\text{ml de muestra}} \dots\dots 4)$$

Con objeto de comprobar la sensibilidad del método en nuestro proceso, se realizó una curva de calibración (Fig. A4) con muestras conocidas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que fueron desde 1ppm hasta 1000ppm, observándose satisfactoriamente que el método es muy sensible.

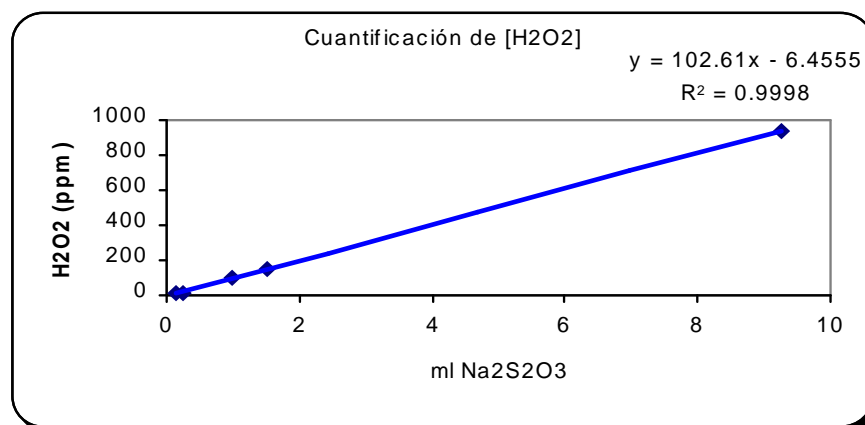


Fig. A4) Curva de calibración para muestras de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Anexo 4.

### Desaparición de colorante.

Con el fin de llevar a cabo un minucioso seguimiento de la desaparición del colorante (amarillo directo 58), se optó por la espectrofotometría de UV, la cual opera de la siguiente manera:

Del gran número de interacciones concebibles de radiación a una muestra, nuestro interés específico se centró en la absorción, cuando esta está bajo el efecto de la luz UV, y de la espectrofotometría de absorción visible. Los estudios en este rango son llevados a cabo sobre líquidos o sustancias disueltas, con menor frecuencia en gases o sólidos. La medida más significativa es la transmisión del sistema.

La relación  $I/I_0$  se conoce como transmitancia  $T$ . Esta se caracteriza por su permeabilidad a un medio de luz. El logaritmo base diez (Log) del recíproco de esta relación ( $\log I_0/I$ ) es lo que referimos como absorbancia  $A$ . Por lo tanto:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad T\% = \left( \frac{I}{I_0} \right) \times 100 \dots\dots\dots 5)$$

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \text{Log} \left( \frac{1}{T} \right) = \text{Log} \left[ \frac{100}{T\%} \right] \dots\dots\dots 6)$$

La interacción de la radiación incidente cuando pasa a través del medio de absorción puede determinarse cuantitativamente por una medida experimental de la cantidad de absorbancia de una sustancia, la cual determina la absorptividad  $a$ . Esta unidad ha sido definida por Lambert y Beer, a quienes se acredita la paternidad literaria de la ley de absorción de radiación electromagnética para la materia. [80]

Con base en esta técnica el análisis se hizo de la siguiente manera:

Se prepararon 4 muestras del colorante a diferentes concentraciones 2g/L, 1.5g/L,

1g/L y 0.5g/L. Lo primero que se hizo fue una corrida con el blanco, que en nuestro caso es el buffer de sulfatos, después se realizó un barrido con la muestra a la concentración más alta (2g/L) para encontrar y elegir el pico de absorción máximo de nuestro colorante, y posteriormente se hicieron los barridos con el resto de las concentraciones (Fig.A5), todo esto con el fin de construir una curva de calibración (Fig. A6) la cual podemos emplear como referencia para seguir la oxidación del compuesto. Los resultados a este respecto son los que a continuación se presentan:

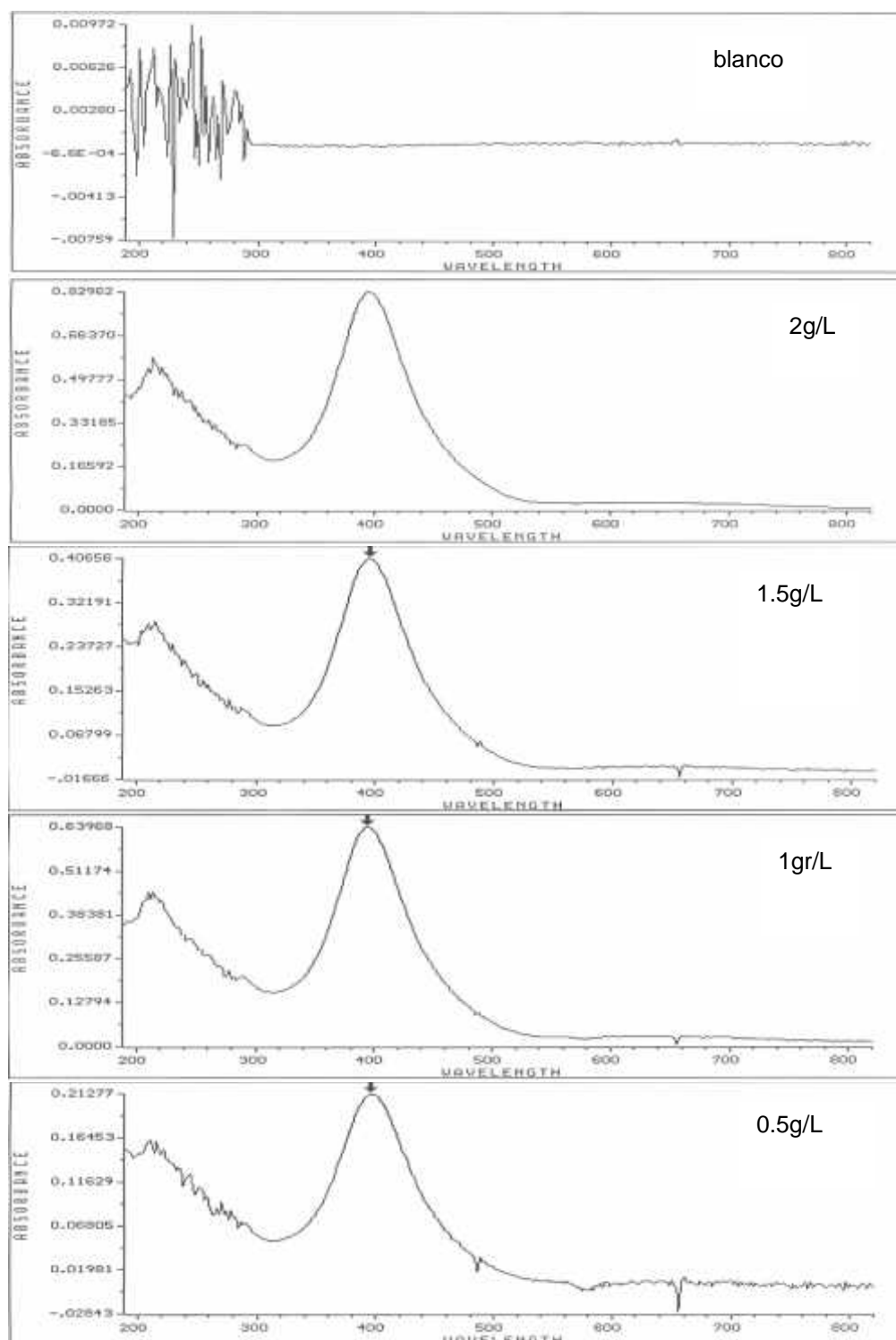
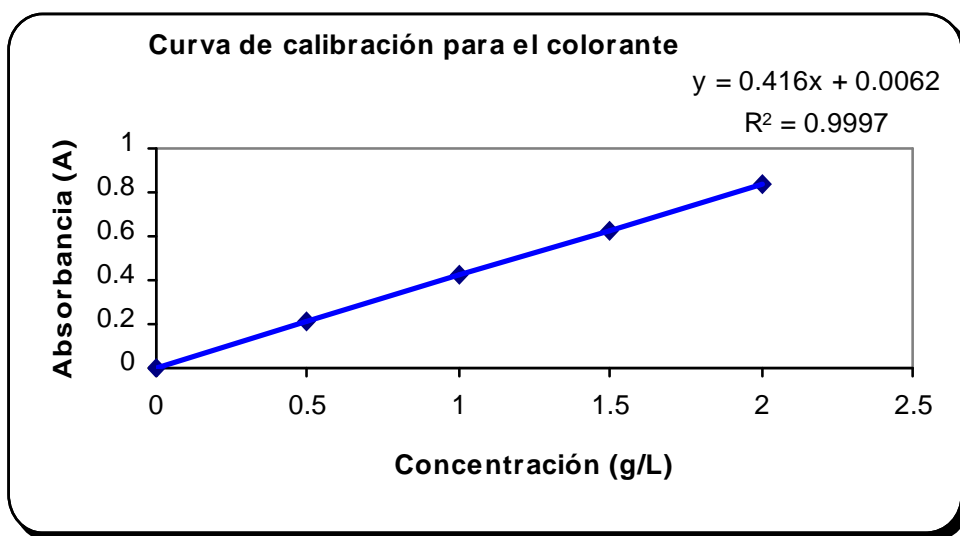


Fig. A5) Gráficas A vs  $\lambda$ , en las cuales apreciamos el pico de máxima absorbancia del colorante.



*Fig. A6) Curva de calibración para el colorante.*

### Anexo 5.

Reproducibilidad de las pruebas para la sección 4.5.

Tiempo de rx.(min)	Q (Coulomb)	H2O2 (gr/L)	Flujo (ml/min)
50	12	0.0425	100
50	12.8	0.0425	100
50	12	0.0425	100

### Anexo 6.

Reproducibilidad de las pruebas para la sección 4.6.

Tiempo de rx.(min)	Q (Coulomb)	H2O2 (gr/L)	Flujo (ml/min)
50	11.6	0.0531	100
50	9.54	0.0531	100
50	11.64	0.0531	100

### Anexo 7.

Reproducibilidad de las pruebas para la sección 4.7.

Tiempo de rx.(min)	Q (Coulomb)	H2O2 (gr/L)	Flujo (ml/min)
50	18.45	0.0744	100
50	17.79	0.0744	100
50	16.24	0.0744	100

### Anexo 8.

Reproducibilidad para las pruebas de la sección 4.8.

Tiempo de rx.(min)	Q (Coulomb)	H2O2 (gr/L)	Flujo (ml/min)
50	17.39	0.1063	100
50	16	0.1063	100
50	19.5	0.1063	100

## Puntos por mejorar.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se proponen los siguientes puntos de mejora con el fin de buscar un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren en el foto reactor.

- ❖ Es necesario trabajar más en la preparación de los vidrios conductores, con el fin de mejorar su conductividad.
- ❖ Es importante establecer los mecanismos de formación del peróxido de hidrógeno en ambos electrodos.
- ❖ Estudiar la hidrodinámica del sistema, con el objetivo de encontrar la explicación al fenómeno que esta limitando el incremento en la concentración del peróxido de hidrógeno.
- ❖ Realizar estudios más profundos sobre el semiconductor.

- [1] <http://www.world.water-forum3.com/sp/voice.html>
- [2] Dider Robert and Sixto Malato. *The Science of the total Environment* **291** (2002) 85.
- [3] [http://www.unicef.org/programme/wes/pubs/glines/Wat\\_s.pdf](http://www.unicef.org/programme/wes/pubs/glines/Wat_s.pdf)
- [4] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato and P. Maletzky. *Catalysis Today* **53** (1999) 131.
- [5] F. Herrera, A López and J. Kivi. *Journal of Photoelectrochemistry and Photobiology* **125**(2000)45.
- [6] Krishnan Rajeshwar and Jorge Ibañez. *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. pp. 500-531. Ed. Academic Press.
- [7] Aurora Ramos Mejia y Carlos M. Castro Acuña. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **38** (1994)
- [8] Ladislav Kavan, katerina Kratochvilová and Michael Grätzel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **395** (1995) 91.
- [9] Magdalena Rius de Ripiem y C. Mauricio Castro-Acuña. *La química hacia la conquista del sol*. Fondo de Cultura Económica.
- [10] Kohei Uosaki, Michio Koinuma, and Shen Ye. *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*. (1999) p. 737.
- [11] Michael Grätzel, *Nature* (2001) 338.
- [12] Ladislav Kavan and Michael Grätzel, *Electrochimica Acta*. **40** (1995) 643.
- [13] Susan G. Yan, L. Andreus, Buford I. Lemon, Janice S. Preiskorn and Joseph T. Hupp, *Journal of Chemical Education*. **74** (1997).
- [14] Peter T. Kissinger and William R. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. p. 638.
- [15] J. O'M Bockris and A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. (Plenum/Rosetta). Vol. 2
- [16] Adrian W. Bolt. *Bianalytical Systems*, Inc. <http://www.bianalytical.com/> (1998)
- [17] W. P. Gomes and D. Vanmaekelbergh, *Electrochimica Acta*. **41** ( 1996) 967
- [18] Bard – Stratmann. *Encyclopedia of Electrochemistry*. (Willey-VCH) **Vol. 6**, Capitul 1
- [19] R. J. Dwayne Miller, George L. Mclendon, Arthur J. Nozik, Wolfgang Schmikler and Frank Willing. *Surface Electron transfer Processes*. (VCH) p. 33-48
- [20] John O'M. Bockris and Shahed U.M. Khan. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*. (Plenum). P. 17.
- [21] Philippe Allongue, Serge Blonkouvki and Eliane Souteyrand,
- [12] Carl A. Koval and Jason N. Howard, *Chem. Rev.* **92** (1992) 411.



- [23] S. Roy Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (Plenum Press).
- [24] Vijh, A. *Electrochemistry of Metals and Semiconductor* (U.M.I-Books on Demand).
- [25] Yu. V. Pleskov and Yu. Ya. Gurevich. *Semiconductor Photoelectrochemistry*. (Plenum) p. 42
- [26] Bard and Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*. Second Edition. (Wiley)
- [27] Juan Bisquert, Germá Garcia-Belmonte and Francisco Fabregat-Santiago, *J. Solid State Electrochem.* **3** (1999) 337.
- [28] P. E. De Jongh and D. Vanmaekelbergh. *Physical Review Letters* **77** (1996).
- [29] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti and H. Hidaka. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* **85** (1995) 247.
- [30] Shelly D. Burnside, Valery Shklover, Christophe Barbé, Pascal Compte, Francine Arendese, Keith Brooks and Michael Grätzel. *Chem. Mater.* **10** (1998) 2419.
- [31] N. Papageorgiou, C. Barbé and Michael Grätzel. *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 4156.
- [32] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak and M. Grätzel. *Surface Science* **460** (2000) 162.
- [33] Mario Schia Vello. *Electrochimica Acta* **38** (1993) 11.
- [34] V. S. Bogotzky. *Fundamentals of Electrochemistry* (Plenum). p. 519.
- [35] Jacak Lipkowski and Philip N. Ross. *Electrochemistry of Novel Materials. Frontiers of Electrochemistry* (VCH).
- [36] Photoelectrochemistry: Semiconductor Photocatalysis.  
<http://www.warwick.ac.uk/electrochemistry/research/semicond.htm>
- [37] K. Rajeshwar. *Journal of Applied Electrochemistry* **25** (1995) 1067.
- [38] K. Jüttner, U. Galla and H. Schmieder. *Electrochimica Acta.* **45** (2000) 2575.
- [39] K. Rajeshwar, J. G. Ibáñez and G. M. Swain.
- [40] N. Serpone. *Proceedings of the Symposium on Water Purification by Photocatalytic, Photoelectrochemical and Electrochemical Processes*. p. 236
- [41] A. R. Fernández-Alba, D. Hernado, A. Agüera, J. Cáceres and S. Malato. *Water Research* **36** (2002) 4255.
- [42] R. S. Ramalho. *Tratamiento de Aguas Residuales* (Reverté, S.A.). p.
- [43] D. A. Tryk, A. Fujishima and K. Honda. *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2363.

- [44] Monserrat Pérez, Francesc Torrades, Xavier Doménech and José Peral. *Water Research*. **36** (2002) 2703.
- [45] Pillav Tatapudi and James M. Fenton. *Electrochemical Oxidant Generation for Wastewater Treatment. Studies in Environmental Science 59. Environmental Oriented Electrochemistry* (Edited by C.A.C. Sequeira. Elsevier). p. 103.
- [46] Kim Kinoshita. *Electrochemical Oxygen Technology*. A. Wiley-Interscience Publication. pp. 14-22
- [47] E. Yeager. *Electrochimica Acta* **29**(1984) 1527.
- [48] Roberto Andreatti, Vincenzo Caprio, Amadeo Insola and Raféale Marotta. *Catálisis Today* **53** (1999) 51.
- [49] Loreto Lunar, Dolores Sicilia, Soledad Rubio, Dolores Pérez-Benito and Ulrich Nickel. *Water Research* **34** (2000) 1791.
- [50] Raphaël Robert, Stéphane Barbat, Natacha Ricq and Maurice Ambrosio. *Water Research* **36** (2002) 4821.
- [51] Lidia Szpyrkowicz, Claudis Juzzolino and Santosh N. Kaul. *Water Research* **35** (2001) 2129.
- [52] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, Ph. Buffat and J. Kiwi. *Langmuir* **15** (1999) 185.
- [53] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin and P. Peringer. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* **99** (1996) 57.
- [54] Roberto Andreatti, Antonio D'Apuzzo and Rafael Marotta. *Journal of Hazardous Materials* **B80** (2000) 241.
- [55] Joseph J. Pignatello. Di Liu and Patrick Huston. *Environmental Science Technology* **33** (1999) 1832.
- [56] S. Sabhi and J. Kiwi. *Water Research* **35** (2001) 1994.
- [57] Muhammad Shariq Vohra and Keiichi Tanaka. *Water Research* **36** (2002) 59.
- [58] A. Fujishima, Tata N. Rao and D. A. Tryk. *Electrochimica Acta* **45** (2000) 4683.
- [59] Hui Chen, Xinglon Jin, Kun Zhu and Ruiqiang Yang. *Water Research* **36** (2002) 4106.
- [60] E. Pelizzetti and C. Minero. *Electrochimica Acta* **38** (1993) 47.
- [61] Ioannis K. Konstantinou, Vasilios A. Sacas and A. Albanis. *Water Research* **36** (2002) 2733.
- [62] J. Krýsa, L. Vodehnal and J. Jirkovsky. *Journal of Applied Electrochemistry* **29** (1999) 429.
- [63] Akira Fujishima, Tata N. Rao and Donal A. Tryko. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**(2000) 1.

- [64] K. Vinondgopal, U. Stafford, K. A. Gray and P. V. Kamat. *Photocatalytic, Photoelectrochemical and Electrochemical Processes*. p. 332-341.
- [65] K. kratochivilová, I. Hoskovcová, J. JiKovský, J. Klima and J. Ludvik. *Electrochimica Acta* **40** (1995) 2603.
- [66] A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel. *Water Research* **36** (2002) 3517.
- [67] Pillav Tatapudi and James M. Fenton. *Electrochemical Oxidant Generation for Wastewater Treatment. Studies in Environmental Science 59. Environmental Oriented Electrochemistry* (Edited by C.A.C. Sequeira. Elsevier). p. 103.
- [68] A. Felske and W. J. Plieth. *Electrochimica Acta* **34** (1989) 75-77.
- [69] W.P. Gomes and D. Vanmaekelbergh. *Electrochimica Acta* **41**(1996) 967.
- [70] T. El Moustafild, H. Cachet, B. Tribollet and D. Festy. *Electrochimica Acta* **47**(2002) 1209.
- [77] Greg P. Smestad and Michael Grätzel. *Journal of Chemical Education* **75**(1998) 752.
- [72] Bertil Forsiund. *Journal of Chemical Educaation* **74**(1997) 962.
- [73] Jorge G. Ibañez, Omar Solorza and Enrique Gomez-del-Campo. *Journal of Chemical Education* **68**(1991) 872.
- [74] Y. Matsumoto, T. Shimizu and E. Sato. *Electrochimica Acta* **27**(1982) 419.
- [75] D. Zane, F. Decaer and G. Razzini. *Electrochimica Acta* **38**(1993) 37.
- [76] Ladislav Kavan and Michael Grätzel. *Electrochimica Acta* **40**(1995) 643.
- [77] Adriane V. Rosario and Ernesto C. Pereira. *Electrochimica Acta* **46**(2001) 1905.
- [78] Marc A. Anderson, Mry J. Gieselmann and Qunyin Xu. *Elsevier Science Publishers* 1998. p.p. 243-257.
- [79] Fernando Orozco D. *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Porrúa, S.A. pp. 320-321.
- [80] T. Nowicka – Jan Kowska et. al. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Edisted by G. Svehla. Vol. XIX. Analytical Visible and Ultra Violet Spectrometry.
- [81] Zhimin Qiang, Jih-Hsing Chang and Chin-Pao Huang. *Water Research* **36** (2002) 85-94.