

207



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA DEGRADACIÓN  
DE FENOL CON  $\text{TiO}_2$  COMO FOTOELECTRODO"**

**TESIS:**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**SAGRARIO SOLER PALOMARES**



**MÉXICO, D.F.**

**2001**

295639



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE	PROF. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
VOCAL	PROFA. MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ
SECRETARIO	PROFA. AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA
1ER. SUPLENTE	PROFA. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ
2DO. SUPLENTE	PROF. PEDRO ROQUERO TEJEDA

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

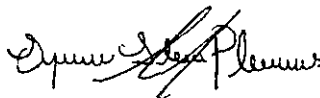
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FISICOQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES  
LABORATORIO 112  
FACULTAD DE QUÍMICA

**ASESOR DEL TEMA:**



M. en C. AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

**SUSTENTANTE:**



SAGRARIO SOLER PALOMARES

## *El camino a la verdad*

*Estamos acostumbrados a decir que "la verdad hace libres a los hombres".*

*No hace nada de esto. "Es el conocimiento de la verdad, lo que crea la libertad".*

*"Conocerás la verdad y la verdad te hará libre".*

*Estamos en una etapa en donde el énfasis principal debe apoyarse en la difusión de la verdad. Necesitamos, como nunca hemos necesitado, una campaña educativa, en donde hombres y mujeres vallan aquí y allá en una gran tarea de comunicación, tejiéndola a través del país como una red.*

*Necesitamos un bautizo del tipo adecuado de literatura, periódicos y mensajes que lleven la verdad, los que harán que la gente de las naciones y del resto del mundo tomen conciencia.*

*Hemos llegado al momento en que no podemos permanecer a la defensiva; debemos, otra vez, reemprender la ofensiva.*

*Los colegios, universidades, preparatorias y secundarias, con sus millones de jóvenes que habrán de tomar su lugar en la vida de la nación en pocos años, son el laboratorio en donde la verdad debe demostrarse.*

*Ernest H. Cherrington.*

*DEDICATORIAS*  
*y*  
*AGRADECIMIENTOS*

## DEDICADO A

- *A DIOS:*

*Porque en cierto modo te hallas en la punta de mi pluma, de mi pincel, de mi aguja, de mi corazón y de mis pensamientos.*

- *A MIS PADRES:*

*Porque he aprendido de ellos que el gran reto de la paternidad, no estriba en como tratar mejor a los hijos, sino en como darles un mejor ejemplo. Gracias por su apoyo, amor y por enseñarme que el tener talento no es cuestión de suerte, sino de dedicación.*

- *A MI FAMILIA:*

*Porque he encontrado imposible llevar la carga de responsabilidad y cumplir con mis deberes como yo quisiera, sin la ayuda y el apoyo de los que amo: URI, ANDY, LUPIS Y EDITH.*

## AGRADECIMIENTOS

- *A AURORA RAMOS:*

*Por ser profeta al poner en mí, los cimientos del mañana. Gracias por la dirección y el soporte dado en la realización de esta tesis; así como la amistad brindada dentro y fuera del área de trabajo. ¡Mil gracias!*

- *A Mauricio Castro, Sílvia Tejada y Ma. Luisa, por su apoyo y amistad.*
- *A la Dra. Martha Aguilar y al Dr. Mauricio Castro por las contribuciones que ayudaron a mejorar este trabajo.*
- *A la Bióloga Guillermina González por la ayuda prestada en una de las etapas de este trabajo.*

- *A MIS AMIGOS:*

*Porque su amistad figura entre los bienes mayores y más dulces que se puedan poseer en este mundo; y porque gracias a ustedes he logrado tomar conciencia simultánea de mi riqueza y de mi indigencia.*

- *A MI ALMA MATER:*

*La Universidad Nacional Autónoma de México, Porque las mejores cosas de la vida no son costosas, ni difíciles de encontrar. En ella se encuentra la riqueza más valiosa para aquellos que están decididos a crecer y triunfar en este mundo lleno de grandes retos.*

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN -----	3
OBJETIVOS -----	6

## CAPITULO 1

### PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

1.1 El dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) -----	7
---	---

## CAPITULO 2

### EL TiO<sub>2</sub> Y SU FUNCIÓN COMO CATALIZADOR

2.1 Foelectroquímica -----	11
a) Electroquímica -----	11
b) Semiconductores -----	13
c) Foelectroquímica en semiconductores -----	18
d) Electrodo semiconductores -----	20
e) Fotocatálisis en semiconductores -----	22
f) Sistemas foelectroquímicos-----	23
2.2 Foelectroquímica con TiO <sub>2</sub> -----	25
a) Fotooxidación en la interfase sólido-líquido en el TiO <sub>2</sub> como catalizador -----	25
b) Fotocatálisis con recubrimientos de TiO <sub>2</sub> en placas de Titanio -----	25
c) Fotocatálisis con dispersiones de partículas de TiO <sub>2</sub> -----	26
2.3 Reacción fotocatalítica del fenol en TiO <sub>2</sub> -----	29
a) Fotodegradación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos-----	29
b) Reacción fotocatalítica del fenol en TiO <sub>2</sub> -----	32

## CAPITULO 3

### TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DEL ELECTRODO FOTOCATALÍTICO

3.1 Voltamperometría cíclica -----	39
a) Fundamentos de voltamperometría cíclica -----	39
b) Efectos de reacciones químicas acopladas -----	46
c) Determinación de potencial formal de reducción -----	46
d) Descripción del equipo -----	49
3.2 Cronoamperometría -----	50
a) Generalidades de cronoamperometría -----	50
b) Cronoamperometría de doble pulso de potencial -----	51
c) Ecuación de Cottrell -----	55
d) Cronoamperometría de semiconductores -----	57



e) Cálculo de parámetros cinéticos	59
Cálculo de coeficiente de difusión	59
Cálculo de $K_f$	60
f) Desventajas:	60
Efecto de reacciones cinéticas	61
Efecto de Adsorción	61

## CAPITULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Metodología de preparación del fotoelectrodo de $TiO_2$	62
Diseño del experimento de anodizado	62
a) Equipo y material	62
b) Producción de $TiO_2$	63
4.2 Estudio electroquímico de la oxidación de fenol con electrodos de $Ti/TiO_2$	66
a) Aplicación de voltamperometría cíclica	66
b) Aplicación de cronoamperometría	68

## CAPITULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Estudio electroquímico de la foto-oxidación de fenol	76
a) Voltamperometría cíclica	76
b) Cronoamperogramas obtenidos	83

## CAPITULO 6

CONCLUSIONES	114
--------------	-----

BIBLIOGRAFÍA	118
--------------	-----

ANEXOS	121
--------	-----

ÍNDICE DE NOTACIONES	124
----------------------	-----

# *INTRODUCCIÓN*

*No nos traigas problemas, sino razones para vivir.*

*Juan Pablo II*

## INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del crecimiento de la población mundial, los fuertes conflictos generados por las crisis petroleras y las situaciones alarmantes respecto a la contaminación y el agotamiento de muchos de los recursos naturales, el hombre ha buscado la manera de obtener un mejor nivel de vida, buscando nuevas fuentes de energía y desarrollando nuevas tecnologías que permitan limpiar nuestro planeta de desperdicios y sustancias tóxicas y sobre todo que ayuden a conservar los recursos naturales con los que aún se cuentan.

Sin embargo, por largos años se ha dejado a un lado uno de los recursos energéticos más baratos y capaces de brindar más energía de la que el hombre requiere para satisfacer sus necesidades: la energía solar.

La energía solar mantiene en equilibrio al planeta, pues entre sus múltiples usos, es empleada en la fotosíntesis, suministra calor a la tierra, y juega un papel muy importante dentro del ciclo pluvial en el reciclaje del agua.

La fotoelectroquímica como parte de la electroquímica, estudia las reacciones que puedan propiciarse con la luz y ha llegado a incursionar en algunos métodos el empleo de la energía solar. Durante los últimos años, el interés en la aplicación de la fotocatalisis en semiconductores ha crecido exponencialmente, principalmente en las áreas de tratamientos de agua, aire y aguas residuales.<sup>1</sup>

Una de las aplicaciones ambientales de gran interés, es la oxidación fotocatalítica de residuos orgánicos, de forma tal que se llega a controlar y a destruir o eliminar de manera paulatina los desperdicios peligrosos.

El trabajo desarrollado en esta tesis contempla la aplicación de dos técnicas electroquímicas: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, al estudio de la foto-oxidación de fenol, compuesto de tipo orgánico que se encuentra de manera abundante como desecho industrial y en aguas residuales.

La voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, se pueden considerar como métodos alternativos para observar la efectividad, así como las ventajas y desventajas que presentan algunos electrodos semiconductores. En este trabajo en particular, se proponen utilizar éstas dos técnicas para el estudio del electrodo semiconductor de  $Ti/TiO_2$ , en la foto-oxidación de fenol.

Se eligió al semiconductor de dióxido de Titanio como electrodo de trabajo, debido a la estabilidad que presentan éstos semiconductores durante la fotocatalisis en largos tiempos de irradiación tanto natural como artificial, y basándonos en los resultados obtenidos de la amplia investigación en la aplicación de éstos a problemas de tipo ambiental, especialmente en el tratamiento y purificación de aguas, de su útil participación en la limpieza de sustancias como aceites y grasas, así como también en la destrucción de microorganismos como bacterias, virus, etc. Además, una de las ventajas que presentan los semiconductores de  $Ti/TiO_2$  en la foto-oxidación de fenol es que no representan un problema de tipo económico, ya que la energía proviene de la luz solar.<sup>11,23</sup>

En el capítulo uno se habla de las propiedades del material semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , se presentan también, algunos de los casos en donde se ha utilizado para la oxidación y síntesis de otros compuestos.

En el segundo capítulo se dan los conceptos fundamentales, necesarios para la comprensión de los fenómenos que se susciten durante el desarrollo del trabajo. Se habla de la fotoelectroquímica, semiconductores, fotocatalisis en semiconductores (particularmente en  $\text{TiO}_2$ ) y se plantea la reacción fotocatalítica del fenol en  $\text{TiO}_2$ .

El capítulo 3 trata sobre los tipos de técnicas electroquímicas que se aplicarán al estudio del electrodo semiconductor: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría.

En el capítulo 4 se desarrolla la parte experimental, se da la metodología que debe seguirse para la obtención del fotoelectrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$ , así como los procedimientos que deben seguirse para la aplicación de las técnicas electroquímicas al sistema de trabajo.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos así como el análisis de éstos.

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones generadas.

## OBJETIVOS

- Se observará la foto-oxidación de fenol con el electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$  bajo diferentes condiciones de trabajo, y bajo la aplicación de dos diferentes técnicas electroquímicas: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría.
- Se establecerá la cinética del sistema: electrodo semiconductor de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  - electrólito.
- Se empleará la técnica de voltamperometría cíclica para realizar observaciones cualitativas del sistema, y se verificará su utilidad.
- Por medio de la cronoamperometría se caracterizarán los parámetros cinéticos (coeficiente de Difusión  $D$ , constante de velocidad de reacción  $k_f$ , constante de velocidad estándar  $k^\circ$ , y potencial de pico medio  $E_{p/2}$ ) del sistema de estudio:  $\text{TiO}_2$  - Fenol.
- Se compararán los resultados de las distintas fases experimentales al emplear luz ultravioleta emitida por una lámpara de 150W de Xe y al realizarlos en oscuro.

# *CAPÍTULO 1*

*El viaje de mil millas empieza con el primer paso.*

*Lao-tse*

## CAPITULO 1

### "PROPIEDADES DE LOS MATERIALES"

#### 1.1 EL Dióxido de titanio ( $TiO_2$ )

El dióxido de titanio es muy versátil, pues tan sólo en esta década su uso se ha extendido gracias a los numerosos estudios que se han realizado sobre sus propiedades y utilidades.<sup>1</sup> El dióxido de titanio, se encuentra dentro de los materiales óxidos semiconductores con un intervalo de energía de 3.1V de banda prohibida, de la cual se hablará en el siguiente capítulo. El dióxido de titanio se usa como tal o en mezclas que van del 50 al 70% de sulfato de calcio en industrias de pinturas, papel, plástico, caucho, esmaltes de porcelana y otras aplicaciones. En la tabla 1A se tienen algunas de las propiedades físicas del dióxido de Titanio.<sup>4,5</sup>

Conjuntamente con el óxido de hierro se utiliza para la obtención del color del zafiro artificial, además, si se emplea con el óxido de hierro y otros óxidos, se pueden obtener vidriados sobre porcelana y loza. El dióxido de titanio también se usa para sustituir al vidrio de cuarzo, y es un buen catalizador para la obtención de ésteres de los alcoholes y ácidos.

Pero el uso más importante está en los compuestos de tipo electrónico, (en las instalaciones de radio y televisión se usan mucho los condensadores de  $TiO_2$ ).<sup>2,3</sup>

A pesar de que el desarrollo del  $TiO_2$  ha sufrido variaciones, se ha utilizado este material desde hace muchos años, y se sigue utilizando como semiconductor y fotocatalizador debido a su estabilidad y a la respuesta que presenta al ser iluminado. En la tabla 1B se muestran algunas de las reacciones que se han obtenido con  $TiO_2$



iluminado, ya sea como electrodo en celdas fotoelectroquímicas o como fotocatalizador.<sup>1</sup>

Tabla 1A Propiedades físicas de las formas cristalográficas del dióxido de titanio<sup>3, 4, 5</sup>

PROPIEDAD	BROOKITA	ANATASA	RUTILO
Sistema cristalino	rómbico-bipiramidal	Tetragonal	ditetragonal-bipiramidal
Punto de fusión (°C)	-	-	1855
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.12 - 4.23	3.82 - 3.95 después de calentar 4.16 - 4.25	4.18 - 4.25
Peso específico	4.13	3.9	4.23
Calor específico (cal/cg)		0.169	0.169
Dureza (escala Mohs)	5.5 - 6	5.5 - 6	7 - 7.5
Cte. dieléctrica media	78	48	114
Índice de refracción	2.63	2.52	2.72
Conductividad eléctrica en aire (mho/cm) A 500°C A 1200°C		5.5 x 10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-13</sup> - 10 <sup>-14</sup>  0.12

El TiO<sub>2</sub> se usa ampliamente como material de bloqueo solar, como cosmético y constructor en tabletas de vitaminas entre otros usos. En años recientes el TiO<sub>2</sub> degusa p-25<sup>22</sup>, el cual tiene la forma cristalina de anatasa en un 80% y la forma cristalina de rutilo en un 20%, ha establecido el estándar para la fotorreactividad en las aplicaciones ambientales.<sup>15</sup>

Tabla 1B Procesos Fotosintéticos y fotocatalíticos para n TiO<sub>2</sub>

REACCIÓN	POLVO	USO	REF.
1) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	TiO <sub>2</sub>	Rutilo en forma de electrodo	5
2) $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> en forma de electrodo en fase líquida.	6
3) $\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CON}^- + \text{H}_2\text{O}$	TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de anatasa o rutilo	9
4) $\text{RH} \rightarrow \text{Cetonas}$	TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase gaseosa, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub>	6
5) $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	Fe/ TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase gaseosa. Fe disperso en la superficie del TiO <sub>2</sub>	6
6) $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}$	TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub>	6
7) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}, \text{HCOH}$	TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub>	6
8) $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$	Pt/ TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub> con Pt disperso en la superficie	6
9) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Pt/ TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub> con Pt disperso en la superficie	7, 8
10) $2\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} + 5\text{H}_2$	Pt/ TiO <sub>2</sub>	Como catalizador en fase líquida, en forma de partículas de TiO <sub>2</sub> con Pt disperso en la superficie	10

Las reacciones 1 y 9 de la tabla 1B, se refieren a la foto-oxidación del agua, la cual da como productos H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> se puede utilizar como combustible. También se ha

logrado deducir el mecanismo de la formación de  $O_2$  en las hojas verdes, haciendo la similitud entre el  $TiO_2$  y la clorofila.<sup>5,7,8</sup>

La oxidación del ión  $CN^-$  en la reacción 3 de la tabla 1B es muy útil, ya que mucha de la contaminación es debida a esta especie y puede eliminarse fácilmente con este tipo de electrodos.<sup>9</sup>

El depósito de metales que se muestra en la reacción 6 de la tabla 1B, es otra aplicación que tiene una importancia preponderante en la electroquímica moderna, ya que el alto costo de la energía eléctrica ha elevado el costo de estos procesos.<sup>6</sup>

La síntesis del metanol o del aldehído fórmico a partir de  $CO_2$ , así como la síntesis de amoníaco o de aminoácidos son importantes y económicas, ya que las materias primas de las que se parte son baratas y no requieren gran cantidad de energía. Todas las reacciones anteriores y muchas de las que se llevan cabo con otro tipo de polvos semiconductores se encuentran en etapa de investigación, y de adecuamiento, para poder trabajar con ellos a una gran escala.<sup>5,6,7,8,9,10,11</sup>

Durante los últimos años, el interés en la aplicación de la fotocatalisis en semiconductores ha crecido exponencialmente, principalmente en las áreas de tratamientos de agua, aire y aguas residuales.<sup>11</sup> La fotocatalisis en semiconductores refiriéndose específicamente al  $TiO_2$  como un fotocatalizador durable, ha sido aplicada a una gran variedad de problemas de interés ambiental así como en la purificación de agua y aire. Ha demostrado ser capaz de desactivar células cancerígenas, de eliminar microorganismos como las bacterias y virus, controlar olores, y ser útil en la limpieza de derrames de petróleo, entre otros.<sup>11</sup>

# *CAPITULO 2*

*No he sufrido nunca una pena, que una hora de  
lectura no me haya quitado.*

*Charles L. de Montesquieu*

## CAPITULO 2

### "ANTECEDENTES DE LA FOTOELECTROQUÍMICA Y EL $\text{TiO}_2$ Y SU FUNCIÓN COMO CATALIZADOR"

Para poder explicar la función que juega el  $\text{TiO}_2$  como catalizador, se explican primero algunos principios de la disciplina en la cual el dióxido de titanio es estudiado y utilizado por sus propiedades eléctricas: la fotoelectroquímica.

#### 2.1 Fotoelectroquímica

##### a) Electroquímica

La electroquímica es una rama de la fisicoquímica que estudia la interacción de los fenómenos químicos y eléctricos, así como las propiedades eléctricas de las soluciones electrolíticas estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.<sup>12</sup>

#### *CELDA ELECTROQUÍMICA*

Un par de electrodos que se sumergen en una solución iónica y se conectan mediante un conductor metálico externo constituyen la típica celda electroquímica, la cual puede ser de dos tipos<sup>12</sup>:

*Celdas galvánicas*, en donde se produce una reacción espontánea ( $\Delta G$  negativo), es decir que bajo ciertas condiciones puede que la reacción se efectúe sin necesidad de suministrar energía al sistema, y por medio de la reacción química la celda entrega energía al exterior. En la figura 2.1 se representa una celda galvánica típica.

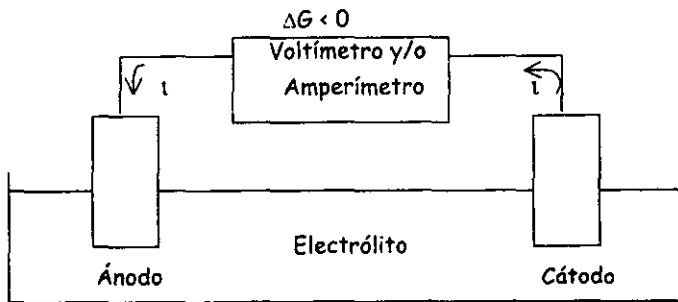


Figura 2.1 Celda galvánica típica.

**Celda electrolítica**, en donde se produce una reacción no espontánea ( $\Delta G$  positivo), por lo que la celda requiere de energía eléctrica del exterior para que pueda llevarse a cabo la reacción, como se muestra en la figura 2.2

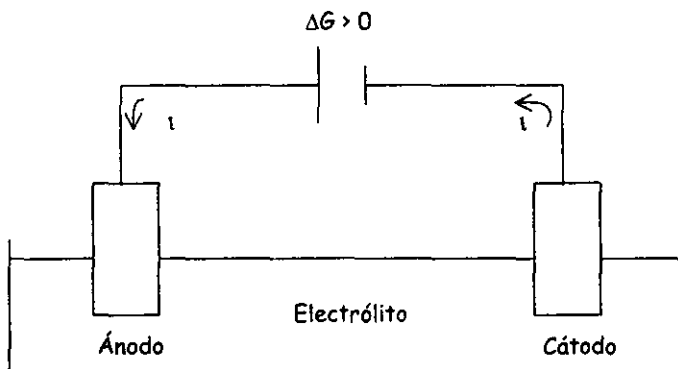


Figura 2.2 Celda electrolítica típica.

El aspecto fundamental de un sistema electroquímico es la transferencia de carga eléctrica entre diversos materiales.<sup>12,14</sup> Por un lado se encuentran los electrodos donde los portadores de carga son los electrones, por medio de los cuales se da la conducción electrónica. Y por el otro se tiene al electrolito en donde los portadores de carga son los cationes (iones positivos) y los aniones (iones negativos), que a través de ellos se da la conducción iónica. Las reacciones que ocurren en la interfase

electrodo-electrólito, generan el flujo de corriente eléctrica que proporciona la celda. La interconversión de la energía química y eléctrica se lleva a cabo por medio de la electrólisis, a su vez, la descomposición de la materia acompaña el paso de la electricidad a través de ella.

La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama corriente farádica, mientras que la corriente no farádica es aquella que corresponde a la carga y descarga de la doble capa electroquímica.<sup>12</sup>

### ***b) Semiconductores***

#### *Clasificación general:*

La mayor parte de los elementos (90%) se encuentran en estado sólido a temperaturas ordinarias.<sup>18</sup> Para su estudio se clasifican, dependiendo de su conductividad eléctrica y de acuerdo a su resistividad, de la manera en como se muestra en la tabla 2A. Si además, al aumentar la temperatura (o lo que es lo mismo, su resistividad disminuye) entonces se clasifica al material como semiconductor.

Tabla 2A Clasificación de los materiales según su resistividad a temperatura ambiente.

<b>MATERIAL</b>	<b>RESISTIVIDAD (<math>\Omega</math>-cm)</b>
Aislantes (dieléctricos)	$10^{10} - 10^{23}$
Semiconductores	$10^{-4} - 10^{10}$
Conductores (metales)	$10^{-6} - 10^{-4}$
Superconductores	0

#### ***TIPOS DE SEMICONDUCTORES***

Los portadores de carga de un semiconductor son los electrones y los huecos(carga positiva), los cuales se desplazan en la banda de valencia de acuerdo al modelo de Bandas de energía.<sup>6,16,17,18</sup> Los huecos se originan cuando un electrón excitado pasa a la

banda de conducción dejando en su lugar una ausencia de carga negativa que puede verse como un estado vacante positivo.

El hueco puede verse como una entidad móvil ya que al quedar en el lugar del electrón, un nuevo electrón ocupará su lugar y así sucesivamente, lo cual hace parecer que los huecos son los que se mueven, al proceso global se le conoce como la formación del par electrón-hueco.

### *Semiconductores Intrínsecos*

Un semiconductor es intrínseco cuando los portadores de carga libres aparecen en un semiconductor debido únicamente al movimiento de los electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción, dando como resultado que el número de electrones excitados en el nivel superior sea igual al número de huecos creados en el nivel inferior ver figura 2.3A<sup>16</sup>. La conductividad de estos materiales ( $10^2 - 10^{-9}$  para semiconductores a temperatura ambiente<sup>(1)</sup>), es muy baja debido a que la concentración de los portadores de carga es muy pequeña

### *Semiconductor Extrínseco tipo "p" y tipo "n"*

La presencia de ciertas impurezas que en ocasiones se introducen deliberadamente en la red cristalina del semiconductor puede alterar drásticamente la concentración de los portadores de carga y con ello las propiedades del material. En un diagrama de bandas la introducción de impurezas da lugar a la aparición de nuevos estados energéticos dentro de la banda prohibida, el cual es el nivel de impurezas donadoras o aceptoras.

Se dice que una impureza es aceptora cuando un enlace queda incompleto generándose una entidad positiva o hueco. Una impureza es donadora cuando ésta posee un electrón

---

(1) Flores G. José E. "Comportamiento Semiconductor de ZnO en la conversión de energía solar en eléctrica", Tesis, Fac. Quím. U.N.A.M. 1992



en exceso el cual se encuentra debidamente ligado, sin embargo, al recibir energía térmica o luminosa es capaz de desprenderse y desplazarse libremente por el cristal.

Un semiconductor *extrínseco tipo "n"* es aquel que su conductividad es esencialmente de tipo electrónico debido a que el nivel de estados donadores se encuentra por debajo del nivel del límite inferior de la banda de conducción y los electrones excitados alcanzan fácilmente el nivel superior de energía convirtiéndose así en portadores de carga libres.<sup>16,17,18</sup>

El ejemplo más conocido de este tipo de semiconductor es aquel sistema compuesto por cristales de silicio, el cual forma cuatro redes donde comparte sus electrones con otro átomo de silicio, si se inserta un átomo que pueda donar un electrón (átomo del grupo VA), es decir, impurificar la red de silicio con trazas de un elemento contaminante, se observa que ese electrón requiere poca energía para pasar a la banda de conducción, al hacerlo, la población de electrones en la banda de conducción aumenta presentando un flujo de corriente eléctrica, ver la figura 2.3B.<sup>16</sup>

Cuando el nivel de los estados aceptores se localiza ligeramente por encima del límite superior de la banda de valencia, los electrones requieren de muy poca energía para trasladarse a este nivel dejando huecos en la banda de valencia. La conductividad del material se realiza básicamente por huecos. Al semiconductor que cuenta con estas características se le conoce como *Extrínseco tipo "p"*.

Por ejemplo, en la misma red de silicio pura, si se logra insertar un átomo del grupo IIIA, es decir si impurificamos la red cristalina con trazas de un átomo aceptor, quedaría un exceso de carga positiva, el cual, en un momento dado podría recibir una carga negativa, (es por ello que se dice que es una impureza aceptora), y la energía de fermi se encontraría por encima de la banda de valencia, pero muy lejos de la banda de conducción, ver la figura 2.3C.<sup>16,17,18</sup>

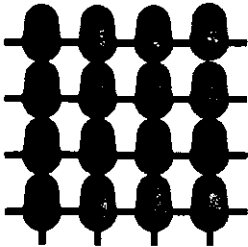



Figura 2.3A Semiconductor intrínseco. Red cristalina de silicio puro. Cada  representa un átomo de silicio.

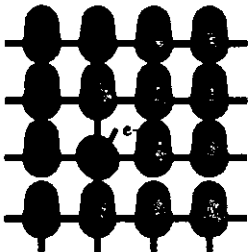


Figura 2.3B Semiconductor extrínseco tipo n. Red cristalina de silicio con impureza donadora.

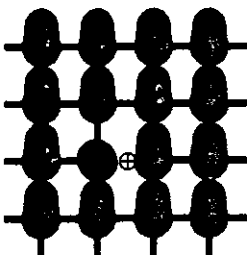


Figura 2.3C Semiconductor extrínseco tipo p. Red cristalina de silicio con impureza aceptora.

## TEORÍA DE BANDAS

Por medio de la mecánica cuántica, se sabe que un sólido está conformado por un conjunto de átomos, y que para un átomo aislado existen niveles de energía, esto es, hay zonas en donde se pueden encontrar electrones, así como zonas prohibidas en donde no pueden existir electrones.<sup>46</sup>

Si dos átomos  $A$  se enlazan entre sí, por simple teoría de orbitales moleculares, cada nivel atómico se dividirá en dos niveles de energía moleculares agrupados ( $A^2$ ) como se muestra en la figura 2.4. Existen tantos niveles de energía molecular como de energía atómica en los átomos aislados, sin embargo, cuando un gran número de átomos se enlaza en un sólido (núm. de Avogadro), cada nivel de energía atómica se divide en el número de Avogadro de niveles de energía, y cada nivel de energía se agrupa dentro de las bandas de energía. Dentro de cada banda, la energía de separación entre dos niveles de energía se favorece cada minuto, tanto que la banda de energía puede ser considerada como una continuación de los niveles de energía.<sup>46</sup>

Cada banda de energía también tiene un límite inferior y uno superior denominados límites de bandas. La banda de energía superior es ocupada y la inferior está vacía, si para un sólido dado estas dos bandas están separadas por un hueco desprovisto de niveles de energía denominado como banda hueca o prohibida, entonces el sólido es un semiconductor o un aislante, distinguiéndose éstos por la energía de banda hueca o prohibida ( $E_{BG}$ ):<sup>46</sup>

- Sólidos con  $E_{BG} < 3V$  se habla de un semiconductor
- Sólidos con  $E_{BG} > 3V$  se habla de un aislante.

Por otro lado, si la banda superior y la inferior están traslapadas entonces el sólido es un metal. La yuxtaposición de los niveles de energía vacíos y ocupados es una condición necesaria para la conductividad eléctrica de los metales.

En la física del estado sólido, la banda de energía superior que se encuentra ocupada se denomina Banda de Valencia (BV) y la inferior que se encuentra vacía se conoce como Banda de conducción (BC), las cuales se muestran en la figura 2.5.<sup>46</sup> Muchos de los óxidos metálicos se comportan como semiconductores, tal es el caso de dióxido de titanio, el cual se estudiará en este trabajo.

*c) Foelectroquímica en semiconductores*

De la misma manera en que la electroquímica estudia los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia y así mismo la conversión de la energía química en eléctrica, la fotoelectroquímica también lo hace, solo que a diferencia de la primera ésta utiliza un semiconductor como uno de sus electrodos en la celda. Para observar lo anterior se necesita tener generalmente una interfase electrodo-electrólito. En este caso los semiconductores pueden utilizarse como electrodos en celdas electroquímicas.<sup>15, 24, 30</sup>

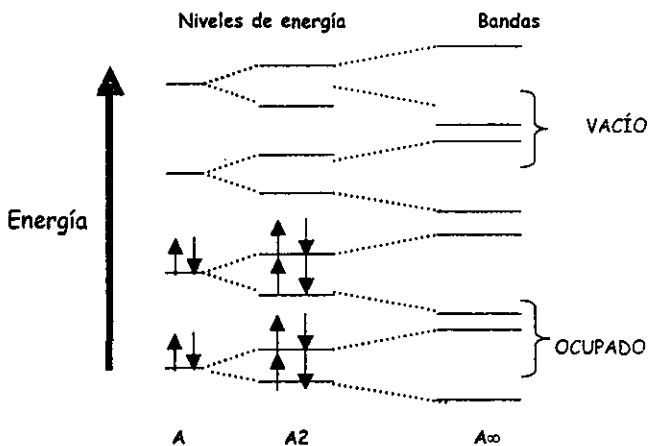


Figura 2.4 Bandas de energía para un sólido. Donde A representa un átomo de un elemento.

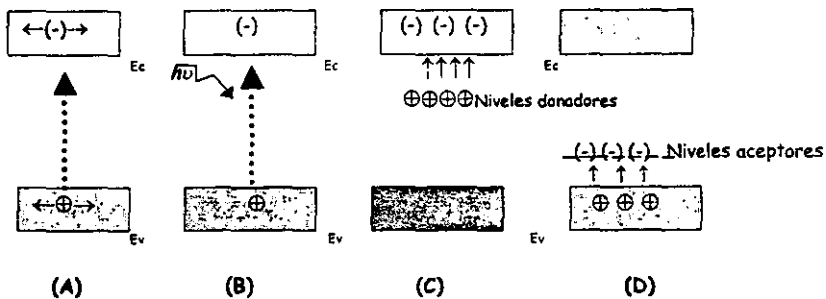


Figura 2.5 Mecanismos de generación de portadores de carga, (A) Generación térmica, (B) Foto-excitación, (C) Dopado, tipo-n y (D) Dopado, tipo-p.  $E_c$  es la energía en la banda de conducción,  $E_v$  es la energía en la banda de valencia.

Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar de manera directa la energía luminosa (artificial o natural) en electricidad, mediante el proceso llamado "Fotoelectrovoltáico". Cuando se promueven reacciones químicas en donde la energía luminosa se almacena en los productos de reacción, el proceso se llama "Fotoelectrosintético". Existe otro proceso llamado "Fotoelectrocatalítico" en el cual se utiliza la energía luminosa para acelerar una reacción química.<sup>15</sup>

La unión de un semiconductor con un electrólito (generalmente un sólido con un líquido) es la base de un sistema fotoelectroquímico, estas uniones se caracterizan por la formación de la doble capa eléctrica, la cual genera un campo eléctrico en la región de carga espacial conocida también como Barrera de Schottky. La región de carga espacial generalmente se representa mediante el desdoblamiento de bandas, esta barrera permite el flujo de carga en un sentido y lo impide en el contrario. La capa de carga espacial es producida a partir de la transferencia de portadores de carga móviles en el semiconductor y en el electrólito (la fase), o también, por la captura de portadores de carga en los estados superficiales en la interfase.<sup>6,13,17,18,27</sup>

## *INTERFASE ELECTRODO-ELECTRÓLITO*

Todos los fenómenos que ocurren en los sistemas fotoelectroquímicos están basados en la formación de la interfase electrodo semiconductor-electrólito.<sup>27</sup> Al poner en contacto a un semiconductor con un electrólito se establece una interfase, en donde se puede presentar uno de los siguientes casos, para un semiconductor tipo "n":

1)*Banda Plana*: Es la interacción semiconductor-electrólito o metal en la interfase, en donde no se forma una capa de carga espacial.

2)*Capa de acumulación*: Cuando la existencia de una capa de carga positiva en la interfase incrementa la concentración de portadores de carga mayoritarios, es decir, de electrones cerca de la superficie, dentro de la región de carga espacial.

3)*Capa de disminución*: Representa la acumulación de capas con carga negativa en la interfase, esto es, que la concentración de portadores de carga mayoritarios (electrones), disminuye en la región de carga espacial con respecto a los que hay en el interior del semiconductor.

4)*Capa de inversión*: La región superficial del semiconductor aparenta ser del tipo "p", esto es, que los portadores minoritarios que en este caso son portadores de carga positiva, se acumulan en la región de carga espacial, volviéndose en este caso mayoritarios, por lo tanto se invierten las características del metal. Mientras eso ocurre, en el interior del semiconductor se sigue exhibiendo un comportamiento de tipo "n".

### *d) Electrodo semiconductores*

En la fabricación de electrodos semiconductores se utilizan varias técnicas tales como prensado y sinterizado, creación de películas delgadas por medio de depósito de vapores, anodizado o depositación química de placas, técnica de recubrimiento de sol-gel, método de crecimiento lento (Smirl), métodos térmicos funcionando a 630°C o más, entre otros.<sup>19,20</sup>

Cabe mencionar que de las técnicas anteriores, una de las más prácticas para ser utilizada por su sencillez y accesibilidad es la basada en la anodización o el electrodepósito, en donde el metal a tratar, que actúa como ánodo, se sumerge en una solución a través de la cual se hace pasar corriente eléctrica.<sup>21</sup>

Cuando se emplean recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  con un espesor de capa suficientemente grande, la mayoría de los portadores de carga (huecos), son generados desde la parte más interna del semiconductor, y difícilmente llegan a la superficie, sin embargo cuando la capa es delgada, se absorbe muy poco de la luz incidente. Lo anterior se compensa empleando una capa porosa de  $\text{TiO}_2$ , asegurando de esta manera una absorción máxima de la luz, o bien, induciendo un potencial en la capa del semiconductor aprovechando el incremento del campo eléctrico.<sup>19</sup> En las técnicas de recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , se prefiere que el electrodo recubierto tenga la forma cristalina de anatasa, ya que ésta favorece la degradación de compuestos orgánicos, más que la de rutilo, aunque el dióxido de titanio degusa p-25, del cual se habló en el capítulo 1, en ocasiones ha resultado ser muy eficiente.<sup>22,23</sup>

### *CARACTERÍSTICAS DE LA ANODIZACIÓN*

En la superficie del metal se forma una película resistente al desgaste y a la corrosión (el cual algunas veces tiene el carácter de un aislante eléctrico), el color, la dureza y el espesor dependen del recubrimiento, que varía con el electrolito y las condiciones de trabajo. Los electrolitos usados son capaces de desprender oxígeno en el ánodo al paso de la corriente eléctrica.

Para observar las propiedades fotocatalíticas del electrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  en la interfase electrodo-electrolito se utilizan técnicas de caracterización de tipo cualitativo, entre las cuales encontramos a la polarografía, la voltamperometría y la coulombimetría

entre otras. También se utilizan técnicas ópticas como la fotoluminiscencia, electroluminiscencia, espectroscopia, etc. <sup>24</sup>

#### *e) Fotocatálisis en semiconductores*

Los primeros experimentos fotoelectroquímicos fueron realizados por Becquerel<sup>25</sup> en 1839, quien demostró que al colocar un electrodo de cloruro de plata inmerso en una solución electrolítica conectada a un electrodo de medida bajo iluminación, se producía un voltaje y una corriente eléctrica, fenómeno que se conoce como "efecto Becquerel".

En 1954, Garret y Brattain <sup>25</sup> demostraron que las reacciones químicas que se presentaban en la superficie de electrodos de Germanio podían ser afectadas al controlar alguna de las propiedades de dicho electrodo o al iluminar al sistema.

Sin embargo, en 1972 Honda y Fujishima<sup>26</sup> descubrieron la disociación del agua en electrodos de  $\text{TiO}_2$ . Este evento marcó el principio de una nueva era en lo que respecta a la fotocatálisis heterogénea. Desde entonces, las investigaciones se han dirigido al entendimiento de los procesos fundamentales y a resaltar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ .<sup>15</sup> En años recientes la aplicación a la remediación ambiental ha sido una de las áreas más activas en fotocatálisis heterogénea.

En un sistema de fotocatálisis heterogénea, las reacciones o transformaciones moleculares fotoinducidas toman lugar en la superficie de un catalizador, dependiendo del lugar en donde ocurre la excitación inicial.

La fotocatálisis puede estar dividida en dos clases de procesos:

- Cuando la excitación inicial ocurre en una molécula adsorbida la cual interactúa con el sustrato catalítico que se encuentra en estado basal el proceso se refiere a una *fotorreacción catalizada*.



- Cuando la fotoexcitación inicial toma lugar en el sustrato catalítico y el catalizador fotoexcitado transfiere un electrón o energía a una molécula en estado basal el proceso se refiere a una *fotorreacción sensibilizada*.

La excitación inicial del sistema es seguida por una subsecuente transferencia de electrones o de energía. Este es el proceso de desexcitación que produce reacciones químicas en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

Un proceso de transferencia de electrones, es una reacción en donde un electrón brinca de un orbital ocupado de una especie donadora a un orbital vacío de una especie aceptora. La excitación inicial puede suceder tanto en la molécula donadora ( $D \rightarrow D^*$ ) como en la aceptora ( $A \rightarrow A^*$ ). El proceso de transferencia de electrones requiere de un traslape entre el orbital donador ocupado y el orbital aceptor, el cual puede estar vacío o medio lleno.<sup>26</sup> La transferencia de electrones da como resultado un par de iones conformado por el catión donador ( $D^+$ ) y el anión aceptor ( $A^-$ ).

#### *f) Sistemas fotoelectroquímicos*

A estos sistemas se les conoce como **celdas de potencial de unión líquida** o bien como **celdas fotoelectroquímicas de unión líquida (PEC)**, ya que involucran interfases sólido-líquido (electrodo-electrólito). Están constituidas esencialmente por los mismos elementos de una celda electrolítica con la diferencia de que uno o ambos electrodos (de trabajo y contra electrodo) son del material semiconductor.<sup>18</sup>

#### *TIPOS DE CELDAS*

Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar directamente la energía luminosa en electricidad, pero también pueden ser diseñadas para promover reacciones químicas y así almacenar la energía luminosa en los productos de reacción. Las celdas se clasifican de la siguiente manera:<sup>6, 13, 17, 18, 27</sup>

*a) - Celdas Autorregeneradas o Fotovoltaicas de unión líquida:* Son aquellas que transforman la energía luminosa en eléctrica, sin provocar cambio alguno en las especies químicas presentes. El principio de este tipo de sistemas es que las especies que se reducen en el cátodo son reoxidadas en el ánodo, por lo que el potencial generado en el circuito es debido únicamente a la energía luminosa incidente.

*b) - Celdas Fotoelectrosintéticas:* Son sistemas en que la energía luminosa se utiliza para generar una reacción química en la que se obtienen productos de mayor energía que los reactivos iniciales (conversión y almacenamiento simultáneos).

*c) - Celdas Fotoelectrocatalíticas:* En este tipo de celdas la energía luminosa adsorbida por el electrodo semiconductor se utiliza como un catalizador para acelerar la reacción.

### *EL SEMICONDUCTOR BAJO ILUMINACIÓN*

En un semiconductor tipo "n", cuando por efecto de la iluminación se forma un par electrón-hueco, el campo eléctrico favorece la separación de este par, desplazándose el electrón hacia el seno del material a través de la banda de conducción y el hueco hacia la superficie a través de la banda de valencia. Si la solución contiene especies reductoras(R), éstas serán oxidadas hacia la especie O por los huecos provenientes del semiconductor.



Por otro lado, el electrón excitado podría transferirse a través de un contacto adecuado hacia el contraelectrodo (metálico o semiconductor) donde alguna especie O pudiera ser reducida.



Las celdas constituidas por un semiconductor tipo "p" funcionan de forma similar, ya que al generarse los pares electrón-hueco, los electrones se desplazan hacia la

superficie y la atraviesan para reducir a las especies en solución con potenciales de óxido-reducción inferiores al nivel mínimo de la banda de conducción.

Por lo anterior se concluye que la luz promueve fotorreducciones en semiconductores tipo "p", en tanto que en semiconductores tipo "n" se promueven fotooxidaciones. De esta forma, la combinación de un semiconductor con un contraelectrodo metálico sumergidos en un electrolito forman la celda fotoelectroquímica, en la que la luz proveerá la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción.

## 2.2 Fotoelectroquímica con $TiO_2$

### *a) Fotooxidación en la interfase sólido-líquido con $TiO_2$ como catalizador.*

Usando  $TiO_2$  como catalizador en la fotooxidación de compuestos orgánicos, éste puede utilizarse para tratamientos de descontaminación en aguas.<sup>26</sup> La complejidad de la interfase sólido-líquido presenta más variables (en comparación con los sistemas gas-sólido) para tratarse en estudios cinéticos, tales parámetros incluyen la composición de la superficie, el área de superficie, los procedimientos de preparación, la concentración del fotocatalizador, el pH de la solución y sus efectos en la estructura de la superficie, la concentración de los reactivos, la presión parcial de los gases, la velocidad de difusión en la solución cercana a la superficie, etc.

### *b) Fotocatálisis con recubrimientos de $TiO_2$ en placas de Titanio*

Al igual que otros semiconductores como el  $Ti/IrO_2$ ,  $Ti/RuO_2$  y el  $ZnO$  entre otros, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) posee propiedades fotocatalíticas o fotorreactivas cuando se encuentra bajo iluminación y en contacto con sustancias orgánicas e inorgánicas en solución, por lo que puede generar portadores de carga o pares electrón-hueco sobre la superficie de las partículas del semiconductor, proporcionándole propiedades catalíticas y conduciendo a que los electrones se comporten como sitios reductores y

los huecos como sitios oxidantes,<sup>29</sup> esto es, se forman parejas redox en la superficie del material, que en contacto con el electrolito de tipo orgánico o inorgánico promueven reacciones químicas de degradación del compuesto químico en solución, ocurriendo todo en la superficie del semiconductor.

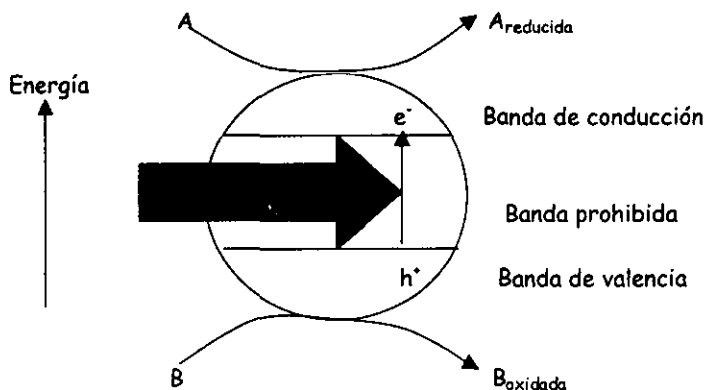


Figura 2.6 Generación de portadores de carga (electrón-hueco) sobre la superficie de una partícula semiconductor.<sup>23</sup>

Para conseguir lo anterior, al semiconductor en cuestión se le aplicará energía (proveniente de los fotones,  $h\nu$ ) para que éste pueda superar la energía de la banda prohibida, que para el caso del  $\text{TiO}_2$  es de 3.0V aproximadamente. El semiconductor también puede funcionar como fotoánodo, es decir, un lugar en donde se lleve a cabo la oxidación fotocatalítica. En este proceso se recubre al titanio con un óxido metálico ( $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ) en su forma cristalina de anatasa (forma más eficiente para la fotodegradación de sustancias)<sup>11, 19, 24, 26, 28, 29, 30</sup>

### c) *Fotocatálisis con dispersiones de partículas de $\text{TiO}_2$*

Los fotoelectrodos<sup>31</sup> pueden utilizarse para el tratamiento fotoelectroquímico de contaminantes acuosos de tipo residual, por ejemplo, si los fotoelectrodos funcionan como fotoánodos (electrodos donde se lleva a cabo la oxidación del contaminante),

actuarán sobre los compuestos orgánicos oxidándolos,<sup>29</sup> sustancias no tóxicas en el tratamiento de aguas residuales.

El mismo caso lo podemos encontrar en polvos de  $\text{TiO}_2$  que tienden a formar suspensiones en agua o en electrolitos acuosos tanto orgánicos como inorgánicos. Si se tiene una cantidad determinada de partículas de  $\text{TiO}_2$  suspendidas en solución, entonces también se tiene una cantidad determinada de microelectrodos que pueden absorber la luz y así funcionar como fotoánodos, es decir, que se tiene una gran cantidad de sitios oxidantes. Debido a la gran área que presentan las partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión con respecto al área de los fotoelectrodos, es evidente que en la superficie de éstas partículas se tendrá un alto poder oxidante, lo cual se debe a la presencia de los pares electrón-hueco formados en cada superficie.

A través de los últimos años, numerosos estudios han demostrado la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$ , ya que el proceso produce una oxidación rápida y no selectiva de un gran número de compuestos para obtener  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ácidos simples y minerales.<sup>32</sup> Las suspensiones de  $\text{TiO}_2$  pueden ser utilizadas en la remoción de compuestos contaminantes orgánicos a partir de aguas negras y agua potable suplementaria. El uso de polvos semiconductores en lugar de electrodos añade flexibilidad al número de materiales que se pueden utilizar, cuando no se necesita un alto grado de conductividad y así se evitan los problemas de fabricación y disminución de costos, además de que el arreglo de la celda fotoelectroquímica adquiere ventaja y simplicidad al no usar electrodos.<sup>47</sup>

### *RECOMBINACIÓN*

Cuando el  $\text{TiO}_2$  se encuentra en forma de recubrimientos o suspensión, los pares electrón-hueco formados a partir de la energía luminosa, llegan a la superficie del semiconductor en donde los electrones son fijados por el oxígeno presente mientras

que los huecos pueden oxidar al agua presente en la solución con la generación intermedia de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), ocasionando que los radicales hidroxilo formados sean absorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Generalmente, los radicales  $\cdot\text{OH}$  son los que están más implicados en la foto-descomposición de substratos orgánicos en la superficie de semiconductores.<sup>11, 24, 26, 42</sup>

Además los electrones y huecos producidos no solo pueden emigrar a la superficie de la partícula o de la película y provocar reacciones redox por medio de un proceso fotocatalítico, sino que también pueden recombinarse y producir calor, por esto, la recombinación de los pares electrón-hueco es un factor limitante en la fotocatalisis de cualquier electrólito, por lo que es deseable que se dé lo menos posible.

En este proceso, los electrones presentes en la banda de conducción son consumidos por reacciones que involucran oxidantes, a la vez que los huecos se ocupan debido a las reacciones de oxidación, en la figura 2.7 se tiene un esquema de la fotooxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos.<sup>11, 24, 25, 26</sup>

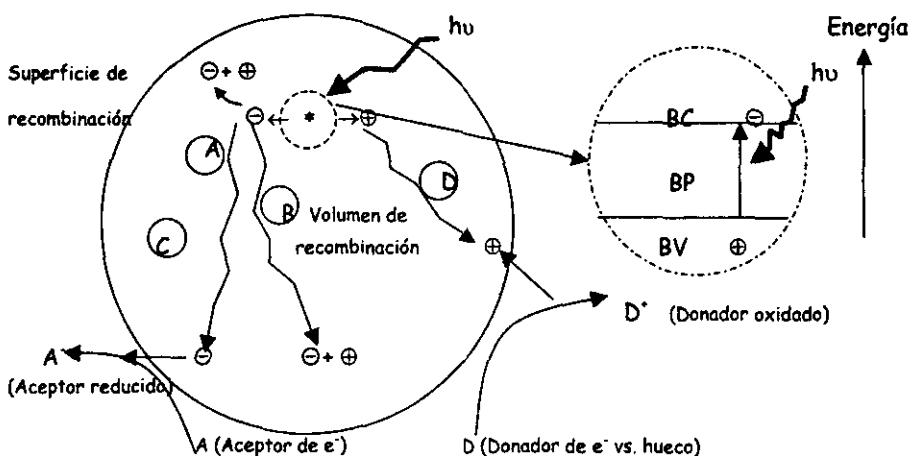


Figura 2.7 Representación esquemática de la fotooxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en la partícula de un semiconductor, seguida de la recombinación de los pares electrón-hueco, donde  $h\nu$  representa un fotón de energía característica, BC es la Banda de Conducción, BV es la Banda de Valencia y BP es la Banda Prohibida.<sup>26</sup>

## 2.3 Reacción fotocatalítica del fenol en TiO<sub>2</sub>

### a) Fotodegradación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos:

En la figura 2.8 se da una descripción general del mecanismo en la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre TiO<sub>2</sub>.<sup>11, 20, 23, 26, 31, 42</sup>

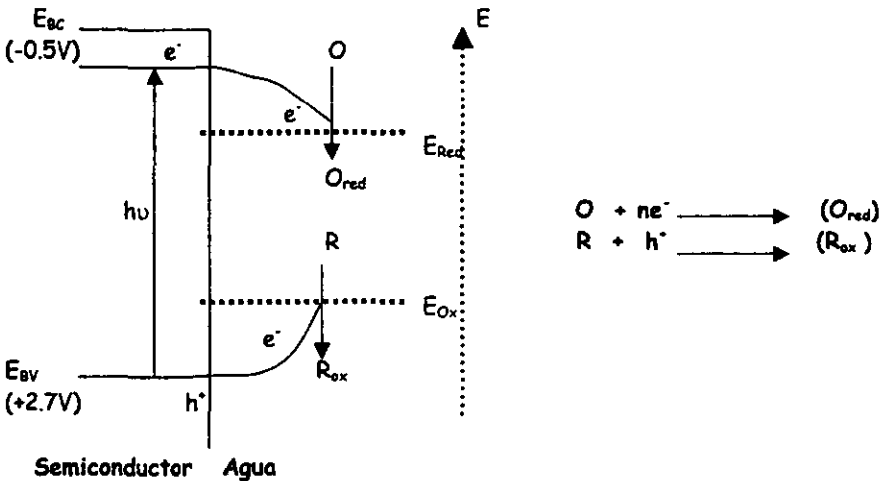


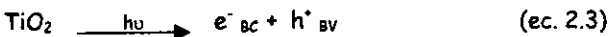
Figura 2.8 Reacciones y energías relacionadas en la fotocatalisis con semiconductores. Los valores entre paréntesis son para TiO<sub>2</sub> en su forma de anatasa (Anatasa vs. ENH, pH = 7)<sup>42</sup>

en donde:

R es la especie reductora, R<sub>ox</sub> es la especie reductora en su forma oxidada, O es la especie oxidante y O<sub>red</sub> es la especie oxidante en su forma reducida.

### COMPUESTOS ORGÁNICOS:

a) El primer paso de la fotodegradación consiste en irradiar la superficie del semiconductor con energía luminosa para generar pares de cargas o sitios activos:<sup>11, 23, 26, 29</sup>



en donde:

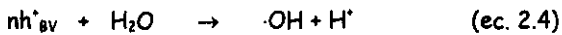
$e^-_{BC}$  es el electrón de la banda de conducción.

$h^+_{BV}$  es el hueco de la banda de valencia.

$h\nu$  es un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida del semiconductor.

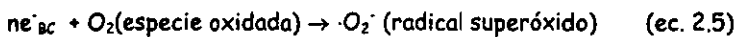
b) Oxidación del agua y/o iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en soluciones ácidas y alcalinas que se descargan en el ánodo para producir radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Esto ocurre a un potencial estándar de 2.8V, el cual disminuye con el incremento del pH con respecto al ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), y mientras eso pasa, para mantener la neutralidad en la banda de conducción ocurren las reacciones de reducción.

Cuando se forman los radicales  $\cdot\text{OH}$ , estos pueden escapar de la superficie del catalizador y reaccionar con una molécula adsorbida o con una molécula libre de soluto en solución.



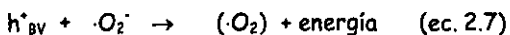
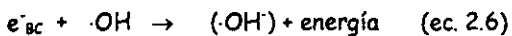
$\cdot\text{OH}$  es el radical reductor que puede ser neutro o bien estar cargado positivamente.

c) En una oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, el oxígeno presente en la solución se reduce al aceptar electrones de la banda de conducción y se convierte en superóxido a -0.56V y/o radicales perhidroxilo(-0.13V) vs. ENH, pero dependiendo del pH, estos radicales eventualmente forman radicales hidroxilo los cuales entran a un ciclo de oxidación.

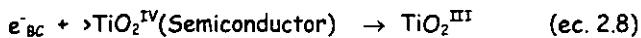


El radical  $\cdot\text{O}_2^-$  es la especie oxidada O que se reduce y tiene carga negativa.

d) Recombinación de portadores de carga con la subsiguiente liberación de energía



e) Reacción irreversible

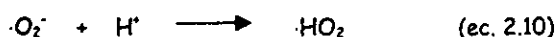


$>\text{TiO}_2^{\text{IV}}$  es el sitio de reacción superficial con presencia de un electrón.

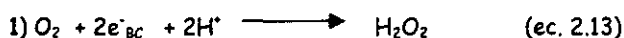


Donde III y IV representan los estados de oxidación del centro metálico en la red cristalina del semiconductor.

f) También se dan las reacciones secundarias, en donde se forma peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) el cual puede contribuir a la degradación de compuestos orgánicos, ya que funciona como un aceptor directo de electrones, o directamente como fuente de radicales hidroxilo debido a la división homolítica.



Teóricamente el  $H_2O_2$  puede formarse por dos diferentes caminos en soluciones acuosas aireadas.



La principal formación de  $H_2O_2$  ocurre vía reducción del oxígeno adsorbido por la banda de conducción electrónica, aunque el  $H_2O_2$  no es detectado en ausencia de oxígeno.<sup>11, 15</sup>

### COMPUESTOS INORGÁNICOS

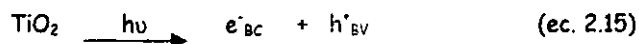
Además de los compuestos orgánicos, existe una amplia variedad de compuestos inorgánicos que también son sensibles a las transformaciones fotoquímicas sobre la superficie de los semiconductores.<sup>11, 15, 19, 23, 26, 43, 44</sup>

Algunos de los compuestos son: el amonio ( $NH_4^+$ ), especies de cromo (Cr), cobre (Cu), oro (Au), especies de hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), nitritos y nitratos ( $NO_2^-$  y  $NO_3^-$ ), nitrógeno (N), oxígeno (O), especies de platino (Pt), plata (Ag) especies de sulfuros (S), etc.

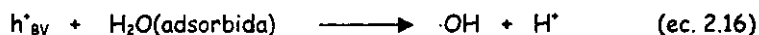
De acuerdo a la transformación oxidativa de compuestos inorgánicos en suspensiones acuosas iluminadas, los semiconductores como el CdS, CdSe,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y el ZnO, también presentan concentraciones significativas de peróxido de hidrógeno vía camino reductivo como en el  $\text{TiO}_2$ .

Las reacciones para este tipo de compuestos son similares a las que se tienen en los compuestos orgánicos.

a) Generación de portadores de carga.



b) Adsorción de moléculas de agua y/o radicales hidroxilo en la superficie del semiconductor, hecha por la banda de valencia junto con la correspondiente formación de radicales hidroxilo.

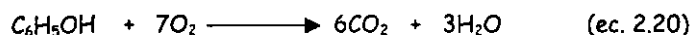


c) El material inorgánico, metal( $\text{M}^{n+}$ ) para este caso que se encuentra presente en la solución, es reducido por la adición de un electrón y/u oxidado por un radical  $\cdot\text{OH}$ .



### *b) Reacción fotocatalítica del fenol en $\text{TiO}_2$* <sup>15, 20, 22, 25, 43, 44</sup>

En la degradación fotoelectro-oxidativa del fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), en presencia de suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$ , o bien, en forma de capas delgadas, se llega a la completa oxidación de acuerdo a la siguiente reacción estequiométrica:



El proceso de fotoelectro-oxidación está mediado por los radicales hidroxilo que en una primera serie de pasos son producidos por oxidación fotoelectroquímica del agua en la banda de valencia del semiconductor:

- 1er paso



- paso intermedio

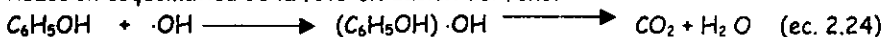


- Oxidación fotoelectroquímica del agua por los huecos de la banda de valencia del semiconductor

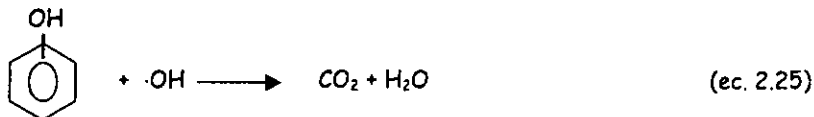


Una vez que los  $\text{OH}^-$  producidos en primera instancia por la oxidación del agua (ec. 2.21) se van concentrando en la superficie irradiada de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , la presencia de los huecos fotogenerados ( $h^*$ ) y de los  $\text{OH}^-$  producen al radical hidroxilo, denominado  $\cdot\text{OH}$ , el cual en teoría tiene un poder altamente oxidante. Los radicales  $\cdot\text{OH}$  reaccionan con las moléculas de fenol presentes, que también son adsorbidas a la superficie del  $\text{TiO}_2$  oxidándolas hasta su completa oxidación.

Reacción esquemática de la foto-oxidación del fenol:

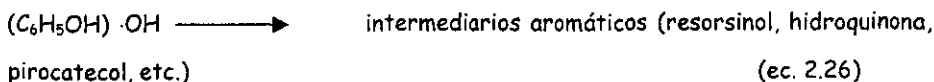


ESTO ES:

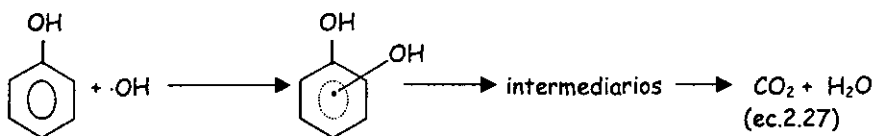


Sin embargo este último paso conlleva varios pasos intermedios en donde se obtienen otros productos intermedarios, los cuales, en teoría, llevan a la producción de  $\text{CO}_2$ . Este es sólo un mecanismo propuesto que sirve para ilustrar lo anterior.

Esto es, que la oxidación del fenol se lleva cabo de la siguiente manera:

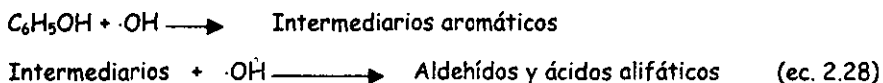


Existe la posibilidad de que los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) reaccionen con el fenol adsorbido sobre la superficie del  $TiO_2$  para dar radicales dihidroxi-ciclohexadieno, vía cationes radicales de fenol:<sup>43</sup>

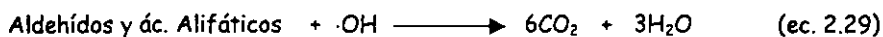


de esta forma, la descomposición fotocatalítica se lleva a cabo por la vía de compuestos hidroxilados. (Algunos compuestos pueden ser resorsinol, hidroquinona, catecol, pirocatecol, etc.).

Los intermediarios de esta última reacción sufren una oxidación igualmente producida por los  $\cdot OH$ , dando lugar a otros productos como aldehídos y ácidos alifáticos:



Al final los productos de la reacción 2.26 continuarán oxidándose con radicales  $\cdot OH$ , hasta convertirse en  $CO_2$  y  $H_2O$ :

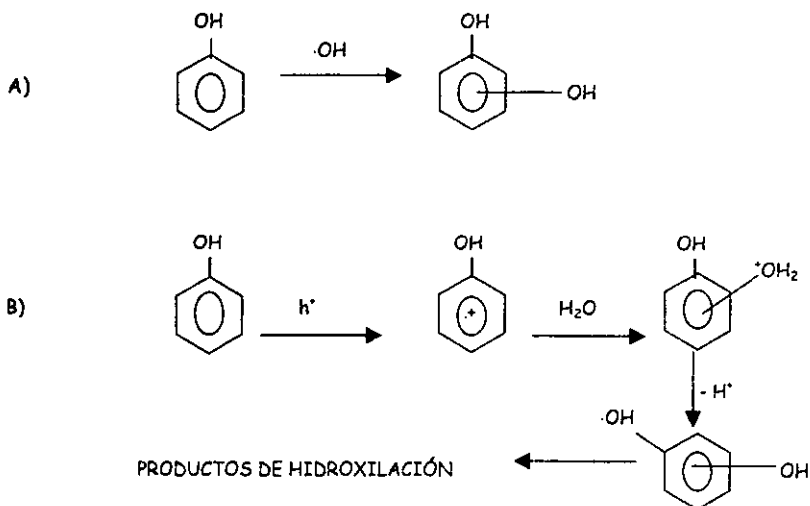


Un factor que favorece la producción de  $\cdot OH$  es la presencia de  $O_2$ , ya que con esto se evita en buena medida la recombinación de los pares electrón-hueco en el  $TiO_2$ , que es un factor limitante para la fotoelectro-oxidación. Es conveniente que se produzca una buena cantidad de  $\cdot OH$  para que haya una mayor oxidación de moléculas de fenol

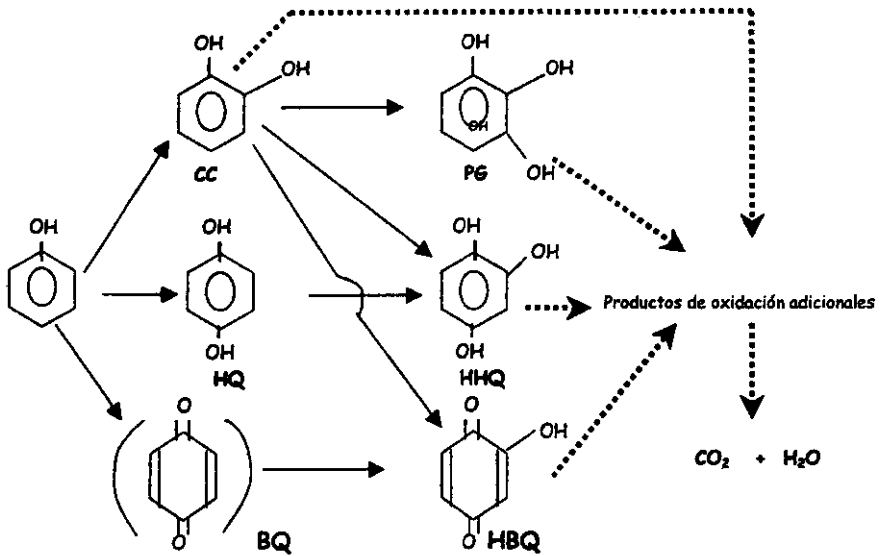
adsorbidas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Cabe mencionar que los  $\cdot\text{OH}$  se forman no sólo por la vía de los huecos, sino también vía  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{O}_2^-$  el cual se produce por captación de electrones por parte del  $\text{O}_2$  adsorbido sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  (los electrones provienen de los pares  $e^-$ - $h^+$  generados en el semiconductor).

Para entender mejor la oxidación que sufren los intermediarios que da lugar a la generación de otros productos, se tienen los siguientes esquemas para los compuestos de pirocatecol (CC), hidroquinona (HQ), y 1,4-benzoquinona (HBQ)<sup>45</sup>:

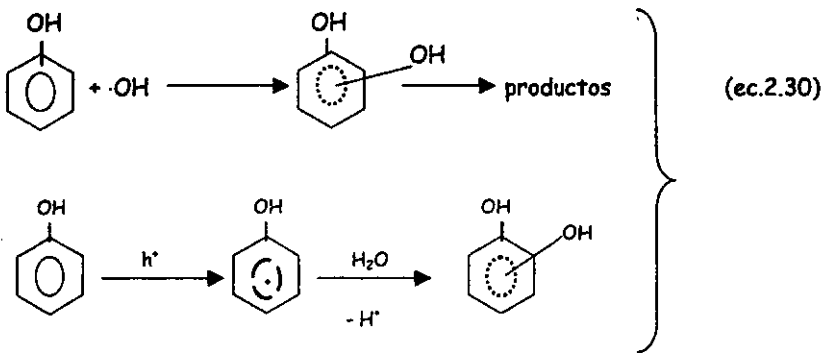
Mecanismo general:



Generación de pirocatecol (CC), hidroquinona (HQ), y 1,4-benzoquinona (HBQ):<sup>43</sup>



Se especula que aún cuando se diera cualquier producto intermediario, la mayor parte de fenol se oxida rápidamente a  $\text{CO}_2$  y la conversión de los posibles compuestos orgánicos intermediarios que aparecerían en cantidades muy pequeñas se da rápidamente hasta llegar a la oxidación total del fenol, representada finalmente por la ecuación 2.30 la cual esquemáticamente sería:<sup>43</sup>



# CAPÍTULO 3

*Nunca consideres el estudio como un deber, sino como la oportunidad para penetrar en el mundo maravilloso del saber.*

*Albert Einstein*

### CAPITULO 3

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DEL ELECTRODO FOTOCATALÍTICO"

Puesto que el objetivo de este estudio es observar la foto-oxidación de fenol con el electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$  bajo la aplicación de dos diferentes técnicas electroquímicas: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, así como también establecer la cinética del sistema  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ .

El análisis del sistema, específicamente la parte que respecta a la aplicación de la técnica de cronoamperometría, está basado en un estudio hecho por Nogami y Nishiyama<sup>39</sup>, quienes caracterizaron los parámetros cinéticos del electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$ . En este estudio se aplicó la cinética electródica establecida para un electrodo metálico, para determinar los parámetros cinéticos de un electrodo semiconductor. Se observó el paso de corriente para la interfase  $\text{TiO}_2$ -electrólito acuoso ( $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ) bajo una intensa iluminación proporcionada por una lámpara de 300W de Xe, a un  $\text{pH}=11$ , en donde el paso de corriente se pudo caracterizar por medio de la ecuación de Cottrell, ya que esta ecuación describe la corriente límite de difusión  $I_D(t)$ .<sup>39</sup>

$$I_D(t) = nFAD^{1/2}C / \pi^{1/2}t^{1/2} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Con esta ecuación se obtuvieron los parámetros cinéticos. En el análisis de los datos cinéticos, se consideró el papel que juegan la superficie y los estados superficiales, ya que la existencia de éstos puede ser una condición necesaria para describir a un electrodo semiconductor de la misma manera que un metálico. Así también, describieron que se lleva a cabo una reacción de electrodo irreversible:





Nogami y Nishiyama<sup>39</sup> calcularon la constante de velocidad estándar  $k^0 = 3.6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , el coeficiente de transferencia  $\alpha = 7.5 \times 10^{-2}$ , y el potencial formal  $E^0 = -0.34 \text{ V vs. ESC}$ . Similarmente, el coeficiente de difusión  $D$  de los iones hidroxilo lo determinaron como  $D = 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Donde  $k_f$  es la constante de velocidad de reacción de oxidación. Los resultados fueron comparados con la velocidad de transferencia de carga  $k_H$  entre los huecos fotogenerados y específicamente los iones hidroxilo adsorbidos, los cuales están expresados en términos de  $I(t) = nFAk_H p^* C^*$  con  $k_H$  en unidades de  $\text{cm}^2/\text{mol}\cdot\text{s}$ ,  $p^*$  en  $\text{mol}/\text{cm}^2$  y  $C^*$  en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ .  $k_H$  la obtuvieron de un orden de  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , y encontraron que la concentración de los iones hidroxilo adsorbidos específicamente en la superficie fue de  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

En el caso del sistema que se pretende estudiar ( $\text{TiO}_2$ -fenol), se debe tener en cuenta que en la aplicación de la cronoamperometría sólo se obtienen resultados demostrativos, es decir, se trataron de obtener los parámetros cinéticos siguiendo los pasos que se describen en el estudio anterior<sup>39</sup>, no olvidando que el equipo con el que se cuenta en el laboratorio no es el apropiado para asegurar que se puede llegar a la condición de difusión, lo cual se explica en el capítulo 4.

Sin embargo, se trató de observar la reproducibilidad de los experimentos. También es importante señalar que se emplearán las constantes de velocidad de reacción como se señala en el estudio realizado por Nogami y Nishiyama<sup>39</sup>, esto es  $k_f$  es la constante de velocidad de reacción para la oxidación y  $k_b$  es la constante de velocidad para la reacción de reducción.

Además, el objetivo principal de este estudio es observar la efectividad que tiene el electrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  para oxidar al fenol, en cambio, el estudio realizado por Nogami y Nishiyama tiene como finalidad que el sistema genere la máxima cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$ .

Para el estudio de un sistema electroquímico, se utilizan diferentes métodos (métodos estacionarios y métodos no estacionarios) basados en provocar una perturbación al sistema, y de esta manera generar una respuesta que permita conocerlo.<sup>13</sup>

En este trabajo se utilizaron dos técnicas que se encuentran dentro de los métodos no estacionarios: la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, ya que éstas permiten estudiar la cinética de los procesos de electrodo, así como la evolución del sistema hacia el estado estacionario.

### 3.1 Voltamperometría cíclica

#### *a) Fundamentos de Voltamperometría Cíclica*

La voltamperometría cíclica se ha convertido en una herramienta muy popular en las últimas dos décadas para el estudio de las reacciones químicas.<sup>33</sup> Su versatilidad combinada con la facilidad de medición ha resultado en un uso extensivo de la técnica en los campos de electroquímica, química orgánica e inorgánica y bioquímica.<sup>34</sup> Por ejemplo, los químicos orgánicos han aplicado esta técnica para estudiar los caminos que toma una reacción biosintética, así como los radicales libres generados electroquímicamente.<sup>33</sup>

Un creciente número de químicos inorgánicos ha utilizado la técnica para evaluar los efectos de los enlaces en el potencial de oxido-reducción de un ión metálico central en grupos complejos multinucleares(2). Esta información juega una parte integral en muchos de los avances directos hacia la conversión de energía solar(3) y en estudios modelo de catálisis enzimática(4). El conocimiento de la electroquímica de un metal complejo puede ser útil en la selección de un agente oxidante propio para poner el

---

2 Powers, Michael J., and Meyer, Thomas J., J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 1289

3 Kalyanasundaram, K., Kiwi, J., Gratzel, M., Helv. Chim. Acta, 1978, 61, 2720

4 Rice, C. A., and Spence, J. T., Inorg. Chem. 1980, 19, 2845

metal complejo en un estado de oxidación intermedio(5). La metodología electroquímica ha sido explotada como una nueva manera de introducir grupos funcionales y eliminar agentes bloqueadores(6).<sup>33</sup>

La voltamperometría cíclica es quizá la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas, ya que generalmente es el primer experimento que se lleva cabo en el estudio electroquímico de un compuesto, material biológico o de una superficie de electrodo. La efectividad de la voltamperometría cíclica resulta de su capacidad de rapidez de observación del comportamiento de un par redox sobre un amplio intervalo de potencial.<sup>34</sup>

La voltamperometría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual deberá estar sumergido en una solución sin agitar, y se mide la corriente resultante. El potencial del electrodo de trabajo es medido por un electrodo de referencia, en este caso el electrodo de calomel saturado (ECS). El potencial controlado, aplicado a través de estos dos electrodos puede considerarse como una señal de excitación.<sup>34</sup>

La señal de excitación para la voltamperometría cíclica es un barrido lineal de potencial con una forma triangular como se muestra en las figuras 3.1A y 3.1B,<sup>34</sup> esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, a veces llamados potenciales de cambio.

En la figura 3.1A<sup>33</sup> el voltaje aplicado al electrodo de trabajo es un barrido lineal que va desde un valor inicial  $E_i$ , a un límite predeterminado,  $E_{\lambda 1}$  (potencial de inversión) donde la dirección del barrido es revertido. Podemos parar el barrido de potencial en cualquier valor o permitir que el instrumento cicle entre  $E_{\lambda 1}$  y otro valor preseleccionado  $E_{\lambda 2}$ . La corriente se registra como una función del potencial aplicado.

---

5 Headridge, J. B., "Electrochem. Techniques for Inorganic Chemists", Academic Press, London and N.Y., 1969

6 Henton, D.R., McCreery, R.L., Swenton, J.S., J. Org. Chem., 1980, 45, 369-378

Por lo general hay una pequeña diferencia entre el primer ciclo y los registros sucesivos. Sin embargo, los cambios que aparecen en ciclos repetitivos son claves importantes que contribuyen a la información del mecanismo de reacción.

Cuando el potencial se registra en dirección negativa, la corriente se incrementa hasta un pico que después decae de manera regular.

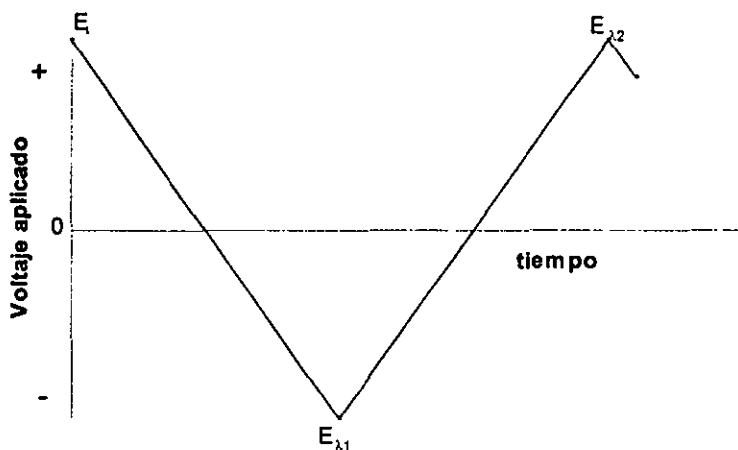


FIGURA 3.1A Variación del potencial con respecto al tiempo en voltamperometría cíclica.

La señal de excitación en la figura 3.1B<sup>34</sup> hace que el potencial haga un barrido negativo que va de +0.80 a -0.20V contra el ECS, punto en el cual la dirección del barrido se revierte causando un barrido positivo que regresa al potencial original de +0.80V. Un segundo ciclo está indicado por la línea punteada en la misma figura.

Pueden ser utilizados uno o varios ciclos, ya que existen instrumentos capaces de cambiar potenciales y velocidad de barrido fácilmente.

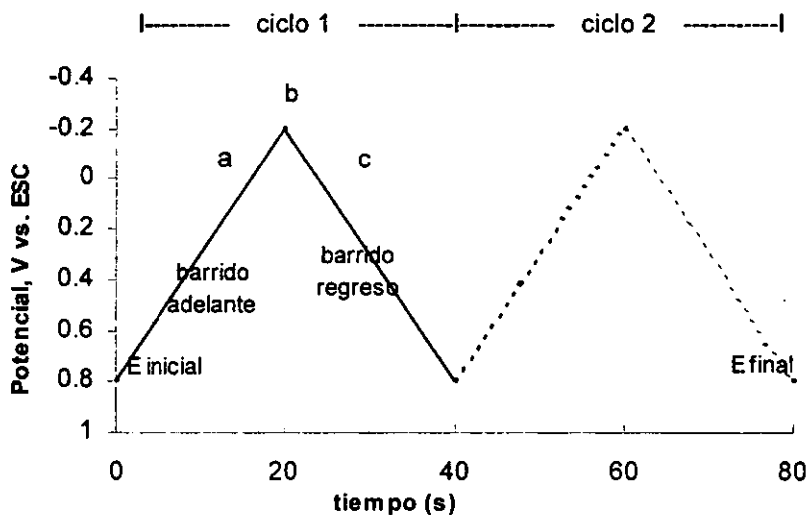


FIGURA 3.1B Típica señal de excitación para voltamperometría cíclica para un potencial de longitud de onda triangular con cambios de potencial de 0.8V y -0.2V vs. SCE.

Un voltamperograma cíclico se obtiene mediante la medición de corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial.<sup>34</sup> La corriente puede ser considerada como una señal de respuesta a la señal de excitación de potencial. Un voltamperograma es una gráfica de corriente (eje vertical) contra potencial (eje horizontal); puesto que el potencial varía linealmente con el tiempo, así pues, el eje horizontal puede pensarse como un eje de tiempo.

En la Fig. 3.1C<sup>33</sup> se muestra una curva corriente- potencial(voltamperograma) para un sistema dado.

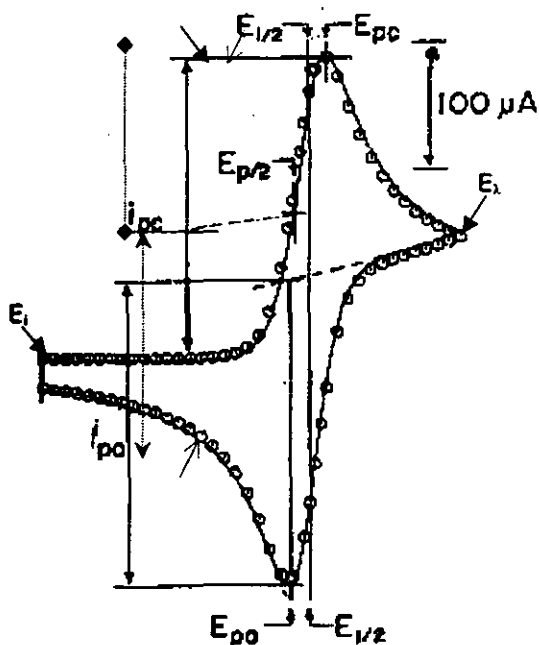


Figura 3.1C Voltamperograma cíclico típico, donde  $E_i$  es el potencial inicial,  $E_{\lambda}$  es el potencial de inversión,  $E_{1/2}$  es el potencial de media onda,  $E_{p/2}$  es el potencial de pico medio,  $E_{pc}$  es el pico de potencial catódico,  $E_{po}$  es el pico de potencial anódico,  $i_{po}$  es el pico de corriente anódica e  $i_{pc}$  es pico de corriente catódica.<sup>35</sup>

La voltamperometría cíclica es un método simple y directo para la medición del potencial formal de una media reacción, cuando ambas formas oxidada y reducida son estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamperograma (curvas corriente-potencial).<sup>35</sup>

En la voltamperometría cíclica el potencial de un electrodo estacionario, cambia linealmente desde un potencial donde no hay reacción hasta potenciales donde existe oxidación o reducción de un soluto.<sup>35</sup> Después de pasar por la región de potencial en la cual se producen una o más reacciones de electrodo, la dirección de la curva lineal regresa al punto de origen y las reacciones de electrodo de intermediarios y

productos formados durante el primer registro pueden ser generalmente detectados. Usualmente se encuentra presente un electrólito soporte para reprimir la migración de reactantes y productos cargados.

La corriente depende de dos pasos en el proceso total:

- La reacción de transferencia de electrones.
- El movimiento del material electroactivo hacia la superficie, lo cual se conoce como difusión.<sup>33</sup>

Cuando el experimento se realiza en un electrodo estacionario y en una solución no agitada, la difusión es el principal medio de movimiento del reactante hacia la superficie.<sup>33</sup> Este modo de transferencia de masa relativamente lento, no puede mantener un estado estable en el perfil de concentraciones en la región cercana al electrodo. En alguna parte la zona agotada se llega a incrementar. En un sentido, la distancia promedio que las moléculas reactantes deben viajar para alcanzar la superficie se incrementa, en consecuencia la velocidad de transporte de masa decrece. La dependencia en el transporte de masa y el hecho de que es posible contar con una velocidad finita para el proceso inverso de la transferencia de electrones, previene a la corriente de aumentar exponencialmente con el potencial.<sup>33</sup>

La voltamperometría cíclica se caracteriza por varios parámetros importantes, los cuales se muestran en la Fig. 3.1C.

- 1) potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ )
- 2) potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ )
- 3) pico de corriente catódica ( $i_{pc}$ )
- 4) pico de corriente anódica ( $i_{pa}$ )
- 5) potencial de pico medio ( $E_{p/2}$ )
- 6) potencial de media onda ( $E_{1/2}$ )<sup>35</sup>

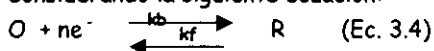
La definición de potencial de media onda fue tomada de la polarografía clásica, de acuerdo a la ecuación 3.3, en donde  $E^{\circ}$  es el potencial formal relacionado con la fuerza iónica de la solución utilizada,  $D_O$  y  $D_R$  son los coeficientes de difusión para las formas oxidada y reducida y  $n$  es el número de electrones en la media reacción. Como  $D_O \sim D_R$ ,  $E_{1/2}$  usualmente se encuentra dentro de un intervalo pequeño de mV de  $E^{\circ}$ .<sup>35</sup>

$$E_{1/2} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Un par rédox en la cual ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se conoce como par electroquímicamente reversible<sup>34</sup>, entendiéndose por reversible en electroquímica que la reacción es suficientemente rápida para mantener la concentración de las formas oxidada y reducida en equilibrio una con la otra en la superficie del electrodo.<sup>33</sup>

La irreversibilidad electroquímica se da cuando el intercambio de electrones entre las especies rédox y el electrodo de trabajo ocurre de manera lenta, observándose una gran separación entre los picos de potencial. Como quiera que sea, el radio del pico de corriente puede ser significativamente influenciado por reacciones químicas acopladas en el proceso del electrodo.<sup>34</sup>

Considerando la siguiente ecuación:



Se tiene que, una reacción es cuasi-reversible si  $k_f$  y  $k_b$  son del mismo orden de magnitud sobre el intervalo de potencial, o totalmente irreversible sí  $k_b \gg k_f$  para el pico catódico y  $k_f \gg k_b$  para el pico anódico.<sup>35</sup> Donde  $k_f$  es la constante de velocidad de reacción de oxidación y  $k_b$  es la constante de velocidad de reacción de reducción.



### ***b) Efectos de reacciones químicas acopladas***

Muchas de las reacciones de electrodo incluyen pasos químicos, los cuales se llevan a cabo en la solución cercana al electrodo y que además pueden ocurrir antes que la transferencia de electrones, siguiendo o interponiéndose entre los pasos de esta transferencia.<sup>35</sup>

La voltamperometría cíclica es una técnica poderosa para la detección de reacciones químicas acopladas.<sup>35</sup> Los casos en donde el producto de la reacción de electrodo se pierde vía una reacción química son particularmente fáciles de identificar por medio de esta técnica. El pico de retorno será reducido en magnitud si sucede alguna reacción química, o puede estar completamente ausente si la vida media del producto o intermediario de la reacción es mucho menor que la duración del barrido. Tal esquema se designa proceso EC, en donde E=paso electroquímico y C=reacción química (este paso puede ser de 1<sup>er</sup> o 2<sup>o</sup> orden, reversible o irreversible). Esquemas de reacción más complejas se denotan por una hilera de letras en el orden de los pasos en los esquemas (Ej. CE, ECE, ECEC, EEC, etc.), algunas veces se usan subíndices para denotar reversibilidad, orden de reacción u otra característica especial.

La voltamperometría cíclica da información cualitativa de los caminos de reacción, la cual se obtiene generalmente de un voltamperograma sobre un amplio intervalo de potencial que revelará picos adicionales para la oxidación o reducción del producto último de la reacción de electrodo, o en casos ideales de un intermediario en la reacción.<sup>35</sup>

### ***c) Determinación del potencial formal de reducción***

Es común reportar el promedio de los picos de potencial de ida y de regreso como el potencial formal de reducción para una pareja redox, aproximación que es más exacta

cuando el proceso de transferencia de electrones es reversible y los coeficientes de difusión para las formas oxidada y reducida son los mismos.<sup>33</sup>

Si la reacción es reversible<sup>33</sup>, entonces la separación entre los picos de potenciales  $\Delta E_p$ , será cercana a  $58/n$  mV (a  $25^\circ\text{C}$ ), (esta relación puede utilizarse para obtener  $n$ ). El radio propio del equilibrio a un potencial dado es determinado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - RT/nF \ln([R]/[O])_{x=0} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

En donde R es la forma reducida, O es la forma oxidada y  $n$  es el número de electrones intercambiados.

Matsuda y Ayabe<sup>40</sup> indicaron que para barridos en voltamperometría, cualquier desviación de comportamiento reversible será imperceptible si el valor de  $k^\circ$  (cm/s) es más grande que el valor de  $0.3v^{1/2}$  ( $v$  es la velocidad de barrido en V/s). Los voltamperogramas registrados a velocidades mayores a 10V/s son comunes, incluso algunos instrumentos son capaces de registrar más de 1000V/s. Por lo tanto las reacciones de transferencia de electrones con las constantes de velocidad mayores a 10cm/s serán reversibles incluso en experimentos muy rápidos.

Procesos en donde los pares rédox cuyos picos se alejan cuando la velocidad de barrido se incrementa, son conocidos como cuasi-reversibles. Hay casos en donde los picos están muy separados ( $k^\circ \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  cm/s), ó no aparece el pico inverso, lo cual se conoce como un proceso "totalmente irreversible". Una característica de los sistemas reversibles es la dependencia de la corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.<sup>33</sup> A  $25^\circ\text{C}$  la corriente de pico es:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

En donde:  $i_p$  es la corriente de pico en unidades de Amperes,  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $D_0$  es el coeficiente de difusión en unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $v$  es la velocidad de barrido en  $\text{V/s}$ ,  $C_0$  es la concentración del reactante en el seno de la interfase electrodo-electrolito en unidades de  $\text{mol}/\text{cm}^3$ .

La corriente de pico para un sistema cuasi-reversible no es proporcional a  $v^{1/2}$ , excepto cuando los picos están muy separados que el sistema es descrito apropiadamente como totalmente irreversible.<sup>33</sup> Aunque el promedio de los picos de potencial puede ser una buena estimación del  $E^\circ$  para una reacción redox reversible se debe tener mucho cuidado de no atribuir el 100% de exactitud en la determinación.<sup>33</sup>

Nicholson y Shain<sup>41</sup> destacaron en la teoría de voltamperometría en electrodos estacionarios que la posición del pico de retorno incluso para un sistema reversible puede cambiar 5mV, dependiendo de la elección del potencial de inversión  $E_\lambda$  (el  $E_\lambda$  más lejano de  $E_p$  será el pico simétrico más cercano al potencial de reducción). Indicaron también que el punto medio entre los picos es realmente una estimación de  $E_{1/2}$  (término de polarografía dado para el potencial donde la corriente es la mitad del valor de la corriente en la meseta).

Afortunadamente los coeficientes de difusión tienen un efecto muy pequeño, incluso si  $D_0/D_R = 2$ , el error introducido será aproximadamente de 9mV, asumiendo que  $E_{1/2} = E^\circ$  para el proceso de intercambio de un solo electrón.

Ec. del potencial de pico  $\frac{1}{2}$ :

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 28.0/n \text{ mV} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

El potencial de pico medio es aquél en donde la corriente es la mitad del valor del pico de corriente. Debemos usar condiciones que den el comportamiento más reversible posible.

Para un sistema cuasi-reversible la velocidad de barrido deberá ser lenta para minimizar el  $\Delta E_p$ , lo cual permitirá llegar a condiciones que den un comportamiento lo mas cercano a la reversibilidad. También se debe mantener a la solución libre de convección, a menos de que se tomen precauciones especiales contra otros orígenes de convección. Generalmente los electrodos sólidos necesitan ser pulidos o limpiados por la presencia de agentes oxidantes.<sup>33</sup>

#### *d) Descripción del equipo*

La voltamperometría cíclica requiere de:

1. Un potenciostato para aplicar la señal a la celda electroquímica, un convertidor de corriente a voltaje para la medición de la corriente resultante, y un registrador XY u osciloscopio para visualizar el voltamperograma. Actualmente, la información resultante se puede obtener a través de una interfase hacia una computadora y almacenarla en un archivo de datos. Los tres primeros recursos normalmente están integrados en un solo aparato, aún cuando también son utilizados instrumentos modulares. El potenciostato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no se vea influenciado por la reacción o reacciones que tomen lugar.

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos. El potenciostato aplica el potencial deseado entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, en el electrodo de trabajo toma lugar la electrólisis de interés, la corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el electrodo auxiliar. Este arreglo previene que corrientes de gran magnitud pasen a través del electrodo de referencia.

2. Celda electroquímica, la cual consiste de un contenedor de vidrio con una tapa horadada para introducir los electrodos. Típicamente el electrodo de referencia es el ECS o el del Ag/AgCl el cual generalmente se encuentra aislado de la solución por

medio de un puente salino para prevenir la contaminación por fugas del electrodo de referencia. Usualmente el electrodo auxiliar es un alambre de platino, el cual se coloca directamente en la solución. Como la corriente limitante en cualquier tipo de voltamperometría es dependiente de la temperatura, la celda debe estar bajo control de temperatura para un trabajo más exacto, pero no por ello es necesario.<sup>35</sup>

### 3.2 CRONOAMPEROMETRIA

#### *a) Generalidades de Cronoamperometría*

Todo lo que resulta de interés para la electroquímica sucede justo en la interfase electrodo-electrolito, en donde la corriente iónica es transformada en corriente electrónica por medio de una reacción de electrodo. La interfase electrodo-electrolito en cualquier celda electroquímica tiene propiedades químicas que substancialmente difieren de aquellas observadas en el seno del electrodo y en la solución electrolito alejada de la interfase.<sup>36</sup>

La cronoamperometría es una herramienta útil para el estudio de procesos electroquímicos que se encuentran en muchas de las áreas de síntesis industrial, corrosión y experimentación fisiológica, entre otras; así como para la determinación de propiedades de electrodos semiconductores.<sup>38</sup>

La cronoamperometría<sup>37</sup> generalmente se usa para la determinación de coeficientes de difusión de especies electroactivas o la medida del área de superficie del electrodo de trabajo. Las aplicaciones analíticas de la técnica dependen de los pulsos de potencial repetitivos del electrodo de trabajo a intervalos de tiempos determinados. La cronoamperometría también puede ser aplicada al estudio de mecanismos de procesos de electrodo.

La cronoamperometría es un método sencillo que consiste en aplicar un pulso de potencial al electrodo de trabajo en una solución no agitada y se registra la respuesta de corriente en función del tiempo. Es muy útil para la determinación de mecanismos de reacción, parámetros cinéticos y coeficientes de difusión de las especies electroactivas.<sup>38</sup>

### *b) Cronoamperometría de doble pulso de potencial*

La señal de excitación en cronoamperometría es un pulso de potencial, tal como el que se presenta en la figura 3.2A. La cronoamperometría implica el paso de potencial del electrodo de trabajo, que va desde un valor en donde no pasa corriente (potencial inicial  $E_i$ ), esto es que no hay reacción farádica, a un potencial donde la concentración de la especie electroactiva es efectivamente cero ( $E_s$ ). El potencial puede mantenerse en esta posición hasta el final del experimento, o también se puede pasar a un potencial final ( $E_f$ ) después de un tiempo  $t$ . La respuesta del sistema es la corriente medida en función del tiempo, un cronoamperograma típico es el que se tiene en la figura 3.2B<sup>38</sup>

En la figura 3.2C se muestra una curva corriente-potencial típica (obtenida bajo condiciones estables) para la reducción de un reactante en la superficie de un electrodo. La corriente no fluye hasta que alcanza valores cercanos al potencial de reducción del reactante, después de lo cual, hay un inicio bastante marcado de corriente, al tiempo que el potencial se hace más negativo, la corriente se estabiliza en un valor límite, donde cada molécula reactante que alcanza al electrodo es inmediatamente reducida.<sup>36</sup>

Para entender las formas de los cronoamperogramas se deben considerar a los perfiles distancia-concentración para un pulso de potencial. El concepto fundamental en este método electroquímico es la difusión controlada en la oxidación o en la reducción.

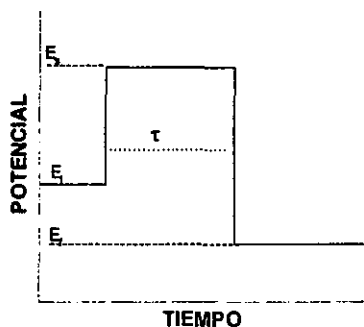


Figura 3.2A Gráfica de pulso de potencial. Donde  $E_i$  es el potencial inicial,  $E_f$  es el potencial donde la concentración de la especie electroactiva se agota,  $E_f$  es el potencial final y  $\tau$  es la duración del paso de potencial a  $E_f$ .

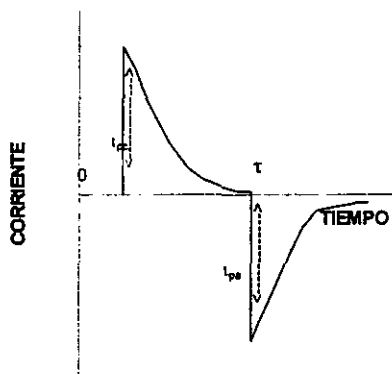
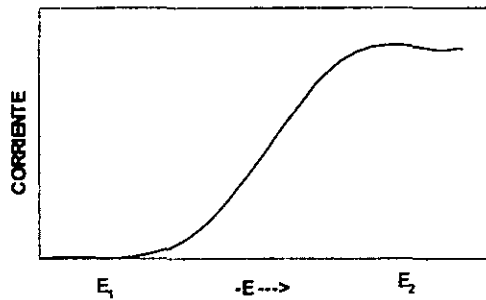


Figura 3.2B (Diagrama corriente-tiempo) Cronoamperograma, donde  $i_{pa}$  es el pico de corriente anódica,  $i_{pc}$  es el pico de corriente catódica y  $\tau$  es la duración del paso de potencial.



**Figura 3.2C** Típica curva de corriente-potencial en condiciones estables para la reducción de un reactante en la superficie de un electrodo. La corriente de reducción está dibujada hacia arriba y el potencial se vuelve más negativo hacia la izquierda.

Considérese un electrodo planar inmerso en una solución sin agitar que contenga como única especie electroactiva a  $O$ , situación que se presenta en la figura 3.2D, donde el eje vertical representa la concentración y el eje horizontal la distancia de la interfase electrodo-solución. Esta interfase está indicada por la línea vertical. La línea punteada es la concentración inicial de  $O$ , que se encuentra de forma homogénea en la solución, la concentración inicial de  $R$  es cero.<sup>38</sup>

La función de excitación que se impone a través de la interfase electrodo-electrolito consiste en un pulso de potencial que va de un valor inicial ( $E_i$ ), en donde no hay corriente debido a un proceso redox, hasta un segundo potencial ( $E_s$ ) lo cual se muestra en la figura 3.2A, de tal forma que en la superficie del electrodo  $O$  es instantáneamente reducido a  $R$ , hecho que se representa en la siguiente ecuación:



Tan rápido como se difunde  $O$  hacia el electrodo, éste se convierte a  $R$ , es así como la velocidad de agotamiento de  $O$  y la consecuente velocidad de formación de  $R$  son controladas por la velocidad de difusión de  $O$  hacia la superficie del electrodo bajo la influencia de un gradiente de concentración.<sup>39</sup> Esta disminución de  $O$  y acumulación de



R en función del tiempo se representa por los perfiles distancia-concentración para las dos especies a diferentes tiempos siguiendo la aplicación del pulso de potencial (fig. 3.2E). Los perfiles de concentración que se presentan son para los casos en donde los coeficientes de difusión de O y R son iguales. Es importante recalcar que está presente en la solución un electrólito soporte en concentración suficiente para eliminar la migración.<sup>38</sup>

La duración del pulso de potencial  $E_s$  (el intervalo de tiempo de  $\tau$ ) es usualmente determinado por el tipo de información que el experimentador desee del sistema en particular. El tiempo puede variar desde un pequeño lapso de  $10\mu\text{s}$  a varios segundos.<sup>38</sup> El tiempo mínimo es limitado por la capacidad del potencióstato al cargar el electrodo, mientras que el tiempo máximo es determinado por el impulso inicial de las vibraciones o gradientes de densidad.

El pulso de potencial  $E_s$  se determina generalmente por un cambio de potencial a un valor final  $E_f$ , en el cual R regresa a O. Si este potencial es suficientemente positivo, la concentración de R en la superficie del electrodo será prácticamente cero. En consecuencia R se difundirá al electrodo donde se consume y regresa a su forma oxidada, todo R originalmente generado no regresa completamente a O, a menos que el potencial sea mantenido por un tiempo considerable (figura 3.2F).<sup>38</sup>

La corriente catódica inicial decae rápidamente conforme O es agotado en la superficie del electrodo. La forma y amplitud de la respuesta corriente-tiempo se determina por:

- a) La cantidad de especie R generada durante el tiempo de la electrólisis.
- b) Algún factor que tienda a cambiar la cantidad de R, como lo es la difusión de R lejos de la superficie del electrodo, alguna inestabilidad química de R o alguna adsorción de R sobre la superficie del electrodo.<sup>38</sup>

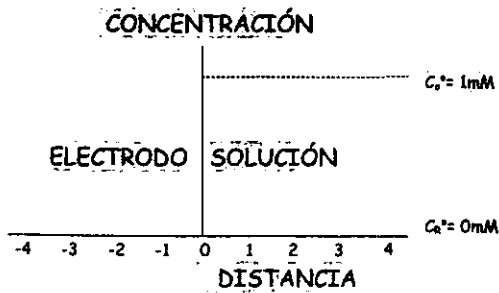


Figura 3.2D Condiciones iniciales prior al paso de potencial.

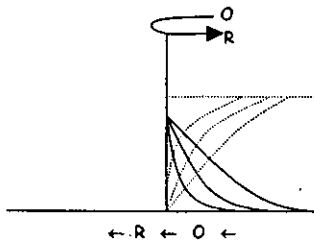


Figura 3.2E Perfiles para O (líneas punteadas, y R(líneas continuas) una vez aplicado el potencial.

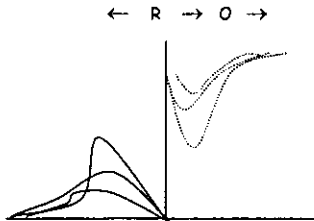


Figura 3.2F Perfiles de la oxidación de R a O para un pulso de potencial que va de  $E_1$  a  $E_2$ .

### c) Ecuación de Cottrell

La carga  $Q$  que pasa a través de la interfase electrodo-electrólito está relacionada con la cantidad de material que ha sido convertido, así como la corriente  $i$  con la rapidez instantánea a la cual ocurre la conversión.<sup>38</sup> La corriente se define físicamente como la velocidad de flujo de carga, ec. 3.9:

$$Q = nFN \quad (\text{Ec 3.9})$$

Donde  $N$  es el número de moles convertidos.

La corriente instantánea a un tiempo es:

$$i_t = (dQ/dt) = nF(dN/dt)_t \quad (\text{Ec. 3.10})$$

La velocidad de conversión  $(dN/dt)$ , es directamente proporcional al área y al flujo de material hacia el electrodo, descrita en la derivada de la 1ª ley de Fick.

$$i_t = nFAD_0(\partial C_0/\partial x)_{x=0,t} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Donde  $i_t$  es la corriente al tiempo  $t$  en unidades de Amperes,  $n$  es el número de electrones intercambiados en eq/mol,  $F$  es la cte. de Faraday(96485C/eq),  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $C_0$  es la concentración de la especie  $O$  en la interfase electrodo-electrolito en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la especie  $O$  en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $t$  es el tiempo en  $s$ , y  $x$  es la distancia del electrodo en  $\text{cm}$ .<sup>38</sup>

El producto  $D_0(\partial C_0/\partial x)_{x=0,t}$  es el flujo o el número de moles de la especie  $O$  difundiendo por unidad de tiempo, por unidad de área de electrodo en unidades de  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . Dado que éste producto es la pendiente del perfil distancia-concentración para la especie  $O$  en la superficie del electrodo a un tiempo dado  $t$ , el comportamiento esperado en el descenso de los perfiles se presenta en la figura 3.2E.

Los perfiles observados para la especie  $O$  a  $t = 0$  revelan una disminución en la pendiente con respecto al tiempo, lo que significa un decremento en la corriente. La corriente decae de un valor esperado del  $\infty$  a  $t = 0$ , la corriente se aproxima a cero conforme el tiempo crece, este fenómeno lo describe la ecuación de Cottrell para un electrodo planar.<sup>38</sup>

$$i_t = nFAC_0D^{1/2}/\pi^{1/2}t^{1/2} = kt^{-1/2} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

La ecuación de Cottrell establece que el producto  $it^{1/2}$  debería ser una constante  $k$  para una reacción con difusión controlada en un electrodo planar.<sup>38</sup> Como el transporte de masa bajo estas condiciones es solamente por difusión, la curva de corriente-tiempo refleja el cambio en el gradiente de concentración en la vecindad con la superficie.

Esto supone una expansión gradual de la capa de difusión asociada con la reducción del reactante y por lo tanto disminuye la pendiente del perfil de concentración con el paso del tiempo<sup>37</sup>. Por consiguiente, la corriente(en un electrodo planar) decae con el tiempo.

Los efectos de agotamiento de las especies electroactivas cerca de la superficie se caracterizan por una función inversa de  $t^{1/2}$ .<sup>38</sup> Tal constancia en  $it^{1/2}$  generalmente se conoce como "Comportamiento Cottrell". Las desviaciones de este comportamiento ocurren a tiempos largos (usualmente sobre 100s), como resultado de efectos de convección natural, o al usar microelectrodos con grandes relaciones de perímetro-área-radio. En otro caso, un tiempo independiente de la corriente(proporcional a la concentración), se obtiene para  $t > 0.1s$  debido a una gran difusión radial.<sup>37</sup>

Las desviaciones de esta constante pueden ser causadas por un número de situaciones tales como, convección de la celda, baja carga del electrodo de trabajo durante el paso de potencial, reacciones químicas acopladas incluyendo la difusión no planar. Para cada uno de estos casos la variación  $it^{1/2}$  vs.  $t$  es una característica del sistema.<sup>38</sup>

#### ***d) Cronoamperometría de Semiconductores***

El análisis de los cronoamperogramas se realiza a partir de la ubicación y medición que dan los parámetros que se muestran en la figura 3.2B:

- a) Pico de corriente catódica
- b) Pico de corriente anódica

La reversibilidad de una reacción en un semiconductor depende de la recombinación de los pares electrón-hueco por medio de las especies electroactivas en solución. Las reacciones de electrodo se llevan a cabo por los huecos en la banda de valencia, los cuales tienen energía potencial alta por lo que no se requiere de un sobrepotencial en

comparación con un electrodo metálico; por lo que la constante de velocidad de la reacción de oxidación  $k_f$ , no puede ser expresada en forma general.<sup>18</sup>

Se considera que los procesos de electrodo comienzan por los estados de interfase o superficie que se encuentran localizados en la banda prohibida.<sup>18</sup> Si el proceso de transferencia del electrón o hueco se realiza por los estados de superficie, las constantes de velocidad  $k_f$  y  $k_b$  respectivamente, pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$K_f = k^0 \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (\text{Ec. 3.13})$$

$$K_b = k^0 \exp \left[ \frac{-(1-\alpha) n F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Donde  $K_f$  es la constante de velocidad de reacción de oxidación,  $K_b$  es la constante de velocidad de reacción de reducción,  $k^0$  es la constante de velocidad estándar,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $E^0$  es el potencial formal.

Considerando las concentraciones de R y O como  $C_R(x, t)$  y  $C_O(x, t)$  respectivamente y tomando a  $x=0$  en la superficie del electrodo y  $t=0$  como el tiempo en el cual el pulso de potencial es aplicado. Dado que O es el producto de la oxidación de R, la concentración de O es cero a  $t=0$  y  $x \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} C_O(x, t) = 0, & \quad C_R(x, t) = C_{ROx} \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = 0, & \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = C_{ROx} \end{aligned} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Donde  $C_{RO}$  es la concentración en el seno de la solución de los iones O, la corriente inicial  $I(0)$ , está dada por:

$$I(0) = nFAK_f C_{RO} \quad (\text{Ec. 3.16})$$

Cerca de la condición de banda plana, un electrón es transferido de la banda de conducción a los estados superficiales y la reacción de electrodo puede ser estimada como reversible, aplicando la cantidad  $\theta$  para casos reversibles:

$$\theta = C_{RO}(0,t)/C_O(0,t) = \exp \left[ \frac{-nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (\text{Ec. 3.17})$$

Donde  $\theta = 0$  si  $E \gg E^0$ . La corriente  $I(t)$ , para cualquier tiempo está representada por:

$$I_d(t) = nFAC_0D^{1/2}/[\pi^{1/2}t^{1/2} (1 + \xi\theta)] = I_d(t)/(1 + \xi\theta) \quad (\text{Ec. 3.18})$$

$I_d(t)$  es la corriente Cottrell,  $D_R$  es el coeficiente de difusión de la especie reducida,  $D_O$  es el coeficiente de difusión para la especie oxidada y  $\xi = (D_R/D_O)^{1/2}$ , que por lo general es asumido como 1.

### e) Cálculo de parámetros cinéticos

#### CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Una vez analizado el cronoamperograma, se procede a la determinación del coeficiente de difusión, para lo cual se tienen diferentes métodos, todo depende del tipo de difusión que se lleve a cabo en el proceso, en este caso estamos considerando que se lleva a cabo difusión lineal, de acuerdo a la geometría del electrodo. Por lo tanto, los coeficientes de difusión se determinan a través de la gráfica de densidad de corriente  $j$  contra  $t^{-1/2}$ .

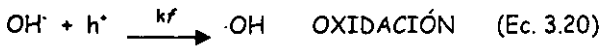
La ecuación de Cottrell predice que el producto  $it^{1/2}$  es una constante  $nFAD^{1/2}C$ , en este caso, se habla de densidad de corriente,  $j(i/A)$ , es así, que la constante a la que se refiere, corresponde a  $nFD^{1/2}C$ , donde, el coeficiente de difusión se determina conociendo la concentración  $C$  y el área del electrodo  $A$ , la cual se mide físicamente.

De tal forma que el coeficiente de difusión se obtiene siguiendo la ecuación 3.19:

$$D^{1/2} = dj/dt^{-1/2} [\pi^{1/2}/nFC_{RO}] \quad (\text{Ec. 3.19})$$

### CALCULO DE $K_f$

Se considera la siguiente reacción de electrodo (oxidación):



Tomando en cuenta que la reacción que sucede en el electrodo se trata de un proceso irreversible, esto es, que la transferencia de huecos provenientes de los radicales hidroxilo hacia el electrodo nunca se lleva a cabo, ya que la energía de los huecos en la banda de valencia por lo general es mucho más alta que el nivel redox. La reacción inversa de la ecuación 3.20 sería posible sólo por medio de la transferencia de un  $e^-$  proveniente de la banda de conducción hacia el nivel redox.<sup>39</sup>



La coexistencia de electrones y huecos es una característica muy importante en los semiconductores.

$K_f$  puede obtenerse por medio de la ecuación 3.22

$$I(0) = nFAK_fC_{RO} \quad (\text{Ec. 3.22})$$

Donde  $I(0)$  es la corriente inicial dada en amperes,  $n$  es el número de electrones que se transfieren en unidades de eq/mol,  $F$  es la constante Faraday,  $A$  es el área del electrodo y  $C_{RO}$  es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el seno de la interfase electrodo-electrolito.<sup>39</sup>

### f) Desventajas:

El comportamiento de  $j$  como una función del tiempo puede ser influenciada por la presencia de reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo. Consecuentemente las variaciones características de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  deben ser efectivamente utilizadas para el estudio cuantitativo de las reacciones homogéneas. La reacción ECE en la cual existe un paso químico interpuesto entre dos pasos de

transferencia de electrones es un mecanismo que la cronoamperometría puede estudiar.<sup>38</sup>

**Efecto de reacciones cinéticas.** - El efecto de un proceso cinético que precede el paso electroquímico es el de reducir la corriente observada a un valor menor que el que se obtiene por medio de la ecuación de Cottrell. El valor de la constante para la reacción precedida o de transferencia de carga, puede ser obtenido de una gráfica adecuada.<sup>38</sup>

**Efecto de Adsorción.** - Una propiedad particularmente interesante de muchas interfases electrodo-electrólito es la tendencia a atraer y retener reactantes, fenómeno descrito en términos de adsorción de reactantes a la superficie de los electrodos.<sup>36</sup>

El efecto de la adsorción, así como de otros procesos tales como la nucleación, es el de reducir los picos sobre las curvas corriente-tiempo. La integración mínima entre los picos puede producir la carga asociada con el proceso responsable de los picos.<sup>38</sup>



# CAPITULO 4

*Podrá ser mas cómodo no equivocarse nunca que errar muchas veces; pero sirven mejor a la humanidad los hombres que, en su inquietud de renovarse, por acertar una vez aceptan los inconvenientes de equivocarse mil.*

*José Ingenieros.*

## CAPITULO 4

### "DESARROLLO EXPERIMENTAL"

#### 4.1 Metodología de preparación del fotoelectrodo de $\text{TiO}_2$

En esta sección se dan los procedimientos que deben seguirse para el anodizado de placas de titanio. El anodizado se realiza con el fin de obtener los fotoelectrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$ , ya que en una siguiente parte se utilizarán para los experimentos de fotoelectro-oxidación de fenol.

La técnica utilizada para obtener los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  está basada en trabajos previos<sup>21, 25</sup> que se realizaron en el laboratorio de Físicoquímica de Posgrado.

#### Diseño del experimento de anodizado

##### *a) Equipo y material*

##### *Equipo:*

Fuente de poder de 0-200V

Potenciostato generador de señales (voltímetro digital como auxiliar de lectura)

Vaso de precipitados de 100 ml

Soporte universal con pinza de 3 dedos

Ánodo de titanio ( $0.78\text{cm}^2$ )

Cátodo de grafito

Pinzas caimán

Tapón de hule con horadaciones

Lija de carburo de silicio

Vidrio de reloj

### *Sustancias:*

Solución de fosfato monobásico de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) al 10% en peso, pH=7

Sosa para neutralizar

Agua desionizada

### *b) Producción de $\text{TiO}_2$*

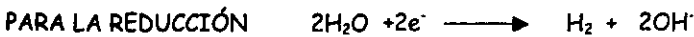
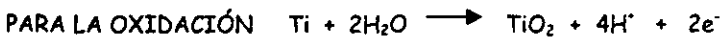
Para lograr la reproducción del anodizado de las placas de titanio se debieron seguir los siguientes pasos en forma estricta, o de lo contrario la producción de capa fina (anodizado) de titanio no tendría éxito, o bien, el material pudiera dañarse.

### *PASOS DEL ANODIZADO:*

1. -Limpiar la placa de titanio de  $0.78\text{cm}^2$  con una lija de carburo de silicio de 320, y enjuagar con acetona para remover grasa, aceite o residuos de sal.
2. - Verificar que los contactos o pinzas caimán estén limpias, ya que si no lo están pueden impedir el paso de la corriente por lo que el tiempo y la cantidad de corriente no serán equivalentes.
3. - Para preveer un cortocircuito, el electrólito no debe tener contacto directo con las salientes de la fuente de poder ni los electrodos deben estar en contacto cuando el voltaje sea aplicado.
4. - Deben usarse guantes de caucho todo el tiempo y el trabajo nunca debe realizarse en una mesa de metal.
5. - Conectar en serie la fuente de poder, un voltímetro, el cátodo y el ánodo en el lugar correspondiente. En la figura 4.1 se tiene representada una celda de producción de forma general.

6. - Colocar los electrodos en el electrolito (200ml de solución al 10% en peso de fosfato monobásico de sodio previamente neutralizado en sosa, a pH=7)

7. - Colocar la placa dentro de la celda con un caimán, el cual funcionará como ánodo que se oxidará, mientras que en el cátodo, en donde se tiene al electrodo de grafito, habrá desprendimiento de H<sub>2</sub>. La reacciones que se llevarán a cabo son:



8. - Para provocar el anodizado colocar la perilla de la fuente de poder en 10V.

9. - El electrodo anodizado deberá enjuagarse con agua desionizada para remover las sales que contenga, de no ser así puede seguir oxidándose la placa.

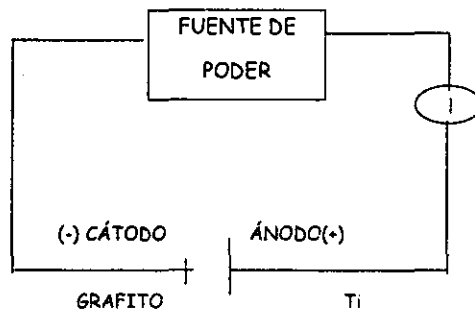


Figura 4.1 Esquema de la celda de producción

## RESULTADOS

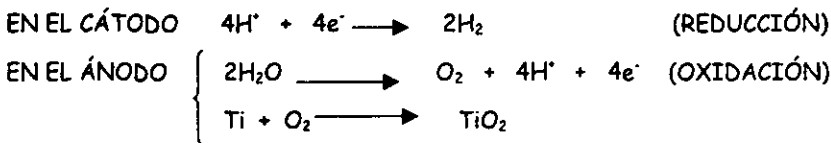
La tabla 4A tiene los resultados de la anodización que se debieran obtener por cada 10min, para este trabajo, solo se realizó el anodizado con la aplicación de 10V como se indicó en el procedimiento, ya que a este voltaje se obtiene un recubrimiento que corresponde al TiO<sub>2</sub> en su forma de anatasa, puesto que su color (amarillo sepia) da la pauta de las diversas orientaciones de los cristales, así que a medida que se aumenta el voltaje el espesor de la capa fina varía a un tiempo constante.<sup>21</sup>

Tabla 4A Resultado de la anodización (colores que adquiere la placa que depende del voltaje que se aplica).

VOLTAJE	COLORES
5	Amarillo
10	Amarillo sepia
15	cobre
20	lila
25	morado

En un estudio previo<sup>25</sup> se determinó por medio de rayos X la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> en medio neutro.

La ecuación que describe la reacción de electrodo es la siguiente:



Una vez obtenido el fotoelectrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> por medio de la técnica de anodización, se procedió a observar su comportamiento bajo condiciones de iluminación y oscuridad, así como también, su efectividad para foto-oxidar al fenol.

Específicamente se realizó una serie de experimentos utilizando fenol como modelo de contaminante de tipo orgánico. Se observó la respuesta y efectividad del fotoelectrodo para oxidar al fenol por medio de las técnicas electroquímicas que se describieron con anterioridad: voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

A continuación se presentan los procedimientos que se siguieron para aplicar las técnicas electroquímicas al sistema de trabajo.

## 4.2 Estudio electroquímico de la oxidación de fenol con electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>.

### *a) Aplicación de voltamperometría cíclica*

#### *Material:*

Soporte universal con pinzas de tres dedos

Celda electroquímica con ventana de cuarzo

Electrodo de grafito (contra electrodo)

Electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> (electrodo de trabajo)

Electrodo saturado de calomel (electrodo de referencia)

#### *Equipo:*

Multímetro digital

Potenciostato PG - 3EV

Computadora con programa de software x-talk

Programa de Excel para manejo de datos

Lámpara emisora de luz visible y ultravioleta de 150W de Xenón (Oriol)

#### *Sustancias:*

Solución de fenol ( $c_1 = 1\text{g/L}$  y  $c_2 = 100\text{mg/L}$ )

Solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a pH = 7

NaOH para neutralizar

Agua desionizada

#### **Procedimiento:**

1. - Se prepararon las soluciones con el contaminante orgánico a estudiar: fenol a dos diferentes concentraciones:  $c_1 = 100\text{mg/L}$  y  $c_2 = 1\text{g/L}$ , así como la especie reguladora de pH: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 7). Las concentraciones de fenol con las que se trabajaron se eligieron de acuerdo a las empleadas en la referencia 25.

2. - Se instaló la celda electroquímica como se muestra en la figura 4.2, en donde los electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> (electrodo de trabajo), de grafito (contra electrodo), y el de calomel [(ECS) electrodo de referencia] se introdujeron de manera vertical en la solución a estudiar contenida en la celda electroquímica, tratando de que no existiera contacto entre ellos, y que una de las caras de mayor área de superficie del electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> quedará paralela a la ventana de cuarzo de la celda.

3. - La celda, así como un multímetro digital (el cual sirvió como auxiliar en las lecturas de voltaje) se conectaron a un potenciostato PG-3EV, y éste a su vez, se conectó a una computadora que contaba con el programa de software x-talk, con el cual, se registraron los datos de la señal de excitación (barrido de potencial) enviada por el potenciostato al electrodo, así como los datos de respuesta de corriente.

4. - Una vez establecido el sistema de trabajo, se realizaron experimentos fotoelectroquímicos de prueba, tomados del estudio previo<sup>25</sup>, donde el electrodo de trabajo se probó con la solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=7), en condiciones de oscuridad e iluminación, de los cuales, se obtuvieron los datos de potencial de barrido contra corriente y éstos se graficaron para obtener el correspondiente voltamperograma.

5. - Las condiciones de trabajo con las que se realizaron las experimentaciones se presentan en la tabla 4B. Todos los experimentos se realizaron con una ventana de barrido de potencial que va desde el potencial de reposo E<sub>rep</sub> a 1.5V.

Tabla 4B Condiciones de trabajo para los experimentos de voltamperometría cíclica.

Variables	* Concentración de fenol * Condiciones del sistema	100 mg/L oscuro e iluminado	1 g/L oscuro e iluminado
Ventana de sensibilidad de Corriente (i)		10 μA	10 μA
Velocidad de barrido (mV/s)		20	20

6. - Para los experimentos realizados en condiciones de oscuridad se colocó una caja negra para cubrir al sistema, con el fin de que no incidiera algún tipo de luz a éste; ya establecido el sistema, se tomó la lectura del potencial de reposo y se dio inicio al barrido de potencial, el cual se hizo recorrer 2 veces la ventana de barrido de potencial ( $E_{rep.} - 1.5$ )V a la velocidad de barrido de 20mV/s. El programa de software registró los datos de corriente generados por la interfase del sistema, los cuales fueron graficados en Excel contra los datos de potencial de barrido, para obtener el voltamperograma correspondiente, (se siguieron los mismos pasos para cada una de las concentraciones de fenol).

7. - Para los experimentos realizados en condiciones de iluminación, se colocó una lámpara de 150W de Xenón, a 20cm de distancia de la ventana de cuarzo de la celda (figura 4.3), de tal forma que la luz incidiera en forma perpendicular sobre el electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> que se encontraba sumergido en la solución de fenol; obteniendo de la misma forma que en los experimentos realizados en oscuridad, la respuesta de corriente de la interfase del sistema y los voltamperogramas correspondientes, al graficar los datos de potencial de barrido contra corriente.

#### ***b) Aplicación de cronoamperometría***

##### ***Material:***

Soporte universal con pinzas de tres dedos

Celda electroquímica con ventana de cuarzo

Electrodo de grafito (contra electrodo)

Electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> (electrodo de trabajo)

Electrodo saturado de calomel (electrodo de referencia)



**Equipo:**

Multímetro digital

Potenciostato PG - 3EV

Computadora con programa de software x-talk

Programa de Excel para manejo de datos

Lámpara emisora de luz visible y ultravioleta de 150W de Xenón (Oriol)

**Sustancias:**

Solución de fenol ( $c_1= 1g/L$  y  $c_2= 100mg/L$ )

Solución de  $NaH_2PO_4$  a  $pH = 7$

NaOH para neutralizar

Agua desionizada

**Procedimiento:**

1. - Las soluciones que se utilizaron para esta parte fueron las mismas que para los experimentos de voltamperometría cíclica, esto es: fenol de  $c_1= 100mg/L$  y  $c_2= 1g/L$ , así como la especie reguladora de pH:  $NaH_2PO_4$  (a  $pH = 7$ ); de igual forma, se montó el mismo sistema de trabajo (figura 4.2)

2. - Ya establecido el sistema de trabajo, se procedió a realizar los experimentos de cronoamperometría bajo las condiciones que se muestran en las tablas 4C y 4D. Debe considerarse que el equipo con el que se cuenta en el laboratorio no es el adecuado para la aplicación de ésta técnica, ya que éste no cuenta con un programador de pulso de potencial que debe ser aplicado al electrodo de trabajo, en cambio se realizó una manipulación manual, lo cual no es propio de esta técnica, pero el equipo no deja otra alternativa. Sin embargo, se fijaron condiciones de trabajo que pudieran proporcionar al sistema un comportamiento difusional. Tal es el caso de la variable velocidad, ya que al no poder realizar pulsos de potencial, se realizó primero un barrido de potencial a

diferentes velocidades hasta llegar al potencial fijo que se eligió, esto con el fin de observar si la corriente alcanzada en ese punto variará según la velocidad.

Teniendo en cuenta que para los *sistemas irreversibles*, como suponemos es el que se estudia, la corriente de pico  $i_p$  es proporcional a la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la interfase ( $c_0$ ) y a la velocidad de barrido al cuadrado ( $v^{1/2}$ ),<sup>16</sup> y que la ecuación de Cottrell toma la siguiente forma:

$$I(t) = nFAk_f C_0^* \exp(-H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}) \quad (\text{ec. 4.1})$$

$$\text{Donde } H = k_f/D_0^{1/2} + k_b/D_R^{1/2}$$

Se considerará un potencial constante, por lo que  $k_f$ ,  $k_b$  y  $H$  serán constantes,

dado que  $e^{-x^2} \operatorname{erfc}(x) = 1$  para  $x=0$

y  $\lim_{x \rightarrow \infty} e^{-x^2} \operatorname{erfc}(x) = 0$ ,

entonces la corriente límite es como se muestra en la figura 4.4

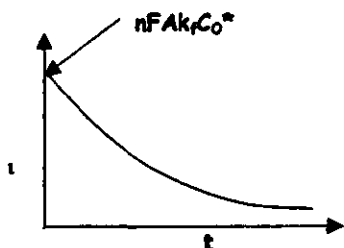


Figura 4.4 Decaimiento de corriente por la aplicación de un pulso de potencial donde la especie O se reduce.

En donde se observa que la cinética (lenta) limita la corriente a  $t = 0$  a un valor finito proporcional a  $k_f$  (con R ausente inicialmente). Lo que nos permite en una primera aproximación<sup>16</sup>, hacer estudios de cronoamperometría como si se tratara de un sistema reversible. Sin embargo, en un estudio más formal, habría que hacer el tratamiento para sistemas irreversibles como se señala en la referencia 16.

Para probar si el sistema que se estudia (TiO<sub>2</sub>-Fenol) es reversible se tienen los siguientes parámetros:

- 1.- Es reversible sí:  $k^0 \geq 0.3 v^{\dagger} \text{ cm/s}$
- 2.- Es cuasi-reversible sí:  $0.3 v^{\dagger} \geq K^0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{\dagger}$
- 3.- Es irreversible sí:  $K^0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{\dagger}$

En donde:

$$K_f = k^0 \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$K_b = k^0 \exp \left[ \frac{-(1-\alpha) n F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (\text{Ec. 4.3})$$

En donde  $K_b$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción,  $K_f$  es la constante de velocidad de reacción de oxidación,  $k^0$  es la constante de velocidad estándar,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $E^0$  es el potencial formal. Para un mejor estudio, los datos se dividen dos series:

Tabla 4C Condiciones de trabajo para los experimentos de cronoamperometría (Serie 1), en donde para cada experimento se tiene un pulso de potencial constante de 1.5V

Variables	* Concentración de fenol * Condiciones del sistema	100 mg/L oscuro e iluminado			1 g/L oscuro e iluminado		
		Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	100	20	20	100	20
Tiempo (s)		10	20	20	10	20	20
Ventana de sensibilidad de Corriente (I)		100 $\mu\text{A}$			100 $\mu\text{A}$		

Tabla 4D Condiciones de trabajo para los experimentos de cronoamperometría (Serie 2), en donde para cada experimento se tiene un pulso de potencial constante de 1.0V

Variables	* Concentración de fenol * Condiciones del sistema	100 mg/L oscuro e iluminado			1g /L oscuro e iluminado		
		Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	100	20	20	100	20
Intervalo de tiempo de pulso de potencial $\dagger$ (s)		10	20	20	10	20	20
Ventana de sensibilidad de Corriente (I)		100 $\mu\text{A}$			100 $\mu\text{A}$		

3. - Los potenciales de trabajo se fijaron de acuerdo con los valores de potencial entre los cuales es posible una reacción electroquímica de la especie en estudio, y sobre la base de los experimentos previos, esto es:

Para la Serie 1:

$E_i$  = Erep del sistema (valor inicial de potencial)

$E_1$  = 1.5V (valor de límite superior de potencial)

$E_2$  = Erep del sistema (valor de límite inferior de potencial)

$E_f$  = -1.5V (valor final de potencial)

Para la Serie 2:

$E_i$  = Erep del sistema (valor inicial de potencial)

$E_1$  = 1.0V (valor de límite superior de potencial)

$E_2$  = Erep del sistema (valor de límite inferior de potencial)

$E_f$  = -1.0V (valor final de potencial)

4. - En el potenciostato, se realiza la medición del potencial de reposo existente en la celda electroquímica, el cual se utiliza como valor inicial en el intervalo de la ventana potencial con el que se trabajará.

5. - El tiempo de experimentación, se estableció realizando un pulso de potencial, es decir, se obtuvo el cronoamperograma correspondiente, y de éste se tomaron los datos de intensidad de corriente para cada intervalo de tiempo de pulso de potencial y se construyó una gráfica de corriente( $i$ ) contra tiempo( $t$ ) con el programa de Excel. De esta gráfica se eligió el intervalo de tiempo en el cual se cumple la linealidad (de acuerdo a la ecuación de Cottrell), para el estudio de la especie.

6. - Determinados los parámetros de trabajo, se realizaron las experimentaciones en condiciones de oscuridad e iluminación, para después obtener los cronoamperogramas

correspondientes, mediante el registro de la respuesta de corriente sobre un electrodo, mismo que es sujeto a la aplicación de un potencial en forma de pulso.

7. - Para el primer experimento, se montó el sistema de trabajo con la solución de fenol de concentración  $c_1$  regulada a un pH = 7 con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , el sistema se iluminó con la lámpara generadora de luz de 150W de Xenón, de tal forma que la luz incidiera de forma perpendicular a la superficie del electrodo de trabajo a través de la ventana de cuarzo de la celda, como se muestra en la figura 4.3.

Por el diseño del equipo, no es posible aplicar la técnica de cronoamperometría, pero se diseñó el siguiente procedimiento para llevar al potencial de imposición y mantenerlo constante, registrando la corriente.

8. -Se procedió a registrar el Erep. del sistema y se realizó un barrido de potencial, desde este punto hasta  $E_1(1.5V)$ , en donde, al alcanzar dicho valor se mantuvo por 10s para una primera experimentación y 20s para una segunda. Para después cambiar rápidamente del potencial de oxidación al de reducción, es decir, de  $E_1(1.5V)$  a  $E_1(-1.5V)$ , al llegar al valor de  $E_2(E_{rep})$ , se volvió a mantener en este valor por 10 y 20s respectivamente, transcurrido este tiempo se dejó de pulsar para que llegara al valor final,  $E_1(-1.5V)$ . Registrados los datos de la respuesta de corriente sobre el electrodo de trabajo, se procedió a graficar por medio del programa de Excel los datos de corriente  $i$  contra tiempo  $t$ , y de esta forma obtener el cronoamperograma correspondiente; Para después, delimitar la región de estudio, es decir el intervalo de tiempo y corriente que se estudiará, y así, sólo con esos datos se obtendrá un nuevo cronoamperograma.

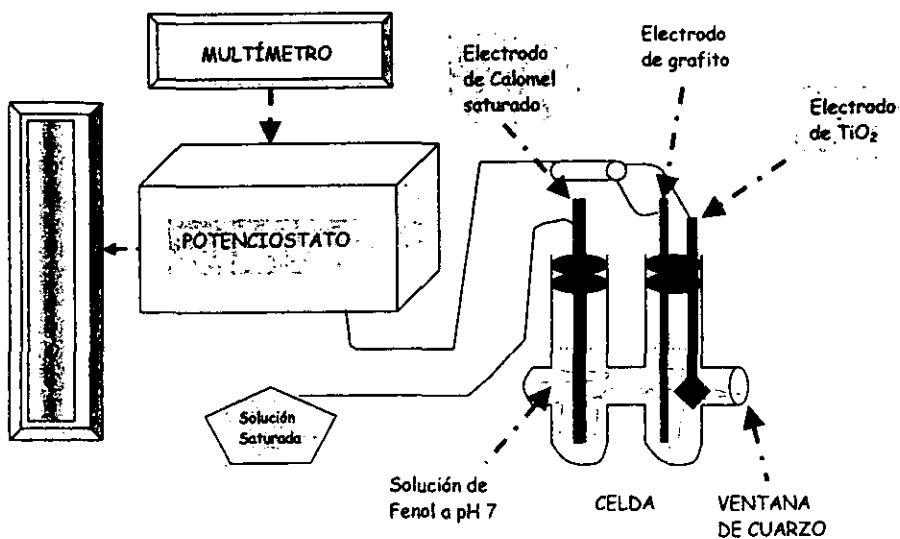


Figura 4.2 Sistema de trabajo en condiciones de oscuridad.

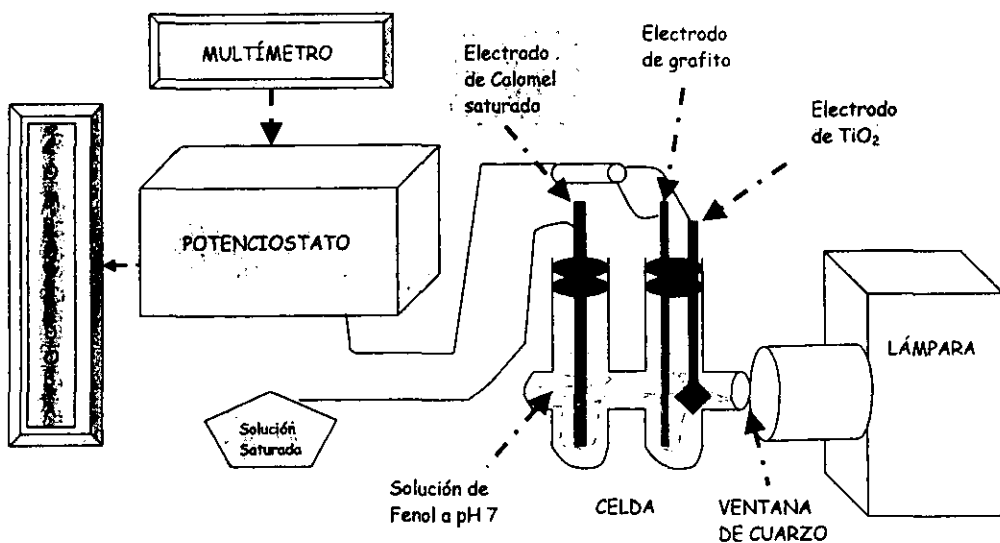


Figura 4.3 Sistema de trabajo en condiciones de iluminación.

9. - Para los siguientes experimentos, se siguió el mismo procedimiento, sólo que se utilizó una nueva concentración de fenol  $c_2$  regulada a un  $\text{pH} = 7$  con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

10. - Los experimentos en condiciones de oscuridad se realizaron bajo el procedimiento anterior, utilizando la caja negra que se usó en los experimentos de voltamperometría cíclica para evitar que algún tipo de luz incidiera en el sistema.

# CAPÍTULO 5

*Ves cosas y dices "¿Por qué?" Pero yo sueño cosas  
que nunca fueron y digo "¿Por qué no?"*

*George Bernard Shaw*



## CAPÍTULO 5

### "RESULTADOS Y DISCUSIÓN"

En esta sección se presentan los resultados generados de los experimentos llevados a cabo. La presentación se divide en dos partes:

- a) Resultados obtenidos de voltamperometría cíclica
- b) Resultados obtenidos de cronoamperometría

Posteriormente, se realiza el análisis y discusión de cada una de ellas.

#### 5.1 Estudio electroquímico de la foto-oxidación de fenol

##### *a) Voltamperometría cíclica*

En esta parte se presentan los resultados obtenidos de la foto-oxidación de fenol, aplicando la técnica de voltamperometría cíclica bajo condiciones de iluminación y oscuridad.

En primer lugar, se realizaron experimentos de prueba hechos en ausencia de fenol, para observar la reproducibilidad de los experimentos fotoelectroquímicos que se obtuvieron en un estudio previo<sup>25</sup>, observando resultados confiables. Posteriormente se realizaron experimentos con la sustancia que se pretende estudiar: fenol a dos diferentes concentraciones (100mg/L, y 1g/L).

A continuación se presentan los voltamperogramas obtenidos y las condiciones de trabajo con las que se realizaron.

### Voltamperogramas obtenidos

Como se mencionó anteriormente, se realizaron experimentos en ausencia de fenol, para observar el comportamiento del fotoelectrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, en el sistema de trabajo obteniendo los siguientes resultados.

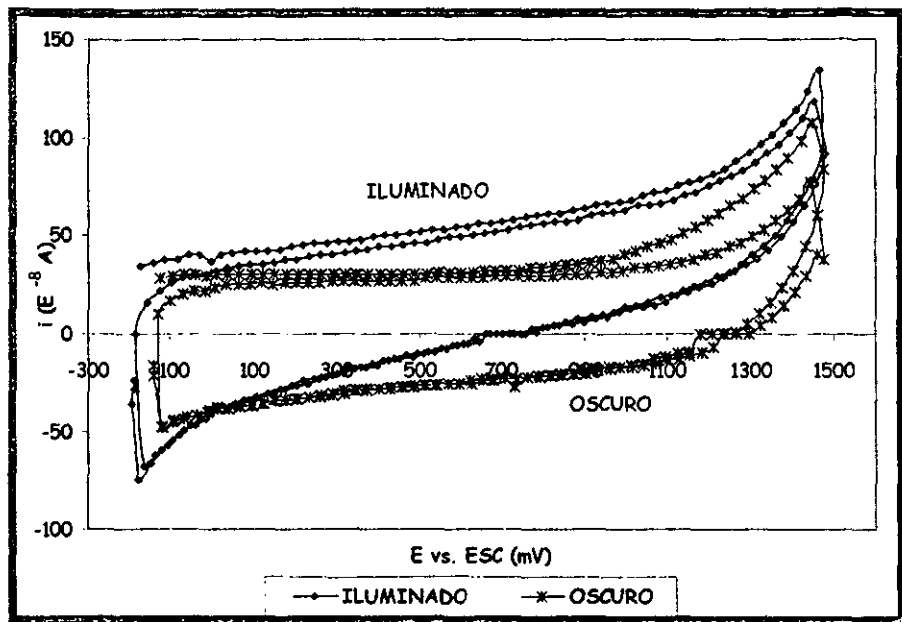


Figura 5.1 Voltamperograma de prueba utilizando NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a pH 7

El intervalo del barrido de potencial fue el mismo que se manejó en el estudio previo 25, en el cual se estudió la respuesta del fotoelectrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> a diferentes ventanas de potencial; ésta se determinó conociendo los potenciales de electrodo que tienen los pares redox del sistema, siendo estos:

Agua  $E^{\circ} = 1.229V$  (disolvente)

H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  $E_1^{\circ} = -0.28V$ ,  $E_2^{\circ} = -0.5V$  y  $Na^+ + e^- = Na$   $E^{\circ} = -2.713V$  (soluto)

TiO<sub>2</sub> a Ti  $E^{\circ} = -0.86V$  (electrodo)

Utilizando un electrodo de calomel saturado(ECS) con un  $E^{\circ} = 0.2476V$  como electrodo de referencia, un electrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> como electrodo de trabajo y otro de Ti como

contra electrodo, se procedió a realizar un barrido de potencial obteniendo la siguiente ventana de potencial de trabajo: 1.5 a -1.0V vs. ECS.

En la figura 5.1 se muestran los voltamperogramas obtenidos utilizando una solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{pH} = 7$ , fijando una ventana de barrido de potencial (E) de 1.5 a -1.0V, bajo condiciones de iluminación y oscuridad. En ella se observa en primera instancia que existe una variación poco notable en el comportamiento de la interfase electrodo-electrolito, ya que el voltamperograma obtenido en condiciones de oscuridad es muy similar al obtenido en condiciones de iluminación, sin embargo, se muestra un ligero aumento en el pico anódico cuando el electrodo es iluminado.

Los voltamperogramas muestran también, una tendencia hacia la oxidación, ya que los picos de corriente son más grandes en valor absoluto para la parte anódica ( $1.34\text{E}^{-6}\text{A}$  en iluminación y  $1.07\text{E}^{-6}\text{A}$  en oscuridad) que para la parte catódica de ambos voltamperogramas ( $-0.74\text{E}^{-6}\text{A}$  en iluminación y  $-0.47\text{E}^{-6}\text{A}$  en oscuridad).

Con estos resultados se puede decir que el dióxido de titanio es un electrodo semiconductor extrínseco tipo "n", y que por lo tanto se comportará como un fotoánodo, es decir, que se favorecerán las reacciones de oxidación.

En la figura 5.2 se presenta la voltamperometría en el sentido anódico (gráfico de E vs. i), para una concentración de fenol de 100mg/L. Ya que el objetivo de este estudio es la oxidación del fenol, de los voltamperogramas obtenidos experimentalmente (uno para el sistema bajo iluminación y otro para el sistema en oscuro), se tomó la parte del barrido de potencial que va desde el potencial de reposo ( $E_{\text{rep}}$ ) hasta el máximo potencial anódico alcanzado.

Para el estudio del sistema, se habla de un máximo potencial anódico ( $E_{\text{anódico máx.}}$ ) y no de un pico de corriente anódica, ya que se observa que no se logró llegar a la corriente

difusional. Probablemente esto se deba a que el potencial es muy positivo y puede estar coincidiendo con la oxidación del disolvente ( $H_2O$ ).

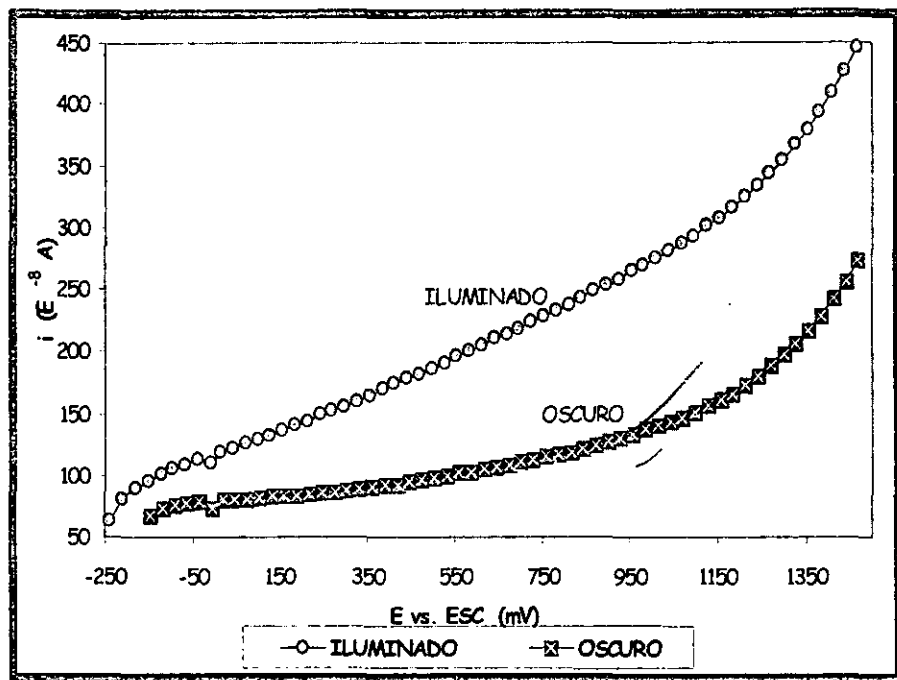


Figura 5.2 Voltamperometrías en dirección anódica que representan la oxidación de Fenol (conc. 100mg/L)

La corriente que se encuentra en el potencial más positivo al que se llegó se le llamará pico de corriente anódica, aunque estrictamente esto no sea cierto. Esto con el fin de hacer algunos cálculos que posteriormente se señalarán.

Para los experimentos realizados con fenol, se midió el potencial de reposo del sistema y conociendo el potencial en el cual se llega a la máxima oxidación se determinó la ventana de barrido de potencial ( $E$ ) con el cual se trabajaría, esto es, de  $E_{rep.}$  a 1.5V.

Así, en la figura 5.2 se muestran las voltamperometrías correspondientes a los experimentos realizados con fenol de concentración =100mg/L, en condiciones de

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

iluminación y oscuridad en donde se hizo barrer el potencial desde el potencial de reposo del sistema hasta 1.5V, teniendo lo siguiente:

- Ventana de barrido de potencial de -0.1540V a 1.5V(en condiciones de oscuridad)
- Ventana de barrido de potencial de -0.2425V a 1.5V(en condiciones de iluminación)

En ambas voltamperometrías se puede observar que existe una mayor tendencia hacia la oxidación, ya que los picos de corriente anódica son mayores en valor absoluto ( $4.45E^{-6}A$  en iluminación y  $2.83E^{-6}A$  en oscuridad) que los picos de corriente catódica ( $-1.61E^{-6}A$  en iluminación y  $-0.88E^{-6}A$  en oscuridad), lo cual nos dice también que se lleva cabo una reacción de oxidación irreversible.

En estos experimentos se observa una mayor tendencia hacia la oxidación que los voltamperogramas que se presentan en la figura 5.1, dado que la ventana del potencial(E) alcanzado es más grande.

Visiblemente se tiene una respuesta de oxidación mayor cuando se ilumina el sistema que cuando se trabaja en condiciones de oscuridad, situación clásica de un electrodo que funciona como fotoánodo.

De igual manera que para los experimentos anteriores, en la figura 5.3 se muestran las voltamperometrías correspondientes a los experimentos realizados con fenol de 1g/L de concentración, en condiciones de iluminación y oscuridad en donde se hizo barrer el potencial desde el potencial de reposo del sistema hasta 1.5V, teniendo lo siguiente:

- Ventana de barrido de potencial de -0.1898V a 1.5V(en condiciones de oscuridad)
- Ventana de barrido de potencial de -0.2070V a 1.5V(en condiciones de iluminación)

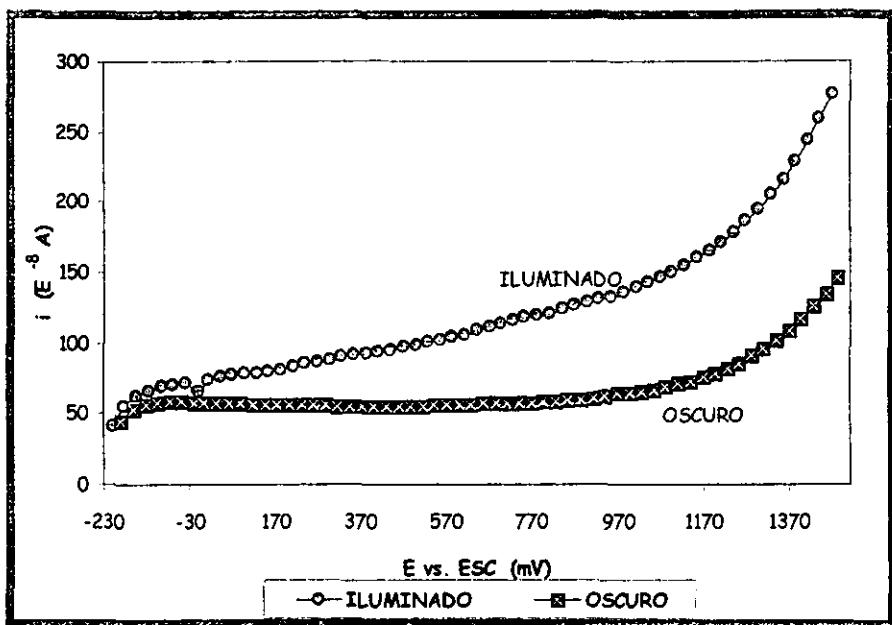


Figura 5.3 Voltamperometrías en dirección anódica que representan la oxidación de fenol (Conc. 1g/L)

En la figura 5.4 se presentan los barridos de potencial que van desde el  $E_{rep}$  hasta el pico de corriente anódica para cada uno de los experimentos realizados, recordando que no se trata propiamente de picos de corriente anódica sino del máximo potencial anódico alcanzado.

Se observa que se presenta una mayor tendencia hacia la oxidación cuando el sistema se ilumina que cuando se trabaja en oscuridad. Sin embargo, se observa que las reacciones en la interfase electrodo-electrolito se dan en menor cantidad en ambas partes (anódica y catódica), para los experimentos realizados con fenol de concentración = 1g/L ( $c_2$ ), que para los realizados con fenol de concentración = 100mg/L ( $c_1$ ).

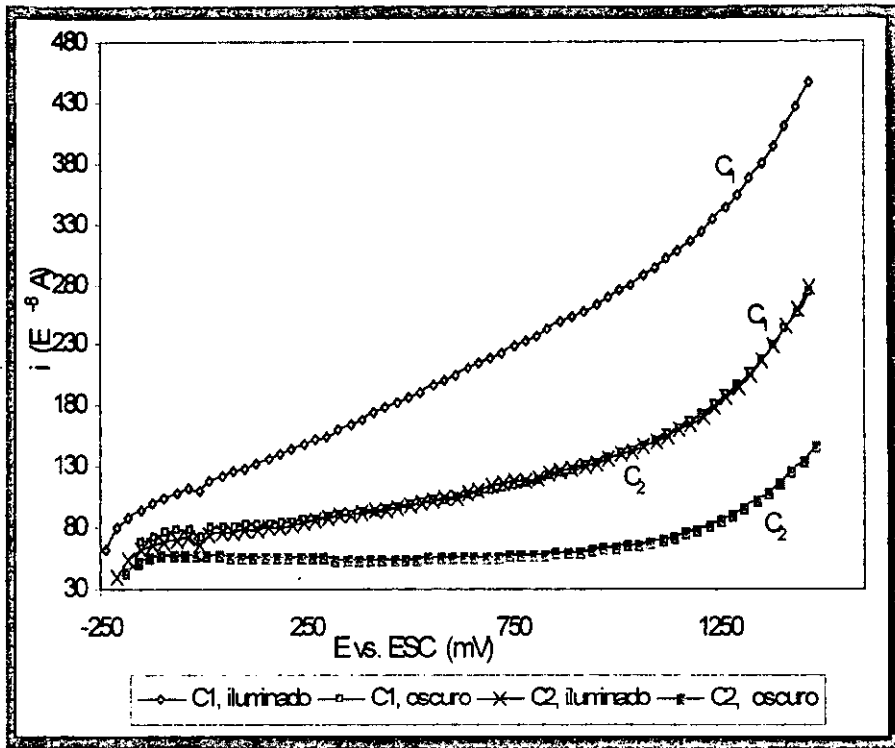


Figura 5.4 Curvas de  $E$  vs.  $i$  para fenol de 100mg/L ( $c_1$ ) y 1g/L ( $c_2$ ) en condiciones de oscuridad e iluminación.

Un punto muy importante que debe señalarse, es que se trabajó con cantidades de fenol (electrolito) relativamente grandes en comparación con las utilizadas en algunas referencias (28, 43), y por otro lado, el área del electrodo semiconductor fue muy pequeña ( $1\text{cm}^2$ ).

Así mismo, no se utilizó algún otro medio para evitar la recombinación de los sitios activos (pares electrón-hueco), para poder generar más radicales hidroxilo. Ya que los electrones y huecos producidos no solo pueden emigrar a la superficie de la película y provocar reacciones redox por medio de un proceso fotocatalítico, sino que también pueden recombinarse y producir calor.

En la tabla 5A se muestran los valores de los picos de corriente anódica que se obtuvieron para cada experimento.

Aquí, se puede notar mejor la tendencia hacia la oxidación para todos los casos, sin embargo, se observa que bajo iluminación se presenta una mayor oxidación que cuando se trabaja en oscuro, y mientras que para el fenol de 1g/L la tendencia hacia la oxidación bajo iluminación aumenta en un 55.48%, para el fenol de 100mg/L aumenta en un 57.24%, lo cual indica que cuando se trabaja con esta concentración de fenol, la degradación de éste es ligeramente mayor que cuando trabajamos con fenol de 1g/L.

Tabla 5A Valores de corriente máxima alcanzada al oxidar fenol con fotoelectrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>.

CONDICIONES	ILUMINADO		OSCURO	
	$I_{anódica}$	$I_{catódica}$	$I_{anódica}$	$I_{catódica}$
PRUEBA CON NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.34 E <sup>-6</sup> A	-0.74 E <sup>-6</sup> A	1.07 E <sup>-6</sup> A	-0.47 E <sup>-6</sup> A
FENOL 100mg/L	4.45 E <sup>-6</sup> A	-1.61 E <sup>-6</sup> A	2.83 E <sup>-6</sup> A	-0.88 E <sup>-6</sup> A
FENOL 1g/L	2.27 E <sup>-6</sup> A	0.41 E <sup>-6</sup> A	1.46 E <sup>-6</sup> A	0.45 E <sup>-6</sup> A

### c) Cronoamperometría

#### *Cronoamperogramas obtenidos*

En esta sección se presentan los resultados de la foto - oxidación del fenol aplicando la técnica de cronoamperometría, no sin antes mencionar que los experimentos se llevaron a cabo con el mismo equipo que se utilizó para la técnica de voltamperometría cíclica, el cual no cuenta con un programador de pulso de potencial que debe ser aplicado al electrodo de trabajo, en cambio se realizó una manipulación manual.



En este caso, se fijó el potencial de reposo del sistema ( $E_i$ ) y se realizó un barrido de potencial, desde este punto hasta el potencial de oxidación que elegimos ( $E_o$ ), 1.0 y 1.5V respectivamente. Al llegar a este valor, por medio de manipulación manual se mantuvo por 10 y 20s en esa posición, para después realizar un pulso de potencial, es decir, cambiar súbitamente del potencial de oxidación al potencial de reducción( $E_r$ ), lo cual no es propio de esta técnica, pero el equipo con el que se contó no dejó otra alternativa.

Sin embargo, al fijar un potencial constante y suficientemente positivo, esto es, en condiciones de control difusional, se puede hablar de la aplicación de la ecuación de Cottrell.

No obstante, se señala que nunca se llega con seguridad a un potencial tal que pudiese asegurar que existe control difusional, pero se trabajará en el supuesto de que esto se ha conseguido.

A continuación se presentan los cronoamperogramas obtenidos de los diferentes experimentos que se realizaron bajo condiciones de oscuridad e iluminación con fenol en concentraciones de 100mg/L y 1g/L.

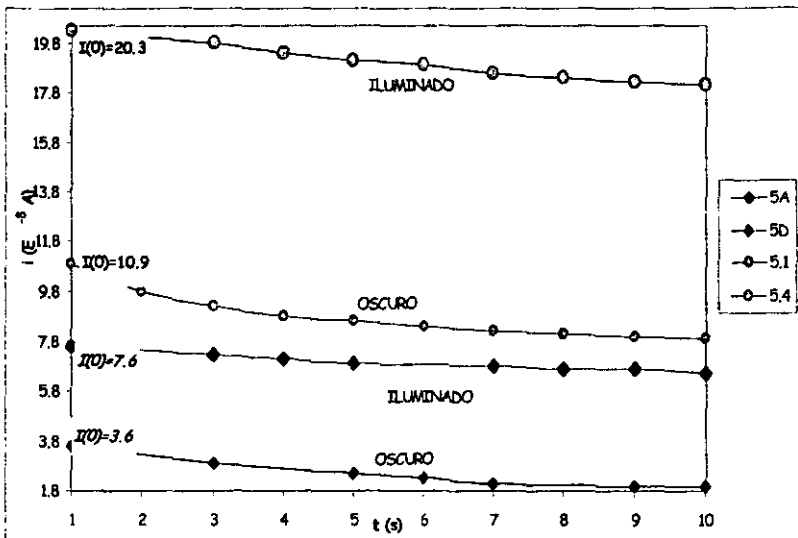


Figura 5.5 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 100mg/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5A y 5D\*) y a 1.5Vcte. (líneas 5.1 y 5.4 \*)

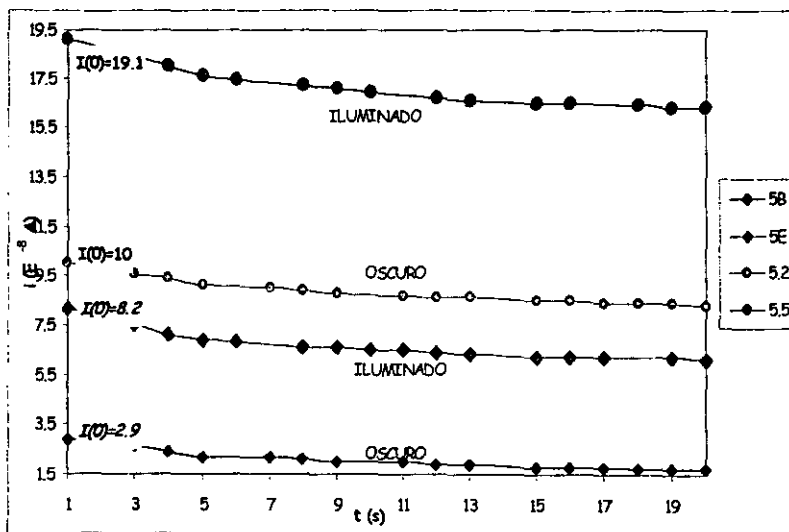


Figura 5.6 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 100mg/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5B y 5E\*) y a 1.5Vcte. (líneas 5.2 y 5.5\*)

\* Ver tabla 5b

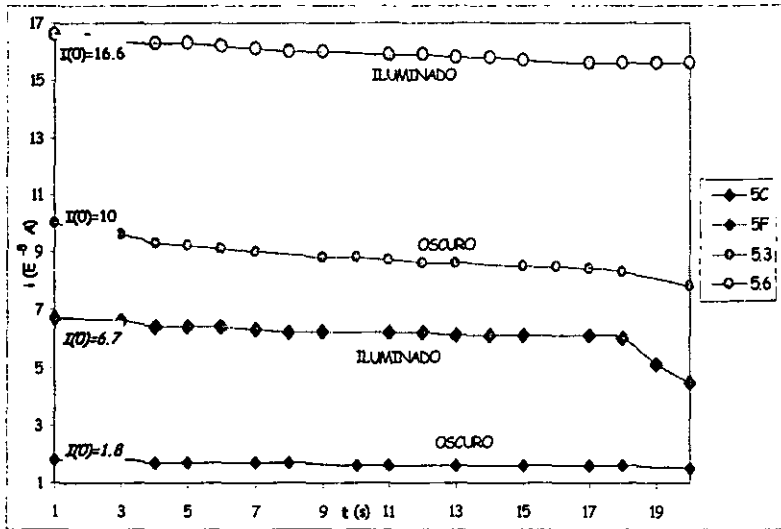


Figura 5.7 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 100mg/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5C y 5F \*) a 1.5Vcte. (líneas 5.3 y 5.6 \*)

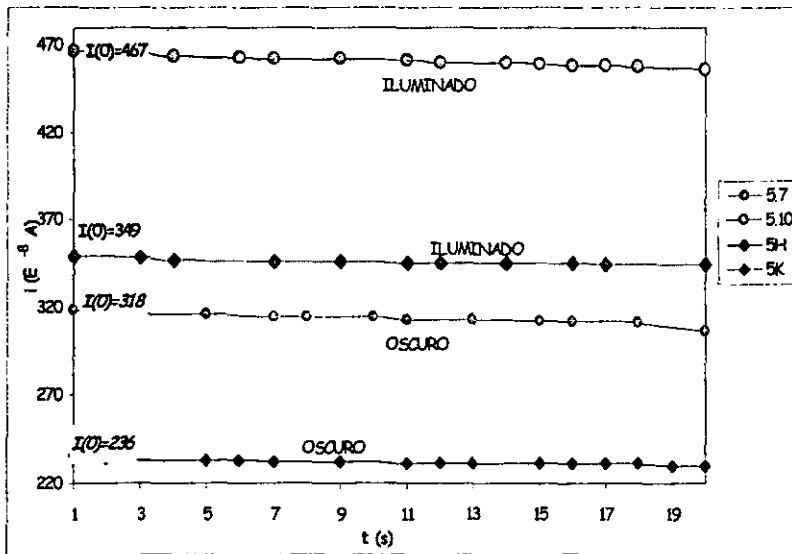


Figura 5.8 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 1g/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5H y 5K \*) y a 1.5Vcte. (líneas 5.7 y 5.10 \*)

\* Ver tabla 5b

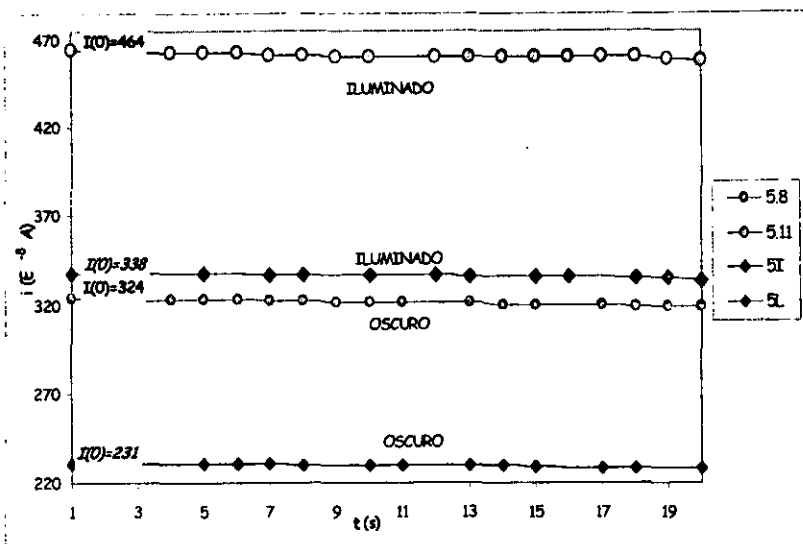


Figura 5.9 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 1g/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5I y 5L \*) y a 1.5Vcte. (líneas 5.8 y 5.11 \*)

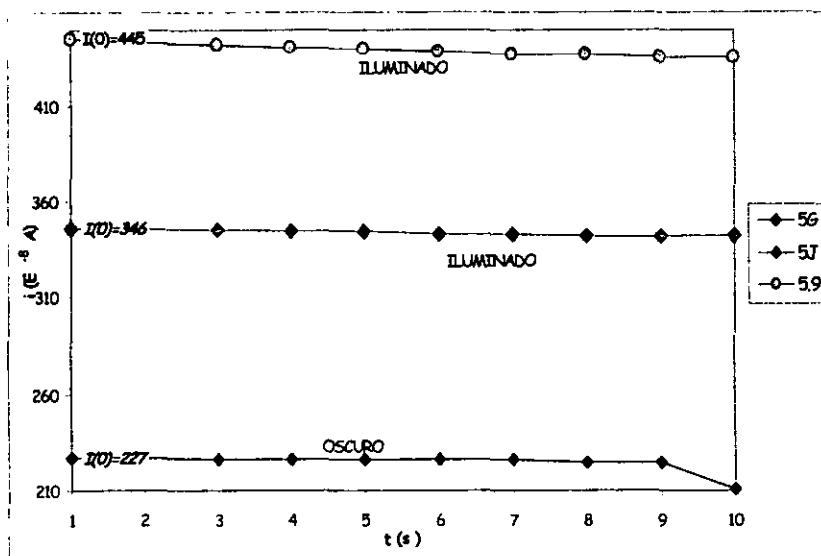


Figura 5.10 Cronoamperogramas de la oxidación de fenol de 1g/L de concentración a 1.0Vcte. (líneas 5G y 5J \*) y a 1.5Vcte. (línea 5.9 \*)

\* Ver en tabla 5b

Las figuras 5.5 a 5.10 corresponden a los cronoamperogramas obtenidos para un potencial fijo de 1.0V y para un potencial fijo de 1.5V. Al inicio de cada línea se señalan los valores de la corriente inicial  $I(O)$ , para cada caso.

En la tabla 5B se encuentran las condiciones de trabajo con las que se realizaron los experimentos, cada uno de ellos es representado por las líneas graficadas en los cronoamperogramas.

Tabla 5B Condiciones de trabajo de los experimentos de cronoamperometría

Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminado	Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminado
5.1	100	10	X		5A	100	10	X	
5.2	100	20	X		5B	100	20	X	
5.3	20	20	X		5C	20	20	X	
5.4	100	10		X	5D	100	10		X
5.5	100	20		X	5E	100	20		X
5.6	20	20		X	5F	20	20		X
	----	-----	----	----	5G	100	10	X	
5.7	100	20	X		5H	100	20	X	
5.8	20	20	X		5I	20	20	X	
5.9	100	10		X	5J	100	10		X
5.10	100	20		X	5K	100	20		X
5.11	20	20		X	5L	20	20		X

En primera instancia se puede observar que no existen variaciones en los cronoamperogramas en cuanto a su forma, pero sí en cuanto a su magnitud, donde los cronoamperogramas de mayor magnitud son los de las figuras 5.5 y 5.6.

Cabe señalar que propiamente se tratan de pulsos de potencial, esto es, solo se tienen graficados los valores de corriente obtenidos a un potencial fijo  $E_1$  (límite superior de

potencial), y un tiempo que de igual forma es fijo(10 y 20s), ya que no se contó con el equipo indicado para la aplicación de la técnica. Sin embargo, en este trabajo, se tratará de obtener la máxima información posible para observar si la técnica es aplicable bajo las condiciones de trabajo que se establecieron.

Para poder realizar un análisis de los cronoamperogramas, la información se dividió en dos partes, la primera que corresponde a la Serie 1, contiene los resultados obtenidos a un potencial fijo de 1.5V, ésta a su vez se subdivide en dos partes con respecto a los resultados obtenidos de los experimentos hechos a las dos diferentes concentraciones con las que se trabajó.

La segunda parte, Serie 2, contiene los datos obtenidos a un potencial fijo de 1.0V, y al igual que la anterior, ésta se subdivide en dos partes que contienen los resultados obtenidos de los experimentos realizados con las concentraciones de trabajo.

En el siguiente bloque, se presentan los diagramas de la Serie 1, en donde se observa el comportamiento de la corriente respecto al tiempo para ambas concentraciones de fenol, 100mg/L y 1g/L, representado en las figuras 5.11 y 5.12 respectivamente.

En donde, para todos los experimentos se mantuvo fijo el potencial de 1.5V.

Donde  $j$  = Densidad de corriente ( $i / A$ )

$i$  = Corriente generada ( Amperes)

$A$  = Área geométrica del electrodo ( $0.78\text{cm}^2$ )

También, se señalan los parámetros de trabajo para cada concentración de la siguiente manera:

$E_i$  = Valor inicial de potencial

$E_1$  = Valor de límite superior de potencial

$E_2$  = Valor de límite inferior de potencial

$E_f$  = Valor final de potencial

SERIE 1

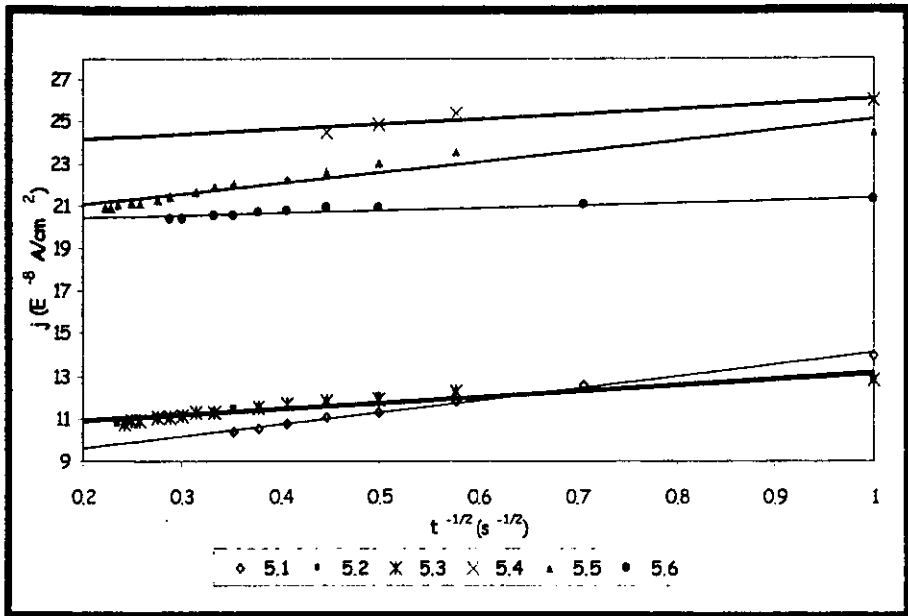


Figura 5.11 Diagrama de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  para la oxidación de fenol de 100mg/L de concentración

Parámetros de trabajo:

	OSCURO	ILUMINADO
$E_i$	-0.1478V	-0.20V
$E_1$	1.5V	1.5V
$E_2$	-0.1478V	-0.20V
$E_f$	-1.5V	-1.5V

En la tabla 5C, se tienen los valores de  $R^2$  y la ecuación respectiva que se obtuvo de la regresión lineal efectuada a los resultados de la figura 5.11, los cuales fueron obtenidos de los diferentes experimentos realizadas con fenol de 100mg/L de concentración y a un potencial fijo de 1.5V.

Se puede observar que los experimentos hechos en oscuro con un intervalo de tiempo de 10s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5.1), y en iluminación con un intervalo de tiempo de 20s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5.5), por su cercanía a la linealidad son los más adecuados y por tanto los más confiables para la aplicación de la ecuación de Cottrell que se refiere a un electrodo planar bajo control difusional. Este comportamiento lineal se observa al realizar la regresión lineal de los datos que contiene el diagrama  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  de la figura 5.11.

Tabla 5C Condiciones de trabajo para la oxidación de Fenol (conc.100mg/L), mediante la técnica cronoamperométrica. Valores de  $R^2$  y ecuación obtenida de la regresión lineal de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$ .

Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecre (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminado	Ecuación	$R^2$
5.1	100	10	X		$Y = 6.2196E-08x + 8.1899E-08$	0.9986
5.2	100	20	X		$Y = 4.5891E-08x + 9.7157E-08$	0.9885
5.3	20	20	X		$Y = 4.5624E-08x + 9.7315E-08$	0.9761
5.4	100	10		X	$Y = 8.4934E-08x + 20.6E-08$	0.9838
5.5	100	20		X	$Y = 7.6596E-08x + 19.215E-08$	0.9931
5.6	20	20		X	$Y = 1.2276E-08x + 20.045E-08$	0.847



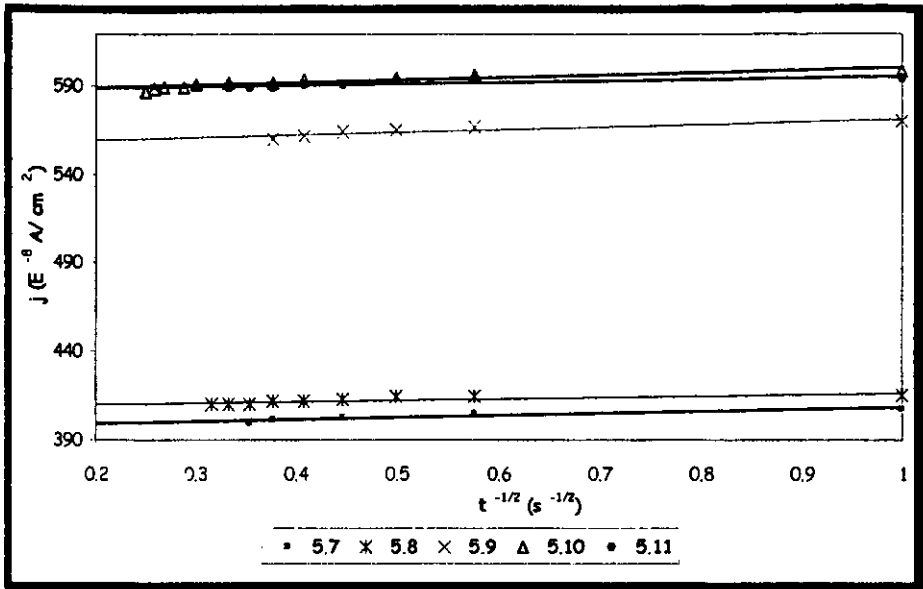


Figura 5.12 Diagrama de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  para la oxidación de fenol de 1g/L de concentración.

Parámetros de trabajo:

	OSCURO	ILUMINADO
$E_i$	-0.3280V	-0.3599V
$E_1$	1.5V	1.5V
$E_2$	-0.3280V	-0.3599V
$E_f$	-1.5V	-1.5V

En la tabla 5D, se tienen los valores de  $R^2$  y la ecuación respectiva que se obtuvo de la regresión lineal efectuada a los resultados de la figura 5.12, los cuales fueron obtenidos de los diferentes experimentos realizadas con fenol de 1g/L de concentración con un potencial fijo de 1.5V.

Se observa que de la regresión lineal aplicada a los datos del diagrama de la figura 5.12, los experimentos hechos en oscuro con un intervalo de tiempo de 20s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5.7), y en iluminación con un intervalo de tiempo

de 10s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5.9), son los más confiables para la aplicación de la Ecuación de Cottrell.

Tabla 5D Condiciones de trabajo para la oxidación de fenol (conc. 1g/L), mediante la técnica cronoamperométrica. Valores de  $R^2$  y ecuación obtenida de la regresión lineal de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$ .

Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminado	Ecuación	$R^2$
5.7	100	20	X		$Y = 21.568E-08x + 392.77E-08$	0.978
5.8	20	20	X		$Y = 17.562E-08x + 404.58E-08$	0.9176
5.9	100	10		X	$Y = 32.341E-08x + 548.64E-08$	0.922
5.10	100	20		X	$Y = 24.438E-08x + 582.83E-08$	0.8972
5.11	20	20		X	$Y = 18.743E-08x + 583.18E-08$	0.8909

Los diagramas de la Serie 2 se presentan en el siguiente bloque, en donde se observa el comportamiento de la corriente respecto al tiempo representado en las figuras 5.13 y 5.14 para ambas concentraciones de fenol (100mg/L y 1g/L); para todos los experimentos se mantuvo fijo el potencial de 1.0V.

Donde  $j$  = Densidad de corriente ( $i / A$ )  
 $i$  = Corriente generada ( Amperes)  
 $A$  = Área geométrica del electrodo ( $0.78cm^2$ )

De igual forma que en el bloque anterior los parámetros de trabajo para cada concentración se muestran de la siguiente manera:

$E_i$  = Valor inicial de potencial  
 $E_1$  = Valor de límite superior de potencial  
 $E_2$  = Valor de límite inferior de potencial  
 $E_f$  = Valor final de potencial

**SERIE 2**

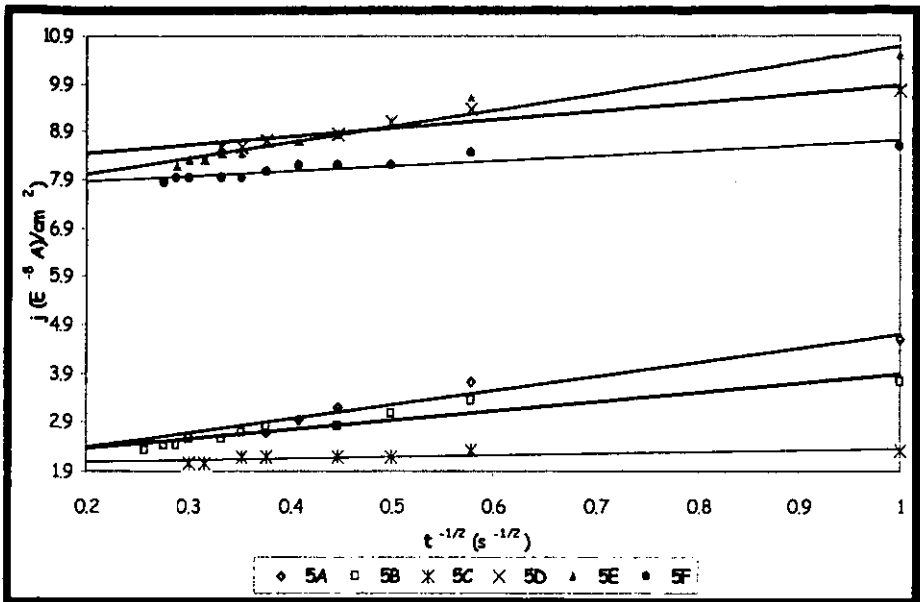


Figura 5.13 Diagrama de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  para la oxidación de fenol de 100mg/L de concentración.

Parámetros de trabajo:

	OSCURO	ILUMINADO
$E_i$	-0.1478V	-0.20V
$E_1$	1.0V	1.0V
$E_2$	-0.1478V	-0.20V
$E_f$	-1.0V	-1.0V

De la misma manera que para los resultados de la Serie 1, se realizó una regresión lineal a los resultados de las experimentaciones realizadas con fenol de 100mg/L de concentración a un potencial fijo de 1.0V, y en la tabla 5E, se presentan los valores de  $R^2$  y la ecuación respectiva.

De acuerdo a los valores de  $R^2$  obtenidos de la regresión lineal, se observa que los experimentos hechos en oscuro con un intervalo de tiempo de 10s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5A), y en iluminación con un intervalo de tiempo de 20s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5E), son los más confiables para la aplicación de la Ecuación de Cottrell, por su cercanía a la linealidad.

Tabla 5E Condiciones de trabajo para la oxidación de fenol(conc.100mg/L), mediante la técnica cronoamperométrica. Valores de  $R^2$  y ecuación obtenida de la regresión lineal de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$ .

Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminada	Ecuación	$R^2$
5A	100	10	X		$Y = 4.3955E-08x + 1.1913E-08$	0.9876
5B	100	20	X		$Y = 2.9959E-08x + 1.5884E-08$	0.9708
5C	20	20	X		$Y = 0.7632E-08x + 1.8476E-08$	0.8342
5D	100	10		X	$Y = 3.2233E-08x + 7.4764E-08$	0.9819
5E	100	20		X	$Y = 4.7646E-08x + 6.7923E-08$	0.9834
5F	20	20		X	$Y = 1.8939E-08x + 7.3428E-08$	0.9391

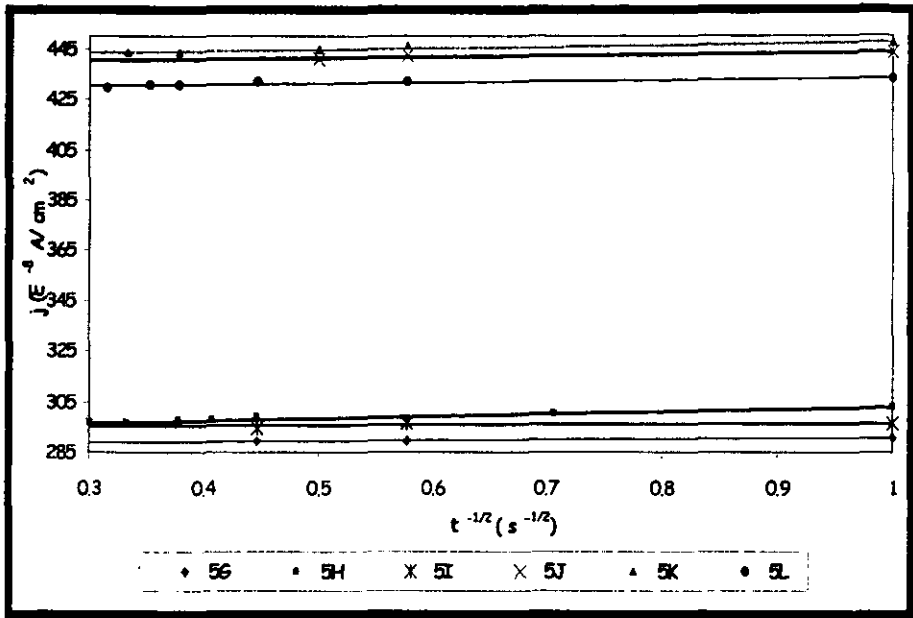


Figura 5.14 Diagrama de  $j$  vs.  $t^{-1/2}$  para la oxidación de fenol de 1g/L de concentración.

Parámetros de trabajo:

	OSCURO	ILUMINADO
$E_i$	-0.3280V	-0.3599V
$E_s$	1.0V	1.0V
$E_e$	-0.3280V	-0.3599V
$E_f$	-1.0V	-1.0V

En la tabla 5F, se muestran los valores de  $R^2$  y la ecuación respectiva de la regresión lineal aplicada a los resultados de los experimentos realizadas con fenol de 1g/L de concentración a un potencial fijo de 1.0V, en donde por el valor de  $R^2$  se puede observar que los experimentos hechos en oscuro con un intervalo de tiempo de 20s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5H), y en iluminación con un intervalo de

tiempo de 10s a una velocidad de rampa de 100mV/s (línea 5J), son los más confiables para la aplicación de la ecuación de Cottrell.

Tabla 5F Condiciones de trabajo para la oxidación de fenol (conc.1g/L), mediante la técnica cronoamperométrica. Valores de  $R^2$  y ecuación obtenida de la regresión lineal de  $j$  vs.  $t^{1/2}$ .

Línea	Velocidad de rampa para llegar a Ecte. (mV/s)	Intervalo de tiempo (s)	Oscuro	Iluminado	Ecuación	$R^2$
5G	100	10	X		$Y = 2.4954E-08x + 288.49E-08$	0.9493
5H	100	20	X		$Y = 8.9932E-08x + 293.73E-08$	0.9584
5I	20	20	X		$Y = 15.554E-08x + 287.59E-08$	0.8495
5J	100	10		X	$Y = 16.651E-08x + 432.73E-08$	0.9911
5K	100	20		X	$Y = 13.38E-08x + 438.36E-08$	0.9566
5L	20	20		X	$Y = 20.219E-08x + 423.18E-08$	0.9121

Para poder analizar la información que brindan los cronoamperogramas, se deben determinar los parámetros cinéticos (coeficiente de difusión  $D$ , constante de velocidad estándar  $K^0$ , constante de velocidad de reacción  $k_f$  y potencial de pico medio  $E_{p/2}$ ) del semiconductor.

Para facilitar el manejo de datos, en la siguiente parte sólo se tomarán en cuenta para los cálculos, aquellos que cumplen con la condición de linealidad para poder aplicar la relación de Cottrell, de tal forma que en la tabla 5G se tienen estos datos.

Tabla 5G Condiciones de trabajo para la oxidación de fenol, mediante la técnica cronoamperométrica. Valores de  $R^2$  y ecuación obtenida de la regresión lineal aplicada a los datos de  $j$  vs.  $t^{1/2}$  de los experimentos que presentan un mejor comportamiento lineal.

Exceso	Concentración	Temperatura	Agitado	Eliminado	Ecuación	$R^2$
5.1	100	10	X		$Y = 6.2196E-08x + 8.1899E-08$	0.9986
5.5	100	20		X	$Y = 7.6596E-08x + 19.215E-08$	0.9931
5.7	100	20	X		$Y = 21.568E-08x + 392.77E-08$	0.978
5.9	100	10		X	$Y = 32.341E-08x + 548.64E-08$	0.922
5A	100	10	X		$Y = 4.3955E-08x + 1.1913E-08$	0.9876
5E	100	20		X	$Y = 4.7646E-08x + 6.7923E-08$	0.9834
5H	100	20	X		$Y = 8.9932E-08x + 293.73E-08$	0.9584
5J	100	10		X	$Y = 16.651E-08x + 432.73E-08$	0.9911

#### CALCULO DE COEFICIENTE DE DIFUSIÓN D

A continuación, se presentan los resultados que se tienen de los coeficientes de difusión, los cuales se obtuvieron aplicando la ecuación de Cottrell a los resultados de los diagramas de densidad de corriente  $j$  contra  $t^{1/2}$ , que presentan las figuras 5.11 a 5.14, pues se observó que en ellos puede ser aplicable esta ecuación, ya que presentan una tendencia lineal, por lo tanto se puede establecer que en primera instancia sí hay control difusional.

Sin embargo, con la situación que se presenta en la figura 5.15 se puede asegurar que dicho comportamiento difusional no es totalmente definido, ya que no se observó una corriente límite al igual que la caída por difusión, lo cual puede deberse a que en la

superficie del electrodo se llevan a cabo otras reacciones a potenciales más altos como lo es la oxidación del agua.

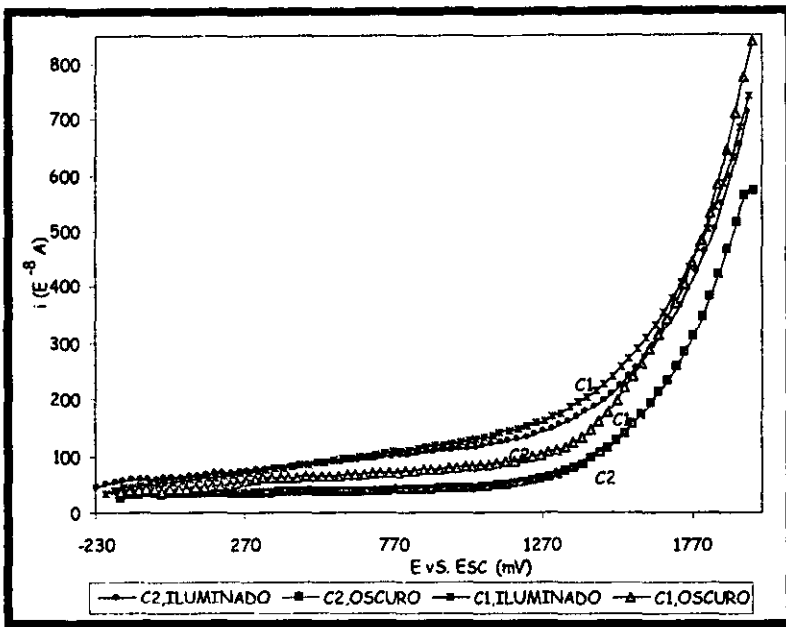


Figura 5.15 Diagramas de  $i$  vs.  $E$  contra ESC de la interfase  $Ti/TiO_2$ -fenol

Considerando esta situación, en lo sucesivo se hablará de parámetros cinéticos aparentes, de tal forma que el coeficiente de difusión  $D$ , se señalará como  $D^*$ .

Para poder obtener los coeficientes de difusión se tiene que al encontrar la pendiente, la cual está dada por la ecuación obtenida de la regresión lineal aplicada a los resultados obtenidos, se sustituyó en la siguiente ecuación:

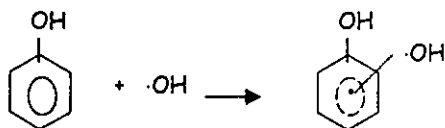
$$D^{*1/2} = dj/dt^{1/2} \left[ \frac{\pi^{1/2}}{nFC_{RO}} \right] \quad \text{Ec. de Cottrell} \quad (\text{ec. 5.1})$$

Donde:

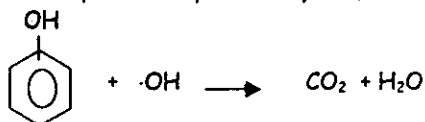
$n$  = puesto que no se sabe exactamente cuantos electrones se transfieren durante el proceso, se establecen dos supuestos con el fin de realizar los cálculos que se requieren.



El 1º supuesto es que  $n=1\text{eq/mol}$  cuando se obtiene el primer compuesto antes de llegar a la oxidación total:



y el 2º supuesto es que  $n=28\text{eq/mol}$ , esto es, que se llega a la completa oxidación:



$F = 96487 \text{ C/eq.}$  constante Faraday

$C_{RO}$  = Es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el seno de la interfase

electrodo-electrolito. En este trabajo se emplean dos concentraciones:

$(c_1)1.0626\text{E}-06\text{mol/cm}^3$  y  $(c_2)1.0626\text{E}-05\text{mol/cm}^3$  (donde  $c_1=100\text{mg/L}$  y  $c_2=1\text{g/L}$ )

**EJEMPLO:**

Para el experimento realizado con fenol de  $100\text{mg/L}$  de conc. $(c_1)$  en condiciones de oscuridad en un intervalo de tiempo de  $10\text{s}$  a una velocidad de  $100\text{mV/s}$ , el cual se indica por la línea 5.1, se tiene que al aplicar la regresión lineal obteniéndose un valor de  $R^2=0.9986$ , lo cual indica que la ecuación de Cottrell puede ser aplicable.

Por lo tanto, tomando el valor de la pendiente que presenta la ecuación de la línea 5.1,  $6.2196\text{E}-08$  y sustituyendo en la ec. 5.1, se tiene:

Para  $n=1\text{eq/mol}$

$$D^{*1/2} = 6.22\text{E}-08 * [\pi^{1/2} / (1 * 96487 * 1.0626\text{E}-06)] = 1.075\text{E}-06$$

$$D^* = 1.156\text{E}-12\text{cm}^2/\text{s}$$

Para  $n=28\text{eq/mol}$

$$D^{*1/2} = 6.22\text{E}-08 * [\pi^{1/2} / (28 * 96487 * 1.0626\text{E}-06)] = 3.84\text{E}-08$$

$$D^* = 1.474\text{E}-15\text{cm}^2/\text{s}$$

Se debe recordar que nunca se llegó con seguridad a un potencial que pudiera asegurar que existe control difusional, pero se trabaja en el supuesto de que esto se ha conseguido, ya que al fijar un potencial constante y suficientemente positivo (en condiciones de control difusional), se puede aplicar la ecuación de Cottrell. Así, en las tablas 5H y 5I se presentan los valores del coeficiente de Difusión ( $D^*$ ):

Tabla 5H Valores de coeficiente de difusión de fenol de concentraciones de 1g/L y 100mg/L obtenidos para  $n=1\text{eq/mol}$  por medio de cronoamperometría.

Línea	Pendiente (m)	$C_{RO}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$D^* \cdot t$	$D^*$ (cm <sup>2</sup> /s)	Oscuro	Iluminado
5.1	6.22E-08	100mg/L	1.07522E-06	1.156106E-12	X	
5.5	7.66E-08	100mg/L	1.32417E-06	1.753415E-12		X
5.7	2.16E-07	1g/L	3.7286E-07	1.390248E-13	X	
5.9	3.23E-07	1g/L	5.591E-07	3.125932E-13		X
5A	4.40E-08	100mg/L	7.59879E-07	5.774165E-13	X	
5E	4.76E-08	100mg/L	8.23688E-07	6.784620E-13		X
5H	8.99E-08	1g/L	1.55471E-07	2.417136E-14	X	
5J	1.67E-07	1g/L	2.87857E-07	8.286159E-14		X

Tabla 5I Valores de coeficiente de difusión de fenol de concentraciones de 1g/L y 100mg/L obtenidos para  $n=28\text{eq/mol}$  por medio de cronoamperometría.

Línea	Pendiente (m)	$C_{RO}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$D^* \cdot t$	$D^*$ (cm <sup>2</sup> /s)	Oscuro	Iluminado
5.1	6.22E-08	100mg/L	3.84008E-08	1.474625E-15	X	
5.5	7.66E-08	100mg/L	4.72916E-08	2.236499E-15		X
5.7	2.16E-07	1g/L	1.33164E-08	1.773276E-16	X	
5.9	3.23E-07	1g/L	1.99679E-08	3.987158E-16		X
5A	4.40E-08	100mg/L	2.71385E-08	7.365007E-16	X	
5E	4.76E-08	100mg/L	2.94174E-08	8.653852E-16		X
5H	8.99E-08	1g/L	5.55255E-09	3.083082E-17	X	
5J	1.67E-07	1g/L	1.02806E-08	1.056908E-16		X

De los resultados de coeficientes de difusión se observa que para concentraciones de 100mg/L de fenol, éstos resultan ser mayores en comparación con los obtenidos a concentraciones de 1g/L, esta tendencia es igual tanto para la transferencia de 1 electrón como para la de 28 electrones. Este comportamiento puede deberse a que el área del electrodo que se utilizó fue tan pequeña que no se formaron tantos sitios activos como radicales hidroxilo para poder oxidar al fenol. También se nota que al iluminar el sistema, los valores de los coeficientes se incrementan en comparación con los que se obtuvieron en condiciones de oscuridad. Por otro lado, los coeficientes de difusión obtenidos son bastante pequeños en comparación con el valor reportado típicamente, que es de 4.5 a 5.0X10E-05 cm<sup>2</sup>/s<sup>39</sup>.

#### *CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN $k_f$*

De igual forma que para el coeficiente de difusión, en este caso, se hablará de una constante de velocidad de reacción aparente  $k_f^*$ .

Para obtener la constante de velocidad de reacción  $k_f^*$ , se hará uso de la ecuación utilizada en un estudio previo 39:

$$I(O) = nFA k_f^* C_{RO} \quad (\text{ec. 5.2})$$

En donde:

$I(O)$  = Es la corriente inicial la cual se obtiene de los diferentes cronoamperogramas en unidades de A.

$n$  = Son los electrones que se transfieren en unidades de eq/mol. Se consideran los dos supuestos que se establecieron para obtener el coeficiente de difusión.

$F$  = 96487 C/eq. (es la constante Faraday)

$A$  = Es el área del electrodo en cm<sup>2</sup>

$C_{RO}$  = Es la concentración de iones OH<sup>-</sup> en el seno de la interfase electrodo-electrolito.

Así, para el sistema se tiene que:

$n = 1\text{eq/mol}$  (cuando se obtiene el primer producto)

$n = 28\text{eq/mol}$  (cuando se obtiene la completa oxidación)

$F = 96487 \text{ C/eq.}$

$$A = 0.78 \text{ cm}^2$$

$C_{RO}$  debe estar dado en unidades de mol/cm<sup>3</sup>, por lo que se realizó una conversión de g/L a mol/cm<sup>3</sup>: para 100mg/L 1g/L  
Tenemos 1.0626E-06mol/cm<sup>3</sup> 1.0626E-5mol/cm<sup>3</sup>

$I(O)$  = se obtuvo de los resultados presentados en los cronoamperogramas de las figuras 5.5 a 5.10, tomando el valor de la corriente en la que se hizo el alto total del barrido de potencial para dar lugar al pulso de potencial, es decir, se tomó el valor de la corriente que se registró al llegar al potencial fijo  $E_1$  (1.0 y 1.5V), manteniéndolo constante en un periodo de tiempo determinado (10 y 20s) de cada uno de los experimentos.

#### EJEMPLO:

Para el experimento realizado con fenol de 100mg/L de conc. ( $c_i$ ) en condiciones de oscuridad en un intervalo de tiempo de 10s a una velocidad de 100mV/s, el cual es indicado por la línea 5.1, donde el valor de  $I(O)$ = 1.09E-07. Al sustituir los datos en la ec. 5.2, se despeja a  $k_f^*$ , de lo cual se obtiene:

Para  $n=1\text{eq/mol}$

$$k_f^* = I(O) / \eta F A C_{RO} \quad (\text{ec. 5.3})$$

$$k_f^* = 1.09\text{E}-07 / (1 * 96487 * 0.78 * 1.0626\text{E}-06)$$

$$k_f^* = 1.36\text{E}-06 \text{ cm/s}$$

Para  $n=28\text{eq/mol}$

$$k_f^* = I(O) / \eta F A C_{RO} \quad (\text{ec. 5.3})$$

$$k_f^* = 1.09\text{E}-07 / (28 * 96487 * 0.78 * 1.0626\text{E}-06)$$

$$k_f^* = 4.86\text{E}-08 \text{ cm/s}$$

Es así como en las tablas 5J y 5K se muestran los valores de  $K_f$  que se obtuvieron:

Tabla 5J Valores de  $k_f$  en la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -Fenol de conc. de 1g/L y 100mg/L obtenidos para una n=1eq/mol.

FILA	I [O] (A)	Oscuro	Iluminado	C <sub>RO</sub> (mol/cm <sup>3</sup> )	K <sub>f</sub> (cm/s)
5.1	1.09E-07	X		100mg/L	1.36299E-06
5.5	1.91E-07		X	100mg/L	2.38836E-06
5.7	3.18E-06	X		1g/L	3.97644E-06
5.9	4.45E-06		X	1g/L	5.56451E-06
5A	3.60E-08	X		100mg/L	4.50162E-07
5E	8.20E-08		X	100mg/L	1.02537E-06
5H	2.36E-06	X		1g/L	2.95107E-06
5J	3.46E-06		X	1g/L	4.32656E-06

Tabla 5K Valores de  $k_f$  en la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -Fenol de conc. de 1g/L y 100mg/L obtenidos para una n=28eq/mol.

FILA	I [O] (A)	Oscuro	Iluminado	C <sub>RO</sub> (mol/cm <sup>3</sup> )	K <sub>f</sub> (cm/s)
5.1	1.09E-07	X		100mg/L	4.86783E-08
5.5	1.91E-07		X	100mg/L	8.52986E-08
5.7	3.18E-06	X		1g/L	1.42016E-07
5.9	4.45E-06		X	1g/L	1.98732E-07
5A	3.60E-08	X		100mg/L	1.60772E-08
5E	8.20E-08		X	100mg/L	3.66204E-08
5H	2.36E-06	X		1g/L	1.05395E-07
5J	3.46E-06		X	1g/L	1.5452E-07

Comparando los resultados obtenidos para las constantes de velocidad de reacción  $k_f$ , se observa que los valores de  $k_f$  resultan ser mayores a concentraciones de 1g/L de fenol, que para los obtenidos a concentraciones de 100mg/L, sin embargo, por medio de la voltamperometría cíclica se observó que al trabajar con soluciones de 1g/L de fenol, esta concentración resulta no ser tan grande como para oxidar más fenol que al trabajar con concentraciones de 100mg/L. Además, se observó que al irradiar el

sistema se obtienen constantes de velocidad estándar más grandes que cuando se trabaja en oscuro.

La tendencia en los valores de  $k_f$ , es la misma para los obtenidos cuando se transfiere 1 electrón que para cuando sucede la transferencia de los 28 electrones para la completa oxidación del fenol.

#### ***OBTENCIÓN DEL POTENCIAL DE PICO MEDIO $E_{p/2}$ Y CONSTANTE DE VELOCIDAD ESTÁNDAR $k$***

Para poder obtener los valores de la constante de velocidad estándar, primero se debe obtener el potencial de pico medio  $E_{p/2}$ . Partiendo de que el potencial formal  $E^\circ$  se determina como el potencial al cual la corriente  $i(t) = i_D(t)/2^{39}$ , a este potencial resultante se le denominará como potencial de pico medio  $E_{p/2}$ . De tal forma que para obtener el  $E_{p/2}$ , se tomó el valor del potencial en el cual la corriente es la mitad de la corriente de oxidación total alcanzada, lo cual se muestra en los diagramas de  $i$  contra  $E$  vs. ESC que se muestran en la figura 5.16.

En este caso, para el sistema de estudio, se hablará de un potencial de pico medio aparente  $E_{p/2}^*$ , pues como se había explicado anteriormente, al construir la gráfica de corriente contra potencial con los datos obtenidos a diferentes potenciales de oxidación fijos no se observó una corriente límite, al igual que la caída por difusión, éste fenómeno se observa en el diagrama de la figura 5.15.

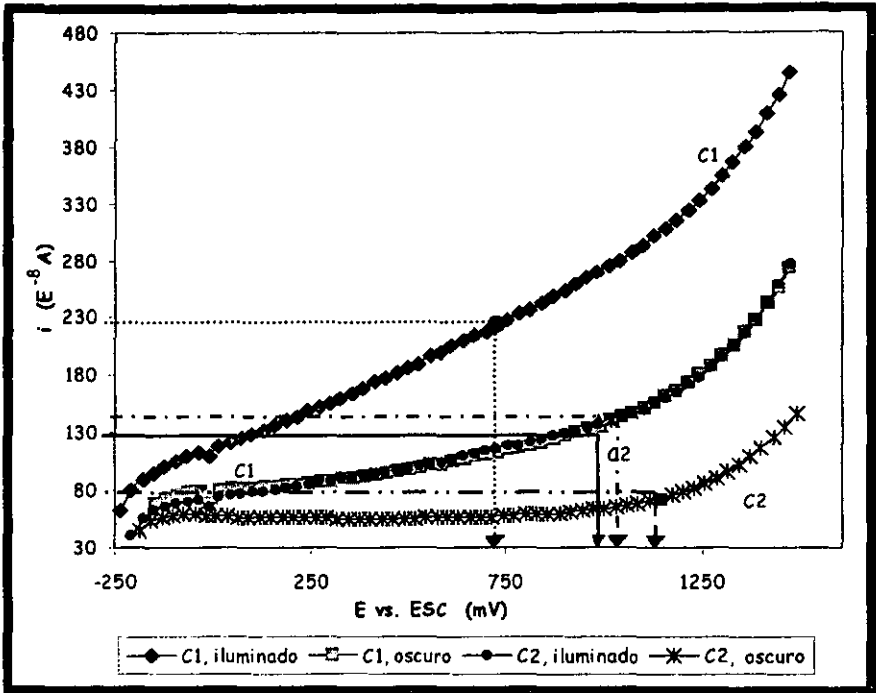


Figura 5.16 Diagramas de  $i$  vs.  $E$  contra ESC de la interfase  $Ti/TiO_2$  -fenol para obtener  $E_{P/2}$

Los valores de  $E_{P/2}$  que se obtuvieron son los siguientes:

CONCENTRACIÓN	CONDICIÓN	$E_{P/2}$ (vs. ESC)
100mg/L	oscuro	0.985 V
100mg/L	iluminado	0.738 V
1g/L	oscuro	1.141 V
1g/L	iluminado	1.000 V

En la literatura 13 encontramos los siguientes valores de potencial de pico medio para fenol

$E_{P/2} = 0.52V$  vs. ESC en Pt a un pH=9

$E_{P/2} = 0.711V$  vs. ESC en grafito a un pH=5.2

Por otro lado, con los valores obtenidos de  $K_f$  y  $E_{P/2}$ , se construirá un diagrama de  $\log k_f$  vs.  $E$  contra ESC (figura 5.17), para obtener la constante de velocidad estándar

$K^\circ$ , que, por el hecho de contar con un potencial de media onda aparente, esta constante de velocidad estándar también se considerará como aparente  $K^\circ$ .

En la tabla 5L y 5M se muestran los valores de  $\log K_f^\circ$  que se utilizarán para construir el diagrama de  $\log k_f^\circ$  vs. E contra ESC para obtener  $K^\circ$ .

Para fines prácticos, se presenta una nueva notación en las líneas, de tal manera que la línea A1 representa las líneas 5A y 5.1, las cuales se unieron para poder obtener el diagrama de  $\log k_f^\circ$  vs. E contra ESC, la línea E5 representa las líneas 5E y 5.5, y así sucesivamente. En ella también se tienen los valores de  $\log k_f^\circ$  a 1.9Vcte. obtenidos experimentalmente en voltamperometría cíclica y los valores de  $\log k_f^\circ$  a 0.5Vcte. obtenidos por extrapolación de los diagramas de las figuras 5.17 y 5.18, ya que no se tienen datos experimentales a este potencial y se requieren para los cálculos de la constante de velocidad estándar aparente.

Tabla 5L. Valores de  $\log K_f^\circ$  en la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol a concentraciones de 1g/L y 100mg/L, para n=1eq/mol.

LÍNEA	LOG $K_f^\circ$			
	0.5 V vs. ESC	1.0V vs. ESC	1.5V vs. ESC	1.9V vs. ESC
A1	-6.767442	-6.3466307	-5.8655067	-5.3803875
E5	-6.354651	-5.9891194	-5.6218999	-5.2597839
H7	-5.662791	-5.5300212	-5.4005061	-5.288235
J9	-5.476744	-5.3638571	-5.2545732	-5.1813503

Tabla 5M. Valores de  $\log K_f^\circ$  en la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol a concentraciones de 1g/L y 100mg/L, para n=28eq/mol.

LÍNEA	LOG $K_f^\circ$			
	0.5 V vs. ESC	1.0V vs. ESC	1.5V vs. ESC	1.9V vs. ESC
A1	-8.272727	-7.7937888	-7.3126648	-6.9585713
E5	-7.798701	-7.4362774	-7.0690579	-6.8527273
H7	-7.103896	-6.9771793	-6.8476641	-6.7389753
J9	-6.922078	-6.8110152	-6.7017312	-6.6403896



La constante de velocidad estándar aparente  $K^{\circ}$ , se obtuvo del diagrama de la figura 5.17 en donde se tienen graficados los valores de  $\log k_f$  vs.  $E$  contra ECS, de los experimentos realizados a diferentes condiciones.

Se fijaron los valores de  $E_{P/2}^{\circ}$  para cada caso y se extrapolaron hasta las líneas que describen las condiciones de trabajo, de ahí se llevó en dirección a los valores de  $\log K_f^{\circ}$  los cuales serán los correspondientes a los valores de  $\log K^{\circ}$ , de tal forma que al calcular el antilogaritmo de éste, se obtiene el valor de  $K^{\circ}$ . Este procedimiento se realizó para  $n=1\text{eq/mol}$  y  $n=28\text{eq/mol}$ .

A manera de ejemplo, en la figura 5.17 se tomó la línea H7 que describe las condiciones de trabajo para el experimento hecho con fenol de  $1\text{g/L}$  de concentración en condiciones de iluminación, donde el potencial de media onda aparente  $E_{P/2}^{\circ}$  es de  $1.0\text{V}$ . Se tiene la extrapolación que se muestra con una línea punteada sobre la gráfica que se tiene en la figura 5.17 y el valor de  $\log K_f^{\circ}$  que se encontró fue de  $-5.4883$ , de tal forma que al obtener el antilogaritmo se obtuvo un valor de  $3.25\text{E}-06$ , el cual corresponde a la constante de velocidad estándar  $K^{\circ}$  para  $n=1\text{eq/mol}$ .

Para  $n=28\text{eq/mol}$ , siguiendo con la línea H7 como ejemplo, se tiene que el potencial de media onda aparente  $E_{P/2}^{\circ}$  es de  $1.0\text{V}$ . Se tiene la extrapolación que se muestra con una línea punteada sobre la gráfica que se tiene en la figura 5.18 y el valor de  $\log K_f^{\circ}$  que se encontró fue de  $-6.941158$ , de tal forma que al obtener el antilogaritmo se obtuvo un valor de  $1.15\text{E}-07$ , el cual corresponde a la constante de rapidez estándar  $K^{\circ}$ .

Todos los valores de las constantes de velocidad estándar calculadas se presentan en las tablas 5N y 5Ñ.

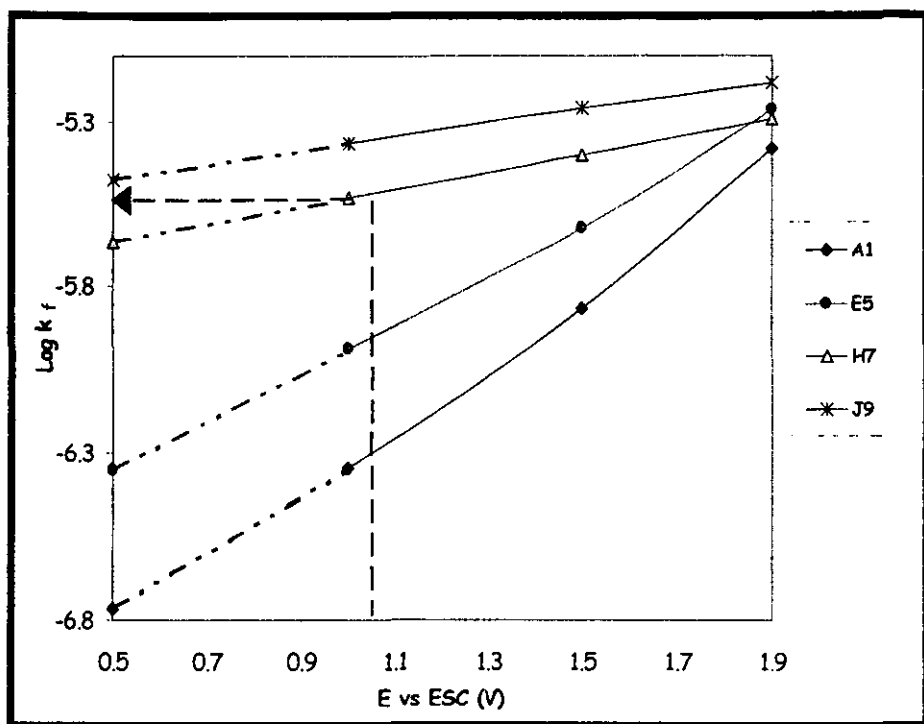


Figura 5.17 Gráfica de  $\log K_f^{\circ}$  vs. E contra ESC de la interfase  $\text{Ti/TiO}_2$  -fenol para obtener  $K^{\circ}$  para  $n=1\text{eq/mol}$ .

Tabla 5N Valores de  $K^{\circ}$  de la interfase  $\text{Ti/TiO}_2$  -fenol, para  $n=1\text{eq/mol}$ .

Línea	Condición	Conc. De Fenol	$\log K_f^{\circ}$	$K^{\circ}$
A1	Oscuro	100mg/L	-6.372092992	4.24E-07
E5	Iluminado	100mg/L	-6.186046496	6.51E-07
H7	Oscuro	1g/L	-5.488372052	3.25E-06
J9	Iluminado	1g/L	-5.36385712	4.33E-06

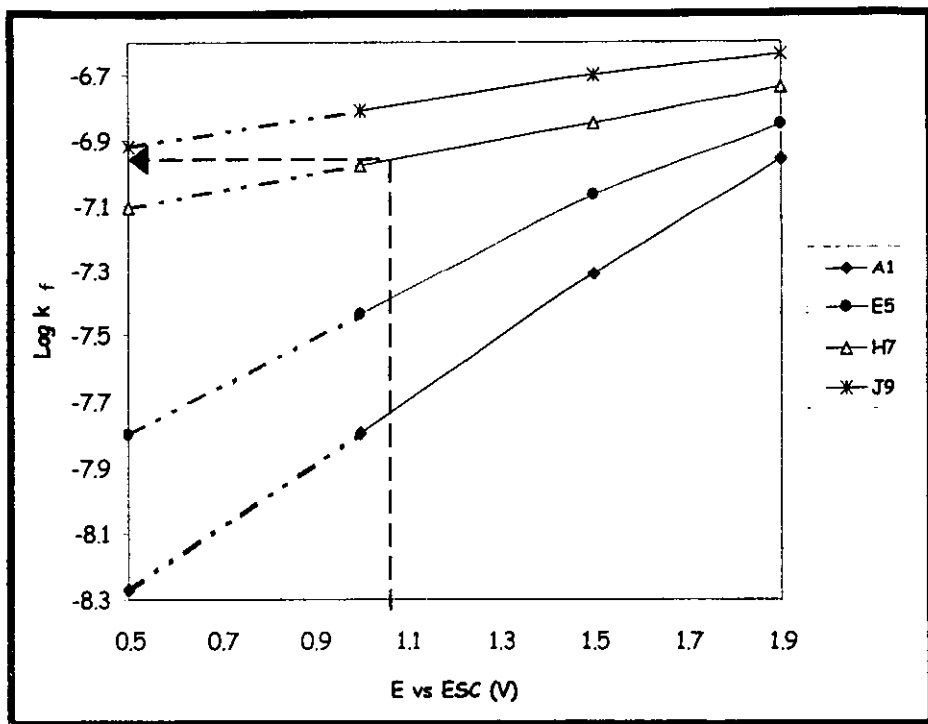


Figura 5.18 Gráfica de  $\log K_f$  vs. E contra ESC de la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol para obtener K<sup>o</sup> para n=1eq/mol.

Tabla 5Ñ Valores de K<sup>o</sup> de la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol, para n=28eq/mol.

LINEA	CONDICIÓN	Conc. De Fenol	log K <sub>f</sub> <sup>o</sup>	K <sup>o</sup>
A1	Oscuro	100mg/L	-7.811688288	1.54E-08
E5	Iluminado	100mg/L	-7.62987012	2.34E-08
H7	Oscuro	1g/L	-6.941158408	1.15E-07
J9	Iluminado	1g/L	-6.81101515	1.55E-07

De los resultados presentados en las tablas 5N y 5Ñ, se observa que los valores de  $K^{\circ}$  se obtienen más grandes a altas concentraciones de fenol que a bajas concentraciones. Así mismo, se observa una vez más que se obtienen valores de  $K^{\circ}$  más pequeñas cuando se trabaja en oscuro que cuando el sistema es iluminado.

De la referencia 16 se tiene que para comprobar que un sistema es reversible, cuasi-reversible o irreversible se debe cumplir con las siguientes condiciones:

- 1.- Es reversible sí:  $k^{\circ} \geq 0.3 v^{\ddagger} \text{ cm/s}$
- 2.- Es cuasi-reversible sí:  $0.3 v^{\ddagger} \geq k^{\circ} \geq 2 \times 10^{-5} v^{\ddagger}$
- 3.- Es irreversible sí:  $k^{\circ} \leq 2 \times 10^{-5} v^{\ddagger}$

En donde:

$$K_f = k^{\circ} \exp \left[ \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) (E - E^{\circ}) \right] \quad (\text{Ec. 5.4})$$

$$K_b = k^{\circ} \exp \left[ \left( - \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \right) (E - E^{\circ}) \right] \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Donde  $K_b$  es la constante de velocidad de reacción de reducción,  $K_f$  es la constante de velocidad de reacción de oxidación,  $k^{\circ}$  es la constante de velocidad estándar,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $E^{\circ}$  es el potencial formal.

Puesto que al principio se propuso que el sistema de trabajo es irreversible, se observa que al comparar los valores de las constantes de velocidad estándar con la condición número 3, se verifica que efectivamente se trata de un sistema de tipo irreversible. Los valores de esta comparación se observan en la tabla VI.O, donde  $v = 0.1 \text{ V/s}$  ( $100 \text{ mV/s}$ ).

EJEMPLO:

Para la línea A1 se obtuvo un  $K^{\circ} = 4.24 \times 10^{-7}$  que resultó ser menor que la condición de  $2 \times 10^{-5} v^{\ddagger}$ , la cual para el sistema es igual a  $6.32 \times 10^{-6}$  para  $n=1 \text{ eq/mol}$ . Esto es:

$$4.24 \times 10^{-7} \leq 6.32 \times 10^{-6}$$

Tabla 5P Valores de  $K^{\circ}$  para determinar si el sistema es irreversible, para  $n=1\text{eq/mol}$  y  $n=28\text{eq/mol}$ . Donde la condición de  $K^{\circ} < 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  se cumple para en los casos.

Línea	Condición	Conc. De Fenol	$K^{\circ}$ (n=1eq/mol)	$2 \times 10^{-5} v^{1/2}$	$K^{\circ}$ (n=28eq/mol)	$2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
A1	Oscuro	100mg/L	4.24E-07	6.32E-06	1.54E-08	6.32E-06
E5	Iluminado	100mg/L	6.51E-07	6.32E-06	2.34E-08	6.32E-06
H7	Oscuro	1g/L	3.25E-06	6.32E-06	1.15E-07	6.32E-06
J9	Iluminado	1g/L	4.33E-06	6.32E-06	1.55E-07	6.32E-06

### CALCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA $\alpha$

De la misma referencia 16, se tomará la ecuación que describe la constante de velocidad de reacción en el sentido de la oxidación, para poder obtener el coeficiente de transferencia  $\alpha$ .

$$K_f = k^{\circ} \exp \left[ \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) (E - E^{\circ}) \right] \quad (\text{Ec. 5.4})$$

El coeficiente de transferencia se obtiene al derivar la ecuación 6.4 con respecto a  $(E - E^{\circ})$ , en donde se tiene que la pendiente es igual a  $\alpha n F / RT$ , esta pendiente se obtiene mediante los diagramas de  $\log K_f^{\circ}$  vs.  $E$  contra ESC que se presentan en las figuras 5.17 y 5.18.

$$\log K_f = \log k^{\circ} \left[ \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) (E - E^{\circ}) \right] \quad (\text{Ec. 5.6})$$

$$\frac{\partial \log K_f}{\partial \xi} = \log k^{\circ} \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) \quad \text{donde } \xi = (E - E^{\circ}) \quad (\text{Ec. 5.7})$$

Así:

$$\log K_f = \log k^{\circ} \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) (\xi) \quad (\text{Ec. 5.8})$$

De tal forma que al obtener la pendiente de las rectas descritas por A1, E5, H7 y J9, se despejará  $\alpha$ . Los valores de  $\alpha$  se tienen en las tablas 5Q y 5R.

### EJEMPLO:

Para la línea A1 se tiene que el valor de la pendiente es de 0.9838, así, despejando  $\alpha$  se tiene:

$$(\text{Pendiente}) m = \alpha n F / RT \quad (\text{Ec. 5.9})$$

$$\alpha = m (RT / nF)$$

(Ec. 5.10)

donde  $(RT/nF) = \phi$  ya que es un valor constante.

Tabla 5Q Valores de  $\alpha$  de la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol, para n=1eq/mol.

Línea	Condición	Conc. De Fenol	Pendiente (anF/RT)	$\phi = RT/nF$	$\alpha$
A1	Oscuro	100mg/L	0.9838	2.35E-02	2.32E-02
E5	Iluminado	100mg/L	0.775	2.35E-02	1.82E-02
H7	Oscuro	1g/L	0.2664	2.35E-02	6.27E-03
J9	Iluminado	1g/L	0.2123	2.35E-02	5.00E-03

Tabla 5R Valores de  $\alpha$  de la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> -fenol, para n=28eq/mol.

Línea	Condición	Conc. De Fenol	Pendiente (anF/RT)	$\phi = RT/nF$	$\alpha$
A1	Oscuro	100mg/L	0.942	8.41E-04	7.92E-04
E5	Iluminado	100mg/L	0.6841	8.41E-04	5.75E-04
H7	Oscuro	1g/L	0.2603	8.41E-04	2.19E-04
J9	Iluminado	1g/L	0.2038	8.41E-04	1.71E-04

Finalmente se observa que los valores obtenidos para  $\alpha$  son mayores a concentraciones de 100mg/L y que disminuyen a concentraciones de 1g/L. Por otro lado, se tiene que al trabajar con el sistema iluminado las constantes de transferencia son menores que cuando se trabaja en oscuro.

# CAPÍTULO 6

*No pretendas que las cosas salgan como tu quieres.  
Desea, más bien, que se produzcan tal como se  
producen y serás feliz.*

*Anónimo.*

## CAPITULO 6

### "CONCLUSIONES"

En lo que respecta a la foto-oxidación del fenol con el electrodo semiconductor  $Ti/TiO_2$ , se observa que la voltamperometría cíclica es una técnica muy sencilla y rápida para obtener resultados de tipo cualitativo, teniendo las siguientes conclusiones:

Al aumentar la concentración de fenol en los experimentos de fotoelectro-oxidación, la respuesta de corriente y las reacciones que se dan en la interfase se dan en menor cantidad, probablemente porque el sistema llega a un punto de saturación, es decir, que no pueden oxidarse más moléculas que sitios activos existentes en el electrodo o radicales libres formados ( $\cdot OH$ ), por lo que se podría hablar de una corriente límite efectiva.

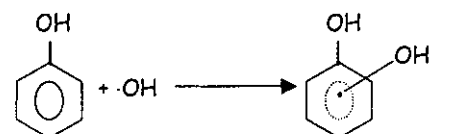
Se debe considerar que en este estudio se utilizó un electrodo semiconductor de área muy pequeña ( $1cm^2$ ) y que no se utilizó algún otro medio como el burbujeo de oxígeno para evitar la recombinación de los sitios activos (pares electrón-hueco), para poder generar más radicales hidroxilo, ya que los electrones y huecos producidos no solo pueden emigrar a la superficie de la película y provocar reacciones redox por medio de un proceso fotocatalítico, sino que también pueden recombinarse y producir calor.

También en forma cualitativa, se tiene que al irradiar la superficie del electrodo de  $Ti/TiO_2$  con energía luminosa de 150W de Xe, se observa que el primer paso para el inicio de la degradación de fenol es la generación de sitios activos (electrón-hueco), tendiendo esta fotodegradación hacia la oxidación del compuesto.

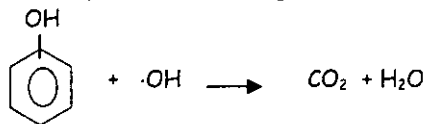


Sin embargo, no se tienen resultados cuantitativos de esta fotooxidación para poder establecer que los electrodos de placas de Ti/TiO<sub>2</sub> obtenidas por anodizado pueden ser utilizadas para la limpieza y tratamiento de grandes cantidades de aguas contaminadas con compuestos orgánicos de difícil tratamiento por métodos convencionales, como es en este caso el fenol.

En general, los productos resultantes en la fotodegradación de fenol sobre TiO<sub>2</sub> pueden ser totalmente oxidados a bióxido de carbono y agua.<sup>20,22,25,43,44</sup> La velocidad de oxidación depende de una mayor área o superficie de oxidación. Sin embargo, en este estudio se proponen dos mecanismos de reacción, uno para la obtención del primer compuesto antes de llegar a la oxidación total:



y el otro para cuando se llega a la completa oxidación:



ya que como se mencionó anteriormente, se sabe que efectivamente el fenol se fotooxida con electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>, más no se conoce con precisión el mecanismo de reacción.

Por otro lado, se tiene que la técnica de cronoamperometría resulta ser muy útil en la determinación de parámetros cinéticos del sistema. Sin embargo, se debe considerar que en la aplicación de esta técnica sólo se obtienen resultados demostrativos, es decir, se trataron de obtener los parámetros cinéticos siguiendo los pasos que se describen en el estudio hecho por Nogami y Nishiyama 39, pero el equipo con el que se cuenta en el laboratorio no es el apropiado para asegurar que se puede llegar a la

condición de difusión, así mismo, se debe tomar en cuenta que el área y geometría del electrodo es muy pequeña, lo cual es otro factor que afecta los resultados debido a que los procesos de difusión están relacionados con ello. Por lo tanto, en este trabajo se observa la reproducibilidad de los experimentos.

Por medio de la técnica de cronoamperometría se obtuvieron los parámetros cinéticos del sistema. Uno de ellos es la constante de velocidad estándar  $K^0$ , con la cual se comprueba que el sistema es irreversible al cumplir la condición de que:

$K^0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ ; dado que se obtienen valores de  $K^0$  en órdenes de magnitud que van de E-06 a E-08.

Tomando el ejemplo dado para la línea A1, se obtuvo un  $K^0 = 4.24E-07$  que resultó ser menor que la condición de  $2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ , el cual es igual a  $6.32E-06$  para  $n = 1eq/mol$ . Esto es:  $4.24E-07 < 6.32E-06$ , lo cual confirma la irreversibilidad del sistema.

También se tienen los resultados de las constantes de transferencia  $\alpha$ , de las cuales se tiene que a altas concentraciones de fenol, éstas resultan ser de mayor magnitud a las obtenidas a bajas concentraciones. Comparando los valores obtenidos de  $\alpha$  con los de la referencia 39 ( $\alpha = 7.5 \times 10^{-2}$ ), se observa que son del mismo orden de magnitud, lo cual refleja que la transferencia de electrones de la banda de conducción a la superficie requiere de un sobrepotencial, mientras que la transferencia de huecos no lo necesita.<sup>39</sup>

Comparando otro de los parámetros cinéticos que se tienen,  $k_f$ , se observa que a baja concentración (100mg/L) los valores de esta constante son de menor magnitud que los obtenidos a mayor concentración (1g/L); sin embargo, en la voltamperometría cíclica la corriente máxima a altas concentraciones no es mayor que la alcanzada a bajas concentraciones. Esto puede deberse a que todos los radicales  $\cdot OH$  generados se consumen, o bien, todos los sitios activos se saturan a una concentración determinada,

y al aumentar la concentración de la sustancia electroactiva, en lugar de que se favorezca la reacción, ésta se entorpece. De tal forma que la concentración límite se da probablemente en las  $k_f$  obtenidas a altas concentraciones(1g/L).

Finalmente, se observa que los valores de los coeficientes de difusión  $D$ , son de mayor magnitud a bajas concentraciones y que disminuyen a altas concentraciones, lo cual puede indicar que a bajas concentraciones se logra un régimen difusional, pero a altas concentraciones aparecen otros procesos como la convección que entorpece la difusión, y además, la cantidad de sitios activos y/o radicales  $\cdot\text{OH}$  formados en la superficie electródica es menor a la requerida por las especies que llegan a ella para interaccionar. De tal manera que al final se tiene un control cinético y no uno por transferencia de masa.

También, se observa que al irradiar el sistema se obtienen parámetros cinéticos de mayor magnitud que cuando se trabaja en oscuro a cualquier concentración, lo cual indica que efectivamente se observa una fotocatalisis.

# *BIBLIOGRAFÍA*

## BIBLIOGRAFÍA

1. - González R., E., Hernández G., L. D.. "Estudio del  $\text{TiO}_2$  Como Electrodo Semiconductor Policristalino", Tesis, Fac. Química, U.N.A.M. 1984
- 2.- The Merck Index, "An Encyclopedia of Chemical Drugs and Biological", 11th Edition, Rahway, N. Y. 1989 pp. 1982-1983
3. - Thorpe, E.. "Enciclopedia de Química Industrial", Labor S. A., España 1982 Vol. 6, 522-523
4. - Ullmann, F.. "Enciclopedia de Química Industrial", Ed. Gustavo Gili, Barcelona 1980 Vol. 8, 381-392.
- 5.- P., Salvador. "Influence of pH on the Potential Dependence of the Efficiency of Water Photo-oxidation at  $\text{TiO}_2$  Electrodes", *J. electrochem. Soc.*, 1981, 9, (128), 1895-1900.
- 6.- A. J. Bard, "Photoelectrochemistry", *Science*, 1980, 207, (4427), 139-144
- 7.- A. Fujishima, K. Honda.. "Electrochemical Evidence for the Mechanism of Primary Stage of Photosynthesis", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 4, (44), 1148-1150.
- 8.- A. Fujishima, K. Honda.. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor eElectrode", *Nature*, 1972, 238, 37-38.
- 9.- A. J. Bard, S. N. Frank.. "Heterogeneous Photocatalytic of Cyanide Ion in Aqueous Solution at  $\text{TiO}_2$  Powder", *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 1, (99), 303-307.
- 10.- A. J. Bard, "Heterogeneous Photosynthetic Production of Amino acids from Methane - amine - water at  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3127.
- 11.- Michael R. Hoffman, Scott T. Martin, Wonyoung Choi, Detlef W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96
- 12.- N. P. Bansal, *J. Chem. Soc.*, 1973, 11, 1199
- 13.- J. M. Costa, "Fundamentos de Electrónica Cinética, Electroquímica y sus aplicaciones", Ed. Alhambra, España 1981
- 14.- Reyna Goycochea Pineda, "Estudio de Técnicas Electroquímicas: Cronoamperometría", Tesis, Fac Química, U.N.A.M 1993
- 15.- Bautista R., J. Oswaldo, "Fotodegradación Electroquímica Como Alternativa Para el Tratamiento de Compuestos y Desechos Químicos Peligrosos", Tesis, Fac. Química, U.N.A.M, 2000
- 16.- A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", Ed. John Wiley & Sons, N.Y. 1980
- 17.- A. J. Bard, "Design of Semiconductors Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion", *J. Phys. Chem.* 1982, 2, (86), 172-177
- 18.- López R, M. Delia, "La Cronoamperometría en el Estudio de los Electroodos Semiconductores", Tesis, Fac. Química, U.N.A.M. 1994

- 19.- Butterfield, Y., Christensen, P., "Applied Studies on Immobilized TiO<sub>2</sub> Films as Catalysis for the Photochemical Detoxification of Water", *J. Applied Electrochemistry*, 1997, 27, 385-395
- 20.- Pelizzetti, E., Minero, C., "Photocatalytic Activity and Selective of Titania Colloids and Particles Prepared by the sol-gel Technique: Photo-oxidation of Phenol and Atrazine". *Langmuir* 1993, 9, 2995-3001
- 21.- Carrera S., A. Leticia, "Anodización de Titanio", Tesis, Fac Química, U.N.A.M. 1996
- 22.- Sclafani, A., Palmisano, L., Shiavello, M., "Influence of the Preparation of TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion", *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 829-832
- 23.- Ibanez, J., Rajeshwar, K., "Electrochemical Aspects of Photocatalysis: Application to Detoxification and Desinfection Scenarios", *J. of Chem. Educ.* 1995, 11, (72), 10044-1049
- 24.- Ramos M., Aurora de los Angeles, "El Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como electrodo en celdas fotoelectroquímicas", Tesis Maestría, Fac. Química, U.N.A.M., México 1993
- 25.- Castañeda R., Manuel, "Foto- oxidación de fenol", Tesis, Fac. Química, U.N.A.M., 1999
- 26.- Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735-758
- 27.- A. J., Turner, "Energetic of Semiconductor-Electrolyte Interface", *J. Chem. Educ.* 1983, 60, (40), 327-329
- 28.- C., Bahnemann Korman, W. Hoffmann D., M. R., "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub>", *Environm. Sci. and Technol.* 1991, 25, 495-500
- 29.- Christos, Cominellis, "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Wastewater Treatment", *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 1857-1862
- 30.- L. M. Peter, "Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry", *Chem. Rev.*, 1990, 90, 753-769
- 31.- Munner M., Das, S., B. Manilav, Haridas, A., "Photocatalytic degradation of Wastewater Pollutants, Titanium Dioxide-mediated Oxidation of Methyl Vinyl Ketone", *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 1992, 6, 107-114
- 32.- C. Butler, E., Allen, P.D., "Photocatalytic Oxidation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions: The Influence of Dissolved Transition Metals", *J. Photochem. Photobiol.* 1993, 70, 273-283
- 33.- Gary A. Mabbott, "An introduction to Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Ed.* 1983, 60, (4), 697-701
- 34.- Peter T., Kissinger, William R., Heineman, "Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Ed.* 1983, 60, (4), 703-706

- 35.- Dennis H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, "Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, (4), 290-292
- 36.- Fred C. Anson, Robert A. Osteryoung, "A convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of Adsorbed Reactants" *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, (4), 293-296
- 37.- Joseph Wang, "Analytical Electrochemistry", VCH Publishers, Inc., **1994**.
- 38.- Peter T. Kissinger, William R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", 2<sup>nd</sup>. Edition, Marcel Decker, Inc., N.Y. **1996**
- 39.- Nogami, G., Nishiyama, Y., "Some Aspects of Semiconductors Photoelectrodes", *J. of Electrochem. Soc.*, Nov **1989**, 136, (11), 3376-3380,
- 40.- Matsuda, H. and Ayabe, Y., *Z. Electrochem.*, **1955**, 59, 494
- 41.- Nicholson R.S. and Shain I., *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706
- 42.- Praire M., Evans L., Stange B., and Martínez S., "An investigation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with metals and Organic Chemicals", *Environm. Sci. and Technology*, **1993**, 27, 1776-1782
- 43.-Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M. and Itaya A. "Heterogeneous Photocatalytic Decompositicion over TiO Powder", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2015-2020
- 44.- Grabner, G., Li, G., Et. al. "Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO<sub>2</sub>". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, (8), 1097-1101
- 45.- Pelizzetti E. and Minero C., "Mechanism of the Photo-oxidative Degradation of Organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles", *Electrochimica Acta*, **1993**, 38, 47-55
- 46.- Finklea Harry O., "Photoelectrochemistry: Introductory Concepts", *J. Chem Ed.*, **1983**, 60, 325-327
- 47.- Domínguez T., Alicia, Villa M., Guillermo, "Reacciones en sistemas dispersos semiconductores", Tesis, Fac Química, U.N.A.M **1987**

## ANEXOS

### "PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO"

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) también conocido como titanato de titanio ( $\text{TiO}_4\text{Ti}$ ), tiene un peso molecular de 79.9g, generalmente compuesto por 40.05% de O y 59.95% de Ti, es un óxido metálico semiconductor, es extraordinariamente estable a temperaturas ordinarias, relativamente insoluble en: agua, ácidos inorgánicos diluidos, ácidos orgánicos y álcalis diluidos. Soluble en ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico concentrados y calientes, pero un calentamiento del mineral muy prolongado lo hace más insoluble. Puede fundirse con bisulfato de potasio, hidróxidos alcalinos o carbonatos para formar titanatos alcalinos.

Posee tal vez el mayor poder de recubrimiento de todos los pigmentos inorgánicos blancos. El dióxido de titanio forma una serie de hidratos con un contenido de agua indeterminado. Se distinguen el *ácido a u ortotitánico* y el *b ó metatitánico*,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  y  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  respectivamente; el primero precipita de las soluciones frías de dióxido de titanio en ácido clorhídrico o sulfúrico por la adición de un hidróxido o un carbonato alcalino, el último por ebullición prolongada de una solución de dióxido de titanio en ácidos y en particular y con facilidad del ácido sulfúrico y más en presencia de combinaciones orgánicas como el ácido acético. También es conocido el ácido titánico coloidal gelatinoso.

El ácido titánico se obtiene de los minerales de titanio, y el producto deshidratado por calcinación se prepara en cantidades considerables tanto en América como en Escandinavia, el cual sirve como blanco de titanio para sustituir al blanco de plomo y al blanco de zinc. La TITAN Co. de Oslo, obtiene un ácido titánico amorfo que pasa a forma cristalina, la cual tiene un poder refrigerante mucho más elevado y mayor estabilidad química, este blanco de titanio tiene mayor densidad y cubre mejor que los



otros dos colores blancos ( plomo y zinc), no es venenoso, es del todo indiferente a la acción de las influencias atmosféricas, del ácido sulfhídrico y de otros ácidos, además de que es tan barato como ellos.

Se presenta en la naturaleza en forma de minerales, tales como: ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), rutilo (ditetragonal-bipiramidal), anatasa (tetragonal), y brookita (rómico-bipiramidal), siendo estos tres últimos los más conocidos.

La brookita y la anatasa son formas monotrópicas y se transforman en rutilo a temperaturas de 400 -500 °C. La brookita es de color pardo amarillento a rojizo; la anatasa y el rutilo son polvos policristalinos de apariencia opaca y terrosa, el primero de color pardo a azul y negro, siendo un mineral raro, y el segundo por lo general es pardo rojizo a rojo, pero muchas veces también está teñido de amarillento, así como de negro azulado, tiene brillo metálico y se encuentra entremezclado con cuarzo: tienen buena adherencia al pastillado. Estos compuestos también son producidos industrialmente, proceso en el cual se controla la formación de especies cristalinas, también se caracterizan por sus altos índices de refracción, los cuales son causantes de su gran opacidad y su alto poder de recubrimiento en relación de otros pigmentos blancos.

Casi todos los óxidos de titanio pueden separarse por medio de:

- tratamiento de sales de titanio en solución acuosa,
- la combinación directa de titanio metálico y oxígeno,
- oxidación ó hidrólisis de compuestos de titanio orgánicos,
- la reacción de compuestos de titanio inorgánicos y volátiles con oxígeno.

Las fuentes naturales más importantes de dióxido de titanio se encuentran en Noruega, Senegal, Brasil, Canadá, Portugal, Checoslovaquia y Estados Unidos. La extracción de ilmenita en escala industrial se verifica en Roseland, Va., Mineral City,

Fla., en Aptos y Redondo, California y en Australia meridional (Olary). El mayor yacimiento de rutilo se encuentra en los Estados Unidos (Roseland, Nelson Country, Virginia), Noruega, Canadá (St. Urbain, Québec), en segundo plano figuran Australia y Madagascar, que extraen rutilo ocasionalmente.

Bajo el nombre de blanco de titanio, el óxido tiene cierta aplicación como pigmento blanco denominado *pigmentos de titanio* que consiste en dióxido de titanio (25 a 35%) precipitado sobre un soporte adecuado. Las formas que se encuentran en la naturaleza son generalmente coloreadas, incluso negras, esto es gracias a la presencia de impurezas (como el hierro). El blanco de titanio cubre muy bien y es indiferente para todos los aceites, barnices y lacas que se emplean en la práctica.

En Noruega el blanco de titano se fabrica por la TITAN Co. A. G. En Freederikstad, en Estados Unidos por la TITANIUM PIGMENT Co, YUC., Niagara Falls, en la que participa la National Lead Co. Ambas sociedades tienen una capacidad de producción de 8000t al año.

En los Estados unidos se encuentran en el comercio los siguientes colores de titanio: *titanox*, consistente en un 25% de dióxido de titanio y 75% de sulfato de bario; *titanalcalcimpigment*, formado por 30% de óxido de titanio y 70% de sulfato de cálcico; *óxido de titanio puro*, que posee un poder cubriente igual a 2½ veces del de titanox; y mezclas de *titan - litopono*, que contienen 15% de óxido de titanio.

*ÍNDICE DE  
NOTACIONES*

## ÍNDICE DE NOTACIONES

- $i$  = Corriente generada (Amperes)
- $E$  = Potencial (V)
- $E^{\circ}$  = Potencial de electrodo (V)
- $E^{\circ'}$  = Potencial formal (V)
- $E_s$  = Potencial donde la concentración de la especie electroactiva es cero(V)
- ECS = Electrodo saturado de calomel
- $E_{rep}$  = Potencial de reposo (V)
- $E_{anódico}$  = Máximo potencial anódico
- $C_1$  = Concentración de fenol, 100mg/L ó en mol/cm<sup>3</sup>
- $C_2$  = Concentración de fenol, 1g/L ó en mol/cm<sup>3</sup>
- $NaH_2PO_4$  = Fosfato monobásico de sodio
- $i_{pa}$  = Corriente de pico anódico (Amperes)
- $i_{pc}$  = Corriente de pico catódico (Amperes)
- $E_i$  = Potencial inicial (V)
- $E_1$  = Límite superior de potencial (V)
- $E_2$  = Límite inferior de potencial (V)
- $E_f$  = Potencial final (V)
- $E_k$  = Potencial de inversión(V)
- $\tau$  = Duración del paso de potencial (s)
- $I(O)$  = Corriente inicial (Amperes)
- $j$  = Densidad de corriente (Amperes/cm<sup>2</sup>)
- $A$  = Área geométrica del electrodo (cm<sup>2</sup>)
- $E_{BG}$  = Energía de banda hueca o prohibida (V)
- $E_{BV}$  = Energía de banda de valencia (V)
- $E_{BC}$  = Energía de banda de conducción (V)
- BP = Banda prohibida

BV = Banda de valencia

BC = Banda de conducción

$h\nu$  = Representa un fotón de energía característica

R = Especie reducida

$h^+$  = Hueco (portador de carga)

O = Especie oxidada

$e^-$  = Electrón (portador de carga)

$OH^-$  = Iones hidroxilo

$\cdot OH$  = Radicales hidroxilo

$D_o(\partial C_o/\partial x)_{x=0,t}$  = Flujo o número de moles de la especie O difundiéndose por unidad de tiempo por unidad de área del electrodo

$k_f$  = Constante de la velocidad de reacción de oxidación (cm/s)

$k_f^\ominus$  = Constante de la velocidad de reacción de oxidación aparente (cm/s)

$k_b$  = Constante de la velocidad de reacción de reducción (cm/s)

$k^\ominus$  = Constante de la velocidad estándar (cm/s)

$k^\ominus$  = Constante de velocidad estándar aparente (cm/s)

D = Coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s)

$D^\ominus$  = Coeficiente de difusión aparente (cm<sup>2</sup>/s)

$P_{p/2}$  = Potencial de pico medio (V)

$P_{p/2}^\ominus$  = Potencial de pico medio aparente (V)

$\alpha$  = Coeficiente de transferencia

$v$  = Velocidad de barrido (V/s)

F = Constante de Faraday (96487 C/eq.)

$C_{RO}$  = Concentración de iones  $OH^-$  en el seno de la interfase electrodo-electrólito (mol/cm<sup>3</sup>)

$n$  = # de electrones que se transfieren en la reacción (eq/mol)