

EFFECTO DEL MATERIAL DE SOPORTE Y SU TRATAMIENTO SUPERFICIAL  
SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub> EN LA  
DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO

NAYLA JULIETH PARADA GAMBOA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2017

EFFECTO DEL MATERIAL DE SOPORTE Y SU TRATAMIENTO SUPERFICIAL  
SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub> EN LA  
DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO

NAYLA JULIETH PARADA GAMBOA

Trabajo de investigación para optar el título de Magister en Ingeniería Química

Director

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

Doctor en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2017

*A mi mami Lucy y a mi papi Jorge  
Por su amor, su cariño y su apoyo incondicional*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Cada esfuerzo realizado implica trabajo, sacrificio y paciencia, sin embargo el poder alcanzar tus metas son motivo de felicidad y orgullo, no sólo por lo que has hecho sino también por lo que eres. Gracias a todas las personas que tuve la oportunidad de conocer y con la cuales pude compartir durante este proceso. A mi familia por su amor y apoyo, a mis amigos, mis compañeros del laboratorio, y a todas las personas que me brindaron su ayuda cuando la necesité. Mi gratitud con cada una de ellas.*

*A mi director el prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes, gracias por enseñar a través del ejemplo, no sólo es un gran profesor sino además es un gran ser humano. Agradezco la dedicación, el apoyo, el tiempo y el amor con que nos enseñó cada día a trabajar por la ciencia y la investigación con calidad, bien hecha. Muchas historias y momentos compartidos que quedarán por siempre en el corazón.*

*A la vicerrectoría de investigación y extensión VIE por la financiación del proyecto 1320, “Estudio de factibilidad técnica del tratamiento fotoelectrocatalítico de aguas de producción provenientes del recobro químico de petróleo”.*

*Al laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias, mi segunda casa durante este tiempo, el lugar donde trabajé y desarrollé mi investigación. Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), al laboratorio de Difracción de Rayos X, y al laboratorio de Ciencia de superficies y su equipo de trabajo, agradezco la colaboración brindada en la toma de los espectros, la orientación en la presentación e interpretación de los resultados, muchas gracias chicos.*

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. ANTECEDENTES	18
1.1 LA FOTOELECTROCATÁLISIS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES	18
1.2 LAS PELÍCULAS DELGADAS DE TiO <sub>2</sub> Y EL MÉTODO SOL-GEL	19
1.3 LA DECOLORACIÓN DE NARANJA DE METILO EN PROCESOS FOTOELECTROCATALÍTICOS	20
1.4 LA FOTO RESPUESTA DE LA INTERFASE TiO <sub>2</sub> /SOLUCIÓN	20
1.5 EL SUSTRATO EN EL PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO	21
HIPÓTESIS	23
2.OJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GENERAL	24
2.2 OBJETIVOS EPECÍFICOS	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	25
3.2 ELABORACIÓN DEL SOL	26
3.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> MODIFICADAS	26
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO <sub>2</sub>	27
3.5 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS	27
3.6 DECOLORACIÓN DE NARANJA DE METILO EN UN REACTOR EN FLUJO	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE TiO <sub>2</sub>	30

4.2. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE N,S-TiO <sub>2</sub>	35
4.2.1. Actividad fotoquímica	35
4.2.2. Actividad fotoelectroquímica.	37
4.2.2.1. Electroodos de TiO <sub>2</sub> soportados sobre acero.	39
4.2.2.2. Electroodos de TiO <sub>2</sub> soportados sobre titanio	39
4.3. DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE NARAJA DE METILO	40
4.4 ¿QUÉ AFECTA LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO TITANIO MODIFICADAS CON N y S?	42
4.4.1. Área superficial y adherencia	42
4.4.2. Mojabilidad	44
4.4.3. Contaminación por Fe(III) en las películas de TiO <sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable	46
4.5 DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN UN REACTOR TUBULAR	48
5. CONCLUSIONES	50
6. RECOMENDACIONES	51
REFERENCIAS	52
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tratamientos superficiales realizados sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio.	25
Tabla 2. Elementos dopantes, energías de enlace, relación estequiométrica de los dopantes y band-gap de las películas delgadas de TiO <sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable y titanio	32
Tabla 3. Composición en porcentaje atómico de las películas de TiO <sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable obtenidas por XPS.	34
Tabla 4. Ángulos de contacto de las películas de dióxido de titanio soportadas sobre de acero inoxidable, titanio y los tratamientos superficiales realizados a los sustratos.	45

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Micrografías representativas de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por dip-coating sobre sustratos de a) acero inoxidable 304 y b) titanio. 22
- Figura 2. Elementos principales usados en la decoloración de naranja de metilo en un reactor con recirculación. 29
- Figura 3. Perfiles de difracción de rayos X representativos de películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre a) acero inoxidable y b) titanio. 30
- Figura 4. Espectros representativos de alta resolución de XPS de (a) N(1s) y (b) S(2p) para las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero a)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$  b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ . 31
- Figura 5. Espectros de alta resolución de XPS por sputtering a 5kV de N(1s) y S(2p) para las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre titanio: a)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D1}$  y c)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D2}$ . 32
- Figura 6. Presentación esquemática del método usado en la determinación del band-gap para las películas a)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$  b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , e)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , f)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D2}$  y g)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D1}$ . 33
- Figura 7. Espectros representativos de XPS de Cr (2p) para a) acero inoxidable y las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero: b)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$  y e)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ . 34
- Figura 8. Espectros representativos de XPS de Fe (2p) para a) acero inoxidable y las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero: b)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$  y e)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ . 35
- Figura 9. Evolución del OCP de la interfase N,S- $\text{TiO}_2/0.1 \text{ M HClO}_4$  para las películas co-dopadas con N y S: a)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$  y d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ . 36

Figura 10. Evolución del OCP de la interfase N,S-TiO<sub>2</sub>/0.1 M HClO<sub>4</sub> para las 37  
películas co-dopadas con N y S: a) TiO<sub>2</sub>/Ti, b) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1 y c) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2.

Figura 11. Transitorios de fotocorriente obtenidos sobre los electrodos de TiO<sub>2</sub> 38  
co-dopados con N y S soportados en acero: a) TiO<sub>2</sub>/SS, b) TiO<sub>2</sub>/SS-P,  
c) TiO<sub>2</sub>/SS-HP y d) TiO<sub>2</sub>/SS-H. Solución: 5 ppm de naranja de metilo.  
Irradiación de los electrodos: luz UVA-vis.

Figura 12. Transitorios de fotocorriente obtenidos sobre los electrodos de TiO<sub>2</sub> 38  
co-dopados con N y S soportados en titanio: a) TiO<sub>2</sub>/Ti, b) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1 y  
c) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2. Solución: 5 ppm de naranja de metilo. Irradiación de los  
electrodos: luz UVA-vis.

Figura 13. Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre electrodos de 40  
TiO<sub>2</sub> co-dopados con N y S soportados sobre acero inoxidable irradiados con  
luz UVA-vis, realizada por a) fotólisis, b) fotocatalisis sobre TiO<sub>2</sub>/SS,  
y fotoelectrocatalisis con los electrodos: c) TiO<sub>2</sub>/SS-H, d) TiO<sub>2</sub>/SS-HP,  
e) TiO<sub>2</sub>/SS y f) TiO<sub>2</sub>/SS-P.

Figura 14. Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre electrodos de 41  
TiO<sub>2</sub> soportados sobre titanio irradiados con luz UVA-vis, realizada por  
a) fotocatalisis sobre TiO<sub>2</sub>/Ti, y fotoelectrocatalisis con los electrodos:  
b) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1, d) TiO<sub>2</sub>/Ti, e) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2.

Figura 15. Imágenes de FESEM de las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre 43  
titanio pretratado por limpieza química (a) y decapado durante 10 s (b)  
y 20 s (c). Magnificación: 3000X.

Figura 16. Imágenes de FESEM de las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre 44  
acero inoxidable pretratados: por prístino (a),  
hidroxilación (b), hidroxilación / pasivación (c) y pasivación (d).  
Magnificación: 3000X.

Figura 17. Ángulos de contacto de las películas de dióxido de titanio 46  
soportadas sobre sustratos de acero inoxidable: a)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$   
y titanio: c)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D1}$ .

Figura 18. Curvas voltamperométricas de a) acero inoxidable, y películas de 47  
 $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero inoxidable pretratado por b) hidroxilación,  
c) hidroxilación / pasivación, d) limpieza química, e) pasivación, f)  $\alpha\text{-FeOOH}$   
y g)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 19. Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre un electrodo 49  
modificado de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre una malla de titanio, previamente  
decapado con HF durante 20 s. Irradiación con luz visible.

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Espectros generales de XPS para las películas de N,S-TiO <sub>2</sub> soportadas sobre acero: a) prístino, b) TiO <sub>2</sub> /SS, c) TiO <sub>2</sub> /SS-H, d) ) TiO <sub>2</sub> /SS-P y e) ) TiO <sub>2</sub> /SS-HP	62
--	----

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DEL MATERIAL DE SOPORTE Y SU TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub> EN LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO\*

**AUTORES:** Parada Gamboa, Nayla Julieth\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Dióxido de titanio, fotoelectrocatalisis, degradación de colorantes, modificación superficial, acero inoxidable, titanio.

### DESCRIPCIÓN:

Se llevó a cabo el estudio de diferentes pretratamientos superficiales realizados sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 y titanio, para determinar cómo afectan la actividad fotocatalítica (PCA, por su siglas en inglés) de películas de TiO<sub>2</sub> anódicas soportadas por el método sol-gel dip-coating. El precursor empleado para recubrir los sustratos metálicos fue isopropóxido de titanio modificado con tiourea. Los sustratos metálicos se trataron mediante los siguientes procedimientos: a) sand-blasting, b) decapado, c) hidroxilación y d) pasivación. Los materiales de electrodo preparados se caracterizaron por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y voltamperometría en la oscuridad y bajo iluminación con irradiación UVA-vis. La PCA de los electrodos de TiO<sub>2</sub> modificados se evaluó mediante la degradación fotocatalítica de naranja de metilo asistida electroquímicamente. Los resultados de XPS revelaron que el N y S se incorporaron a la red de TiO<sub>2</sub>. Las observaciones por FESEM mostraron que la rugosidad superficial y el grosor de las películas varían dependiendo del tratamiento superficial. La caracterización voltamperométrica y XPS de películas de TiO<sub>2</sub> co-dopadas N-S soportadas sobre acero inoxidable reveló que su superficie contiene  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeOOH. La contaminación con hierro de las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> procedentes del acero inoxidable fue perjudicial para la degradación del naranja de metilo debido a la baja actividad fotocatalítica que logra desarrollar el material. Los pretratamientos que mejoraron la PCA de las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> sol-gel fueron, en el caso del acero inoxidable el sand-blasting seguido de pasivación con ácido nítrico, mientras en el titanio fue el decapado con ácido fluorhídrico durante 20s. Las más altas fotocorrientes y PCA se obtuvieron con el sustrato de titanio.

---

\* Proyecto de investigación de Maestría en Ingeniería Química

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECT OF SUPPORT MATERIAL AND ITS SURFACE TREATMENT ON THE BEHAVIOR OF TiO<sub>2</sub> PHOTOANODES IN THE DEGRADATION OF METHYL ORANGE\*

**AUTHORS:** Parada Gamboa, Nayla Julieth\*\*

**KEYWORDS:** Titanium dioxide, photoelectrocatalysis, degradation of dyes, surface modification, stainless steel, titanium.

**DESCRIPTION:** To investigate whether different metal surface treatments, performed on meshes of stainless steel 304 and titanium, affect the photocatalytic activity (PCA) of supported modified anodic TiO<sub>2</sub> films, metallic substrates were coated with titanium isopropoxide sol-gel precursor modified with thiourea. Substrates were pretreated by some of the following techniques: a) sandblasting, b) pickling, c) hydroxylation and d) passivation. The as-prepared electrode materials were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and voltammetry in the dark and under UVA light irradiation. PCA of modified TiO<sub>2</sub> electrodes was evaluated by electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange. The results of XPS revealed that N and S were incorporated into the lattice of TiO<sub>2</sub>. FESEM showed that surface roughness and thickness of films varied depending on surface treatment. Voltammetric and XPS characterization of N-S co-doped TiO<sub>2</sub> films supported on stainless steel revealed that their surface contains  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeOOH. Accordingly, iron contamination of the films coming from stainless steel was detrimental to the degradation of methyl orange. Prior to sol-gel coating process, sandblasting followed by nitric acid passivation for stainless steel or hydrofluoric acid pickling process in the case of titanium improved the PCA of N-S co-doped TiO<sub>2</sub> films.

---

\*Degree project of master in Chemical Engineering

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Advisor: Professor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## INTRODUCCIÓN

Entre los desechos de la industria textil que contaminan los cuerpos de agua se encuentran los colorantes, que por su naturaleza suelen ser resistentes a degradarse por efecto de la luz, la temperatura e incluso por agentes microbianos [1,2]. Debido a las normas ambientales y al interés creciente por la reutilización del agua, en Europa y Estados Unidos, cada vez es más frecuente que se incluyan procesos de oxidación avanzada en el tratamiento terciario (donde se eliminan los contaminantes más recalcitrantes) [3-5]; aunque en países en vía de desarrollo este tipo de procesos aún no se han implementado comercialmente debido a sus altos costos. Estos procesos son atractivos ya que involucran la formación de radicales hidroxilo que tienen un gran poder oxidante ( $E = 2.8 \text{ V vs SHE}$ ), los cuales son capaces de generar una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden llevar a transformar al contaminante orgánico en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [6].

Entre los procesos de oxidación avanzada, la ozonización, los procesos Fenton y la fotocatalisis han mostrado ser eficaces en el tratamiento de aguas con colorantes, no obstante, son costosos y aún existen problemas de operación que deben resolverse [7-10]. Se ha mostrado que la fotocatalisis asistida electroquímicamente o fotoelectrocatalisis puede ser más efectiva que la fotocatalisis convencional, ya que la imposición de un campo eléctrico en la interfase electrodo/solución durante la irradiación de luz permite una separación más efectiva de los huecos y electrones, evitando así la recombinación de los portadores de carga, lo que aumenta la velocidad de degradación del contaminante [11,12]. Sin embargo, aún hay muchos retos por superar desde el punto de vista científico y técnico para que el proceso sea implementado a nivel industrial. De esta manera, en el campo de la fotoelectrocatalisis el efecto del sustrato que soporta al fotocatalizador en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  ha sido muy poco estudiado [13].

Por varios años en los grupos de investigación GIMBA y CICAT de la Universidad Industrial de Santander se han presentado problemas al trabajar con el sustrato de acero inoxidable, tanto para obtener mediciones fotoelectroquímicas razonables, como para alcanzar degradaciones de contaminantes adecuadas que hagan viable su uso para poder

implementarlo en procesos fotoelectrocatalíticos [14-24]. Ante estas dificultades, se optó por sustituir al acero inoxidable por un sustrato de titanio; sin embargo, aunque la actividad fotoelectrocatalítica es mayor que en acero, la baja adherencia de la película que ocasiona su desprendimiento es otra dificultad que debe ser resuelta [25].

Por lo antes expuesto, el objetivo de este trabajo fue investigar la influencia de diferentes pretratamientos superficiales realizados a sustratos de acero inoxidable AISI 304 y titanio, con el fin de mejorar: a) la actividad fotoelectrocatalítica de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre acero inoxidable y titanio, así como b) la adherencia de las películas sobre este último sustrato. Para evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  se utilizó naranja de metilo como molécula orgánica modelo.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 LA FOTOELECTROCATÁLISIS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

La presencia de colorantes en los efluentes hídricos genera una problemática ambiental, especialmente aquellos derivados de la industria textil. Estos compuestos no son biodegradables, dificultan la difusión de oxígeno y limitan el paso de la luz. Pequeñas concentraciones son fácilmente detectadas en el agua, lo cual requiere un mayor esfuerzo para retirar el color de los afluentes [26]. En la industria textil los colorantes más utilizados son principalmente del tipo azoico, compuestos que se caracterizan por la presencia del grupo cromóforo  $-N = N -$ . Una alternativa para tratar estos compuestos es emplear el proceso fotoelectrocatalítico. En este proceso la velocidad de degradación del contaminante se ve influenciada por la actividad de los electrodos, particularmente el fotoánodo, donde se llevan a cabo las reacciones de foto-oxidación, por lo que el aumento en la fotoactividad de estos materiales se ha convertido en una prioridad en la actualidad [3,27,28].

El proceso fotoelectrocatalítico involucra principalmente tres pasos: 1) absorción de la luz y excitación de los portadores de carga, 2) separación de los pares electrón-hueco y 3) transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. Las reacciones de foto-oxidación pueden ocurrir mediante dos tipos de mecanismos: a) la transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre la superficie del fotoánodo, o b) la transferencia indirecta a través del radical hidroxilo formado por la oxidación del agua. Los fotoánodos más ampliamente usados en fotoelectrocatalisis son los fotocatalizadores nanoestructurados de película delgada, en los que esta se encuentra soportada sobre un sustrato conductor. La selección de este sustrato puede influenciar la actividad fotocatalítica, la homogeneidad y la adhesión en la película semiconductor, según el método de síntesis utilizado [29,30]. Es fundamental la selección de materiales inertes, estables química y fotoquímicamente, y con adecuadas propiedades mecánicas y eléctricas [28]. En lo que respecta al material fotoactivo los semiconductores más usados en los procesos fotoelectrocatalíticos son:  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$  y  $SnO_2$  [13]. Entre estos óxidos el  $TiO_2$  es el semiconductor más empleado para

la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua, ya que los huecos que genera poseen un gran poder oxidante debido a su posición de la banda de valencia, y además debido a que posee una alta estabilidad química y fotoquímica [32-34].

## **1.2 LAS PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub> Y EL MÉTODO SOL-GEL**

Las propiedades físicas y fotocatalíticas de las películas de TiO<sub>2</sub> dependen en gran medida del método de preparación y las condiciones de deposición utilizadas. Durante las dos últimas décadas se han desarrollado varios métodos para obtener películas delgadas de TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, se ha utilizado la deposición química de vapor para hacer reaccionar precursores volátiles en la superficie del sustrato bajo una atmósfera inerte [35], también se ha usado el bombardeo con iones de alta energía sobre un sustrato (pulverización catódica), lo cual produce películas de TiO<sub>2</sub> cristalinas sin la necesidad de emplear un post-tratamiento a alta temperatura [36]. Para realizar las deposiciones de TiO<sub>2</sub> con las técnicas antes mencionadas se necesitan equipos costosos, y se dificulta la fabricación de las películas en una escala mayor o en sustratos de geometrías complejas. Ante estas limitaciones, el método sol-gel presenta una gran versatilidad y actualmente es el método más utilizado para depositar películas delgadas sobre una variedad de sustratos [37,38].

Algunas de las ventajas del método sol-gel y alguna técnica de recubrimiento por vía húmeda son: el uso de precursores de baja toxicidad, el procesamiento a bajas temperaturas, la aplicación en piezas con geometrías complicadas, y el uso de equipos relativamente sencillos y económicos [37]. El tiempo de envejecimiento del sol influye en el espesor de la película, así a mayor tiempo el espesor se incrementa; también el tipo de sustrato influye en el grosor de la película depositada para un sol de las mismas características. Sin embargo, se requiere la calcinación de las películas para mejorar la cristalinidad del TiO<sub>2</sub> y su estabilidad estructural. Además, uno de los principales desafíos para obtener películas de sol-gel funcionales para el proceso fotoelectrocatalítico es, mejorar la adherencia de la película con el sustrato en condiciones hidrodinámicas [39].

### **1.3 LA DECOLORACIÓN DE NARANJA DE METILO EN PROCESOS FOTOELECTROCATALÍTICOS**

El naranja de metilo es un colorante azoico que ha sido usado como molécula modelo para evaluar su degradación en diversos procesos fotoelectrocatalíticos [40-42]. Se ha encontrado que a 5 ppm de naranja de metilo la degradación es alta, y al aumentar su concentración el rendimiento disminuye debido a que el color más intenso en la solución dificulta el paso de la luz hacia el electrodo [43]. Se ha determinado que el pH afecta la capacidad de absorción de este colorante, por lo que su velocidad de degradación es más rápida a pH 3 [27]. Por otra parte, el incremento del potencial aplicado aumenta la velocidad de decoloración, ya que este promueve una mejor separación de las cargas [44]. El tipo de electrolito soporte que se usa para disminuir la resistencia de la solución también influye en la degradación del colorante, aunque el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es el electrolito más comúnmente usado [45]. Se ha mostrado que el transporte de masa no limita de manera importante la velocidad de degradación en distintos reactores fotoelectrocatalíticos, por lo que se ha sugerido que los esfuerzos deben centrarse en desarrollar mejores materiales de electrodo [11].

### **1.4 LA FOTO RESPUESTA DE LA INTERFASE $\text{TiO}_2$ /SOLUCIÓN**

Durante el proceso fotoelectrocatalítico se asiste al sistema electroquímicamente con el fin de lograr una mayor separación del par electrón-hueco, lo cual permite medir una respuesta en fotocorriente ante una perturbación con un potencial. Esta foto respuesta podría ser una medida de la PCA, ya que paralelamente al consumo de huecos en la interfase para degradar al contaminante, los electrones fotogenerados viajan a través del circuito externo desde el fotoánodo hasta llegar al cátodo produciendo una fotocorriente. Por otra parte, las medidas de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) pueden ser útiles para investigar el proceso fotocatalítico. Al iluminar la interfase  $\text{TiO}_2$ /electrolito, los electrones se acumulan en la banda de conducción del semiconductor, mientras que los huecos fotogenerados se consumen al oxidar a las moléculas del colorante. Si la película

delgada de  $\text{TiO}_2$  es conectada a un electrómetro y se usa un electrodo de referencia próximo a esta, al iluminar la interfase se produce un aumento del potencial registrado hacia valores más negativos que el OCP en la oscuridad. Cuando se alcanza un estado estacionario bajo la iluminación, el valor del fotopotencial medido en la interfase es constante, pero si se retira la iluminación, el potencial se desplaza a valores positivos ya que los electrones excitados regresan al nivel de Fermi. Cuando el retorno del potencial no es instantáneo, el regreso de los electrones al nivel de Fermi se da a través de estados superficiales, por lo que el proceso es más lento [46].

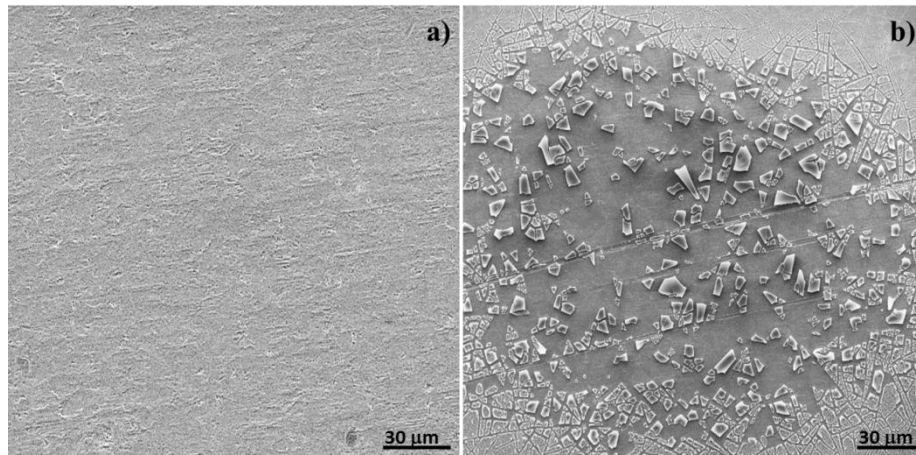
## **1.5 EL SUSTRATO EN EL PROCESO FOTOELECTROCATALÍTICO**

Entre los materiales que han sido empleados como soportes de las películas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran: el vidrio conductor [47,48], el acero inoxidable [49,50] y el titanio [51,52], sustratos que son conductores. En el caso del vidrio conductor (ITO o FTO), a pesar de poseer una aceptable conductividad eléctrica, la mayor limitación se encuentra relacionada con su fragilidad. Por otra parte, los materiales metálicos han ganado interés para aplicaciones prácticas, debido a la facilidad para manipularlos, sus propiedades mecánicas, y en algunos casos a su bajo costo, siendo el acero inoxidable una opción práctica y económica.

Por varios años en los grupos de investigación GIMBA y CICAT de la Universidad Industrial de Santander se ha usado acero inoxidable AISI 304 para soportar distintos fotocatalizadores [14-24,53]; sin embargo, a lo largo del tiempo se han tenido dificultades tanto para obtener mediciones fotoelectrocatalíticas razonables, como para alcanzar degradaciones de contaminantes apreciables que hagan viable su implementación en procesos fotoelectrocatalíticos [14-24]. Con el fin de aumentar la PCA de películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero inoxidable 304, se incorporó óxido de grafeno reducido a la película de  $\text{TiO}_2$ , la cual mostró una fotocorriente y PCA más alta que una película convencional [14]. Esto se debe a que el óxido de grafeno reducido aumenta la conductividad en la película modificada de  $\text{TiO}_2$ . A pesar de ello, la fotocorriente desarrollada con diferentes

cantidades de óxido de grafeno reducido es menor cuando se usa un sustrato de acero inoxidable que con un sustrato de titanio para soportar al TiO<sub>2</sub>.

**Figura 1.** Micrografías representativas de películas de TiO<sub>2</sub> depositadas por dip-coating sobre sustratos de a) acero inoxidable 304 y b) titanio.



Ante estas dificultades, se optó por recubrir un sustrato de titanio con una película sol-gel de TiO<sub>2</sub>; sin embargo, se encontró que la adherencia de la película con este sustrato es baja, lo que ocasiona su desprendimiento (Figura 1), por lo que representa otro desafío [25]. En la literatura se ha reportado que un decapado ácido mejora la adherencia de películas obtenidas por sol-gel, independientemente del sustrato metálico usado [54,56], por lo que el decapado podría resolver la falta de adherencia de la película de TiO<sub>2</sub> antes mencionada. El titanio tiene una capa superficial de óxido nativa que es fácil atacar con ácido fluorhídrico [55], este tratamiento ácido no sólo logra remover la película de óxidos nativos sobre su superficie, sino también aumenta su rugosidad [56,57]. La mayor rugosidad podría aumentar la PCA debido a una mayor área superficial, por lo que en este estudio se evalúa el efecto del decapado en el sustrato de titanio.

Posiblemente debido a los pocos informes sobre películas delgadas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero en el campo de la fotoelectrocatalisis, se ignoró que este tipo de películas son contaminadas con hierro proveniente del sustrato, ya que al menos desde 1995 [58] se ha

informado recurrentemente sobre esta contaminación involuntaria [30,59-61]. De esta manera, en el campo de la fotocatalisis la solución para mejorar la pobre PCA ha sido aumentar el grosor de la película de TiO<sub>2</sub>, el cual disminuye la difusión de hierro durante el recocido cuando el espesor de la película alcanza cierta longitud [29,33,62,63]. Sin embargo, para un fotoánodo esta alternativa no es apropiada ya que los electrones fotogenerados recorren un camino tortuoso a lo largo de la película nanoparticulada de TiO<sub>2</sub>, favoreciendo el proceso de recombinación [64].

Hasta donde se sabe, en el campo de la fotoelectrocatalisis no se ha informado de algún esfuerzo que se haya realizado para evitar la difusión del hierro del acero inoxidable hacia la película de TiO<sub>2</sub>. En la literatura se ha informado el uso de tratamientos químicos con ácidos para remover las impurezas de la capa pasiva del acero en la industria alimentaria, asegurando la resistencia a la corrosión del acero en contacto con el producto [65,66], los cuales podrían ser útiles probar para evitar la contaminación de las películas de TiO<sub>2</sub>. Además, una serie de pretratamientos han sido descritos para disminuir la biocorrosión del acero, los cuales también podrían ofrecer una alternativa para disminuir o evitar la contaminación antes mencionada [67]. Estas superficies de acero modificadas por pasivación e hidroxilación han sido caracterizadas por XPS, y se encontró que la cantidad de hierro en la superficie del acero disminuye a más de la mitad de la cantidad presente en la superficie de acero inoxidable AISI 304 prístino. Por tanto, en esta investigación se usan estos pretratamientos para estudiar su influencia en la PCA hacia la decoloración de naranja de metilo.

Por lo anterior, la hipótesis de este trabajo se enuncia a continuación.

## **HIPÓTESIS**

*El tipo de sustrato (acero inoxidable y titanio) y su tratamiento superficial influyen en la actividad fotocatalítica de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel dip-coating en la degradación de naranja de metilo.*

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar el efecto del material de soporte y su modificación superficial en la respuesta fotoelectrocatalítica de películas de  $\text{TiO}_2$  durante la degradación de naranja de metilo.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar el efecto del material de soporte (mallas de acero inoxidable AISI 304 y de titanio grado II) y su modificación superficial en la actividad fotoelectrocatalítica de películas de  $\text{TiO}_2$ .
- Determinar las condiciones adecuadas de potencial y caudal en el reactor fotoelectrocatalítico para la degradación de naranja de metilo empleando el fotoánodo que presente el mayor rendimiento.
- Evaluar la degradación de naranja de metilo en un reactor fotoelectrocatalítico tubular empleando los parámetros establecidos en etapas anteriores.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Mallas expandidas en cold rolled de acero inoxidable AISI 304 (IMT-10, calibre 20) de 0.9 mm de espesor y tamaño de apertura: 6.6 mm x 3.76 mm; y mallas de titanio grado 2 (ASTM B265 SPEC) de 0.9 mm de espesor y tamaño de apertura: 6 mm x 3 mm fueron usados como sustratos. Sólo para realizar las medidas de ángulo de contacto sobre las películas a base de  $\text{TiO}_2$ , estas se soportaron sobre placas de acero inoxidable 304 y titanio grado 2. Las mallas fueron cortadas en dimensiones geométricas de 50 x 45 mm<sup>2</sup>, mientras que las placas fueron cortadas en dimensiones geométricas de 20 x 40 mm<sup>2</sup>. Antes de realizar los recubrimientos con el sol de  $\text{TiO}_2$ , los sustratos fueron pretratados por los métodos informados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Tratamientos superficiales realizados sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio.

Sustrato	Etiqueta	Tratamiento	Reactivos
Acero inoxidable	SS	Sustrato prístino desengrasado	Acetona, etanol
Acero inoxidable	SS-H	Hidroxilado	30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /70 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v/v
Acero inoxidable	SS-P	Pasivado	HNO <sub>3</sub>
Acero inoxidable	SS-HP	Hidroxilado/pasivado	30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /70 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v/v, HNO <sub>3</sub>
Titanio	Ti	Sustrato prístino desengrasado	Acetona, etanol
Titanio	Ti-D1	Decapado por 10s	5% HF
Titanio	Ti-D2	Decapado por 20s	5% HF

Para aumentar la adherencia de los recubrimientos y con base en un estudio previo [39], las mallas de acero inoxidable fueron tratadas por sand-blasting a una distancia de aplicación de 30 cm y 80 lb de presión, usando partículas de óxido de aluminio de tamaño de grano 60. Con la finalidad de desengrasar y limpiar todos los sustratos de acero inoxidable

y de titanio aquí estudiados, las mallas y placas metálicas fueron sumergidas en un baño de ultrasonido de manera alternada, primero en acetona y después en etanol, durante 5 min en cada disolvente. Una vez limpios los sustratos, estos fueron pretratados químicamente antes de la aplicación del método sol-gel dip-coating, como se describe a continuación.

Uno de los tratamientos del acero inoxidable consistió en sumergir el material en una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  (30/70 v/v) durante 30min, pretratamiento denominado hidroxilado (SS-H). Otro pretratamiento consistió en obtener una superficie pasivada (SS-P) siguiendo la norma ASTM F86, que consistió brevemente en sumergir al acero inoxidable en  $\text{HNO}_3$  al 30 % durante 1 h. Por otra parte, se realizó (como se describió anteriormente) un tratamiento de hidroxilado seguido de pasivado al acero inoxidable, al cual se le denominó hidroxilado/pasivado (SS-HP). Las muestras de titanio limpiadas fueron expuestas a una solución de HF al 5%, durante 10 s o 20 s; tratamientos denominados decapado Ti-D1 y Ti-D2, respectivamente. Después de cada pretratamiento, los sustratos fueron lavados con agua desionizada.

### **3.2 ELABORACIÓN DEL SOL**

La metodología para preparar el sol modificado de  $\text{TiO}_2$  con tiourea ha sido informada en otro trabajo [96], brevemente se describe a continuación. Se mezcló una solución de 5 mL de isopropóxido de titanio con 5 mL de isopropanol, y se añadió lentamente 31 mL de una solución 0.3 M  $\text{HNO}_3$  y posteriormente 1 mL de acetilacetona. La mezcla se agitó durante 12 h, una vez alcanzado ese tiempo se añadieron 33 mg de tiourea y se dejó 12 h más en agitación. Antes de recubrir los sustratos, el sol se dejó envejecer por 21 días bajo la oscuridad para mejorar su adherencia [39].

### **3.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ MODIFICADAS**

Cada uno de los sustratos pretratados fue sumergido en el sol verticalmente a una velocidad constante de inmersión/extracción de 3 cm/min, al alcanzar la máxima inmersión cada sustrato se mantuvo sumergido por 2 min antes de ser retirado. Los sustratos se secaron a

temperatura ambiente durante 20 min y posteriormente se secaron en una mufla a 110 °C durante 1 h. Por último, los recubrimientos se calcinaron en un horno a una velocidad de calentamiento de 3°C/min hasta alcanzar una temperatura de 400 °C, y el calentamiento se mantuvo a esta temperatura por una hora.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>**

Las medidas de XPS fueron obtenidos en un espectrofotómetro SPECS PHOIBOS 150 2D-DLD con una fuente de rayos X Al K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló con una pistola de inundación (dispositivo FG 15/40-PS FG500) operada a 58  $\mu$ A y 1.0 eV. La descomposición de los espectros fue realizada con el software Casa XPS, y una línea base de Shirley. La morfología de las películas fue observada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM QUANTA FEG 650), empleando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV- 2401PC UV-VIS. Se utilizaron los electrodos soportados sobre acero y titanio, y se empleó como material de referencia sulfato de bario. Para determinar los valores de energía del band-gap de las películas modificadas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre mallas, se realizaron transformaciones con la función de Kubelka-Munk [68]. Para determinar el carácter hidrofílico de las superficies de los electrodos se realizaron medidas del ángulo de contacto con un equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC. La punta de la aguja se ubicó a una distancia de aproximadamente 7 mm de la superficie de las muestras y se depositó una gota de agua desionizada de 1  $\mu$ L. Cada una de las distintas medidas se realizó al menos 3 veces con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados.

### **3.5 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS**

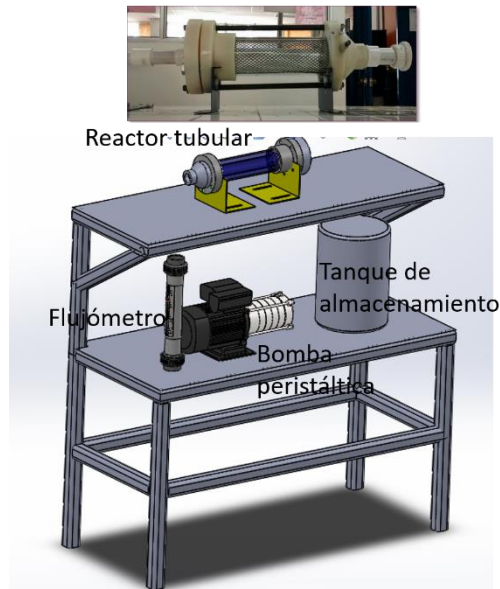
Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos y un potenciostato Autolab 302N. Se empleó como electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl), como electrodo auxiliar una barra de grafito de alta pureza (99.9995%) y como electrodo de

trabajo los sustratos de titanio y acero recubiertos con  $\text{TiO}_2$ . La celda fue llenada con 50mL de una solución de ya sea 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o 5 ppm naranja de metilo en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los electrodos se sumergieron exponiendo un área equivalente a 21 diamantes de la malla para el acero inoxidable y 29 diamantes para la malla de titanio. La identificación de los óxidos e hidróxidos de hierro en las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre los sustratos de acero inoxidable, y la caracterización de las muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeOOH}$  usadas como material de referencia, se realizó por voltamperometría en la oscuridad a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  en 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . Los barridos de potencial fueron iniciados en dirección negativa hasta un valor de  $-0.6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  (3 M  $\text{KCl}$ ). Las mediciones fotoelectroquímicas se realizaron irradiando el sistema con una lámpara Phillips (HPL-N250V) de potencia 250W y luz UVA-vis, a una distancia desde la lámpara hasta el electrodo de trabajo de 10 cm, con iluminación frontal. Todas las soluciones fueron burbujeadas con  $\text{N}_2$  durante 20 minutos antes de iniciar las mediciones y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno. Se evaluó la decoloración de una solución acuosa de 5 ppm de naranja de metilo a pH 3.2 ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y usando 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. La degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo se realizó aplicando un potencial de 0.65 V vs  $\text{Ag/AgCl}$  (3 M  $\text{KCl}$ ). La decoloración se siguió con un espectrofotómetro de fibra óptica Avaspec modelo 3648 midiendo la disminución en la absorción en 501 nm. Antes de iniciar la degradación, los electrodos fueron inmersos en la solución durante 20 min en la oscuridad. La degradación se siguió periódicamente tomando una alícuota de 2 mL que fue devuelta al sistema de reacción hasta alcanzar un tiempo de evaluación de 80 min.

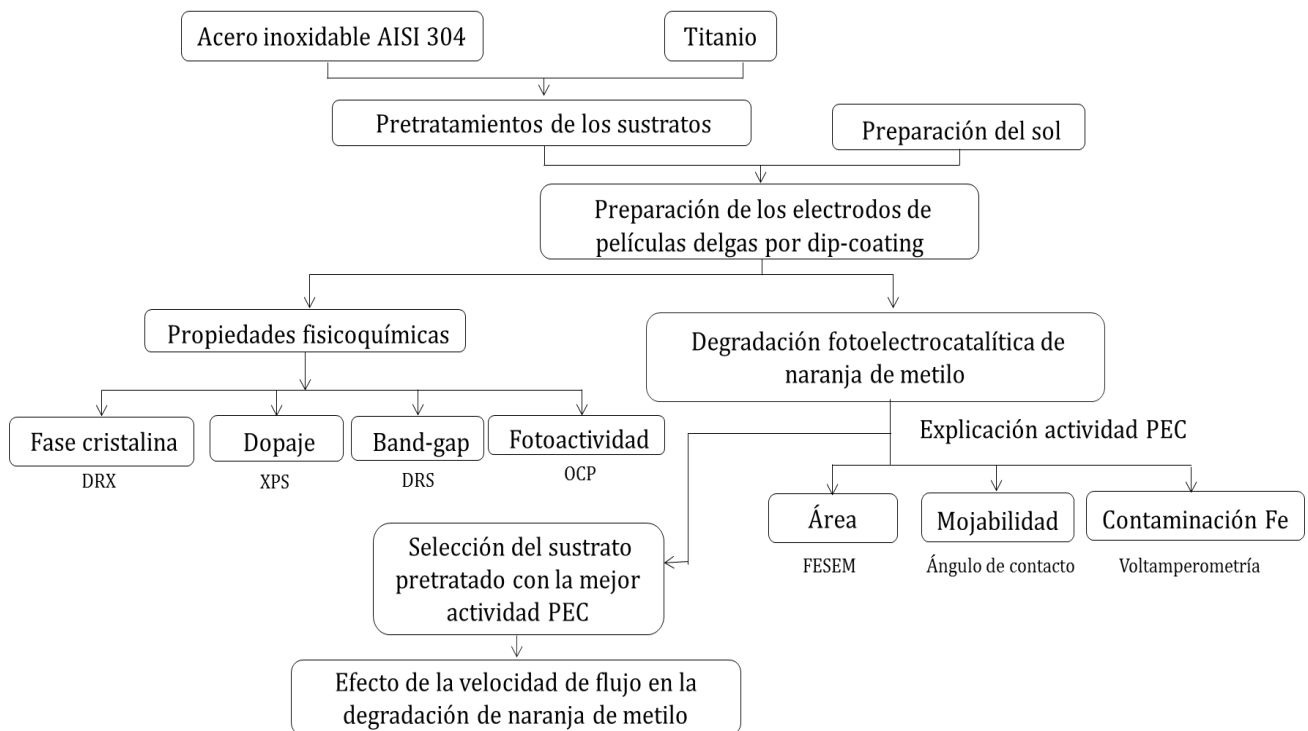
### **3.6 DECOLORACIÓN DE NARANJA DE METILO EN UN REACTOR EN FLUJO**

En un reactor tubular con un sistema de recirculación (Figura 2), en una condición de fotocatalisis asistida macroelectrolíticamente, se evaluó el efecto de la velocidad del flujo usando caudales a (1, 2, 3) gpm en la degradación de 5 ppm de naranja de metilo en 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La fuente de iluminación fueron 3 lámparas de 150W con filtro de luz UV. Para seguir la decoloración de naranja de metilo se registró el máximo de absorbancia en 501 nm con un espectrofotómetro UV-vis.

**Figura 2.** Elementos principales usados en la decoloración de naranja de metilo en un reactor con recirculación.



A continuación, se presenta el diagrama de la metodología experimental seguida en el desarrollo de la investigación.

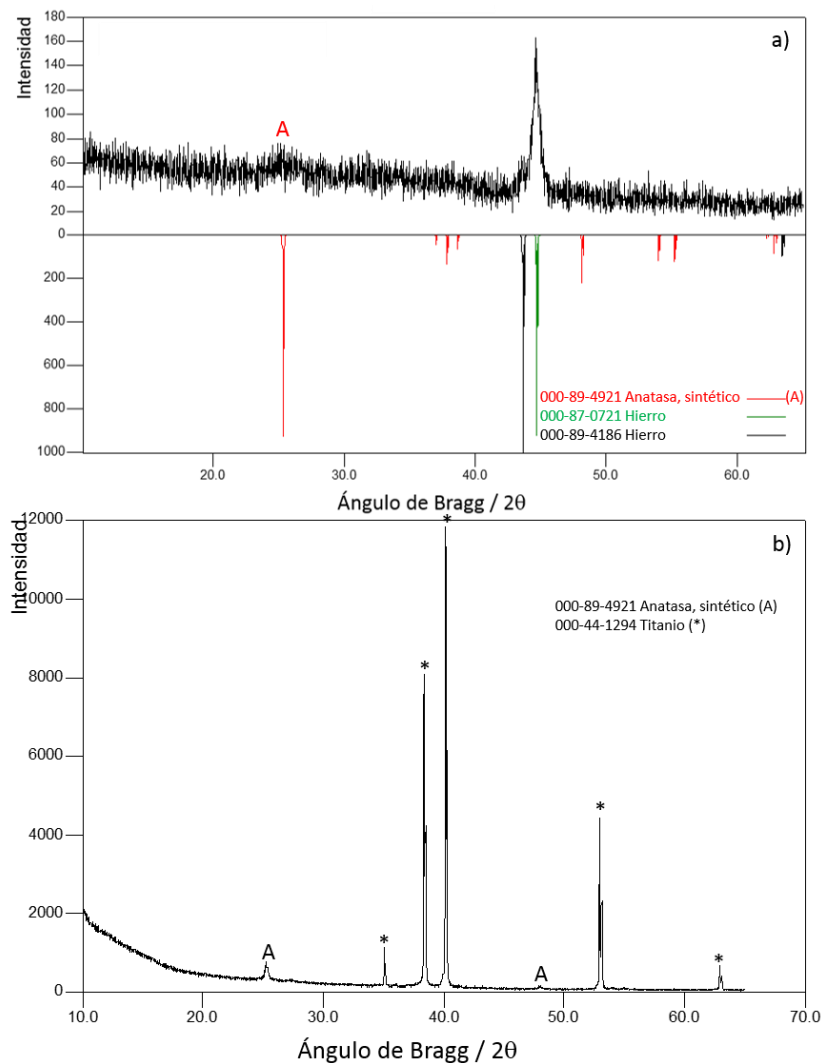


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub>

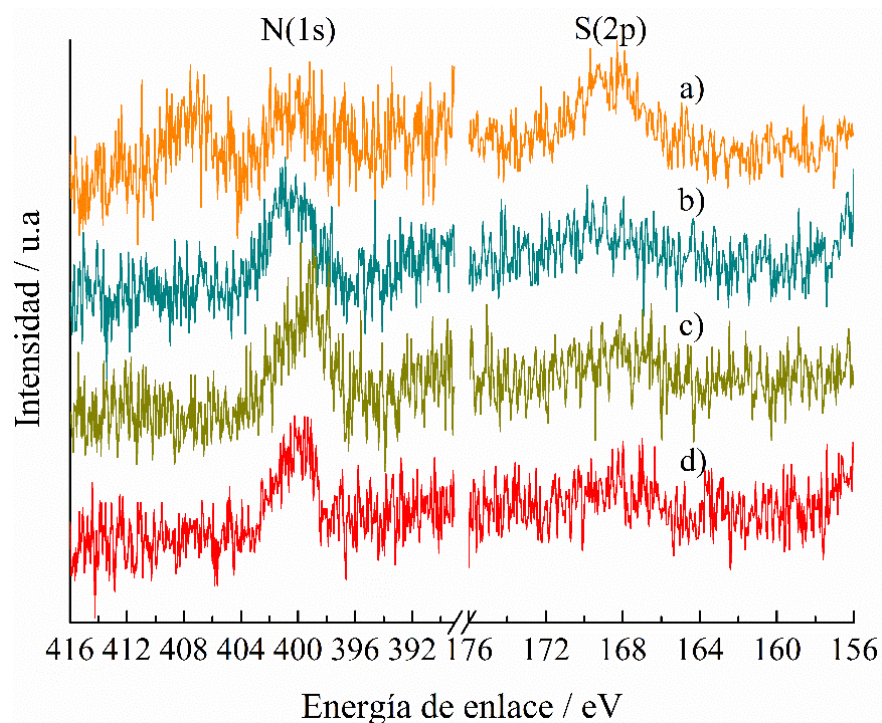
En la Figura 3 se muestran los difractogramas de rayos X de haz rasante de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre los sustratos de acero inoxidable 304 y titanio, las cuales corresponden a la fase anatasa (PDF-89-4921). Este resultado es importante porque la fase anatasa tiene una mayor actividad fotocatalítica comparada con la fase rutilo [69].

**Figura 3.** Perfiles de difracción de rayos X representativos de películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre a) acero inoxidable y b) titanio.

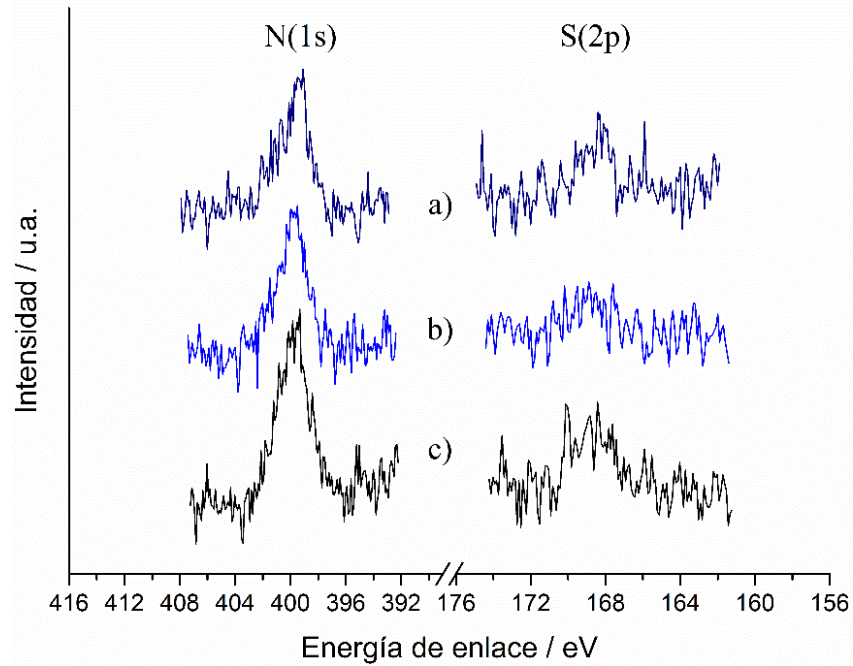


Se realizaron mediciones de XPS con el fin de investigar la modificación química del  $\text{TiO}_2$  por haber agregado tiourea al sol. En la Figura 4 se muestran los espectros de XPS de alta resolución representativos en las regiones N(1s) y S(2p). La relación señal/ruido dificultó la descomposición de los picos debido a su ensanchamiento [70], por lo que los máximos de estos se presentan en la Tabla 2. Las señales correspondientes al dopaje con N(1s) y S(2p) se presentan en los intervalos de (165.5–172.0) eV y (396.5–404.2) eV, respectivamente [71-74]. El pico alrededor de 167.4 eV se atribuye al dopaje con S(IV), mientras que los picos cercanos a 170.1eV se asocian a sulfato superficial adsorbido [74]. En la Figura 5 se presentan los resultados de XPS obtenidos por erosión de las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre titanio con iones Ar. Ya que los picos antes mencionados aún se presentan después de la erosión, es posible aseverar que el N y S determinados corresponden a especies dopantes y no a especies adsorbidas; además, la cantidad de N es mayor que la de S (Tabla 2).

**Figura 4.** Espectros representativos de alta resolución de XPS de (a) N(1s) y (b) S(2p) para las películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero a)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$  b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ .



**Figura 5.** Espectros de alta resolución de XPS por sputtering a 5kV de N(1s) y S(2p) para las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre titanio: a) TiO<sub>2</sub>/Ti, b) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1 y c) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2.

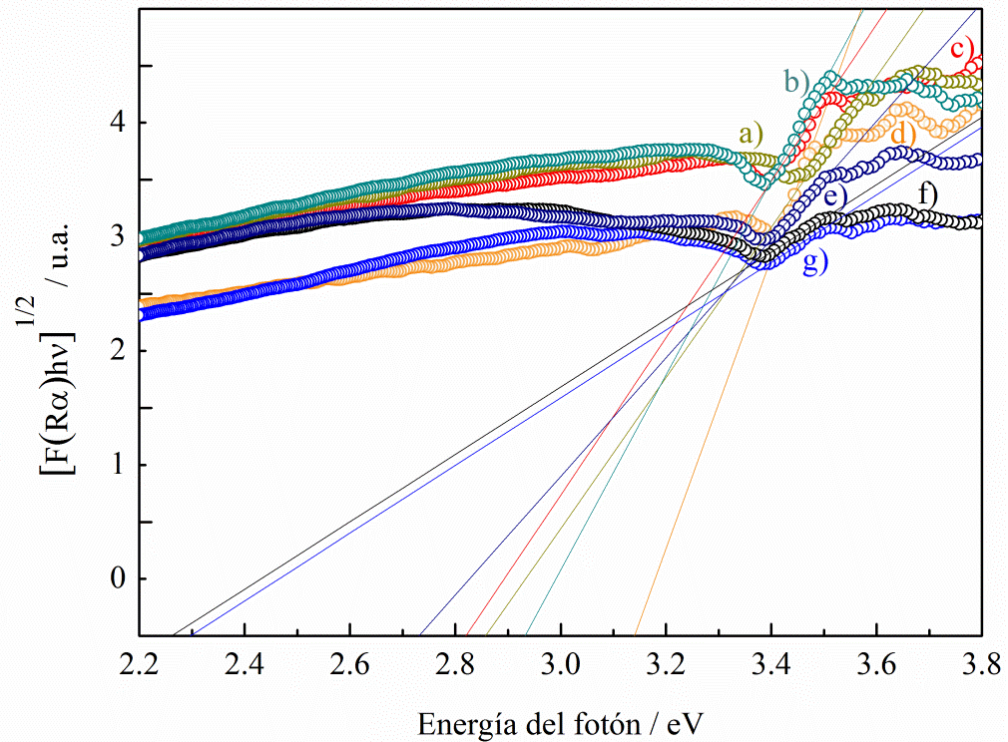


**Tabla 2.** Elementos dopantes, energías de enlace, relación estequiométrica de los dopantes y band-gap de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable y titanio.

Electrodos	Elemento	Máximo de energía de enlace (eV)	Proporción atómica N/S	Band gap (eV)
TiO <sub>2</sub> /SS	N 1s	400.6, 407.5	1.45	3.12
	S 2p	168.9		
TiO <sub>2</sub> /SS-H	N 1s	401.0	1.90	2.88
	S 2p	168.1		
TiO <sub>2</sub> /SS-HP	N 1s	398.9	1.10	2.78
	S 2p	168.1		
TiO <sub>2</sub> /SS-P	N 1s	400.0	1.47	2.75
	S 2p	168.2		
TiO <sub>2</sub> /Ti	N 1s	399.1	2.41	2.64
	S 2p	168.4		
TiO <sub>2</sub> /Ti-D1 <sup>a</sup>	N 1s	399.5	3.30	2.30
	S 2p	168.9		
TiO <sub>2</sub> /Ti-D2 <sup>a</sup>	N 1s	399.3	2.88	2.24
	S 2p	168.4		

<sup>a</sup> Mediciones obtenidas en películas de TiO<sub>2</sub> erosionadas por iones de Ar.

**Figura 6.** Presentación esquemática del método usado en la determinación del band-gap para las películas a) TiO<sub>2</sub>/SS-HP b) TiO<sub>2</sub>/SS-H, c) TiO<sub>2</sub>/SS-P, d) TiO<sub>2</sub>/SS, e) TiO<sub>2</sub>/Ti, f) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2 y g) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1.



Los resultados anteriores indican que los átomos de N y S son co-dopantes en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>. La disminución del band-gap en las distintas películas delgadas de TiO<sub>2</sub> confirma el dopaje (Tabla 2 y Figura 6), y muestra que el sustrato tiene una influencia en la proporción de los dopantes en las películas de N,S-TiO<sub>2</sub>.

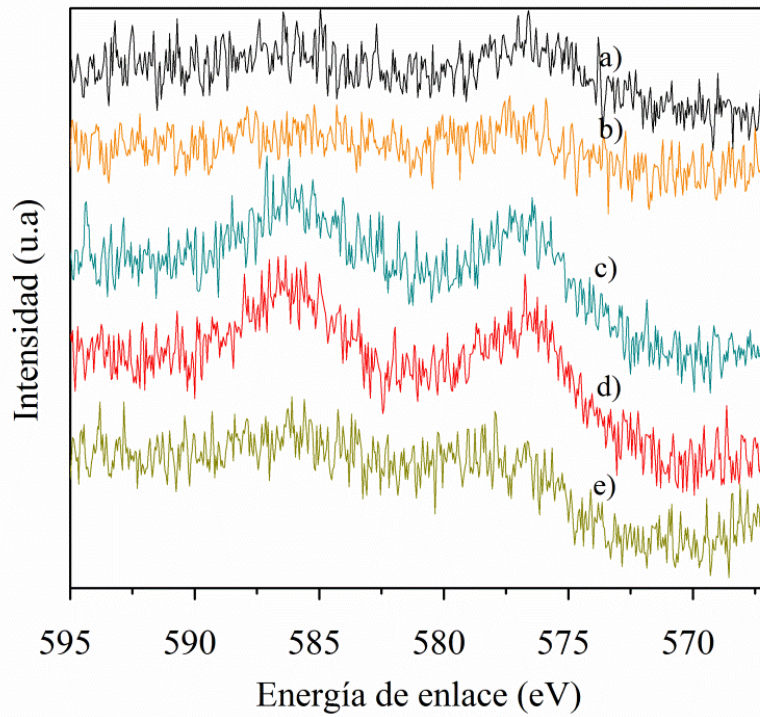
Estudios previos han informado que las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable son accidentalmente contaminadas con Fe (o en algunos casos con Cr), provenientes del sustrato [61]. Además, se ha mostrado que estos metales son segregados en forma de óxidos y no dopan a las partículas de TiO<sub>2</sub>, debido a que la contaminación metálica es alta y por tanto su solubilidad disminuye [30]. Consecuentemente, en las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero aquí estudiadas se identificó Cr y Fe (Anexo 1), en las Figuras 7 y 8 se presentan los correspondientes espectros de alta resolución. Debido a

la relación señal/ruido que presentaron las mediciones, no fue posible realizar el proceso de deconvolución y la correspondiente identificación de especies; sin embargo, en la Tabla 3 se indica la composición normalizada para cada película.

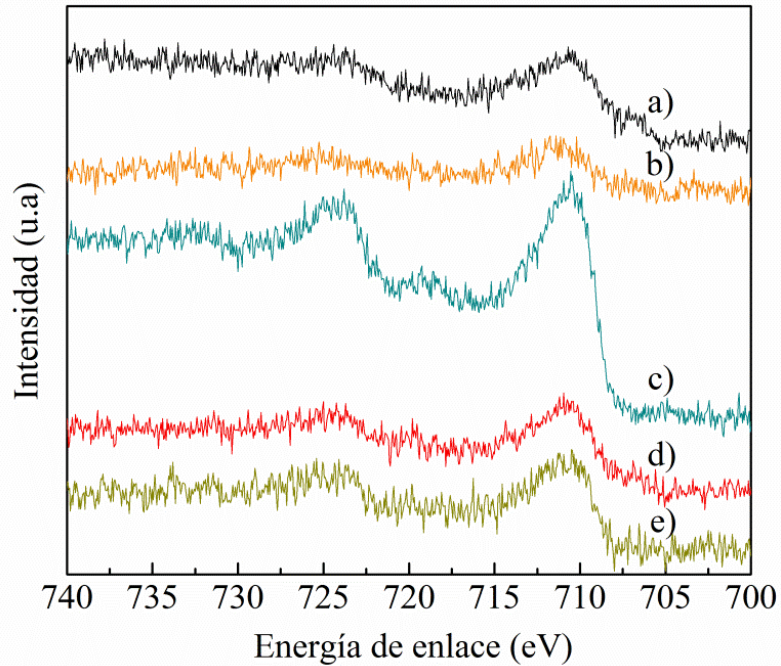
**Tabla 3.** Composición en porcentaje atómico de las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable obtenida por XPS.

Muestra	C 1s	O 1s	Ti 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	S 2p	N 1s	Otros (Ca, Si, Zn)
SS	70.17	23.61	-----	0.45	0.64	0.42	0.23	4.48
TiO <sub>2</sub> /SS	76.48	16.62	1.92	-----	0.36	0.73	----	3.89
TiO <sub>2</sub> /SS-H	62.18	26.06	1.83	1.22	1.72	0.35	0.07	6.56
TiO <sub>2</sub> /SS-P	68.64	21.81	1.43	1.01	0.62	0.69	0.1	5.71
TiO <sub>2</sub> /SS-HP	69.45	21.37	3.49	0.63	0.93	0.26	0.09	3.77

**Figura 7.** Espectros representativos de XPS de Cr (2p) para a) acero inoxidable y las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero: b) TiO<sub>2</sub>/SS, c) TiO<sub>2</sub>/SS-H, d) TiO<sub>2</sub>/SS-P y e) TiO<sub>2</sub>/SS-HP.



**Figura 8.** Espectros representativos de XPS de Fe (2p) para a) acero inoxidable y las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero: b) TiO<sub>2</sub>/SS, c) TiO<sub>2</sub>/SS-H, d) TiO<sub>2</sub>/SS-P y e) TiO<sub>2</sub>/SS-HP.



En la Tabla 3 se observa que los pretratamientos realizados al acero modifican la composición superficial de las películas de TiO<sub>2</sub>, mostrando variaciones tanto en la cantidad de Fe y Cr, como en la proporción de los mismos; más adelante se discutirá la relación entre los distintos pretratamientos y su contaminación.

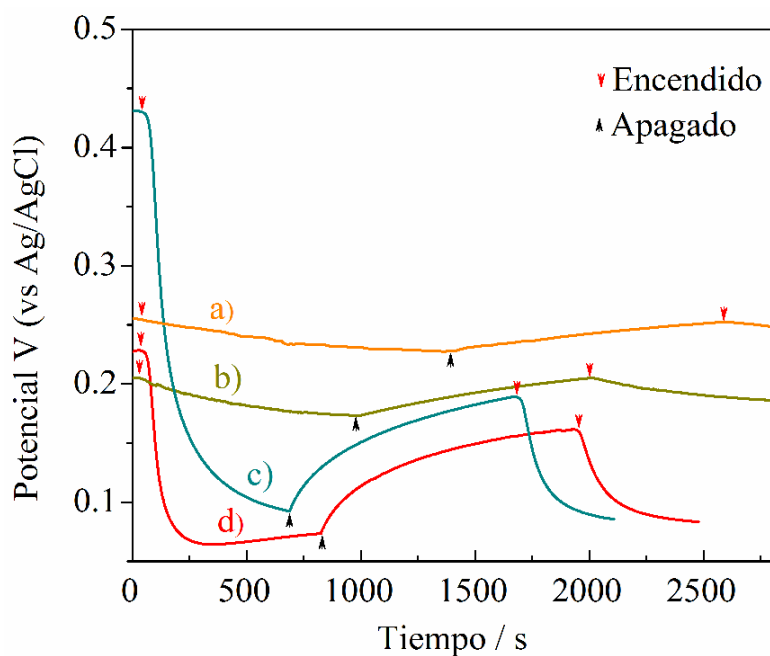
## 4.2. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE N,S-TiO<sub>2</sub>

**4.2.1. Actividad fotoquímica.** Con la finalidad de evaluar la PCA de las películas delgadas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero, en la Figura 9 se muestran las mediciones de OCP para las distintas películas indicadas en la Tabla 1. Al iluminar la interfase N,S-TiO<sub>2</sub>/electrolito se generan pares electrón-hueco, de tal manera que los huecos oxidan al agua y los electrones se acumulan en el semiconductor produciendo un cambio del potencial hacia valores menos positivos. Este comportamiento es característico de un

semiconductor tipo n. Así, cuando se alcanza un estado estacionario bajo irradiación en la interfase N,S-TiO<sub>2</sub>/electrolito, se registra un potencial constante, y al dejar de irradiar al electrodo el potencial se desplaza a valores menos positivos como resultado de suspender la excitación de los electrones, los cuales retornan al nivel de Fermi.

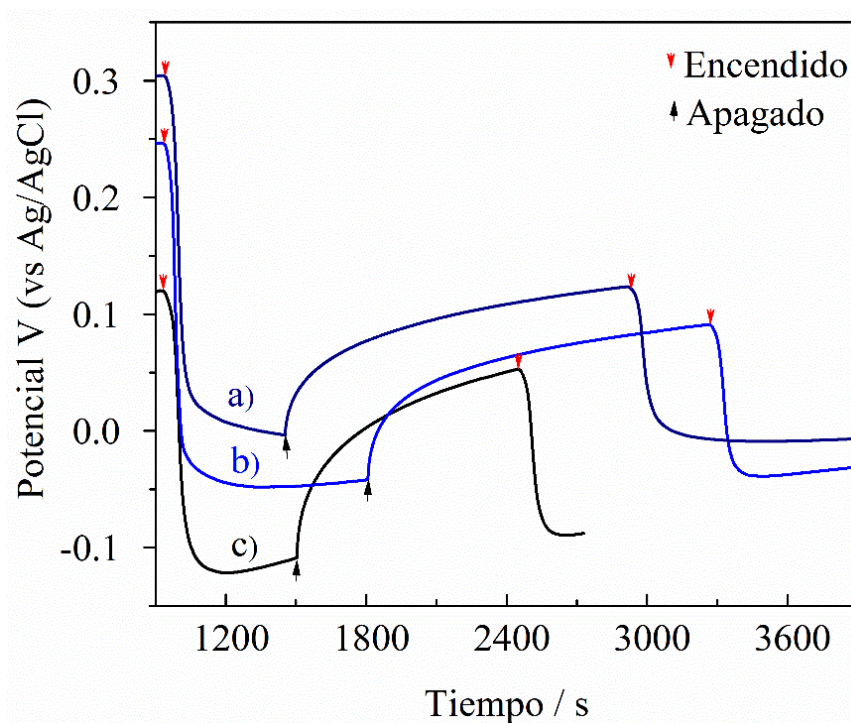
Como se puede observar en las Figuras 9 y 10, la rapidez de las distintas películas evaluadas para desarrollar su máximo potencial bajo iluminación es función del tipo de pretratamiento realizado al sustrato. Este comportamiento es más marcado en las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero. En general se observa que, al irradiar estas películas, el OCP disminuye progresivamente a potenciales menos positivos que el potencial registrado en la oscuridad, por lo que su respuesta foto-redox es lenta. La rapidez de la respuesta en las películas co-dopadas con N y S aumenta en el siguiente orden TiO<sub>2</sub>/SS < TiO<sub>2</sub>/SS-HP < TiO<sub>2</sub>/SS-H < TiO<sub>2</sub>/SS-P. Por el contrario, en la Figura 10 se observa que el potencial disminuye de manera abrupta para las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre titanio, por lo que se obtiene una diferente PCA según el tipo de sustrato y su pretratamiento.

**Figura 9.** Evolución del OCP de la interfase N,S-TiO<sub>2</sub>/0.1 M HClO<sub>4</sub> para las películas co-dopadas con N y S: a) TiO<sub>2</sub>/SS, b) TiO<sub>2</sub>/SS-HP, c) TiO<sub>2</sub>/SS-H y d) TiO<sub>2</sub>/SS-P.



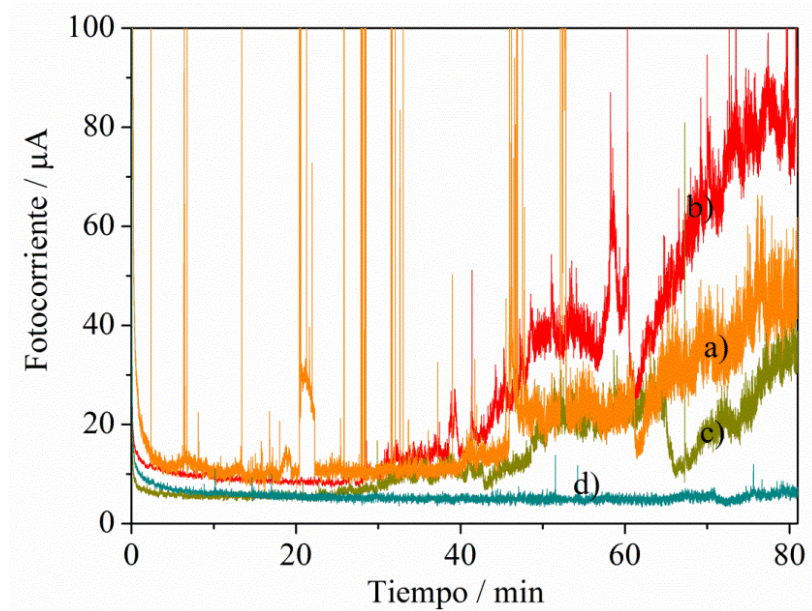
Al dejar de irradiar las películas delgadas de N,S-TiO<sub>2</sub>, el potencial retorna de manera lenta y progresiva hacia su valor en la oscuridad, siendo este proceso más lento en las películas soportadas sobre acero, debido posiblemente a una mayor cantidad de defectos superficiales en la película semiconductor [75].

**Figura 10.** Evolución del OCP de la interfase N,S-TiO<sub>2</sub>/0.1 M HClO<sub>4</sub> para las películas codopadas con N y S: a) TiO<sub>2</sub>/Ti, b) TiO<sub>2</sub>/Ti-D1 y c) TiO<sub>2</sub>/Ti-D2.

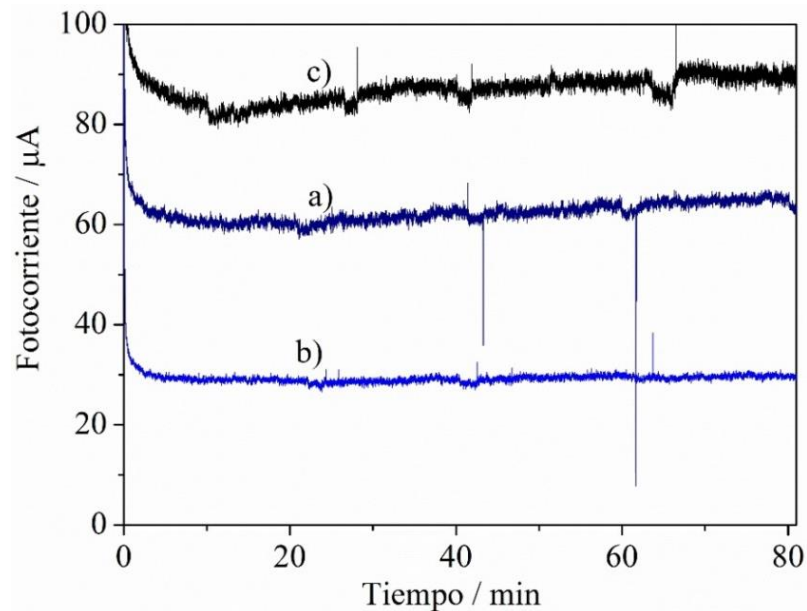


**4.2.2. Actividad fotoelectroquímica.** En las Figuras 11 y 12 se presentan las fotocorrientes obtenidas tras asistir electroquímicamente el proceso fotocatalítico, suministrando un potencial de 0.65V vs Ag/AgCl a los electrodos de película delgada de TiO<sub>2</sub> soportados sobre acero inoxidable y titanio. A tiempos menores que un minuto se observa una disminución abrupta de la corriente debida a la descarga de la doble capa [76]. Dependiendo del tipo de sustrato se presentan dos comportamientos diferentes, por lo que la presentación de estos resultados se realiza de forma separada.

**Figura 11.** Transitorios de fotocorriente obtenidos sobre los electrodos de  $\text{TiO}_2$  co-dopados con N y S soportados en acero: a)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$  y d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ . Solución: 5 ppm de naranja de metilo. Irradiación de los electrodos: luz UVA-vis.



**Figura 12.** Transitorios de fotocorriente obtenidos sobre los electrodos de  $\text{TiO}_2$  co-dopados con N y S soportados en titanio: a)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D1}$  y c)  $\text{TiO}_2/\text{Ti-D2}$ . Solución: 5 ppm de naranja de metilo. Irradiación de los electrodos: luz UVA-vis.



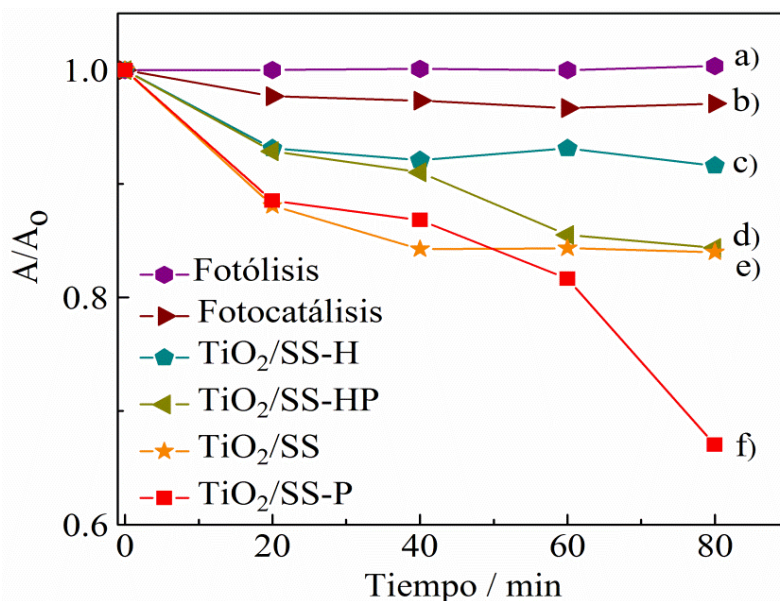
**4.2.2.1. Electrodo de TiO<sub>2</sub> soportados sobre acero.** En la Figura 11 se muestra que, en general, se registra una fotocorriente constante y menor a 15  $\mu\text{A}$  durante los primeros 25 min. Posteriormente la fotocorriente aumenta progresivamente con aumentos abruptos para los electrodos de N,S-TiO<sub>2</sub> de película delgada soportadas sobre el sustrato a) prístino, b) pasivado y c) hidroxilado/pasivado, mientras que para el electrodo soportado sobre el sustrato hidroxilado la corriente no aumenta y se mantiene constante. Sólo el electrodo modificado soportado sobre el sustrato pasivado (TiO<sub>2</sub>/SS-P) muestra una mayor fotocorriente en relación al electrodo soportado sobre acero inoxidable prístino o sin tratamiento. Esto indica que el pasivado logró aumentar su actividad fotoelectrocatalítica respecto al sustrato prístino. Una manera de evaluar la cantidad de colorante degradado es integrando el área bajo cada curva continua de fotocorriente obtenida, ya que la carga involucrada en un proceso de oxidación (o reducción) es directamente proporcional a la cantidad del compuesto que reacciona [77]. Así, la decoloración del contaminante sobre los electrodos modificados soportados en acero aumenta en el siguiente orden: TiO<sub>2</sub>/SS-H < TiO<sub>2</sub>/SS-HP < TiO<sub>2</sub>/SS < TiO<sub>2</sub>/SS-P, de acuerdo a los valores de la carga obtenidos en  $\mu\text{C}$ : 0.44 < 1.09 < 1.77 < 2.41, respectivamente. De esta manera, el electrodo de N,S-TiO<sub>2</sub> soportado sobre acero pasivado presentó la mayor fotocorriente.

**4.2.2.2. Electrodo de TiO<sub>2</sub> soportados sobre titanio.** En la Figura 12 se observa que las fotocorrientes obtenidas son estables y mucho más altas que las generadas por los electrodos de TiO<sub>2</sub> modificados con N y S soportados sobre acero. Las cargas de fotooxidación obtenidas en orden creciente son: TiO<sub>2</sub>/Ti-D1 < TiO<sub>2</sub>/Ti-LQ < TiO<sub>2</sub>/Ti-D2. Así, el electrodo modificado de TiO<sub>2</sub>/Ti obtenido con el tratamiento de decapado con HF durante 20 s (TiO<sub>2</sub>/Ti-D2) presentó la mayor fotocorriente, y por tanto tendría la mayor actividad fotoelectrocatalítica de todos los electrodos aquí estudiados. Estos resultados confirman que los pretratamientos realizados a cada sustrato modifican sus propiedades fotoelectrocatalíticas.

Con el propósito de evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de las películas delgadas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio, así como los diferentes tratamientos superficiales realizados a cada uno de los sustratos (Tabla 1), se

realizó la degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo, el cual fue usado como colorante modelo.

**Figura 13.** Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre electrodos de  $\text{TiO}_2$  co-dopados con N y S soportados sobre acero inoxidable irradiados con luz UVA-vis, realizada por a) fotólisis, b) fotocatalisis sobre  $\text{TiO}_2/\text{SS}$ , y fotoelectrocatalisis con los electrodos: c)  $\text{TiO}_2/\text{SS-H}$ , d)  $\text{TiO}_2/\text{SS-HP}$ , e)  $\text{TiO}_2/\text{SS}$  y f)  $\text{TiO}_2/\text{SS-P}$ .



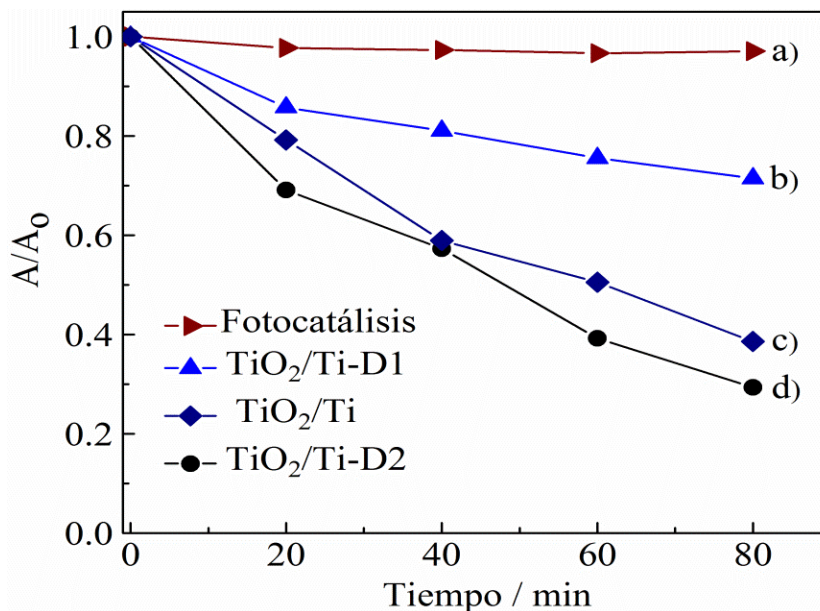
### 4.3. DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE NARAJA DE METILO

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas delgadas de N,S- $\text{TiO}_2$  fue comparada con aquella de los procesos fotolítico y fotocatalítico, a través de la decoloración de naranja de metilo en el tiempo. En la Figura 13 se muestran los cambios en la absorbancia relativa  $A/A_0$ , donde  $A_0$  y  $A$  son las absorbancias antes y después de la irradiación a intervalos de tiempo fijos en los sustratos de acero. La irradiación sobre la solución de naranja de metilo no causa una disminución en la absorbancia (Figura 13a), resultado que está de acuerdo con lo reportado en la literatura sobre la estabilidad fotoquímica del colorante [78]. El proceso fotocatalítico aumenta la velocidad de decoloración, aunque este no es significativo; sin embargo, al asistir electroquímicamente este proceso hay un incremento importante de la velocidad de decoloración y, por tanto, del grado de degradación del naranja de metilo.

Esto muestra que la aplicación de un potencial sobre el electrodo aumenta la separación de los pares electrón-hueco, disminuyendo su recombinación. Por otra parte, los tratamientos que involucraron hidroxilado disminuyeron su actividad fotoelectrocatalítica, mientras que el pasivado llevó a una mejora en el rendimiento de la decoloración.

Similarmente, en la Figura 14 se muestra que la actividad fotocatalítica de la película delgada modificada con N y S de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  es mucho menor que cuando el proceso es asistido electroquímicamente. El decapado con HF realizado al sustrato de Ti durante 20 s ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -D2) mejora la actividad fotoelectrocatalítica; sin embargo, cuando este pretratamiento es realizado durante 10 s la actividad del  $\text{TiO}_2$  modificado con N y S disminuye significativamente. Así, el grado de decoloración fotoelectrocatalítica aumenta en el siguiente orden:  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -D1 <  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  <  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -D2. Estos resultados demuestran la estrecha relación que hay entre la respuesta en fotocorriente y la actividad fotoelectrocatalítica hacia el naranja de metilo (Figuras 11-14), ya que el comportamiento de las cargas de foto-oxidación y el grado de decoloración a los 80 min es similar.

**Figura 14.** Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre electrodos de  $\text{TiO}_2$  soportados sobre titanio irradiados con luz UVA-vis, realizada por a) fotocatalisis sobre  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , y fotoelectrocatalisis con los electrodos: b)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -D1, d)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , e)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -D2.



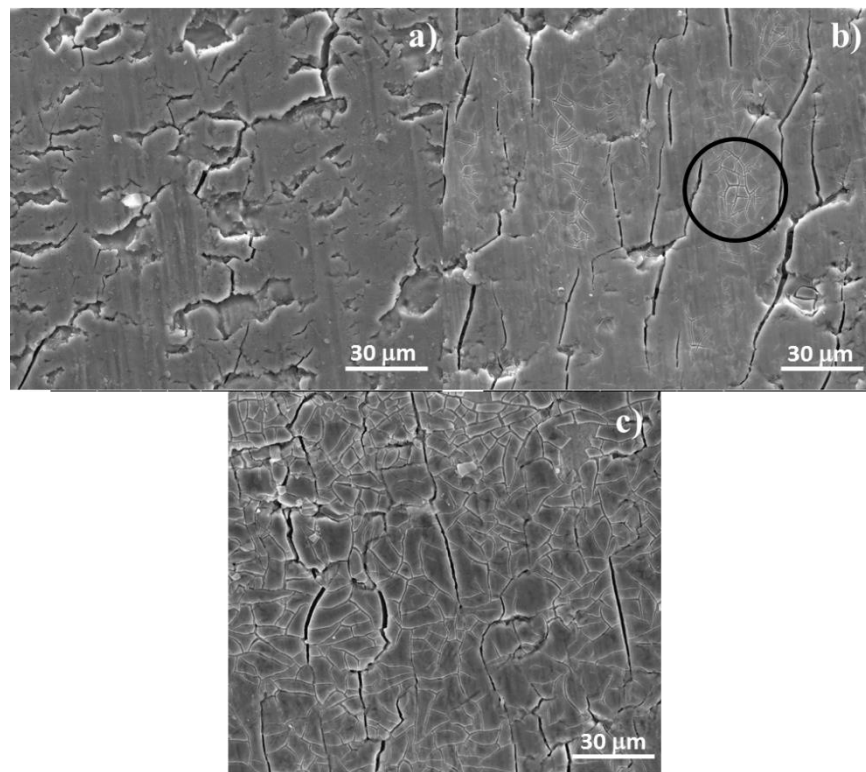
#### **4.4 ¿QUÉ AFECTA LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO TITANIO MODIFICADAS CON N y S?**

La actividad fotoelectrocatalítica depende de varios factores, entre los que se encuentran el área superficial del fotoánodo, su capacidad de adsorción, y en general las propiedades de la película semiconductor (niveles de energía electrónica, tamaño de partícula, dopaje, entre otros) [79,80]. Con el propósito de explicar a qué se debe la diferente actividad fotoelectrocatalítica de las películas basadas en  $\text{TiO}_2$  aquí estudiadas, se investigaron las variables que pueden tener el mayor efecto en su fotoactividad, asumiendo que, por haber usado el mismo método de síntesis hay variables que pueden no ser significativas [81]. Así, se investigó de manera indirecta y cualitativa: a) el área superficial a través de la morfología del fotocatalizador, b) el grado de afinidad del colorante en la solución a través del grado de hidrofiliidad de las películas semiconductoras [16], y c) el efecto de la contaminación con especies de hierro en la película semiconductor, que es la modificación del  $\text{TiO}_2$  que más peso pueden tener. Recientemente, se ha mostrado que esta modificación tiene una gran influencia en la actividad fotocatalítica y es un desafío actual para obtener películas de  $\text{TiO}_2$  fotoactivas soportadas sobre acero [81,82].

**4.4.1. Morfología y adherencia.** La morfología de las películas de N,S- $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero inoxidable y titanio fue observada por FESEM. Las imágenes representativas de todas las películas aquí estudiadas se presentan en las Figuras 15 y 16. En la película depositada sobre el sustrato prístino de titanio (Figura 15a) se observan grietas que varían de tamaño, las grietas grandes llevan al desprendimiento de la película exponiendo al sustrato a lo largo de toda la película (imágenes obtenidas a menores aumentos pueden consultarse en la referencia [83]), lo cual confirma la baja adherencia que han presentado otros recubrimientos a base de  $\text{TiO}_2$  sobre titanio [25]. Con el objetivo de evitar la exposición del sustrato por el levantamiento de la película, el sustrato fue atacado con HF antes de depositar la película [56]. En la Figura 15b,c se muestran los recubrimientos de las películas depositadas sobre las superficies rugosas de titanio atacadas durante 10 y 20 s [57]. El decapado por 10 s produjo grietas más largas y disminuyó de manera considerable

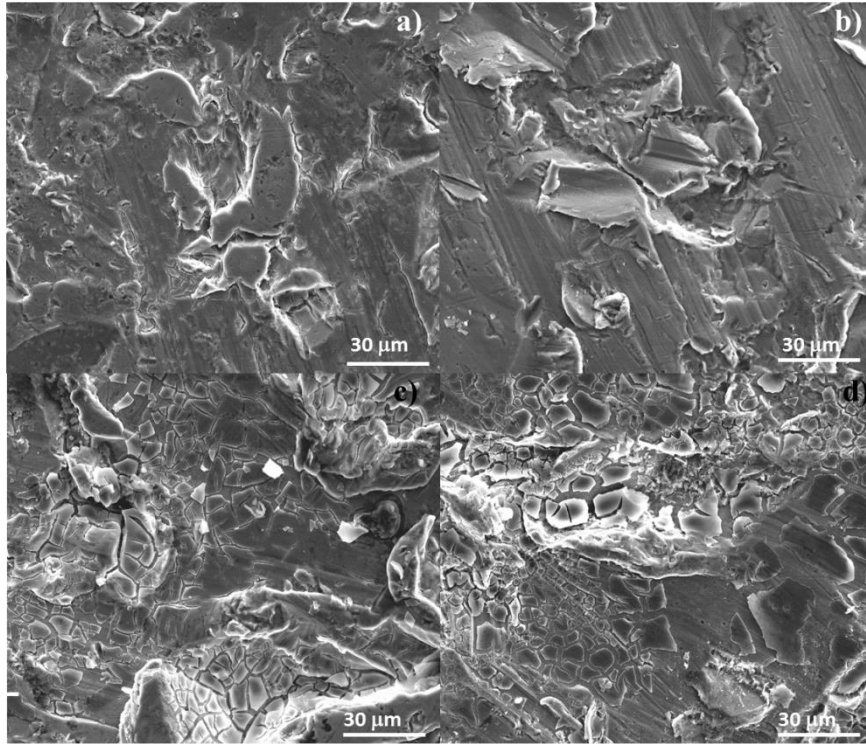
el desprendimiento de la película, aunque no lo evitó por completo. Además, se formaron grietas de menor dimensión de manera incipiente (señaladas en la Figura 15b), las cuales aparecen extensamente a lo largo de la película decapada durante 20 s (Figura 15c).

**Figura 15.** Imágenes de FESEM de películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre mallas de titanio a) prístina y decapadas en HF durante b) 10 s y c) 20 s.



Un mayor tiempo de ataque a la superficie de Ti genera una mayor rugosidad [57], esto aumenta la hidrofiliidad de la superficie [57] logrando una mayor adhesión de la película de N,S-TiO<sub>2</sub>. Esto es confirmado por el aumento en la rugosidad de la película, ya que se sabe que a mayor número de grietas el espesor de la película de sol-gel se incrementa [84]. Lo cual se debe a que durante la etapa de secado del gel la evaporación del solvente ocasiona el encogimiento de la red del gel por fuerzas capilares, produciendo grietas; así, a mayor espesor de la película la presión capilar es más alta, y por tanto el agrietamiento se incrementa [85,86].

**Figura 16.** Imágenes de FESEM de películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre mallas de acero inoxidable a) prístina, y pretratadas por (b) hidroxilación, (c) hidroxilación/pasivación y (d) pasivación.



Por lo anterior, la película de N,S-TiO<sub>2</sub> con mayor área superficial es aquella para la que el sustrato de titanio fue atacado por 20 s, y también fue la película que presentó la mayor PCA. De esta manera, la mayor actividad del fotoánodo de película delgada puede atribuirse a la mayor área superficial; además, el mayor espesor de esta película pudo haber favorecido una mayor absorción de luz. En el caso del acero inoxidable se realizó en primer lugar un sand-blasting para mejorar la adherencia de películas delgadas [39], por lo que se puede apreciar en la Figura 16 que estos recubrimientos no son uniformes. Por lo antes mencionado, cualitativamente la rugosidad de las películas delgadas aumenta según el tratamiento en el siguiente orden: SS < H < HP < P. En este caso, aunque el área superficial es mayor en la película soportadas sobre el acero pasivado, el incremento de la PCA no sigue la misma tendencia: SS-H < SS-HP < SS < SS-P, por lo que se concluye que el área superficial no es un factor determinante en la PCA de los fotoánodos de película delgada.

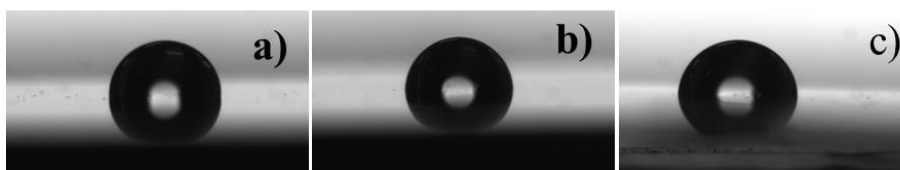
**4.4.2. Mojabilidad.** Se determinaron los ángulos de contacto de los recubrimientos de N,S-TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable y titanio (Tabla 4). En el caso de las películas soportadas sobre titanio, el ángulo de contacto fue casi independiente del tratamiento realizado al sustrato, su valor promedio  $96.17^\circ \pm 0.35$  indica que estas superficies son hidrofóbicas [87]. En contraste, los valores determinados para las películas soportadas sobre acero inoxidable variaron  $16.6^\circ$  entre los valores máximo y mínimo obtenidos. Esto indica que las películas pudieron haber sido contaminadas por elementos provenientes del sustrato, lo que explicaría las diferencias en el mojado de las películas [61,88].

**Tabla 4.** Ángulos de contacto de las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre de acero inoxidable (SS) y titanio (Ti) prístinos y pretratados.

Tratamiento	Ángulo de contacto <sup>a</sup>
SS	$105.1 \pm 1.2$
SS-H	$88.5 \pm 3.3$
SS-P	$99.7 \pm 0.7$
SS-HP	$98.5 \pm 1.7$
Ti	$96.2 \pm 0.7$
Ti-D1	$95.8 \pm 2.6$
Ti-D2	$96.5 \pm 1.6$

<sup>a</sup> Promedio de 3 mediciones.

**Figura 17.** Ángulos de contacto estáticos representativos de películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable a) prístino, b) hidroxilado, y c) titanio decapado con HF por 10 s.

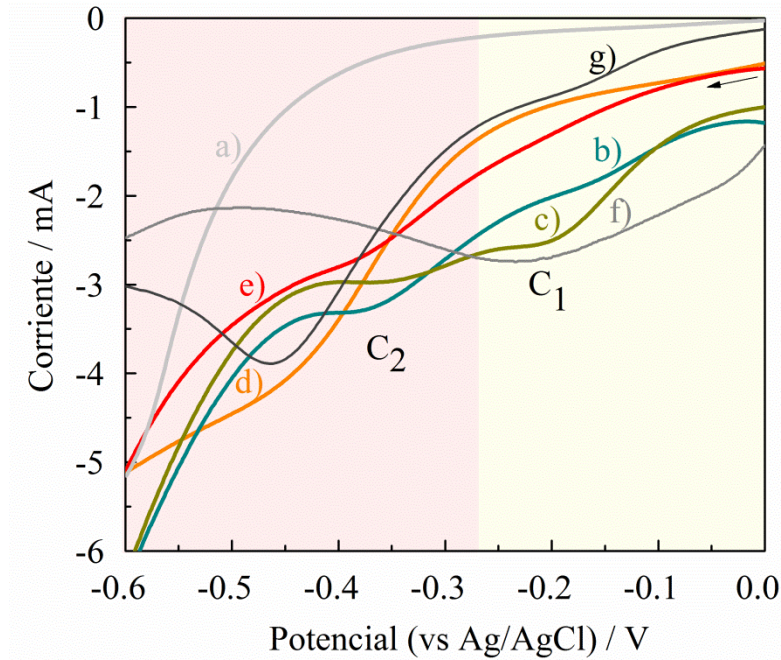


Con excepción del hidroxilado (Tabla 4 y Figura 17), los demás tratamientos realizados al acero inoxidable aumentaron la hidrofobicidad de las superficies de N,S-TiO<sub>2</sub>; sin

embargo, los valores de ángulo de contacto determinados no explican la PCA de las películas delgadas semiconductoras.

**4.4.3. Contaminación por Fe(III) en las películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable.** En la literatura se ha informado una baja PCA en procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos para películas delgadas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por sol-gel y por electrodeposición, cuando estas son depositadas sobre acero inoxidable [14,59,81,89,90]. Esto se ha atribuido a que durante el recocido de la película para formar la fase anatasa y aumentar su cristalinidad, el Fe del acero inoxidable difunde a través de la película delgada hasta llegar a la superficie de esta, formándose Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual es un centro de recombinación que obstaculiza la separación de los pares electrón-hueco [30,58,60], aunque esta suposición es recientemente cuestionada [81]. La solución que aquí se probó para aumentar la PCA de las películas antes mencionadas consistió en realizar distintos tratamientos superficiales al acero inoxidable [67], con el fin de disminuir el contenido de Fe de este sustrato. Debido a que la superficie del recubrimiento de N,S-TiO<sub>2</sub> tiene distintos espesores (ver sección 4.4.1), la cantidad de Fe en la superficie de la película deber ser distinta por su difusión térmica a través de la película, por lo que su distribución es heterogénea. Por esta razón, la técnica de XPS no proporciona una medida representativa de la contaminación promedio de Fe en la superficie; además, la baja calidad de los espectros dificultó su deconvolución para identificar las especies de hierro presentes en la superficie. Por tanto, se recurrió al análisis superficial electroquímico por voltamperometría, ya que es una técnica adecuada para la identificación de óxidos y oxihidróxidos de hierro en cantidades menores al 0.1% en peso [91]. Por tanto, se realizaron medidas electroquímicas superficiales para identificar a las especies de Fe(III) que se forman en las distintas películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero inoxidable. La Figura 18 muestra el comportamiento electroquímico en 0.1 M HClO<sub>4</sub> del acero y las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre los aceros pretratados, iniciando el barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto en dirección negativa. En el caso del acero inoxidable, el voltamperograma no presenta ninguna corriente faradaica apreciable antes de la reacción de evolución de hidrógeno (Figura 18a).

**Figura 18.** Curvas voltamperométricas de a) acero inoxidable, y películas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre acero inoxidable pretratado por b) hidroxilación, c) hidroxilación / pasivación, d) limpieza química, e) pasivación, f)  $\alpha\text{-FeOOH}$  y g)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



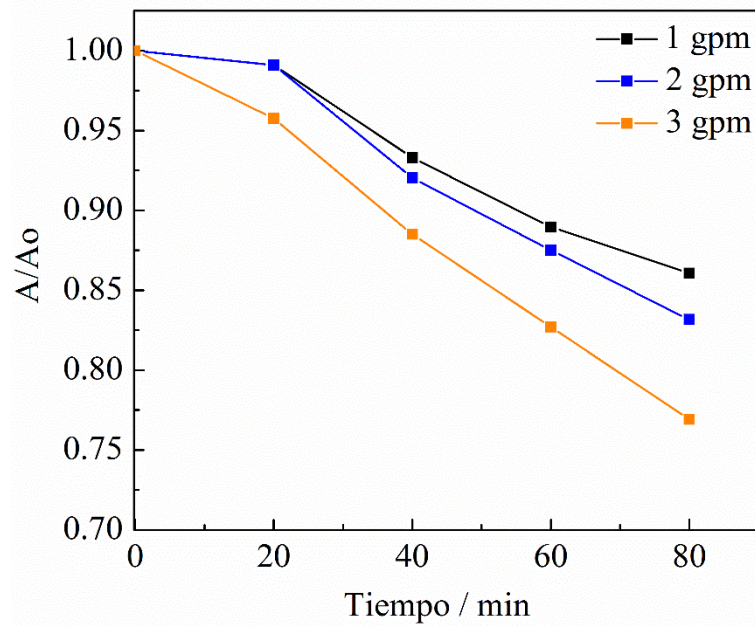
Los voltamperogramas de las películas de  $\text{N,S-TiO}_2$  soportadas sobre acero presentan los picos de reducción  $C_1$  en  $-0.2$  V y  $C_2$  en  $-0.4$  V (vs Ag/AgCl). De acuerdo con la literatura [92,93], y las medidas realizadas con muestras comerciales de óxido hidróxidos de hierro (Figura 18f,g), los picos  $C_1$  y  $C_2$  se asignan a la disolución reductiva de  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Las películas depositadas sobre los sustratos hidroxilado e hidroxilado/pasivado (Figura 18b,c) presentan ambos picos, mientras que las películas depositadas sobre el acero prístino y pasivado sólo fueron contaminados por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 18d,e). Estos resultados están de acuerdo con la literatura [94], que informa que el Fe(III) se presenta como una fase separada del  $\text{TiO}_2$ , y no como una especie química que forma parte de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . El análisis de estos resultados indica que la hidroxilación favorece la formación de  $\alpha\text{-FeOOH}$  en la película, mientras que la formación de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se presenta en todas las películas.

La baja fotocorriente y PCA obtenida en los fotoánodos cuyos sustratos fueron hidroxilados es asociada al alto contenido de hierro por la presencia de las fases de hierro  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-FeOOH}$ , lo cual explica la baja PCA determinada a través de la degradación de naranja de metilo. Así mismo, la más alta PCA obtenida en las películas soportadas sobre acero pasivado puede atribuirse a la baja contaminación de Fe(III) en el N,S-TiO<sub>2</sub>, lo cual puede ser mostrado por las bajas corrientes obtenidas en las medidas voltamperométricas (Figura 18e).

#### **4.5 DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN UN REACTOR TUBULAR**

Ya que el fotoánodo de película delgada de N,S-TiO<sub>2</sub> soportado sobre titanio decapado con HF por 20 s fue el de mayor PCA, y que además es activo bajo luz visible, este se empleó para realizar la degradación de naranja de metilo en un reactor tubular fotoelectroquímico desarrollado en el grupo GIMBA [36,95]. Este reactor permite modificar el flujo de la solución electrolítica alimentada con un sistema de recirculación, por lo que se evaluó el efecto del flujo en la degradación del colorante. Una solución de 5 ppm de naranja de metilo fue degradada fotoelectrocatalíticamente suministrando un voltaje de celda entre ánodo y cátodo de 1.89 V, el cual corresponde a suministrar un potencial de  $\sim 0.66$  V vs Ag/AgCl. En la Figura 19 se muestra de manera comparativa la decoloración de naranja de metilo a tres flujos diferentes (1, 2 y 3 galones por minuto), por un tiempo de reacción de 80 min. La mayor decoloración se alcanzó con un flujo de 3 gpm con un porcentaje de degradación de aproximadamente 30%. Esta degradación fue menos de la mitad que la obtenida en una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 14), lo que puede atribuirse a que la luz visible es de menor energía que la luz UV, por tanto, el rendimiento es menor. Al incrementar el transporte de masa al fotoánodo aumenta la degradación, ya que el espesor de la capa de difusión se compacta y las moléculas de colorante alcanzan la superficie del fotoánodo en un menor tiempo. Un estudio mayor sobre la hidráulica y el transporte de masa en el reactor fotoelectroquímico queda fuera de los alcances de este trabajo.

**Figura 19.** Decoloración de 5 ppm de naranja de metilo sobre un electrodo modificado de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre una malla de titanio, previamente decapado con HF durante 20 s. Irradiación con una lámpara de luz visible.



## 5. CONCLUSIONES

- El tratamiento superficial realizado a sustratos metálicos de acero inoxidable y titanio sobre los que posteriormente se depositaron películas de sol-gel de N,S-TiO<sub>2</sub> modificaron la actividad fotocatalítica del electrodo.
- El sustrato que presentó la mayor actividad fotocatalítica fue el titanio, mientras que el tratamiento con la más alta actividad fotocatalítica fue el decapado con HF durante 20 s. Además, este pretratamiento logró aumentar la adherencia de la película de N,S-TiO<sub>2</sub>.
- Aunque la pasivación del acero inoxidable aumenta la actividad fotocatalítica de películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre este sustrato en relación al acero prístino, la baja actividad fotocatalítica por contaminación de óxidos de hierro(III) en la película de TiO<sub>2</sub> limita su uso en procesos foto(electro)catalíticos.
- Las distintas actividades fotocatalíticas de los fotoánodos pueden explicarse en base a la contaminación perjudicial del Fe proveniente del sustrato de acero inoxidable, así como a la diferente área superficial entre las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre titanio.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar un diseño de experimentos para determinar las condiciones de decapado de titanio con HF que proporcionen la mayor actividad fotocatalítica de la película de TiO<sub>2</sub>.
- Estudiar otras maneras de modificar al TiO<sub>2</sub> con el propósito de aumentar su actividad fotocatalítica.
- Probar otras maneras de depositar TiO<sub>2</sub> sobre acero que no impliquen realizar el calcinado, recocido o sinterizado del fotoánodo.

## REFERENCIAS

- [1] FORGACS E, CSERHÁTIA T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int.* 30 (2004) 953.
- [2] HAO O J, KIM H. AND & CHIANG P. Decolorization of wastewater. *Crit Rev Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449.
- [3] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, VILAR V J P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B- Environ.* 202 (2016) 217.
- [4] PÉREZ G, FERNÁNDEZ-ALBA A R, URTIAGA A M A, ORTIZ I. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Res.* 44 (2010) 2763.
- [5] MOREIRA F C, SOLER J, ALPENDURADA M F, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, VILAR V. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Res.* 105 (2016) 251.
- [6] OTURAN M A, AARON J-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 23.
- [7] KONSTANTINOOU I. K, ALBANIS T A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B- Environ* 49 (2004) 1.
- [8] GLAZE W H, KANG J-W, CHAPIN D H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335.
- [9] SZPYRKOWICZ L, JUZZOLINO C, KAUL S N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Res.* 35 (2001) 2129.
- [10] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557.

- [11] EGERTON T.A, Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work? *J Chem Technol Biotechnol.* 86 (2011) 1024.
- [12] HITCHMAN M, TIAN F. Studies of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Electroanal Chem.* 538 (2002) 165.
- [13] GARCIA-SEGURA S, BRILLAS E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J. Photochem. Photobiol, C.* 31 (2017) 1.
- [14] GUALDRON-REYES A F, MELÉNDEZ A M, NIÑO-GÓMEZ M E, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ V, CARREÑO-LIZCANO M. Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO<sub>2</sub> under visible light. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 39 (2015) 77.
- [15] JARAMILLO-GUTIÉRREZ M I, RIVERO E P, CRUZ-DÍAZ M R, NIÑO-GÓMEZ M E, PEDRAZA-AVELLA J A, Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO<sub>2</sub>-based photoanodes. *Catal Today.* 266 (2016) 17.
- [16] CASTELLANOS-LEAL E L, ACEVEDO-PEÑA P, LARTUNDO-ROJAS L, CÓRDOBA-TUTA E M. Directing photocatalytic and photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> by using TEA and NH<sub>4</sub>F as doping precursors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 80 (2016) 462.
- [17] OSMA AFANADOR J. C, TOBO NIÑO A.G, Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg (II) en soluciones cianuradas utilizando como fotoánodo TiO<sub>2</sub> soportado en acero inoxidable AISI-SAE 304. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2010.
- [18] CARREÑO LIZCANO M. Desarrollo de películas de N-TiO<sub>2</sub>-OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2012.
- [19] CELIS CELIS E. M, SUESCA BOTIA J A. Evaluación de la etilendiamina y etanolamina como materiales dopantes para la preparación de películas de N-TiO<sub>2</sub> para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2012.
- [20] JIMÉNEZ CERRO S J, LIZARAZO HURTADO L A. Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción de petróleo utilizando fotoánodos de TiO<sub>2</sub>/acero inoxidable para la generación de hidrógeno. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2013.

- [21] LEGUIZAMÓN WALTEROS O F, PINILLA MARTÍNEZ L V, Evaluación microelectrolítica de la degradación de un surfactante aniónico presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO<sub>2</sub>/acero inoxidable. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2014.
- [22] FORERO ORTEGA B. E, GUEVARA PÉREZ L.L, Evaluación microelectrolítica de la degradación de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO<sub>2</sub>/acero inoxidable. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado. 2014.
- [23] DUARTE PARDO F. Caracterización fotoelectroquímica de películas delgadas de N-TiO<sub>2</sub>-OGR soportadas en mallas de acero inoxidable en soluciones acuosas de glicerol sometidas a la irradiación del luz visible. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2014.
- [24] SANTOS AMADO J D. Construcción y evaluación de un electrolizador asistido por luz para la remoción de mercurio y la degradación de cianuro. Universidad Industrial de Santander, Tesis de grado, 2015.
- [25] QUESADA PLATA F E, QUINTERO RUIZ J A. Estudio electroquímico del efecto de cobre(I) como catalizador en la oxidación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno. Universidad Industrial de Santander. Tesis de grado, 2014.
- [26] GUPTA V.K, KHAMPARIA S, TYAGI I, JASPAL D, MALVIYA A. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global J. Environ. Sci. Manage* 1 (2015) 71.
- [27] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D, Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. A*. 238 (2012) 41–52.
- [28] ZHANG Y, XIONG X, HAN Y, ZHANG X, SHEN F, DENG S, XIAO H, YANG X, YANG G, PENG H. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview. *Chemosphere* 88 (2012) 145–154.
- [29] SHANG J, ZHU Y, Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webnet. *J. Photochem. Photobiol, A* 202 (2003) 187.
- [30] PAN J, LEI Z, LEE W, XIONG Z, WANG Q, ZHAO X. Mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel for water decontamination. *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 147.

- [31] SWAIN G. Handbook of electrochemistry: solid electrode materials: 5-Pretreatment and activation. Ed. Zoski C G. Elsevier, 2007.
- [32] CHEN Y, DIONNYSIOS D. DIONISYOU. Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO<sub>2</sub> films coated on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2006) 24.
- [33] BESTETTI M, SACCO D, BRUNELLA M F, FRANZ S, AMADELLE R, SAMIOLO L. Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1225.
- [34] XU Y, SCHOONE M A A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* 85 (2000) 543.
- [35] BYUN D, JIN Y, KIM B, KEE L J, PARK D. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials* B73 (2000) 199.
- [36] HE C, LI X, GRAHAM N, WANG Y. Preparation of TiO<sub>2</sub>/ITO and TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application. *Appl. Catal. A – Gen.* 305 (2006) 54.
- [37] GUGLIELMI M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of sol-gel science and technology* 8 (1997) 443.
- [38] GAN W Y, LEE M W, AMAL R, ZHAO H, CHIANG E K. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol-gel method with tri-block copolymer as structure directing agent. *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 703.
- [39] CARDOZO GUALDRÓN J C, Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre mallas metálicas para el tratamiento de aguas de producción de petróleo utilizando radiación solar en un colector cilindro parabólico (CCP), Universidad Industrial de Santander, Tesis de maestría, 2016.
- [40] ZAINAL Z, LEE C Y, HUSSEIN M Z, KASSIM A, YUSOF N A. Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO<sub>2</sub> thin films: investigation on the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* B118 (2005) 197
- [41] LI J, WANG J, HUANG L, LU G. Photoelectrocatalytic degradation of methyl orange over mesoporous film electrodes. *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 39.
- [42] CHATZITAKIS A, PAPADERAKIS A, KARANASIOS N, GEORGIEVA J, PAVLIDOU E, LITSARDAKIS G, POULIOSA I, SOTIROPOULOS S. Comparison of the

photoelectrochemical performance of particulate and nanotube TiO<sub>2</sub> photoanodes. *Catal. Today* 280 (2017) 14.

[43] ZAINAL Z, LEE C Y, KASSIM A, HUSSEIN M Z, YUSOF N A, Photoelectrochemical degradation of methyl orange using TiO<sub>2</sub>/Ti films prepared via sol-gel technique. *Acta Chim. Slov.* 54 (2007) 166.

[44] VINODGOPAL K, BEDJA I AND KAMAT P.V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis, photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Chem. Mater* 8 (1996) 218.

[45] ZAINAL Z, LEE C Y, HUSSEIN M. Z, KASSIM A, YUSOF N A. Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. *J. Photochem. Photobiol. A* 172 (2005) 316.

[46] JENNINGS J, GHICOV A, PETER L, SCHMUKI P AND WALKER A. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13364.

[47] RODRIGUES DA SILVA M, CAMPANO LUCILHA A, AFONSO R, DALL'ANTONIA L H, DE ANDRADE SCALVI L V. Photoelectrochemical properties of FTO/m-BiVO<sub>4</sub> electrode in different electrolytes solutions under visible light irradiation. *Ionics* 20 (2014) 105.

[48] FERNANDEZ A, LASSALETTA G, JIMÉNEZ V, JUSTO A, GONZALES-ELIPE A.R, HERRMANN J. TAHIRI H. AIT-ICHOU Y. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49.

[49] GEORGIEVA, J, ARMYANOV, S, VALOVA, E, POULIOS, I, SOTIROPOULOS, S. Preparation and photoelectrochemical characterisation of electrosynthesized titanium dioxide deposits on stainless steel substrates. *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2076.

[50] VALOVA E, GEORGIEVA J, ARMYANOV J, SOTIROPOULOS S, HUBIN A, BAERT K AND RAES M. Morphology, structure and photoelectrocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> coatings obtained by pulsed electrodeposition onto stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D309.

[51] OJANI R, RAOOF J B, ZAREI E. Photoelectrocatalytic oxidation of formaldehyde using a Ti/TiO<sub>2</sub> foil electrode. Application for its novel and simple photoelectrochemical determination. *Talanta*. 99 (2012) 277.

- [52] ZANONI M, SENE J, ANDERSON M. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 55.
- [53] ROSAS-BARRERA K L, ROPERO-VEGA J L, PEDRAZA-AVELLA J A, NIÑO-GOMEZ M E, PEDRAZA-ROSAS J E, LAVERDE-CATAÑO D A. Photocatalytic degradation of methyl orange using  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (M =Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless Steel. *Catalysis Today* 166 (2011) 135.
- [54] MATTOX D.M. Surface cleaning in thin film technology. *Thin Solid Films* 53 (1978) 81.
- [55] SUTTER E M, GOETZ-GRANDMONT G J. The behaviour of titanium in nitric-hydrofluoric acid solutions. *Corrosion Science* 30 (1990) 461.
- [56] BAGNO, A. AND DI BELLO, C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 15 (2004) 935.
- [57] ZAREIDOOST A, YOUSEFPOUR M., GHASEME B AND AMANZADEH A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. *J Mater Sci Mater Med* 23 (2012) 1479.
- [58] FERNÁNDEZ A, LASSALETTA G, JIMÉNEZ V.M, JUSTO A, GONZÁLEZ-ELIPE A.R. A, HERRMANN J.-M, TAHIRI H, AIT-ICHOU Y. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B*. 7 (1995) 49.
- [59] ZHU Y, ZHANG L, WANG L, FU Y. AND CAO L. The preparation and chemical structure of  $\text{TiO}_2$  film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. *J. Mater. Chem*. 11 (2001) 1864.
- [60] PERMPOON S. Photo-induced hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  films deposited on stainless steel via sol-gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 35 (2005) 127.
- [61] SOKOLOV S, ORTEL E, RADNIK J, KRAEHNERT R. Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of  $\text{TiO}_2$  mesoporous layers produced by dip-coating on steel substrates *Thin Solid Films*, 518 (2009) 27.

- [62] LIU Z, ZHANG X, NISHIMOTO S, JIN M, TRYK D, MURAKAMI T AND FUJISHIMA A. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 253.
- [63] CHEN Y, DIONNYSIOS D, DIONISYOU. Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO<sub>2</sub> films coated on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2006) 24.
- [64] TAKAHASHI M, TSUKIGI K, UCHINO T, YOKO T. Enhanced photocurrent in thin film TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* 388 (2001) 231.
- [65] MALLER R.R. Passivation of stainless steel. *Trends in Food Science & Technology*. 9 (1998) 28.
- [66] O'LAOIRE C, TIMMINS B, KREMER L, HOLMES J. D. AND MORRIS M A. Analysis of the acid passivation of stainless steel. *Anal. Lett.* 39 (2006) 2255.
- [67] YUAN S J, XU F.J, PEHKONEN S O, TING Y.P, KANG E T, NEOHA K G. Biocorrosion Behavior of Titanium Oxide/Butoxide-Coated Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C196.
- [68] NOBBS J H. Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance. *Rev. Prog. Coloration* 15 (1985) 66.
- [69] LUTTRELL T, HALPEGAMAGE S, TAO J, KRAMER A, SUTTER E, BATZILL M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? -Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Sci. Rep.* 4 (2014) 4043.
- [70] KONNO HIDETAKA, X-ray photoelectron spectroscopy. En: Materials science and engineering of carbon, Ed. Inagaki M, Kang F, Butterworth-Heinemann (2016) 153.
- [71] VISWANATHAN B AND KRISHANMURTHY K R. Nitrogen incorporation in TiO<sub>2</sub>: Does it make a visible light photo-active material? *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 269654.
- [72] SAHA N C, TOMPKINS H G. Titanium nitride oxidation chemistry: An X- ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics* 72 (1992) 3072.
- [73] YU J, ZHOU M, CHENG B, ZHAO X. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO<sub>2</sub> powders. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246 (2006) 176.

- [74] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI M, ASAEI K, MITSUI T, MATSUMURA M, Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A*. 265 (2004) 115.
- [75] HUBER B, BRODYANSKI A, SCHEIB M, ORENDORZ A, ZIEGLER C, GNASER H. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films: preparation and crystallite size-dependent properties. *Thin Solid Films* 472 (2005) 114.
- [76] HÖLZLE M. H., RETTER U., AND KOLB D. M. *J. Electroanal. Chem.*, 371 (1994) 101.
- [77] BARD A. J, FAULKNER L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications. Nueva York, John Wiley & Sons., 2001 Pág. 418.
- [78] WENJUAN L, DANZHEN L, YANGMING L, PEIXIAN W, WEI C, XIANZHI F, AND SHAO Y. Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl orange on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 3552.
- [79] BIANCHI C.L, PIROLA C, SELLI E, BIELL S. Photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement: The role of the material supporting the TiO<sub>2</sub> active layer. *J. Hazard. Mater.* 211 (2012) 203.
- [80] RAMÍREZ-ORTEGA D, MELÉNDEZ A M, ACEVEDO-PEÑA P, GONZÁLEZ I, ARROYO R. Semiconducting properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochimica Acta* 140 (2014) 541.
- [81] GUALDRON-REYES A. F, MELÉNDEZ A. M, GONZÁLEZ I, NIÑO-GÓMEZ M. E, LARTUNDO-ROJAS L, Charge transfer and photoelectrocatalytic activity of boron-doped graphene modified TiO<sub>2</sub> films: Effect of metal substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017 (en preparación).
- [82] PETIT S, MELISSEN S. T.A.G, DUCLAUX L, SOUGRATI M.T, BAHERS T.L, SAUTET P, DAMBOURNET D, BORKIEWICZ O, LABERTY-ROBERT C AND DURUPHTY O. How should iron and titanium be combined in oxides to improve photoelectrochemical properties? *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), 24521.
- [83] PARADA-GAMBOA N J, PEDRAZA-AVELLA J A, MELÉNDEZ A M. Effect of substrate surface treatment on electrochemically assisted photocatalytic activity of N-S co-doped TiO<sub>2</sub> films. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 786 (2017) 012045.
- [84] PUETZ J AND AEGERTER M A. En Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users, ed. AEGERTER M A, MENNIG M. Springer, Nueva York, 2004, pp. 37-48.

- [85] SCHERER GEORGE W, Recent progress in drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 (1992) 363.
- [86] KIM J, CHO K, ARYU-SEUL, KIM S AND WEON B. Crack formation and prevention in colloidal drops. *J. Sci. Rep.* 5 (2015) 13166.
- [87] BAOE L, JUN L, CHUNYONG L, HAIPENG L, LITONG G, SHIMINL, HONGSHUI W. Surface roughness and hydrophilicity of titanium after anodic oxidation. *Rare Metal Materials and Engineering* 45(2016) 858.
- [88] MERTENS T, BENEKE M, J. FRANZ, OTTOBRUNN G. “promoting the adhesion of a surface of a titanium material” US 2014/0011020 A1, JAN. 9, 2014.
- [89] UZUNOVA M, KOSTADINOVA M, GEORGIEVAB J, DUSHKINA C, TODOROVSKYA D, PHILIPPIDISC N, POULIOS I, SOTIROPOULOSC S, Photoelectrochemical characterisation and photocatalytic activity of composite La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 23.
- [90] GEORGIEVA J, ARMYANOV S, VALOVA E, POULIOS I, SOTIROPOULOS S, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2076.
- [91] VAN OORSCHOT H M, GRYGAR T, DEKKERS M J, Detection of low concentrations of fine-grained iron oxides by voltammetry of microparticles. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (2001) 631.
- [92] GRYGAR T. Kinetics of Electrochemical reductive dissolution of iron (III) hydroxy-oxides. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 1261.
- [93] GRYGAR T. Electrochemical dissolution of iron (III) hydroxy-oxides: more information about the particles. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61 (1996) 93.
- [94] HIRANO M, JOJI T, INAGAKI M. Direct formation of iron(III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 35.
- [95] RUIZ LIZARAZO J. O, SANABRAIA MEJIA L. A, Universidad Industrial de Santander. Tesis de grado, 2016.
- [96] WU D, LONG M, CAI W, CHEN C, WU Y. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible-light activity. *Journal of Alloys and Compounds.* 502 (2010) 289.

## BIBLIOGRAFÍA

CASTELLANOS-LEAL E L, ACEVEDO-PEÑA P, LARTUNDO-ROJAS L, CÓRDOBA-TUTA E M. Directing photocatalytic and photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> by using TEA and NH<sub>4</sub>F as doping precursors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 80 (2016) 462.

GUALDRON-REYES A F, MELÉNDEZ A M, NIÑO-GÓMEZ M E, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ V, CARREÑO-LIZCANO M. Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO<sub>2</sub> under visible light. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 39 (2015) 77.

JARAMILLO-GUTIÉRREZ M I, RIVERO E P, CRUZ-DÍAZ M R, NIÑO-GÓMEZ M E, PEDRAZA-AVELLA J A, Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO<sub>2</sub>-based photoanodes. *Catal Today.* 266 (2016) 17.

PERMPOON S. Photo-induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films deposited on stainless steel via sol-gel technique. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 35 (2005) 127.

PETIT S, MELISSEN S. T.A.G, DUCLAUX L, SOUGRATI M.T, BAHERS T.L, SAUTET P, DAMBOURNET D, BORKIEWICZ O, LABERTY-ROBERT C AND DURUPHTY O. How should iron and titanium be combined in oxides to improve photoelectrochemical properties? *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), 24521.

SOKOLOV S, ORTEL E, RADNIK J, KRAEHNERT R. Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO<sub>2</sub> mesoporous layers produced by dip-coating on steel substrates *Thin Solid Films*, 518 (2009) 27.

YUAN S J, XU F.J, PEHKONEN S O, TING Y.P, KANG E T, NEOHA K G. Biocorrosion Behavior of Titanium Oxide/Butoxide-Coated Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C196.

ZHU Y, ZHANG L, WANG L, FU Y. AND CAO L. The preparation and chemical structure of TiO<sub>2</sub> film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1864.

## ANEXOS

**Anexo A.** Espectros generales de XPS para las películas de N,S-TiO<sub>2</sub> soportadas sobre acero: a) prístino, b) TiO<sub>2</sub>/SS, c) TiO<sub>2</sub>/SS-H, d) TiO<sub>2</sub>/SS-P y e) TiO<sub>2</sub>/SS-HP.

