

**CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS
DE N-TIO₂/OGR SOPORTADAS EN MALLAS DE ACERO INOXIDABLE AISI
304 EN SOLUCIONES ACUOSAS DE GLICEROL**

FERLEY PARDO DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS
DE N-TIO₂/OGR SOPORTADAS EN MALLAS DE ACERO INOXIDABLE AISI
304 EN SOLUCIONES ACUOSAS DE GLICEROL**

FERLEY PARDO DUARTE

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
Ingeniero químico**

Director:

**Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ
Licenciada en Química, Ph.D.**

Codirector:

**Dr. JULIO ANDRES PEDRAZA AVELLA
Ingeniero Químico, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer a mi Dios vivo, porque sin el nada de esto podría haberse llevado a cabo, por mantenerme con vida y por rodearme de grandes personas y profesionales.

A la *Universidad Industrial de Santander*, porque en su calidad de alma mater no escatima esfuerzos para formar profesionales íntegros, brindando la posibilidad de participación activa y que lidera procesos de cambio en nuestra región.

A la *Dra. Marta Eugenia Niño Gómez*, por su dedicación en este proyecto, por su constante acompañamiento, conocimiento aportado, entrega y por ser más que una profesora, una amiga.

A la *Mgs. María Isabel Carreño Lizcano*, por todo el conocimiento aportado en el desarrollo de este proyecto, por la paciencia durante todo este tiempo y por brindarme más que una asesoría, sino una muy valiosa amistad, MARÍA MUCHISIMAS GRACIAS.

Al *Prof. Julio Andrés Pedraza Avella* por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al centro de investigación en catálisis (CICAT) por acogerme durante estos meses de duro trabajo, de problemas, de alegrías y de mucho conocimiento adquirido.

Al *Prof. Ángel Manuel Meléndez Reyes* director del laboratorio de electroquímica del parque tecnológico guatiguara, por prestarme las instalaciones para desarrollar este proyecto, consejos y conocimiento aportado.

A la *Escuela de Ingeniería Química* y al profesor *Fernando Viejo*, por el préstamo y colaboración en el uso del dip-coater DC-136.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA) y sus integrantes.

DEDICATORIA

Hoy he finalizado mi proyecto de grado y se lo quiero dedicar a:

A mi Dios vivo, el cual me ha dado la vida, además de ser el motivo de esperanza, lucha, amor, felicidad y porque para ti Señor es toda la gloria y toda la honra.

A mis padres Ferleín Pardo y Flor Alba Duarte, los cuales nunca escatimaron esfuerzos para darme lo mejor, por sus palabras de aliento y principalmente por creer en mí y en mis sueños, los amo con todo mi corazón.

A mi hermano Juancho el cual estuvo conmigo en todas las etapas que atravesé en la universidad por ser mi apoyo y mi amigo.

A mis hermanas Diana, Julieth y Ana, las cuales me escucharon y me ayudaron en momentos difíciles "gracias por estar siempre cerca"

A mis sobrinos Santí, Mary, Tatís y Yohel, porque siempre que han estado a mi lado me han sacado una sonrisa y un mal genio.

A July Andrea García, porque desde el inicio de este proyecto conté con tu apoyo incondicional, por tus palabras de aliento en los momentos difíciles y así cumplir mis metas y nuestros sueños, además de llenar mi vida de felicidad y de color.

A mi abuelita (q.e.p.d.), mis tías Lúgía, Lucero, Francelina, mis primas, mis primos, que siempre han estado pendiente de mí.

A mis amigos y compañeros del deporte más bello del mundo gracias por todos esos momentos en el campo de juego tanto por las victorias y las derrotas

A mis amigos Miguel Ángel, Logan, Juan Carlos, David Castañeda, gracias por los momentos compartidos son invaluable.

A la señora Otilia Santos, Silvestre y Waldo Chaparro, por su apoyo en momentos difíciles.

FERLEY PARDO DUARTE

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	16
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1. EL DIÓXIDO DE TITANIO.....	17
2.2. SOL-GEL.....	17
2.3. DIP-COATING.....	18
2.4. LA FOTOELECTROQUÍMICA.....	18
3. METODOLOGÍA.....	20
3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.2 SÍNTESIS DE SOLES DE TiO ₂ , N-TiO ₂ Y N-TiO ₂ /OGR.....	21
3.3 CORTE Y LIMPIEZA DE MALLAS	21
3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂ , N-TiO ₂ y N-TiO ₂ /OGR	22
3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO DE PELÍCULAS.....	22
3.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	23
3.6.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	23
3.6.2 Caracterización por espectroscopia Raman.....	23
3.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂ , N-TiO ₂ y N-TiO ₂ /OGR.....	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO ₂ /OGR.....	25
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS.....	25
4.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	25
4.2.2 Espectroscopia Raman..	27
4.3 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO ₂ /OGR	28
4.3.1 Medida de potencial a circuito abierto (OCP).....	28
4.3.2 Voltamperometría cíclica.	30

4.3.3 Voltamperometría de barrido lineal (LSV).....	33
4.3.4 Evaluación de la oxidación del glicerol.....	36
5. CONCLUSIONES.....	40
6. RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Celda fotoelectroquímica	19
Figura 2 Diagrama de la metodología experimental	20
Figura 3. Micrografía de MEB a 5000 aumentos para sustrato de acero inoxidable AISI 304 con recubrimiento de N-TiO ₂ /OGR.....	26
Figura 4. Espectros Raman para las películas de a) TiO ₂ , b) N-TiO ₂ y c) N-TiO ₂ /OGR soportadas sobre una malla de acero inoxidable AISI 304.....	27
Figura 5. Medida de potencial a circuito abierto para las películas a) TiO ₂ , b) N-TiO ₂ y c) N-TiO ₂ /OGR, en solución de ácido perclórico 0.1 M a pH 1.	28
Figura 6. Medida de potencial a circuito abierto para las películas de a) TiO ₂ , b) N-TiO ₂ y C) N-TiO ₂ /OGR en solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1	30
Figura 7 Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un fotoánodo de N-TiO ₂ /OGR en solución de ácido perclórico 0.1 M a pH 1	31
Figura 8. Voltamperometría cíclica para la película de N-TiO ₂ /OGR en solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1	32
Figura 9. Voltamperometría de barrido lineal de películas a) TiO ₂ , b) N-TiO ₂ y C) N-TiO ₂ /OGR en presencia de una solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico a pH 1 y sometidas a luz visible.....	33
Figura 10. Voltamperometría de barrido lineal de películas de N-TiO ₂ /OGR en presencia de una solución de glicerol a concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M, pH=1 sometidas a la radiación de luz visible.	35
Figura 11. Voltamperometrías de barrido lineal de películas de N-TiO ₂ /OGR en soluciones acuosas de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, a) antes de la oxidación, b) después de la oxidación, c) antes de la oxidación sin luz y d) después de la oxidación sin luz	37

Figura 12. Comparación de los porcentajes de glicerol oxidado por las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N- TiO₂/OGR sometidas a radiación de luz visible.....38

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Densidad de fotocorriente generada por las películas de N-TiO ₂ /OGR en solución de glicerol a concentración de, 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 0.7 M y 1 M, durante la voltamperometría líneas (LSV) sometidas a la radiación de luz visible.....	35
Tabla 2 Densidad de fotocorriente generada por la película de N-TiO ₂ /OGR en las soluciones oxidadas sometidas a radiación de luz visible, cálculo de concentración y estimación del porcentaje de glicerol oxidado.....	38

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Coloración de soles.....	50
ANEXO B. Tratamiento térmico de las películas.....	51
ANEXO C. Espectro de emisión de la fuente de luz visible	52
ANEXO D. Micrografía de MEB a 5000 aumentos para un sustrato de acero inoxidable AISI 304 con película delgada de TiO ₂ y N-TiO ₂	53
ANEXO E. Voltamperometría cíclica para películas de TiO ₂ y N-TiO ₂ en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	55
ANEXO F. Voltamperometría cíclica para películas de TiO ₂ Y N-TiO ₂ en solución de glicerol 0.1 M.....	56
ANEXO G. Voltamperometría de barrido lineal de películas de TiO ₂ y N-TiO ₂ en solución acuosa de ácido perclórico 0.1 M, glicerol a diferentes concentraciones.	57
ANEXO H. Formación de burbujas durante las cronoamperometrías.....	61
ANEXO I. Voltamperometrías de barrido lineal (LSV) de películas de TiO ₂ y N-TiO ₂ en soluciones de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M.....	62
ANEXO J Grafica de cronoamperometría a un pulso de potencial de 0.85 V que se utilizó como método de oxidación de glicerol.....	64

TITULO: Caracterización fotoelectroquímica de películas delgadas de N-TiO₂/OGR soportadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 en soluciones acuosas de glicerol. *

AUTORES: PARDO DUARTE, Ferley* *

PALABRAS CLAVES: Fotoelectroquímica, semiconductores, electrodos, voltamperometría, dip-coating y soles.

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de dióxido de titanio dopado con nitrógeno y óxido de grafeno reducido (N-TiO₂/OGR) a partir del método sol-gel y se depositaron en mallas de acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*). La caracterización del material resultante se realizó por espectroscopia Raman y micrografías MEB, los resultados de la micrografía muestran películas agrietadas debido al pretratamiento de la superficie de las mallas (sandblasting) como por la tensión térmica durante el tratamiento térmico. Los resultados de la espectroscopia Raman mostraron la fase cristalina anatasa para las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR.

La caracterización fotoelectroquímica de las películas se llevó a cabo con medidas de OCP, LSV y CV. La voltamperometría cíclica (CV) mostró que la pasivación del acero inoxidable AISI 304 ocurre en todos los casos de estudio debido a la formación de óxidos de hierro y cromo, y es un efecto indeseable en las películas de N-TiO₂/OGR. Las mediciones de potencial a circuito abierto muestran la fotorespuesta de las películas delgadas, las cuales presentan una mejor fotorespuesta para las películas de N-TiO₂/OGR en solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M. El desempeño de las películas delgadas a diferentes concentraciones de glicerol se evaluó por voltamperometría de barrido lineal (LSV) en soluciones acuosas de glicerol. La evaluación de la oxidación del glicerol se realizó aplicando un pulso de potencial fijo de 0.85 V, durante dos horas y posteriormente midiendo la densidad de fotocorriente por medio de LSV. Las modificaciones llevadas a cabo al TiO₂ permitieron la oxidación del glicerol. La película de N-TiO₂/OGR presentó un 41% de glicerol oxidado.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería química, Director: Dra. Martha Eugenia Niño Gómez, Codirector: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

TITLE: Photoelectrochemical of thin films of N-TiO₂ / OGR supported in mesh AISI 304 stainless steel in aqueous solutions of glycerol characterization. *

AUTHORS: PARDO DUARTE, Ferley * *

KEYWORDS: Photoelectrochemical, semiconductor electrodes, voltammetry, dip-coating and soles.

ABSTRACT

Thin films of titanium dioxide doped with nitrogen and oxide reduced graphene (N-TiO₂/OGR) using the Sol-gel method were obtained and deposited in mail of stainless steel AISI 304 using the technique of dip-coating. The characterization of the resulting material was accomplished by SEM micrographs and Raman spectroscopy, the results show micrograph films cracked by pretreatment of the surface of the meshes (sandblasting) and by the thermal stress during the heat treatment. The results of Raman spectroscopy showed the anatase crystalline phase for films of N-TiO₂, TiO₂, N-TiO₂/OGR.

Photoelectrochemical characterization of the films was carried out with OCP measurements, LSV and CV. Cyclic voltammetry (CV) showed that the passivation of stainless steel AISI 304 occurs in all case studies due to the formation of oxides of iron and chromium, and is an undesirable effect in the films N-TiO₂/OGR. The open circuit potential measurements show the photoresposte of thin films, which have a better photoresposte for films of N-TiO₂/OGR in solution of glycerol 0.1 M, perchloric acid 0.1 M. The performance of the thin films at various concentrations of glycerol was evaluated by linear sweep voltammetry (LSV) in aqueous glycerol solutions. Assessing oxidation of glycerol was performed by applying a pulse of fixed potential of 0.85 V, for two hours and then by measuring the density of photocurrent through LSV. The modifications carried out to the TiO₂ allowed the oxidation of glycerol. N-TiO₂/OGR film presented a 41% of oxidized glycerol.

* Grade work

** Engineering Physical-Chemical Faculty, Chemical Engineering School, Advisor: Dra. Martha Eugenia Niño Gómez, Co-Advisor: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales con propiedades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas ha sido un campo de investigación muy activo durante los últimos años debido a las distintas aplicaciones de estos materiales en el área ambiental [1]. Dentro de los materiales más estudiados se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su reconocida fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo [2]. Además se ha estudiado el dopaje de TiO_2 con metales de transición y con no metales, así como la fotosensibilización con metales nobles y con compuestos de coordinación [2]. Asimismo, el TiO_2 ha sido utilizado ampliamente en forma de película soportado sobre distintos sustratos ya sea ITO, titanio o acero inoxidable siendo este último uno de los más estudiados debido a su bajo costo [2, 3]. En anteriores trabajos se ha modificado efectivamente el TiO_2 al incluir nitrógeno como dopante permitiendo el uso del material en presencia de radiación visible así como la inclusión del óxido de grafeno reducido con el fin de mejorar sus propiedades conductoras [4, 5].

La forma del sustrato sobre el cual se deposita un recubrimiento con fines fotocatalíticos y fotoelectroquímicos es muy importante, ya que puede permitir el incremento de área efectiva, así como promover la turbulencia en un sistema de flujo, si este material es aplicado a un sistema de reacción (fotoreactor). Una forma de facilitar el contacto con la solución del material fotoactivo, es cambiar el uso de láminas, las cuales generan una resistencia al flujo de la solución por otras estructuras [5]. En este trabajo se caracteriza el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ soportadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 como sustrato en presencia de soluciones acuosas de glicerol

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento fotoelectroquímico de películas delgadas de N-TiO₂/OGR depositadas sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 en soluciones acuosas de glicerol sometidas a radiación de luz visible.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar películas semiconductoras de N-TiO₂/OGR sintetizadas por el método sol-gel, sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica dip-coating.
- Caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas y fisicoquímicas de las películas de N-TiO₂/OGR, depositadas sobre acero inoxidable AISI 304 en presencia de soluciones acuosas de glicerol sometidas a radiación de luz visible.
- Evaluar el comportamiento de las películas de N-TiO₂/OGR en el proceso fotoelectroquímico para la oxidación de glicerol en solución acuosa bajo radiación de luz visible.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL DIÓXIDO DE TITANIO

El semiconductor más utilizado para realizar procesos fotoquímicos y fotoelectroquímicos es el dióxido de titanio (TiO_2). Este óxido es un semiconductor tipo "n" sensible a la luz, el cual absorbe radiación electromagnética en la región del UV. A su vez presenta características deseables como: la no toxicidad, un relativo bajo costo de adquisición y alta estabilidad química [6]. Actualmente, el dióxido de titanio en su fase anatasa es empleado como fotocatalizador, ya que su valor de banda prohibida permite procesos de oxidación y reducción de diferentes compuestos sobre su superficie [7]. TiO_2 en forma de recubrimiento de película delgada tiene aplicaciones como recubrimiento antirreflector y capa protectora en elementos ópticos [8], sensores de gas y humedad [9, 10], barreras de difusión en dispositivos semiconductores y en fotocatalisis [11].

Una de las limitaciones en la aplicación de TiO_2 es que se activa con luz UV y tan solo el 5% de la luz solar se encuentra en el rango ultravioleta [12]. Diversos estudios se han llevado a cabo con el fin de modificar este óxido mediante el dopaje, ya sea con elementos metálicos como no metálicos. Estudios de *Chen et al* [13]. presentan al nitrógeno como un posible dopante que permite la activación de TiO_2 en presencia de radiación de luz visible [13], debido a la creación de estados intermedios entre las bandas de valencia y de conducción del semiconductor.

2.2. SOL-GEL

El método sol-gel es uno de los más empleados en la elaboración de óxidos metálicos. Este método tiene su base en la creación de una red macromolecular

a partir de las reacciones de condensación e hidrólisis. Esta red puede ser modificada controlando variables como el contenido de agua, pH, temperatura, dilución y envejecimiento [14]. Durante el proceso, el alcóxido metálico es parcialmente hidrolizado y polimerizado hasta formar una red, donde átomos de oxígeno sirven de enlace para unir los átomos de metales. [15, 16].

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida de aspecto similar a una disolución, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas ($\phi < 100$ nm) para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano [17], La estabilidad del sol permite que este sea usado para recubrir diversas superficies.

2.3. DIP-COATING

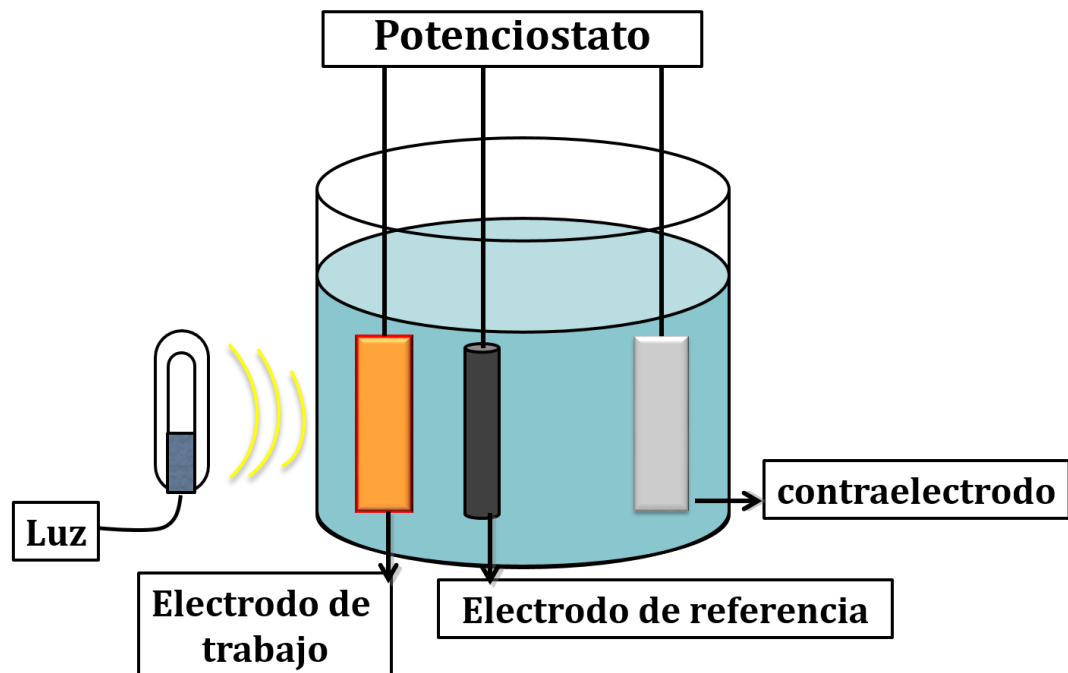
El dip-coating es una técnica de recubrimiento por inmersión. Esta es una técnica de bajo costo, que permite el control de variables como el espesor de la película [18]. Esta técnica contiene cuatro etapas principales (ver anexo A): inmersión, deposición, drenaje y evaporación. Este consiste en sumergir un sustrato móvil en un sol controlando la velocidad, permaneciendo inmerso un tiempo determinado, luego el sustrato se extrae del sol a una velocidad controlada, provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición. Esta capa se divide en dos: la capa interna la cual se dirige hacia arriba con el sustrato y la capa externa que retorna a la solución. [19]

2.4. LA FOTOELECTROQUÍMICA

La fotoelectroquímica tiene como base el estudio de los procesos que se lleva a cabo bajo la influencia de la radiación lumínica sobre diferentes tipos de

semiconductores [20]. Cuando el semiconductor está bajo la acción de la radiación lumínica, si la energía aportada por la radiación es lo suficientemente alta para generar pares electrón-hueco, esos últimos migran hacia la superficie de este. Si esto ocurre existe la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones de oxidación y de reducción de las especies en la solución. La fotoelectroquímica tiene la ventaja de poder estudiar estas reacciones por separado. En la figura 1 se muestra una típica celda fotoelectroquímica de tres electrodos: en el contraelectrodo se llevan a cabo los procesos de reducción de las especies presentes en la solución, en el electrodo de trabajo o fotoánodo se llevan a cabo los procesos de oxidación y por último el electrodo de referencia que debe tener un potencial conocido con el que medir el potencial del electrodo de trabajo.

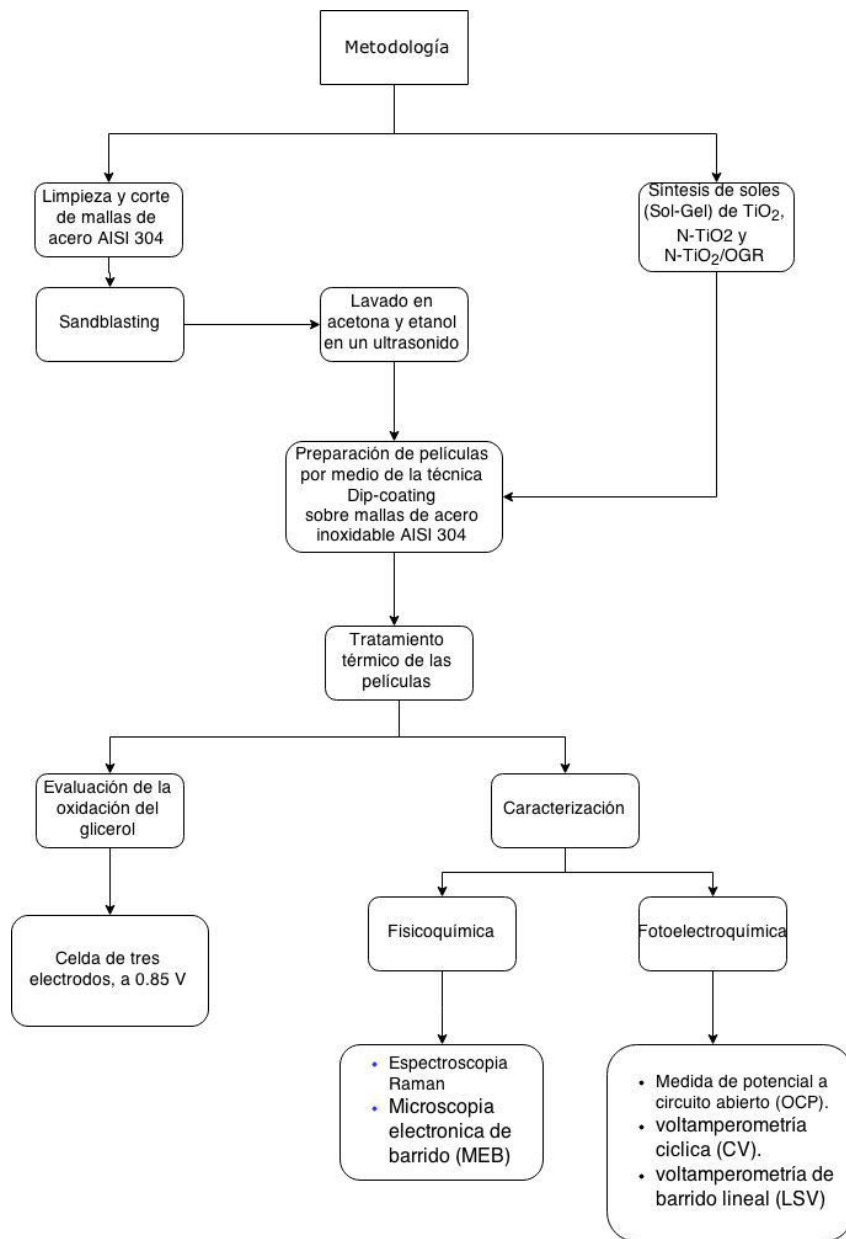
Figura 1. Celda fotoelectroquímica



3. METODOLOGÍA

3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 2 Diagrama de la metodología experimental



La preparación de los soles de titanio se basó en los protocolos desarrollados en el CICAT-GIMBA de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por la ingeniera María Isabel Carreño [5].

3.2 SÍNTESIS DE SOLES DE TiO₂, N-TiO₂ Y N-TiO₂/OGR

Los soles fueron sintetizados por el método sol-gel. Se prepararon tres tipos de soles, el primero sin agente dopante, empleando una relación molar butóxido:acac:butanol:agua de 1:1.5:17:17, mezclando inicialmente el butanol (C₄H₁₀O) con acetilacetona (C₅H₈O₂). Posteriormente se adicionó el butóxido de titanio (IV) (Ti(C₄H₉O)₄). La mezcla fue sometida a una agitación de 600 RPM en una plancha y por último se adicionó gota a gota el agua desionizada Milli Q. Las películas preparadas a partir de estos soles se nombraron como TiO₂/304SS.

El segundo sol incluye un precursor de nitrógeno con agente dopante, este sol se preparó siguiendo los pasos anteriormente descritos con una relación molar butóxido:hidróxido de amonio (NH₄OH) de 1:1.7. Las películas preparadas a partir de este sol se nombraron como N-TiO₂/304SS.

El último sol contiene un precursor de nitrógeno y la presencia de óxido de grafeno reducido (OGR) como agentes dopantes. La preparación de este sol se llevó a cabo de forma similar a los casos anteriores, partiendo de una dispersión de 3% en volumen de OGR en butanol. Finalmente el sol se sometió a un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Las películas preparadas con este sol se identificaron como N-TiO₂/OGR/304SS.

3.3 CORTE Y LIMPIEZA DE MALLAS

El pretratamiento de la malla de acero inoxidable 304 se llevó a cabo mediante la técnica sandblasting. Esta técnica contó con chorro abrasivo, el cual tenía una granulometría pasante malla Tyler 150 (<104 micrometros), una presión de 80 libras; aplicado a 40 cm de distancia. Las mallas se cortaron de dimensiones de 1.2 X 3 cm. Posteriormente se lavaron las mallas de acero AISI 304 sumergiéndolas en un baño en un ultrasonido Elma E 30H durante 30 minutos en acetona y luego en etanol.

3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR

Las películas se prepararon después de un tiempo de añejamiento del sol de 5 días, utilizando como sustrato mallas de acero inoxidable AISI 304 de (1.2 X 3 cm), mediante el equipo dip-coater DC-136, utilizando una velocidad de inmersión y de extracción de 2 mm/s, el tiempo de inmersión fue de 60 segundos. Una vez realizado el recubrimiento se dejó secar durante 20 minutos a temperatura ambiente. En procedimiento fue realizado tres veces con el fin de depositar tres capas del recubrimiento sobre cada malla, dejando el mismo tiempo de secado entre capas.

3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO DE PELÍCULAS

Las películas se secaron al aire y posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico en una mufla de aire Eurothermo 3215, teniendo como temperatura inicial la temperatura ambiente 25 °C, aumentando 3 °C/min hasta llegar a 100 °C. En esta temperatura se estableció una isoterma manteniéndola durante una hora. Luego se aumentó la temperatura a una velocidad de 3 °C/min hasta llegar a los 400 °C. En esta temperatura se estableció una nueva isoterma de una hora de duración (ver Anexo B).

3.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

3.6.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB). La morfología de las películas fue obtenida utilizando microscopía electrónica de barrido en un equipo Joel modelo Quanta FEG 650, utilizando un haz de emisión de campo. El análisis elemental se llevó a cabo utilizando espectroscopia de energía dispersiva (EDS), el modo electrón secundario con un detector EDAX APOLO X, de 126.1 eV.

3.6.2 Caracterización por espectroscopia Raman. Los datos de los espectros Raman fueron obtenidos mediante el uso del sistema Horiba LabRam HR, utilizando una longitud de onda de excitación de 532 nm. El rayo láser fue enfocado en las muestras mediante un objetivo de 100X, mientras la potencia de láser fue de 10 mW.

3.7 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR

Las mediciones electroquímicas y fotoelectroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos, con un potencióstato Autolab. Las mediciones se realizaron en soluciones acuosas de ácido perclórico (0.1 M) [5] y en soluciones acuosas de glicerol a diferentes concentraciones. Todas las soluciones se prepararon con agua Milli Q. Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M de KCl/Metrohm y como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar). Se utilizaron mallas de acero inoxidable AISI 304 recubiertas con la película de óxido de titanio como electrodo de trabajo, con un área geométrica de 1 cm². La parte posterior del electrodo fue aislada con esmalte. La caracterización electroquímica consistió de voltamperometría cíclica (CV) a una velocidad de barrido de 10 mV/s, voltamperometría de barrido lineal (LSV) y de una evaluación

de potencial a circuito abierto. En todos los casos, el sistema fue agitado y burbujeado con nitrógeno durante 20 minutos para retirar el oxígeno disuelto en la solución. Una lámpara de halogenuros metálicos (Philips MHN-TD, 150 W) fue usada como fuente de radiación de luz visible. El espectro de la lámpara se presenta en el Anexo C.

La oxidación de glicerol se realizó mediante una cronoamperometría a un potencial de 0.85 V en soluciones de glicerol 1 M, perclórico 0.1 M. La evaluación de la oxidación del glicerol se llevó a cabo por medio de pruebas de voltamperometría de barrido (LSV), donde se tomaron los datos de la densidad de fotocorriente generada por las soluciones oxidadas a 0.85 V, Posteriormente se hizo la comparación de la densidad fotocorriente generada con las generadas por una solución antes de la oxidación [21].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE N-TiO₂/OGR

Los soles de TiO₂ presentaron una coloración amarilla (TiO₂), marrón claro (N-TiO₂) y marrón oscura (N-TiO₂/OGR). Este cambio de coloración evidencia la presencia del precursor de nitrógeno y el óxido de grafeno reducido.

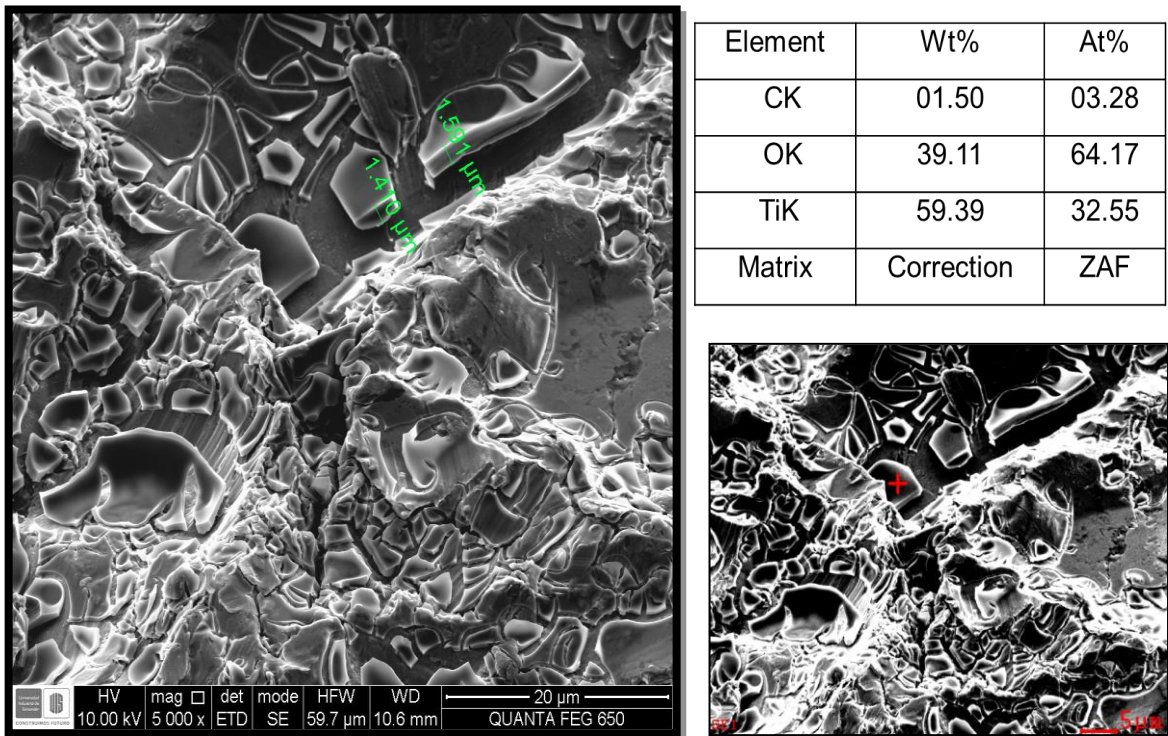
Después del proceso de dip-coating y del tratamiento térmico, todas las películas de TiO₂ presentaron una coloración grisácea opaca.

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

4.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB). Las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR soportadas en sustratos de acero inoxidable AISI SAE 304, fueron obtenidas por el método sol gel y dip-coating [19]. En la Figura 3 se puede ver la película depositada sobre un sustrato de acero AISI 304 pulido por chorro de arena (Sandblasting), en esta se pueden observar pequeños cristales del recubrimiento de la película de N-TiO₂/OGR separados por pequeñas distancias [22], esto debido a la rugosidad característica que genera el impacto de los granos de arena sobre la superficie del acero.

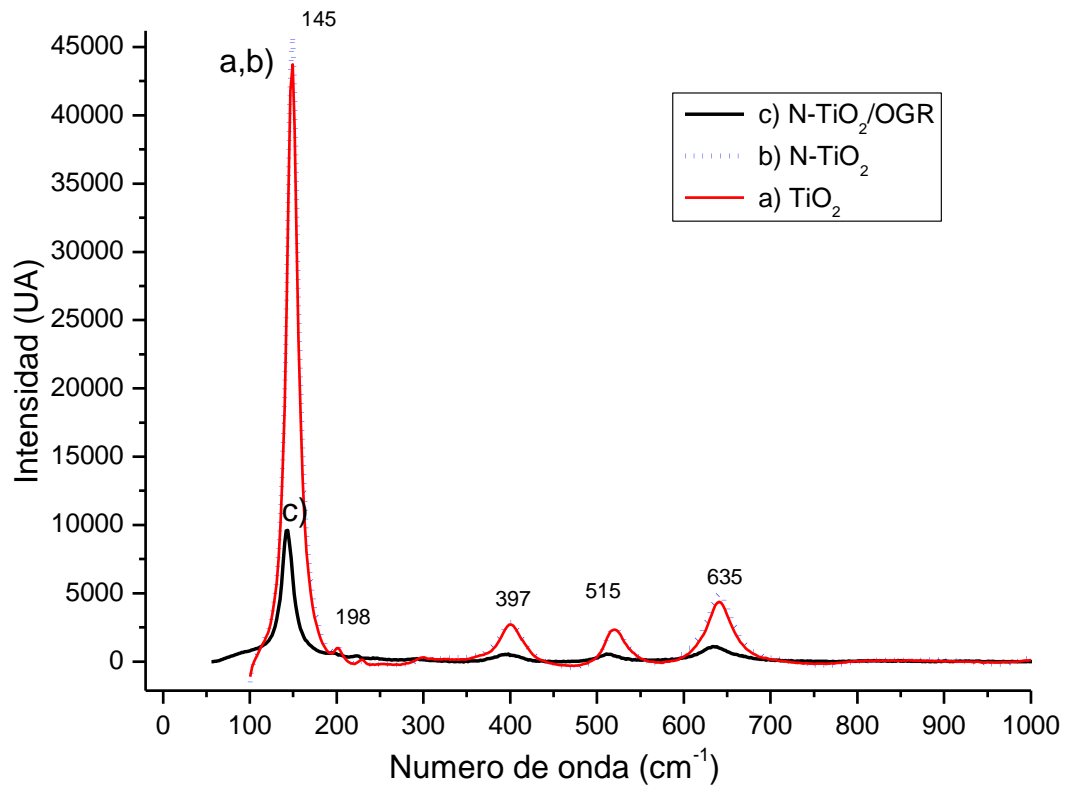
Una ventaja de tener trozos de recubrimiento más pequeños es que el área fotoactiva expuesta a la radiación es mucho mayor, pero una desventaja es que las capas no cubren la totalidad de las brechas entre los cristales de la primera capa dejando expuesto el acero inoxidable, El beneficio que se obtiene al depositar una segunda y tercera capa de N-TiO₂/OGR en esta clase de sustratos, está en que la nueva capa cubre en gran medida alguna de las zonas donde acero no fue recubierto por la primera capa, los espesores promedio obtenidos para las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR fueron de 1.624 μm, 1.524 μm y 1.550 μm, las imágenes de la Microscopía electrónica de barrido para las películas de TiO₂ y N-TiO₂ se presentan en el Anexo D.

Figura 3. Micrografía de MEB a 5000 aumentos para sustrato de acero inoxidable AISI 304 con recubrimiento de N-TiO₂/OGR.



4.2.2 Espectroscopia Raman. La Figura 4 presenta el espectro Raman de las películas de TiO_2 , N-TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ soportadas sobre una malla de acero inoxidable AISI 304. En esta se puede observar la presencia de bandas en 145 cm^{-1} , 198 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 515 cm^{-1} y 638 cm^{-1} para las tres películas. Los picos en estos números de onda son característicos de la fase anatasa. Esto nos confirma que el tratamiento térmico utilizado para las películas es apropiado para formar la fase anatasa de TiO_2 [23]. Se observa una pérdida de cristalinidad para la película de $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$, ya que la intensidad de esta película llega aproximadamente a un 22% de la intensidad de las dos restantes, está pérdida de cristalinidad se asocia a la presencia del óxido de grafeno reducido (OGR).

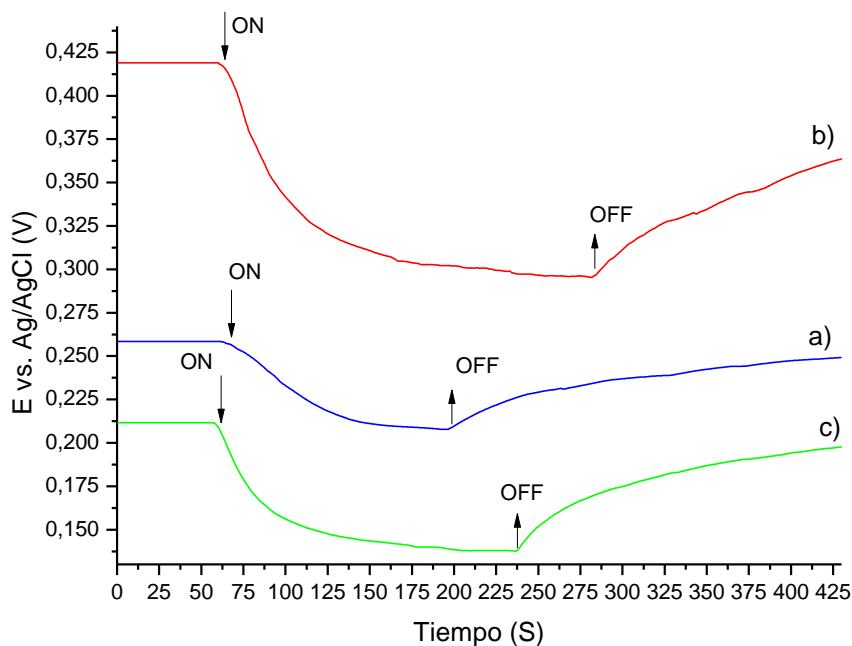
Figura 4. Espectros Raman para las películas de a) TiO_2 , b) N-TiO_2 y c) $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ soportadas sobre una malla de acero inoxidable AISI 304



4.3 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE N-TiO₂/OGR

4.3.1 Medida de potencial a circuito abierto (OCP). En la Figura 5 se presenta la fotorespuesta de las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR a la radiación visible en condiciones de potencial a circuito abierto. Las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGR presentan el comportamiento típico de un semiconductor tipo n, en cada caso la flecha hacia abajo indica el momento en el cual se permitió el paso de la radiación visible al fotoánodo (ON) y la flecha hacia arriba muestra el momento en el cual se bloquea el paso (OFF). Al encender la luz, el potencial presenta un cambio notorio hacia valores menos positivos para las tres películas, este cambio se debe al proceso de formación de pares electrón-hueco (e⁻-h⁺) sobre la superficie del material y a su interacción con el medio [12, 13].

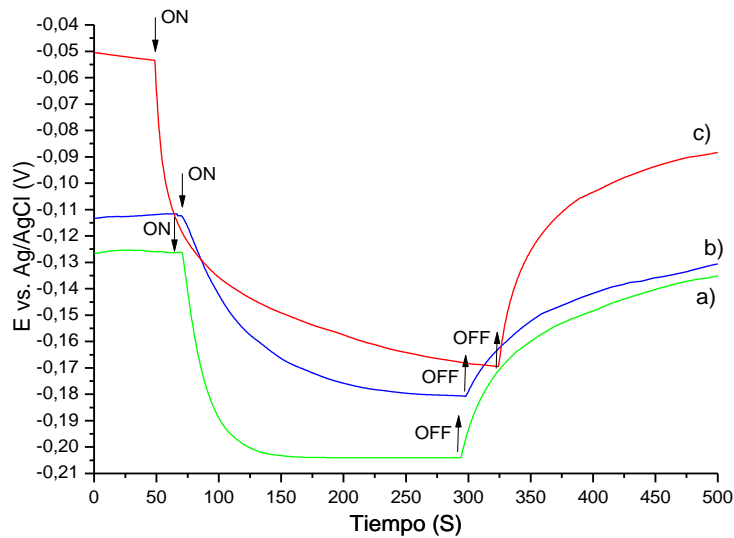
Figura 5. Medida de potencial a circuito abierto para las películas a) TiO₂, b) N-TiO₂ y c) N-TiO₂/OGR, en solución de ácido perclórico 0.1 M a pH 1.



La diferencia del potencial (ΔOCP) de la película en presencia de radiación (ON) y el potencial que se observa al final del equilibrio antes de encender la luz (OFF), es una de las medidas más frecuentes para determinar la fotorespuesta de un material a determinada radiación. En este caso es posible observar una diferencia significativa en la respuesta de estos materiales a la luz visible, mostrando valores de ΔOCP de 0.0507 V para la película de TiO_2 , de 0.1228 V para la película de N-TiO_2 y 0.0737 V para la película de $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$. La diferencia entre estos tres valores refleja una mayor sensibilidad a la radiación visible por parte de la película dopada con nitrógeno, presentando una mayor cantidad de pares e^-h^+ , evidenciando la efectividad en el dopaje del material. Es de resaltar que la película de TiO_2 y la película $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ también son activas a la luz visible, lo cual indica que para la película de TiO_2 probablemente ha ocurrido un dopaje con carbono proveniente de los compuestos utilizados en la síntesis, esto se puede corroborar con la caracterización fisicoquímica en la cual se encontró un porcentaje significativo de carbono en el análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDS).

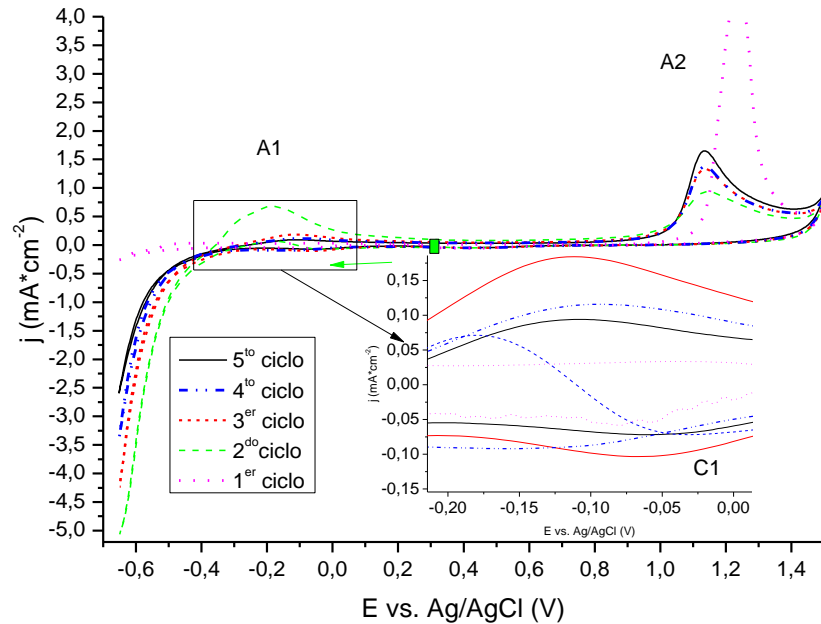
La Figura 6 muestra la medida de potencial a circuito abierto de los materiales preparados en una solución 0.1 M de glicerol, 0.1 M de ácido perclórico (HClO_4). Como en el caso anterior las películas presentan comportamiento característico de un semiconductor tipo n, pero en este caso las películas mostraron un ΔOCP de mayor magnitud, esto debido a una mayor interacción de los huecos fotogenerados con el glicerol presente en la solución. Al momento de apagar la lámpara es posible observar una recuperación más rápida para todas las películas, el ΔOCP para las películas de TiO_2 , N-TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ fue de 0.09674 V, 0.09397 V y 0.11622 V respectivamente, en este caso la película que tuvo una mayor fotorespuesta fue la $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$, esto puede deberse a una mayor interacción del glicerol con este material.

Figura 6. Medida de potencial a circuito abierto para las películas de a) TiO₂, b) N-TiO₂ y C) N-TiO₂/OGR en solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1



4.3.2 Voltamperometría cíclica. La voltamperometría cíclica de la película delgada de N-TiO₂/OGR en solución de 0.1 M de ácido perclórico a pH 1 se presenta en la Figura 7. La voltamperometría se llevó a cabo en dirección catódica. En la figura se observa un pico de oxidación en -0.2 V (A1) desde el segundo ciclo, el cual se puede asociar a la oxidación de hierro en la superficie del acero inoxidable, el cual pasa de Fe²⁺ a Fe³⁺, ya que en el primer ciclo se oxida el cromo dejando expuesto el hierro y por eso el pico de oxidación del hierro aparece desde el segundo ciclo, un comportamiento similar fue observado por Abreu et al., [24] en un acero inoxidable AISI 430. A valores más positivos de potencial se observa un aumento significativo en la densidad de corriente a 1.15 V (A2), el cual se asocia la oxidación del cromo que pasa de Cr³⁺ a Cr⁶⁺ resultados similares a los encontrados por Carreño et al. [5], Kocijan et al. [25] y Abreu et al. [24]. La disminución en la densidad de corriente entre ciclos se asocia a la formación de una capa pasiva de óxido común en los aceros inoxidables por la oxidación de Fe [24].

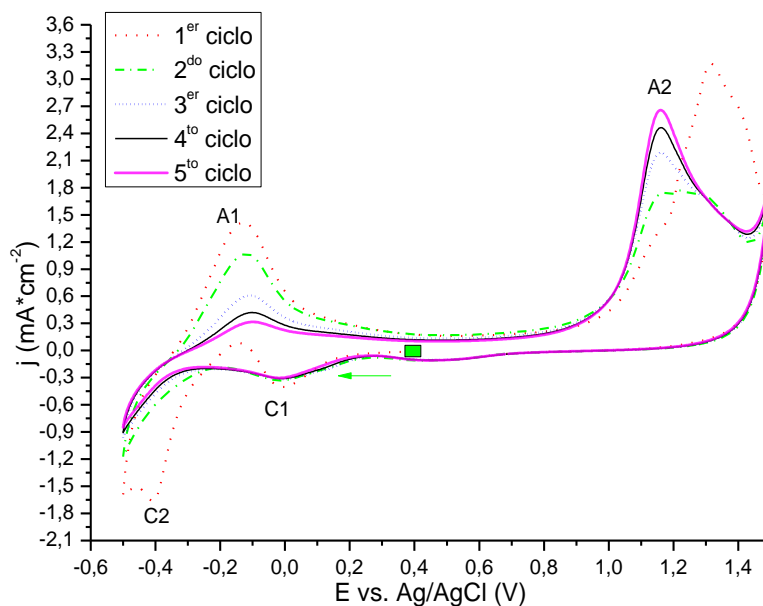
Figura 7 Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un fotoánodo de N-TiO₂/OGR en solución de ácido perclórico 0.1 M a pH 1



Cuando el barrido se lleva a cabo en dirección catódica se observa una disminución de la densidad de corriente a -0.05 V (C1), la cual se asocia al proceso de reducción del titanio el cual pasa de Ti^{4+} a Ti^{3+} , esto fue observado por *Zhang et al.* [26], también se puede observar que a medida que pasan los ciclos la densidad de corriente en el pico de oxidación (A1) disminuye y para el pico de oxidación (A2) sucede lo contrario. La presencia de estos cambios en la corriente en estos materiales se debe principalmente a la doble capa pasiva que se presenta en los aceros inoxidable, la doble capa está compuesta por óxidos e hidróxidos de hierro en su parte más externa, mientras al interior se encuentran óxidos de cromo (Cr^{3+}) [27]. Este comportamiento fue observado tanto para el barrido número uno de mayor intensidad de densidad de corriente como para los demás barridos pero presentando menor intensidad de densidad de corriente del voltamperograma. Este comportamiento es representativo para todas las películas, el cual se puede observar en el anexo E.

El voltamperograma de la película de N-TiO₂/OGR en solución 0.1 M de glicerol, 0.1 M de ácido perclórico se presenta en la Figura 8. En este voltamperograma se observa el mismo comportamiento observado en el voltamperograma para la solución de ácido perclórico, pero evidenciando una mayor densidad de corriente debido a la oxidación de glicerol. En sentido anódico se puede observar un aumento en la densidad de corriente a -0.12 V (A1), el cual se asocia a la oxidación del hierro Fe²⁺ a Fe³⁺. A potenciales más positivos se observa un aumento significativo en la densidad de corriente a 1.125 V (A2), el cual se asocia la oxidación del cromo que pasa de Cr³⁺ a Cr⁶⁺, un comportamiento similar fue observado por *Abreu et al.* [24], y *kocijan et al.* [25] En un acero inoxidable AISI 430.

Figura 8. Voltamperometría cíclica para la película de N-TiO₂/OGR en solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1

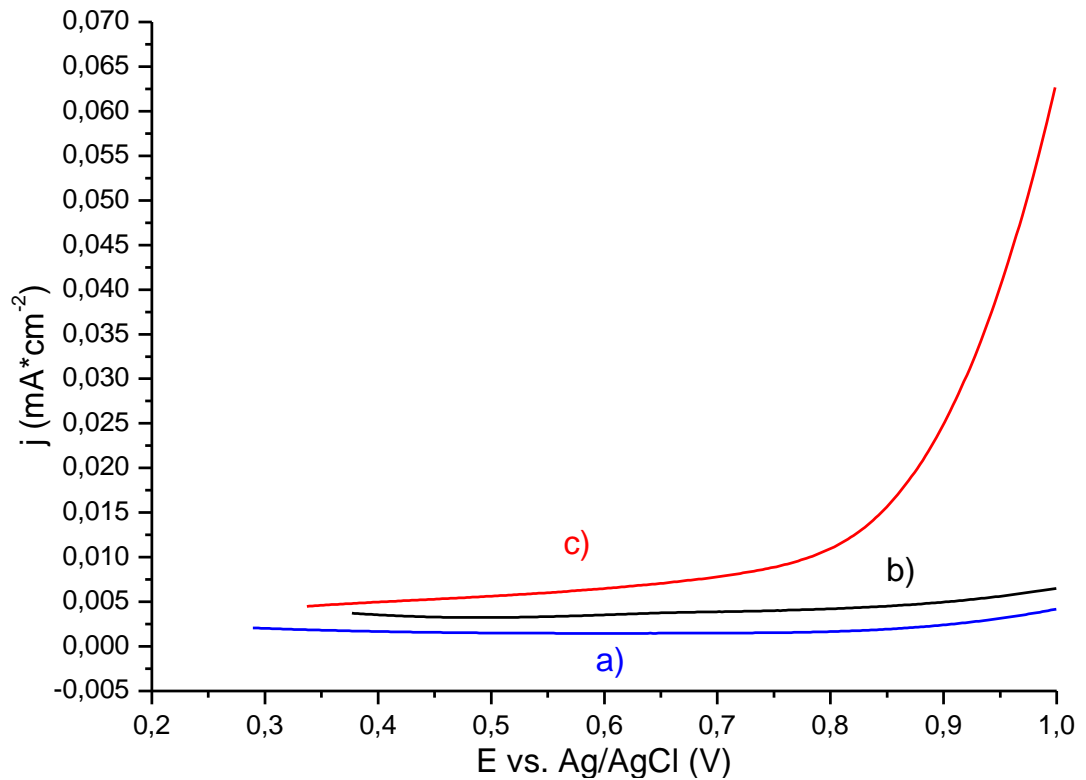


Cuando el barrido se lleva a cabo en sentido catódico se observa una disminución de la densidad de corriente a 0 V (C1), la cual se asocia al proceso de reducción del titanio el cual pasa de Ti⁴⁺ a Ti³⁺, esto fue observado por *Zhang et al.* [26]. Cuando el barrido pasa a potenciales menos positivos, se observa una

disminución en la densidad de corriente a -0.37 V (C2), la cual se asocia a procesos de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} [24]. También se puede observar que a medida que pasan los ciclos la densidad de corriente en el pico de oxidación (A1) disminuye, para el pico de oxidación (A2) sucede todo lo contrario, como se mencionó antes la presencia de estos cambios en la corriente en estos materiales se debe principalmente a la doble capa pasiva que se presenta en los aceros inoxidable. Este comportamiento este comportamiento es característico para las tres películas (ver anexo F), Estos procesos de oxidación no permiten apreciar la oxidación del glicerol, ya que este se presenta a un potencial muy cercano al potencial de oxidación del cromo, debido a que el potencial de oxidación del glicerol esta entre 0.6 y 0.8 V [21].

4.3.3 Voltamperometría de barrido lineal (LSV). La Figura 9 muestra el comportamiento de las películas TiO_2 , N-TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ en presencia de una solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico 0.1 M, sometidas a radiación de luz visible. En esta figura se observa que la película con la mejor fotorespuesta fue la película de $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$, presentando un incremento de la densidad de fotocorriente, Este comportamiento es debido al dopaje permite una mayor generación de pares electrón/hueco Y a las propiedades conductoras del óxido de grafeno reducido (OGR) que permite un paso más eficiente de los electrones fotogenerados.

Figura 9. Voltamperometría de barrido lineal de películas a) TiO_2 , b) N-TiO_2 y c) $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ en presencia de una solución de glicerol 0.1 M, ácido perclórico a pH 1 y sometidas a luz visible



La Figura 10 muestra las voltamperometrías de barrido lineal de las películas de N-TiO₂/OGR a diferentes concentraciones de glicerol. El efecto de la concentración del glicerol permitió evidenciar cambios en el comportamiento fotoelectroquímico de estas películas, se notó que al aumentar la concentración de glicerol en la solución, aumenta a su vez la densidad de fotocorriente como consecuencia de la disponibilidad de analito (glicerol), en la interfase semiconductor/solución.

Según lo reportado en la literatura el potencial de oxidación del glicerol se encuentra en un rango de 0.6 V - 0.8 V [21]. En las pruebas de caracterización realizadas no se evidenció el pico de oxidación de glicerol, por lo que se decidió registrar los valores de fotocorriente generada a un potencial de 0.85 V, con este potencial que garantiza la oxidación del glicerol, se estudió el comportamiento de la densidad de fotocorriente variando la concentración de glicerol en solución,

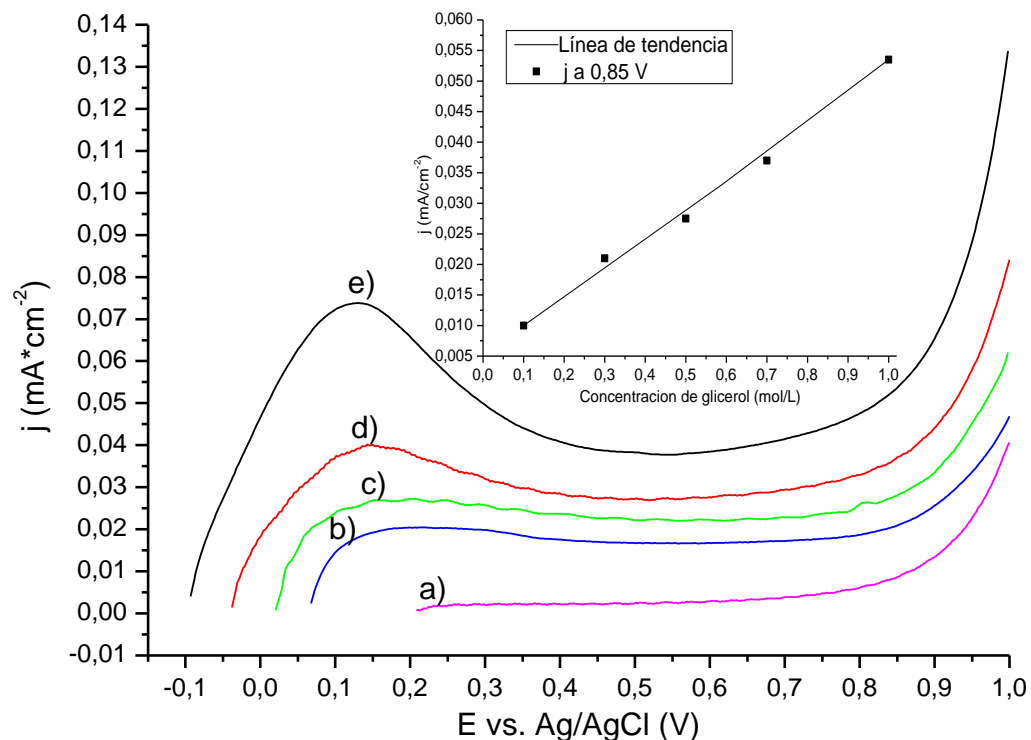
dejando constante la concentración de ácido perclórico (0.1 M). En la figura 9 se encuentra insertada la gráfica densidad de fotocorriente Vs concentración de glicerol, donde se puede observar un comportamiento lineal que se ajusta a la línea de tendencia de la ecuación (1), donde j es la densidad de fotocorriente generada a 0.85 V y C es la concentración de glicerol presente en la solución. Esta línea de tendencia se obtuvo a partir de los datos mostrados en la tabla 1. También se estudió el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de TiO₂ y N-TiO₂ y sus resultados están reportados en el anexo G.

Tabla 1. Densidad de fotocorriente generada por las películas de N-TiO₂/OGR en solución de glicerol a concentración de, 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 0.7 M y 1 M, durante la voltamperometría líneas (LSV) sometidas a la radiación de luz visible.

Concentración de glicerol (M)	Densidad de fotocorriente a 0.85 V (mA*cm ⁻²)
0.1	0,010
0.3	0,021
0.5	0,0275
0.7	0,037
1	0,0535

$$j = 0,0471 * C + 0,0053 \quad R^2 = 0,9935 \quad \text{Eq (1)}$$

Figura 10. Voltamperometría de barrido lineal de películas de N-TiO₂/OGR en presencia de una solución de glicerol a concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M, pH=1 sometidas a la radiación de luz visible.



4.3.4 Evaluación de la oxidación del glicerol. Para las pruebas de evaluación de oxidación de glicerol se escogió un pulso de 0.85 V, ya que en las pruebas de caracterización realizadas no se evidenció el pico de oxidación de glicerol, por lo que se decidió utilizar un pulso de potencial de 0.85 V, para con ello garantizar dicha oxidación [28, 21]. En el transcurso de la prueba se observó la formación de burbujas en el contraelectrodo y en la solución después de los 5500 segundos, las cuales se asocian a la evolución del medio, lo que indica que ocurrió la electrolisis del agua, y esto es desfavorable porque cambia el pH de la solución (Ver anexo H). Cabe resaltar que en las pruebas de caracterización (CV y LSV) no se presentó dicha formación de burbujas a potenciales mayores.

La Figura 11 presenta las voltamperometrías de barrido lineal de las películas de N-TiO $_2$ /OGR antes y después de la oxidación de la solución acuosa de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, a un pulso de potencial de 0.85 V, con y sin

presencia de radiación visible. Se puede observar que se genera mayor densidad de fotocorriente con la solución sin oxidar en presencia de radiación visible (curva a), esta disminuye para la solución sometida a oxidación (curva b), este comportamiento se debe a una menor cantidad de analito (glicerol) disponible para la oxidación.

Para el caso de las soluciones sin oxidar (curvas a y c), se puede observar una diferencia en la densidad de corriente generada para cada proceso, esto evidencia el efecto de la radiación visible presentando una mayor generación de densidad de fotocorriente para la película expuesta a la radiación visible, debido a la generación de los pares electrón-hueco.

Figura 11. Voltamperometrías de barrido lineal de películas de N-TiO₂/OGR en soluciones acuosas de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, a) antes de la oxidación, b) después de la oxidación, c) antes de la oxidación sin luz y d) después de la oxidación sin luz

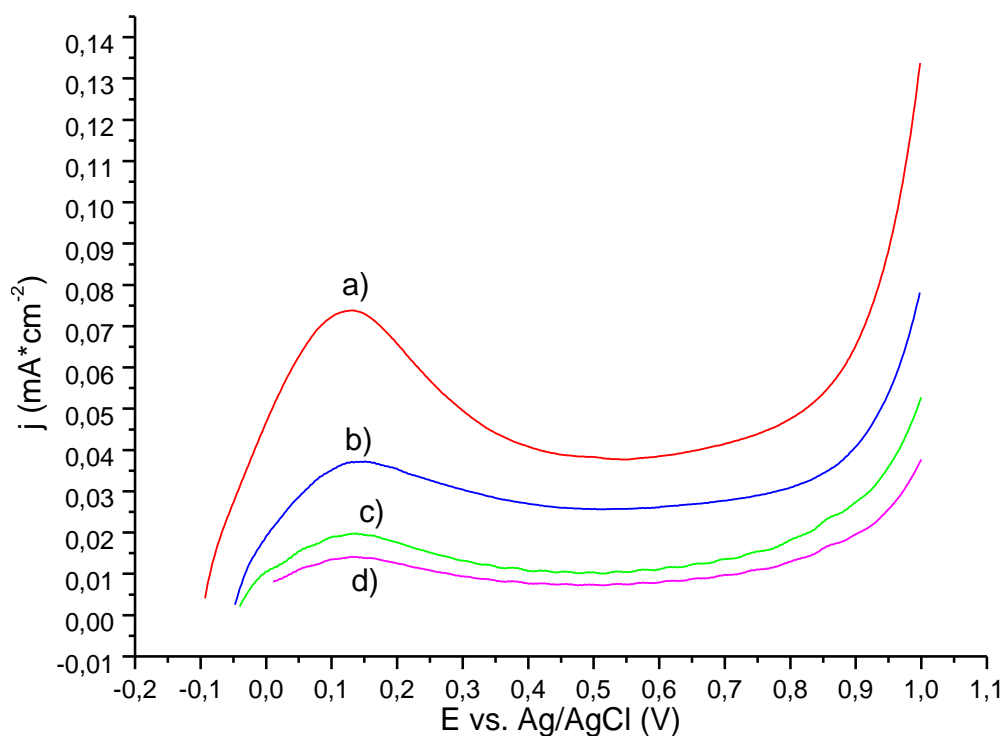
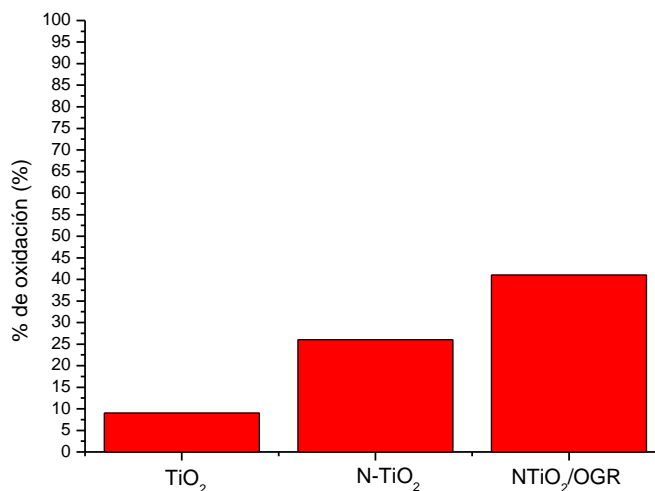


Tabla 2 Densidad de fotocorriente generada por la película de N-TiO₂/OGR en las soluciones oxidadas sometidas a radiación de luz visible, cálculo de concentración y estimación del porcentaje de glicerol oxidado.

película	Concentración inicial de glicerol (mol/L)	j a 0,85 V (mA*cm ⁻²)	Concentración de glicerol después de 2 horas de oxidación (M)	% de glicerol oxidado
TiO ₂	1	0,012	0.91	9%
N-TiO ₂	1	0.030	0.74	26%
N-TiO ₂ -OGR	1	0,033	0,59	41%

$$\% \text{Oxidacion} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{despues de la oxidación}}}{C_{\text{inicial}}} * 100 \quad \text{eq(2)}$$

Figura 12. Comparación de los porcentajes de glicerol oxidado por las películas de TiO₂, N-TiO₂ y N- TiO₂/OGR sometidas a radiación de luz visible.



El porcentaje de glicerol oxidado en la solución, para la película de N-TiO₂/OGR, sometida a radiación visible y a un potencial de 0.85 V (figura 11, curvas a y b), se

calculó empleando la ecuación 2 y se obtuvo como resultado una oxidación de glicerol de 41%. Se realizó el mismo estudio con las ecuaciones 4 y 6 (ver anexo G) para las películas de TiO_2 y N-TiO_2 , cuyos resultados de glicerol oxidado fueron 9% y 26% respectivamente (ver anexo I). Estos porcentajes evidencian la diferencia entre las películas dopadas y las que no fueron dopada en la oxidación de glicerol.

En estudios previos realizados en solución acuosa de ácido perclórico (0.1 M) a pH 1, con luz y en presencia de fenol (50 ppm), la película de $\text{N-TiO}_2/\text{OGR}$ soportada en láminas de acero inoxidable AISI 304 se obtuvo un porcentaje de degradación de 45% para un área de 4 cm^2 [5], Al comparar el porcentaje de degradación y el área utilizada en el estudio de la degradación del fenol, con los resultados obtenidos para la oxidación del glicerol, se puede concluir que las mallas pueden ser utilizadas para la deposición de las películas, ya que con un área tan pequeña se oxido casi la misma cantidad que en el caso del fenol.

5. CONCLUSIONES

Las películas delgadas semiconductoras de TiO_2 , N-TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ depositadas sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 se prepararon exitosamente.

Las películas preparadas TiO_2 , N-TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ depositadas sobre acero inoxidable AISI 304, son semiconductores efectivos para la oxidación de glicerol en solución acuosa, presentando un porcentaje de oxidación del 41% para el caso de la película $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ con 1 cm^2 de área expuesta.

Se implementaron exitosamente las mallas de acero inoxidable AISI 304 como sustrato para la deposición de películas delgada de $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$, obteniendo un mejor rendimiento que las láminas utilizadas en el estudio de la degradación del fenol.

6. RECOMENDACIONES

Para estudios posteriores se recomienda:

Cambiar el sustrato sobre el cual se depositan las películas, ya que los procesos de oxidación de cromo y del hierro no dejan observar con claridad el proceso de oxidación del analito en nuestro caso el glicerol.

Realizar pruebas de espectroscopia de masas a las soluciones resultantes de la oxidación, con el fin de conocer los productos formados durante la oxidación fotoelectroquímica del glicerol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fujishima, A., Honda, K. , «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» *Nature*, p. 37, 1972.
- [2] Rosales Garcia, j. a., , *Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis*, 2010.
- [3] Ali, K., Khan, S. A., Mat Jafri, M. Z., , «Structural and optical properties of ITO/TiO₂ anti-reflective films for solar cell applications,» *Nanoscale Res Lett.*, 2014.
- [4] Tellez Cobos, L. A., Díaz Martín, F. A. , «síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible,» 2010.
- [5] Carreño, M. I., *Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*, Bucaramanga, 2014.
- [6] García González, T. A., *Tratamiento de aguas coloridas del laboratorio "A" de química de la facultad de ciencias químicas de poza rica*, 2011.
- [7] Alvarado Ardila, L. F.; Torres Fuentes, S. N., «EStudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂,» 2012.
- [8] Yeung, K.S., Lam, Y.W., «deposition method for depositing thin TiO₂ films,» *ThinSolid Films*, vol. 109, pp. 169-178, 1983.
- [9] Huusko, J., Lantto, V., Torvelsa, H. , «TiO₂ thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring,» *Sensors and Actuators B*, vol. 16, pp. 245-248., (1996).
- [10] Jain, G., Patil, L., and Gaikwad, V., «Sensors and Actuators,» p. 605–612, 2007.
- [11] Augustynki, J., «Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium_IV.Oxide,» *Springer Berlin Heidelberg*, vol. 69, pp. 1-61, 1988.
- [12] Rodríguez, J. R., J. Candal, J. S, Estrada, W., y Blesa, M. A. , «El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones,» *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, pp. 129 - 145, 2005.
- [13] Chen, X., Chao, S.S., «Titanium dioxide nanomateriales: synthesis properties, modifications, and aplicaciones,» *AMERICAN CHEMYCAL SOCIETY*, vol. 107

(7), p. 2891–2959, 2007.

- [14] Brinker, C.J., Keefer, K.D., Scafer, D.W. and Ashley, C.S., «Sol-Gel Transitions in simple Silicates.,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, pp. 47-64., 1982.
- [15] Petit, R.B. and Brinker, C.J., «Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications.,» *Solar energy Materials*, vol. 14, pp. 269-287, 1986.
- [16] S. Sakka, «Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processin, characterization and Applications.,» *Volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers..*
- [17] Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa, G. , «Estado del arte del proceso sol-gel en México,» *Ciencia Ergo Sum*, Vols. %1 de %217-2, 2010.
- [18] Zamora Yañez, C. E., «Sintesis y caracterización de películas delgadas del sistema $ZrO_2:8\%Y_2O_3$ Mediante Sol-Gel,» 2008.
- [19] Brinker, C.J., Hurd, A. J., Schunk, P. R., Ashley, C.S., Cairncross, R. A., J. Samuel, Chen, K. S., C. Scotto and R. A. Schwartz,, «Sol-Gel Derived Ceramic Films--Fundamentals and Applications,» *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Keefer, K.D., Scafer, D.W. and .
- [20] Satoca Monllor, D., «Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad,» pp. 6-7, 2010.
- [21] Lee, S., Kim, H. J., S. Choi, M., Seo, M. H., Kim, W. B. , «The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation,» *Applied Catalysis*, Vols. %1 de %239-47, p. 429– 430, 2012.
- [22] Jiménez Hurtado, S. Johana, Lizarazo, Libardo A. , Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción utilizando fotoánodos De TiO_2 /acero inoxidable para la generación de hidrógeno, 2012.
- [23] Pérez Alvarez, Escobar Alarcón, J. L., Campos, E., Romero, S. , «Caracterización de bicapas TiO_2/SnO_2 depositadas por ablación láser para fotocatalisis,» *Superficies y Vacío*, vol. 20, nº (2),, pp. 12-16, 2007.
- [24] Abreu, C.M., Cristobal, M.J., Merino, P., Pena G., y Perez, M.C. , «Comportamiento electroquímico de un acero inoxidable AISI 430 implantado

con cerio,» *Revista de metalurgica*, 2002.

- [25] Kocijan A., Crtomir D. and Jenko M., «The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions.,» *Materials and Tecnology* ,, vol. 43, pp. 39-42., 2009.
- [26] Zhang, S., Nicol, Michael J. , «An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 97, p. 146–152, 2009.
- [27] Ferreira, M. G. S., Belo, M. Da C., Hakiki, N. E., Goodlet, G., Montemor, M. F. and Simões, A. M. P., «Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600.,» *Journal of the Brazilian Chemical Sociiety*, pp. 13(4), 433-440., 2002.
- [28] Gomes, J.F., Garcia, A.C., Gasparotto, L.H.S., De Souza, N.E., Ferreira, E.B., Pires, C., Tremiliosi-Fi, G.,, «Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study,» *Electrochimica Acta*, pp. 361-368, 2014.
- [29] W. G. W. D. Brown, «Solid State Electron,» p. 837 , (1978).
- [30] Y. Ochoa y J. E. R. P. Yamileth Ortegón, «Synthesis of TiO₂ anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system,» pp. 29-40, 2010.
- [31] Mendoza Espinosa, Javier Orlando Y Verbel Fortich, Carlos Mario, «Estudio de la fotorreducción de platino(IV) Y oro(III) SObre óxido de titanio(IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes,» 2007.
- [32] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, and Roberto Gmez, «The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide The Electrodes,» *Chemphyschem*, 2012.
- [33] M. Blesa y B. Sánchez Cabrero, «Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea,» *CIEMAT*, vol. 2 ed, p. 316, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

Abreu, C.M., Cristobal, M.J., Merino, P., Pena G., y Perez, M.C. , Comportamiento electroquímico de un acero inoxidable AISI 430 implantado con cerio, *Revista de metalurgica*, (2002).

Ali, K., Khan, S. A., Mat Jafri, M. Z., Structural and optical properties of ITO/TiO₂ anti-reflective films for solar cell applications, *Nanoscale Res Lett.* (2014), 9(1).

Alvarado Ardila, L. F.; Torres Fuentes, S. N. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno N-TiO₂,. tesis de pregrado en ingeniería química. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, (2012).

Augustynki, J., Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium_IV.Oxide, *Springer Berlin Heidelberg*, (1988), vol. 69, 1-61.

Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T. and Roberto Gmez, The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide The Electrodes, *Chemphyschem*, (2012).

Blesa, M. y Sánchez Cabrero, B. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, *CIEMAT*, (2004) vol. 2 ed, 316.

Brinker, C.J., Hurd, A. J., Schunk, P. R., Ashley, C.S., Cairncross, R. A., J. Samuel, Chen, K. S., C. Scotto and R. A. Schwartz, Sol-Gel Derived Ceramic Films--Fundamentals and Applications, *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*. (1996), 112-151.

Brinker, C.J., Keefer, K.D., Scafer, D.W. and Ashley, C.S. Sol-Gel Transitions in simple Silicates., *Journal of Non-Crystalline Solids*,(1982). 48, 47-64.

Carreño Lizcano, M. I. Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible, tesis de maestría en ingeniería química. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga. (2014).

Chen, X., Chao, S.S. Titanium dioxide nanomateriales: synthesis properties, modifications, and aplicaciones, *AMERICAN CHEMYCAL SOCIETY*, (2007). 107 (7), 2891–2959.

Ferreira, M. G. S., Belo, M. Da C., Hakiki, N. E., Goodlet, G., Montemor, M. F. and Simões, A. M. P., Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (2002), 13(4), 433-440.

Fujishima, A., Honda, K.,. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, (1972), 238. 37-38,

González García, T. A., Tratamiento de aguas coloridas del laboratorio “A” de química de la facultad de ciencias químicas de poza rica. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Ambiental presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana. Mexico. (2011).

Huusko, J., Lantto, V., Torvelsa, H., TiO₂ thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring, *Sensors and Actuators B*, (1996), vol. 16, 245-248.

Gomes, J.F., Garcia, A.C., Gasparotto, L.H.S., De Souza, N.E., Ferreira, E.B., Pires, C., Tremiliosi-Fi, G., Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study, *Electrochimica Acta*,(2014). 361-368.

Jain, G., Patil, L., and Gaikwad, V. *Sensors and Actuators*,(2007), 605–612.

Jiménez Hurtado, S. Johana, Lizarazo, Libardo A. , Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción utilizando fotoánodos De TiO₂/acero inoxidable para la generación de hidrógeno,(2012).

Kocijan A., Crtomir D. and Jenko M., The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions., *Materials and Tecnology* ,(2009), vol. 43, 39-42.

Lee, S., Kim, H. J., S. Choi, M., Seo, M. H., Kim, W. B. , The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation, *Applied Catalysis*, (2012), Vol. 1, 429– 430.

Mendoza Espinosa, Javier Orlando Y Verbel Fortich, Carlos Mario, Estudio de la fotorreducción de platino(IV) Y oro(III) sobre óxido de titanio(IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes, (2007).

Ochoa , Y. y J. E. R. P. Yamileth Ortegón, Synthesis of TiO₂ anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system, 2010. 29-40.

Pérez Alvarez, Escobar Alarcón, J. L., Campos, E., Romero, S. , Caracterización de bicapas TiO₂/SnO₂ depositadas por ablación láser para fotocátalisis, *Superficies y Vacío*, (2007), vol. 20, nº (2), 12-16.

Petit, R.B. and Brinker, C.J., Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications., *Solar energy Materials*, (1986), vol 14, 269-287.

Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa, G. , Estado del arte del proceso sol-gel en México, *Ciencia Ergo Sum*, (2010).

Rosales Garcia, j. a., Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis, Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Mexico. (2010).

Rodríguez, J. R., J. Candal, J. S, Estrada, W., y Blesa, M. A., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, (2005). 129 - 145,

Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processin, characterization and Applications., *Volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers..*

Satoca Monllor, D., Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad, (2010), 6-7,

Tellez Cobos, L. A., Díaz Martín, F. A., Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible, tesis de pregrado en ingeniería química, universidad industrial de santander, Bucaramanga, (2010).

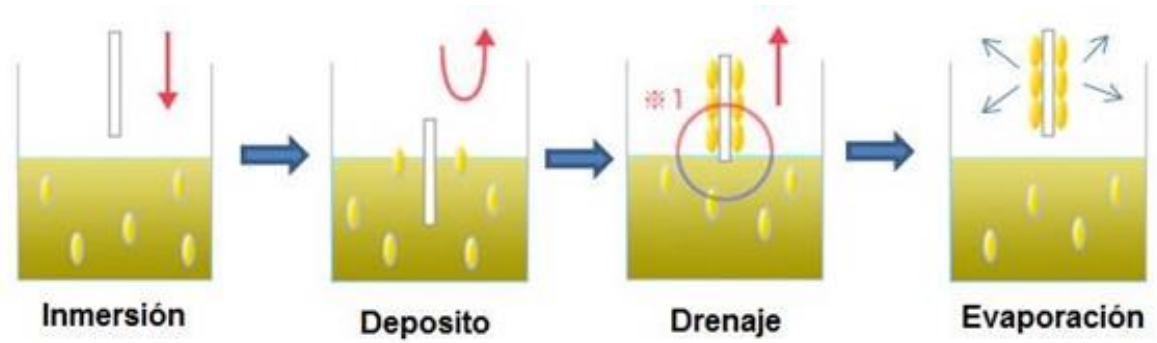
Yeung, K.S., Lam, Y.W., Deposition method for depositing thin TiO₂ films, *ThinSolid Films*, (1983). vol. 109, 169-178,

Zamora Yañez, C. E., Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂:8%Y₂O₃ Mediante Sol-Gel, (2008).

Zhang, S., Nicol, Michael J. , «An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions,» *Hydrometallurgy*,(2009), vol. 97, 146–152.

ANEXOS

ANEXO A. Coloración de soles



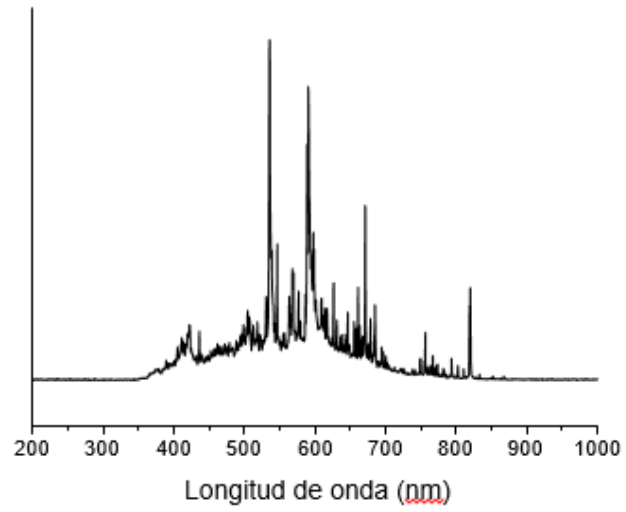
Fuente: tomada y modificada de la referencia [22]

ANEXO B. Tratamiento térmico de las películas



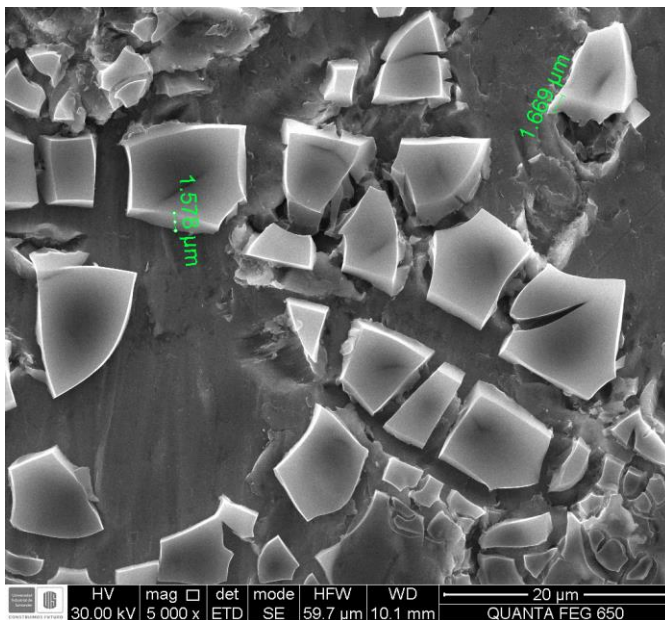
Fuente: autor

ANEXO C. Espectro de emisión de la fuente de luz visible

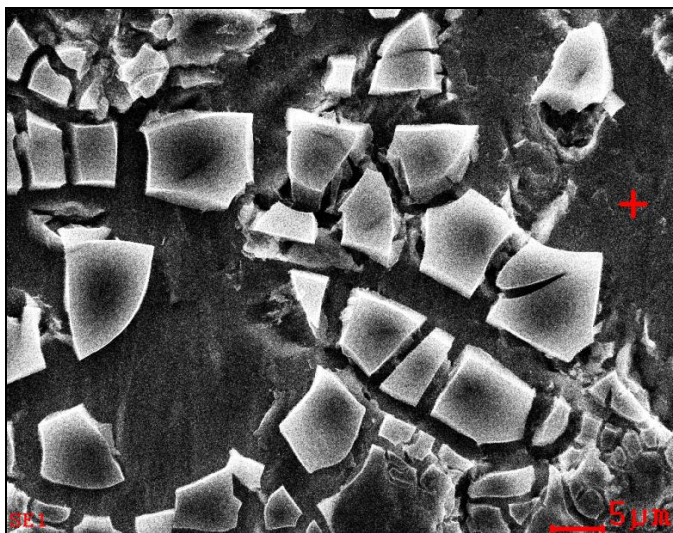


ANEXO D. Micrografía de MEB a 5000 aumentos para un sustrato de acero inoxidable AISI 304 con película delgada de TiO₂ y N-TiO₂

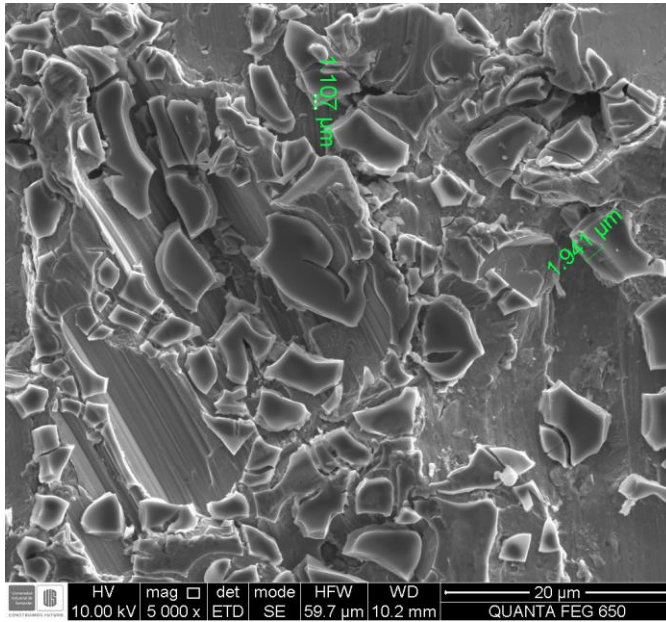
- TiO₂ reportando un espesor de película 1.669 μm



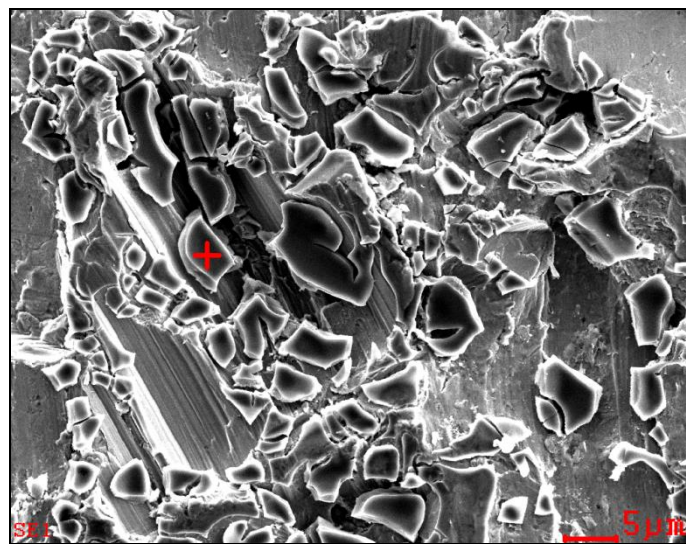
Element	Wt%	At%
CK	00.93	03.92
OK	02.06	06.55
FeL	65.79	59.95
NiL	12.34	10.69
SiK	00.48	00.86
CrK	18.40	18.01
Matrix	Correction	ZAF



- N-TiO₂ reportando un espesor de película 1.941 μm

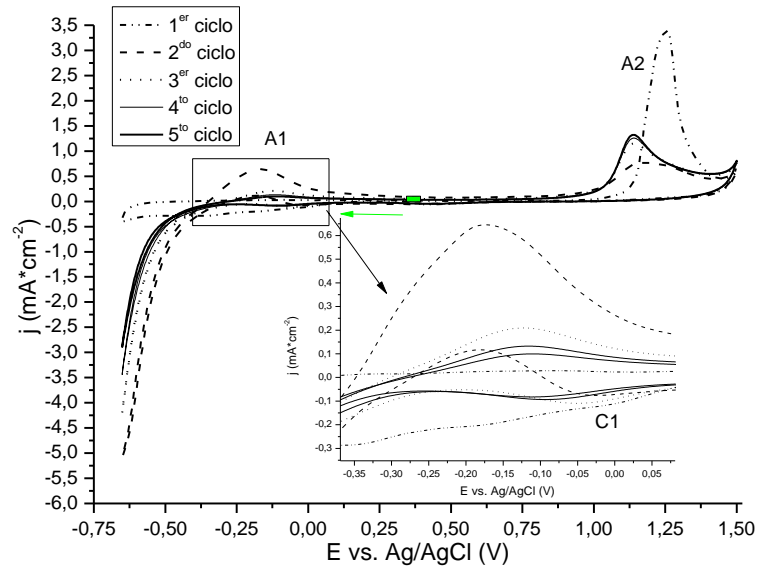


Element	Wt%	At%
CK	01.66	03.65
OK	38.17	63.12
TiK	60.18	33.24
Matrix	Correction	ZAF

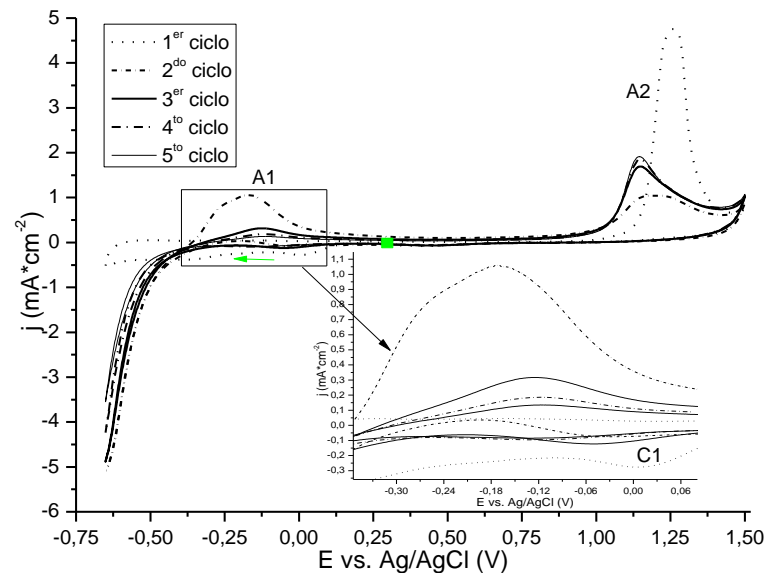


ANEXO E. Voltamperometría cíclica para películas de TiO₂ y N-TiO₂ en solución de ácido perclórico 0.1 M

A) TiO₂

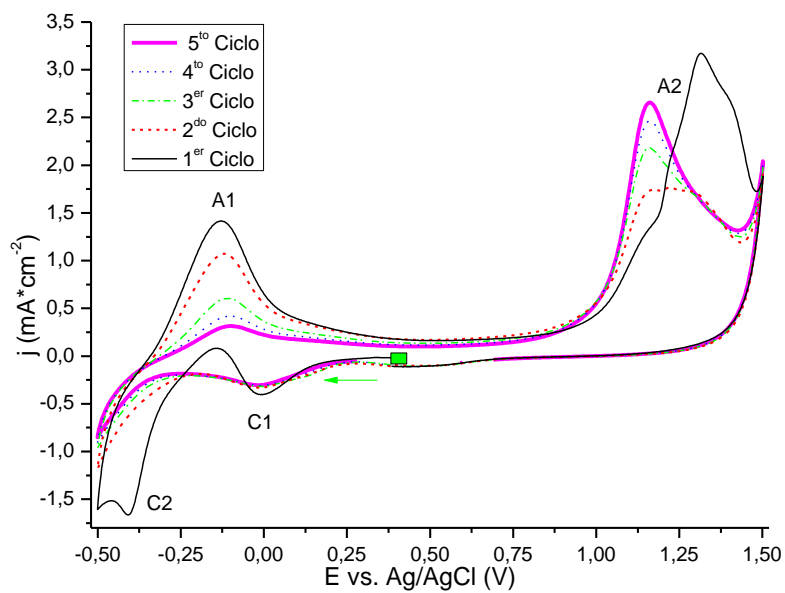


B) N-TiO₂

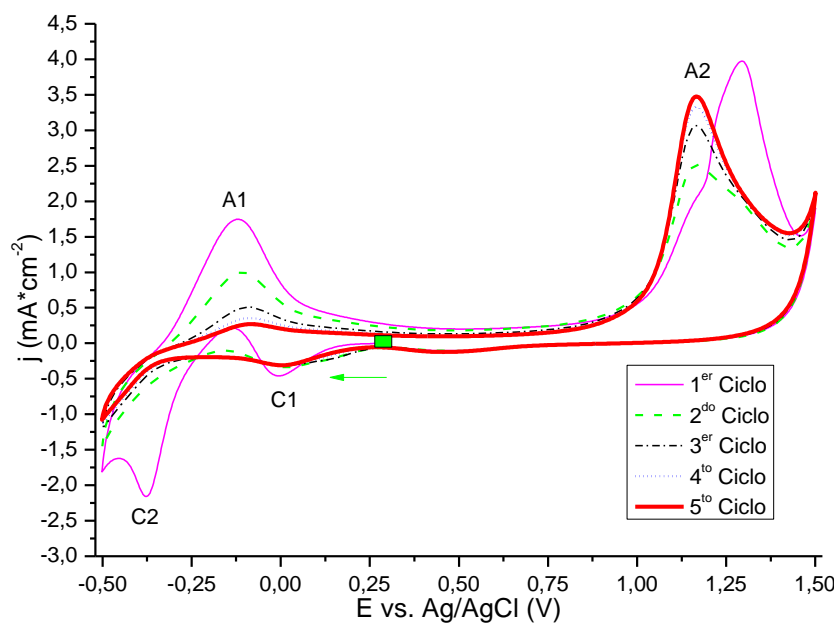


ANEXO F. Voltamperometría cíclica para películas de TiO₂ Y N-TiO₂ en solución de glicerol 0.1 M

- TiO₂



- N-TiO₂



ANEXO G. Voltamperometría de barrido lineal de películas de TiO₂ y N-TiO₂ en solución acuosa de ácido perclórico 0.1 M, glicerol a diferentes concentraciones.

- Resultados para película de TiO₂

1. En ausencia de luz

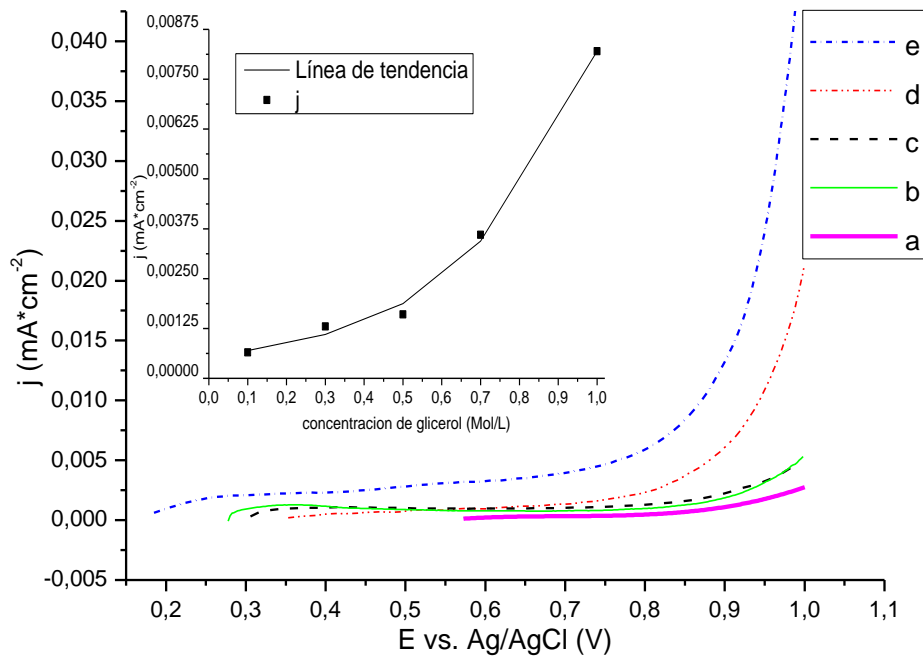
Concentración de glicerol (M)	Densidad de corriente a 0.85 V (mA*cm ⁻²)
0.1	0,00065
0.3	0,00130
0.5	0,00160
0.7	0,00360
1	0,00820

$$j = 0,0088 * C^3 - 0,0033 * C^2 + 0,0022 * C + 0,0005 \quad \text{Eq (3)}$$

$$R^2 = 0,9962$$

Donde j es la densidad de corriente a 0.85 V y C es la concentración de glicerol en la solución

Voltamperometría de barrido lineal de películas de TiO₂ en presencia de una solución de glicerol a una concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M a pH1 en ausencia de luz visible.



2. Sometida de radiación visible

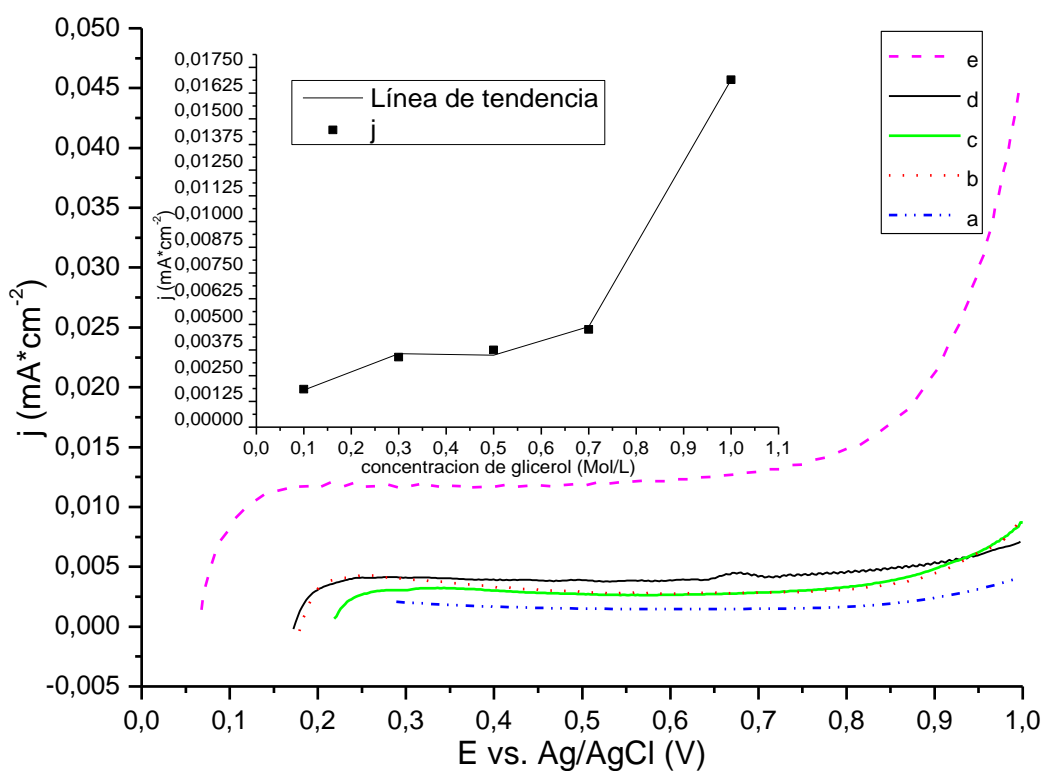
Concentración de glicerol (M)	Densidad de fotocorriente a 0.85 V ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0.1	0,00183
0.3	0,00340
0.5	0,00375
0.7	0,00488
1	0,01690

$$j = 0,0667 \cdot C^3 - 0,0819 \cdot C^2 + 0,0329 \cdot C - 0,0007 \quad \text{Eq (4)}$$

$$R^2 = 0,9995$$

Donde j es la densidad de fotocorriente a 0.85 V y C es la concentración de glicerol en la solución

Voltamperometría de barrido lineal de películas de TiO_2 en presencia de una solución de glicerol a una concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M a pH 1 sometidas a radiación de luz visible.



- Resultados para película de N-TiO₂

- En ausencia de luz

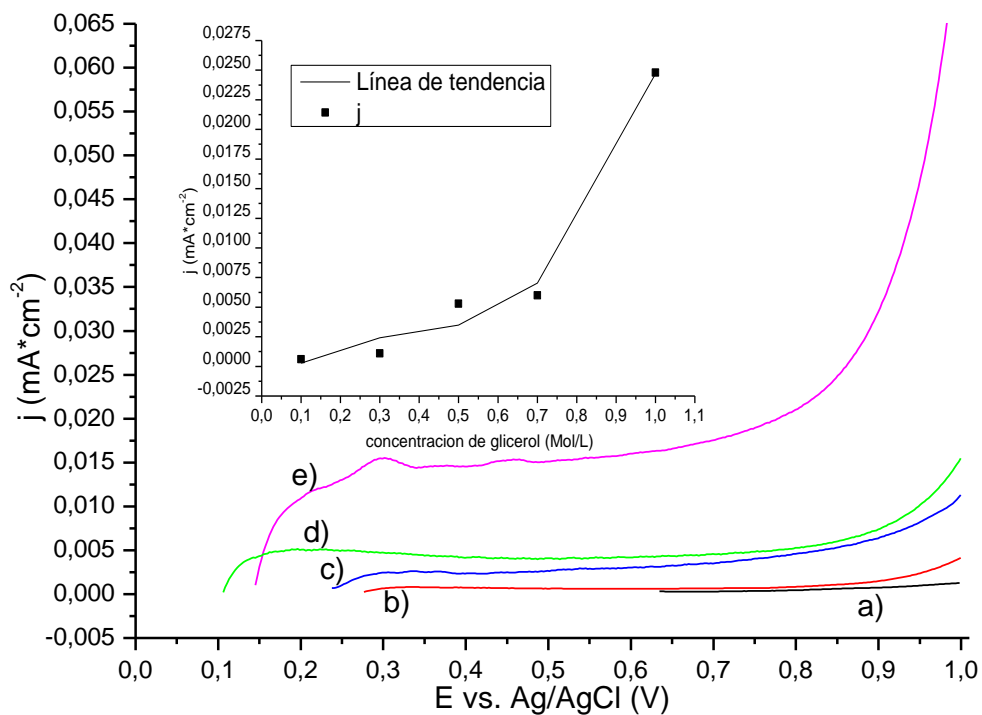
Concentración de glicerol (M)	Densidad de corriente a 0.85 V (mA*cm ⁻²)
0.1	0,004
0.3	0,007
0.5	0,010
0.7	0,029
1	0,043

$$j = 0,0735 * C^3 - 0,0794 * C^2 + 0,0329 * C - 0,0023 \quad Eq(5)$$

$$R^2 = 0,9843$$

Donde j es la densidad de corriente a 0.85 V y C es la concentración de glicerol en la solución

Voltamperometría de barrido lineal de películas de N-TiO₂ en presencia de una solución de glicerol a una concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M a pH 1 en ausencia de luz visible.



2. En presencia de radiación visible

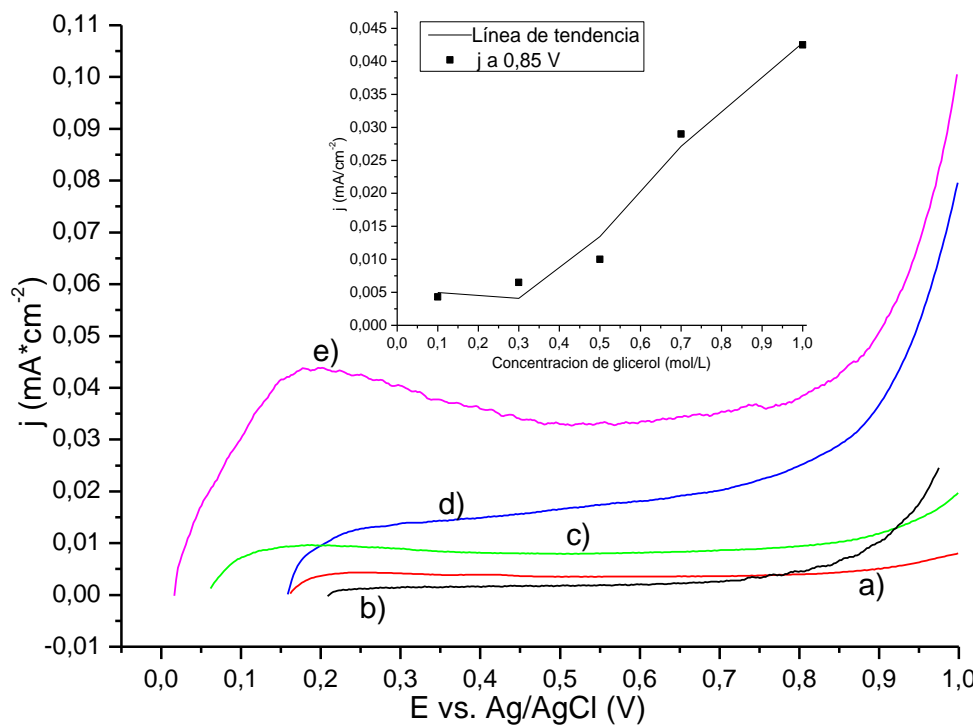
Concentración de glicerol (M)	Densidad de fotocorriente a 0.85 V (mA*cm ⁻²)
0.1	0,006
0.3	0,0011
0.5	0,0053
0.7	0,006
1	0,0248

$$j = -0,1232 * C^3 + 0,2388 * C^2 - 0,0839 * C + 0,0111 \quad \text{Eq (6)}$$

$$R^2 = 0,9803$$

Donde j es la densidad de fotocorriente a 0.85 V y C es la concentración de glicerol en la solución

Voltamperometría de barrido lineal de películas de N-TiO₂ en presencia de una solución de glicerol una concentración de, a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.5 M, d) 0.7 M y e) 1 M. perclórico 0.1 M a pH 1 sometidas a radiación de luz visible.



ANEXO H. Formación de burbujas durante las cronoamperometrías

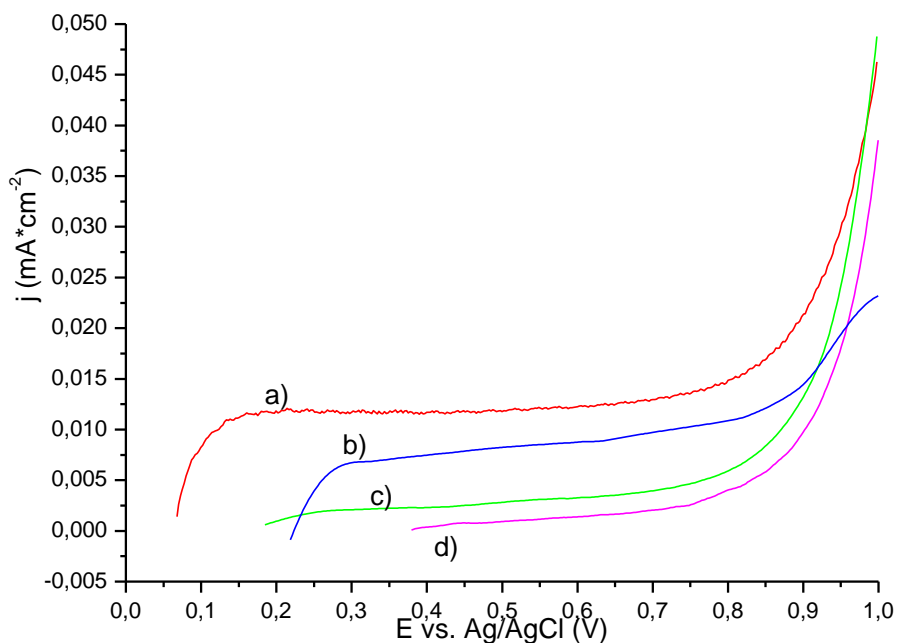


la formación de burbujas durante la cronoamperometría en el contraelectrodo y en la solución después de los 5500 segundos, , las cuales se asocian a la evolución del medio, lo que indica que ocurrió la electrolisis del agua, y esto es desfavorable porque cambia el pH de la solución, cabe resaltar que en las pruebas de caracterización (CV y LSV) no se presentó dicha formación de burbujas a potenciales mayores.

ANEXO I. Voltamperometrías de barrido lineal (LSV) de películas de TiO₂ y N-TiO₂ en soluciones de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M.

- TiO₂

Voltamperometría de barrido lineal para la película de TiO₂ en soluciones acuosas de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, a) antes de la oxidación, b) después de la oxidación, c) antes de la oxidación sin luz y d) después de la oxidación sin luz



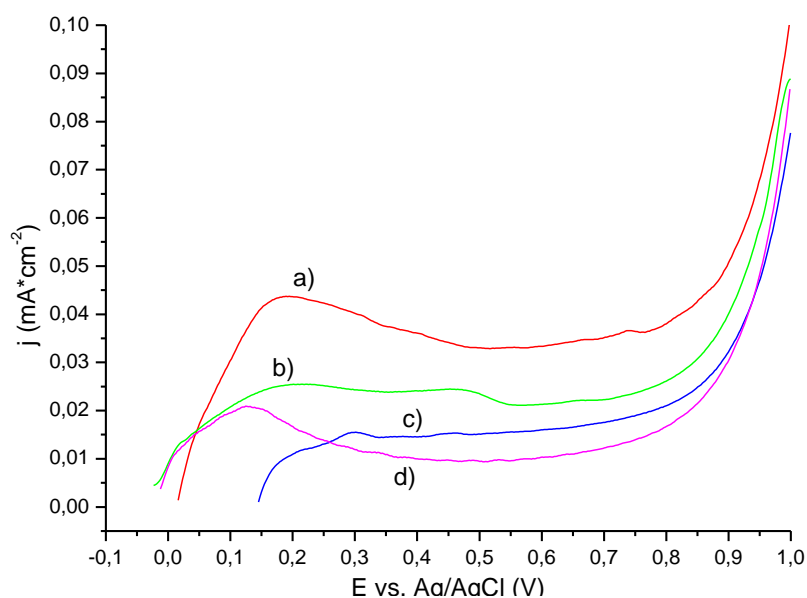
Solución	j (mA*cm ⁻²) a 0.85 V	Concentración de glicerol en la solución (mol/L)	% de glicerol oxidado
b)	0,012	0,91	9,00%
d)	0.058	0,88	12,00%

Para la película de TiO₂ en solución acuosa de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M sometida a luz visible la ecuación de la línea de tendencia es una muy buena aproximación para concentraciones de glicerol bajas, pero no se ajusta bien para altas (0.7 a 1 M), según la corriente generada por la solución oxidada su porcentaje de glicerol oxidado fue aproximadamente de un 16.66 % siendo mayor

al oxidado en ausencia de luz. La línea de tendencia para la prueba en ausencia de radiación de luz visible si ajusta con gran exactitud para todas las concentraciones.

- N-TiO₂

Voltamperometría de barrido lineal para la película de N-TiO₂ en soluciones acuosas de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, a) antes de la oxidación, b) después de la oxidación, c) antes de la oxidación sin luz y d) después de la oxidación sin luz.



Solución	j (mA*cm ⁻²) a 0.85 V	Concentración de glicerol en la solución (mol/L) aplicando la ecuación	% de glicerol oxidado
b)	0,03	0,71	29,00%
d)	0,01	0,95	5,00%

Al comparar el porcentaje de glicerol oxidado por las películas de TiO₂ y N-TiO₂ en soluciones acuosas de glicerol 1 M, ácido perclórico 0.1 M a pH 1, se evidencia un mejor comportamiento de la película dopada, ya que este dopaje aumenta la generación de los pares electrón-hueco los cuales favorecen la oxidación y reducción de las especies presentes en la solución.

ANEXO J Grafica de cronoamperometría a un pulso de potencial de 0.85 V que se utilizó como método de oxidación de glicerol

