

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS
CON Fe₃O₄ EN LA OXIDACIÓN AVANZADA DE GLICEROL EN CELDA
FOTOELECTROQUÍMICA EMPLEANDO LUZ VISIBLE**

Andrés Felipe Álvarez Quirós

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS
CON Fe₃O₄ EN LA OXIDACIÓN AVANZADA DE GLICEROL EN CELDA
FOTOELECTROQUÍMICA EMPLEANDO LUZ VISIBLE**

Andrés Felipe Álvarez Quirós

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director(a):

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Codirector(a):

Ingrid Natalia Sequeda Pico

Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

Para mi familia:
Mariano, Aurora y Miguel Ángel
Abuelo Evelio que desde el cielo me cuidas y proteges

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Dra. Martha Eugenia Niño Gómez por acogerme en su grupo de investigación, por su dedicación y entrega en el desarrollo del proyecto de grado; a la química Ingrid Natalia Sequeda por su asesoría, dedicación y paciencia en la culminación de este proyecto; a los integrantes del grupo de investigación (Andrés, María, Diego, Lina, Lorena) por su amistad y consejos.

Especial agradecimientos al laboratorio de electroquímica, al laboratorio de microscopía, y al centro de investigaciones en catálisis (CICAT) ubicados en el parque tecnológico Guatiguará (PTG).

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 Objetivo general.....	17
1.2 Objetivos específicos.....	17
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	18
2.1 DIÓXIDO DE TITANIO COMO MATERIAL FOTOACTIVO	18
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)	19
2.3 FOTOELECTROCATÁLISIS	22
2.4 NANOTUBOS DE TiO ₂	25
2.5 MÉTODO DE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	26
2.6 FERRITAS DE HIERRO Fe ₃ O ₄	28
3. ANTECEDENTES.....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO ₂ (NT-TiO ₂) POR EL MÉTODO DE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	33
4.1.1 Reactivos en la preparación de NT-TiO ₂	33
4.1.2 Síntesis de nanotubos de TiO ₂	33
4.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN FERRITA DE HIERRO (Fe ₃ O ₄) POR EL MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	34
4.2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de la solución Fe ₃ O ₄	34
4.2.2 Síntesis de Fe ₃ O ₄	35
4.3 SENSIBILIZACIÓN DE LOS NT-TiO ₂ con Fe ₃ O ₄ (Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂).....	35

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NT-TiO ₂ y NT-TiO ₂ SENSIBILIZADOS CON Fe ₃ O ₄	36
4.4.1 Caracterización electroquímica de los NT-TiO ₂	36
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva	36
4.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa	36
4.4.4 Espectroscopia Raman	36
4.4.5 Difracción de Rayos X	37
4.5 EVALUACIÓN DE LOS NT-TiO ₂ SENSIBILIZADOS CON Fe ₃ O ₄ EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL GLICEROL	37
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LOS NT-TiO ₂ y Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	38
5.1.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva.....	38
5.1.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	42
5.1.3 Espectroscopia Raman	44
5.1.4 Difracción de rayos X	44
5.1.5 Caracterización foto-electroquímica	50
6. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS NT-TiO ₂ , DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ y SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	62
6.1 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS NT-TiO ₂ Y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL GLICEROL	62
6.2 EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ EN LA REDUCCIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL GLICEROL	66

7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NT-TiO ₂ Y DC/SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	LUEGO	DE	SU
EVALUACIÓN.....			67
8. CONCLUSIONES			70
9.RECOMENDACIONES.....			71
BIBLIOGRAFÍA.....			72
ANEXOS.....			93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación de diferentes especies.....	20
Tabla 2. Constantes de velocidad del radical hidroxilo para algunos compuestos orgánicos	21
Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada	22
Tabla 4. Reactivos empleados en la síntesis de NT-TiO ₂	33
Tabla 5. Reactivos empleados en la síntesis de Fe ₃ O ₄	34
Tabla 6. Comparación composición elemental NT-TiO ₂ , SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	41
Tabla 7. Diámetros NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	42
Tabla 8. Comparación en valores de fotopotencial para NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	55
Tabla 9. Tiempos de retención y áreas obtenidas para el glicerol a diferentes tiempos de reacción.....	62

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Reacciones fotoquímicas en la superficie del TiO_2	18
Figura 2. Diagrama de energía de banda del TiO_2	19
Figura 3. Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica.....	23
Figura 4. Mecanismo de reacción de la oxidación del glicerol sobre TiO_2 como material fotocatalítico	24
Figura 5. Productos intermedios en la oxidación de glicerol en solución acuosa ..	25
Figura 6. Transporte de electrones fotogenerados en los NT- TiO_2	26
Figura 7. Esquema de la evolución de un arreglo de nanotubos a un voltaje de anodización constante	28
Figura 8. Estructura de la magnetita o ferrita de hierro Fe_3O_4	29
Figura 9. Micrografías SEM de los NT- TiO_2 con una magnificación de 50000x	38
Figura 10. Micrografías SEM de los NT- TiO_2 con una magnificación de 50000x y 160000x	39
Figura 11. Micrografías SEM de SH- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	40
Figura 12. Micrografías SEM de DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	41
Figura 13. Espectros de reflectancia reflectancia difusa de NT- TiO_2 , DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 y SH- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	43
Figura 14. Espectro de la función $[F(R^\infty)h\nu]^{1/2}$ vs Energía de band-gap para NT- TiO_2 , DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 y SH- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	44
Figura 15. Espectro RAMAN de los NT- TiO_2 calcinados a 450°C	45
Figura 16. Espectro RAMAN de DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	46
Figura 17. Espectro RAMAN de SH- Fe_3O_4 -NT- TiO_2	47

Figura 18. Patrón de difracción NT-TiO ₂ calcinados a 450°C	48
Figura 19. Patrón de difracción DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	49
Figura 20. Patrón de difracción SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	49
Figura 21. Evolución del Potencial a circuito abierto en ausencia y presencia de glicerol de NT-TiO ₂	51
Figura 22. Voltamperometría cíclica de los NT-TiO ₂	52
Figura 23. Comparación de la Evolución del Potencial a circuito abierto en ausencia y presencia de glicerol de NT-TiO ₂ , SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	55
Figura 24. Comparación voltamperogramas lineales de NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ en presencia y ausencia de glicerol y en presencia y ausencia de luz	57
Figura 25. Transitorios de fotocorriente para los NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ ...	59
Figura 26. Voltamperograma lineal en dirección anódica para SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	60
Figura 27. Evolución del potencial a circuito abierto de SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ para el colorante azul de metileno	61
Figura 28. Oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol con los NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ a pH ácido	63
Figura 29. Comparación en la oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol con los DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ a pH ácido (1,0) y pH básico (9,5).....	65
Figura 30. Seguimiento en la reducción fotoelectrocatalítica de azul de metileno empleando los SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	66
Figura 31. Micrografías NT-TiO ₂ luego de las pruebas de oxidación.....	67
Figura 32. Micrografías DC-NT-TiO ₂ luego de las pruebas de oxidación	68
Figura 33. Micrografías SH-NT-TiO ₂ luego de las pruebas de reducción	69

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. Montaje del método de anodización química.....	93
ANEXO B. Síntesis hidrotérmica de la ferrita de hierro Fe_3O_4	93
ANEXO C. Reactor de teflón empleado en la síntesis hidrotérmica	94
ANEXO D. Equipo empleado técnica DIP-COATING	94
ANEXO E. Espectro de energía dispersiva (EDS) NT-TiO ₂	95
ANEXO F. Espectro de energía dispersiva (EDS) SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	95
ANEXO G. Espectro de energía dispersiva (EDS) DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	96
ANEXO H. Películas sintetizadas (NT-TiO ₂ , DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ y SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	96
ANEXO I. Cronoamperogramas de degradación de NT-TiO ₂ y DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	97
ANEXO J. Condiciones experimentales cromatografía de gases	98
ANEXO K. Espectro de energía dispersiva (EDS) DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂ después de las pruebas de oxidación	99

RESUMEN

TÍTULO: PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO_2 SENSIBILIZADOS CON Fe_3O_4 EN LA OXIDACIÓN AVANZADA DE GLICEROL EN CELDA FOTOELECTROQUÍMICA EMPLEANDO LUZ VISIBLE *

AUTOR: ÁLVAREZ QUIRÓS, Andrés Felipe. **

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de TiO_2 , anodización electroquímica, procesos de oxidación avanzada, fotoelectrocatalisis, glicerol, síntesis hidrotérmica.

Nanotubos de TiO_2 fueron sensibilizados con Fe_3O_4 para estudiar su fotoactividad bajo luz visible. Los nanotubos de TiO_2 fueron preparados por el método de anodización electroquímica utilizando una lámina de Titanio como ánodo. El Fe_3O_4 fue sintetizado por el método síntesis hidrotérmica. La caracterización morfológica fue desarrollada usando microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia de energía dispersiva, espectroscopia Raman y espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. Técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto y voltamperometría de barrido lineal fueron usadas para la caracterización fotoelectroquímica. Absorción en la región visible fue observada para los nanotubos TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 . La actividad fotoelectrocatalítica de los NT- TiO_2 sensibilizados en Fe_3O_4 fue estudiada en la reacción de oxidación de soluciones acuosas de glicerol a pH ácido y básico utilizando cromoamperometría como técnica oxidativa. El porcentaje de glicerol oxidado se cuantificó por cromatografía de gases empleando el método de normalización de áreas. Los productos obtenidos en la oxidación del glicerol se cuantificaron por espectrometría de masas.

* Proyecto de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directora: Martha Eugenia Niño Gómez, Química, Ph.D

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND EVALUATION OF TiO₂ NANOTUBE ARRAYS SENSITIZED WITH Fe₃O₄ FOR THE VISIBLE LIGHT ADVANZED OXIDATION OF GLYCEROL USING A PHOTOELECTROCHEMICAL CELL *

AUTHOR: ÁLVAREZ QUIRÓS, Andrés Felipe. **

KEYWORDS: TiO₂ nanotubes, photoelectrochemistry, electrochemical anodization, photoelectrochemical cell, glycerol.

TiO₂ nanotubes (TiO₂ NT) were sensitized with Fe₃O₄ to study their photoactivation under visible light. TiO₂ nanotubes were prepared by electrochemical anodization method with a Ti foil as an anode. Fe₃O₄ was synthesized by hydrothermal synthesis. Morphological characterization was developed using FESEM, EDS, Raman spectroscopy and UV-Vis diffuse reflectance. Electrochemical techniques as OCP and LSV were used for photoelectrochemical characterization. Absorption in the visible-light region was observed for the Fe₃O₄ sensitized TiO₂ nanotube arrays. FESEM micrographs showed a total coating of nanotubes by Fe₃O₄. EDS analysis revealed the presence of Ti, O, Fe and C. Anatase and spinel phases were observed by Raman spectroscopy for TiO₂ NT and sensitized Fe₃O₄-TiO₂ NT, respectively. DRS results indicated the absorption to visible light by sensitized Fe₃O₄-TiO₂ NT. OCP and LSV confirmed the photoactivity of sensitized Fe₃O₄-TiO₂ NT to visible light absorption.

* Bachelor thesis

** Faculty of science. School of chemistry. Director: Martha Eugenia Niño Gómez, PhD.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el incremento en la producción industrial del biodiesel ha generado un aumento en la obtención de glicerol como subproducto. La alta cantidad de glicerol que se ha producido en la última década ha generado que su precio en los mercados internacionales decaiga haciendo al compuesto un desecho costoso de eliminar. Tanto su purificación a compuestos de valor agregado como su combustión directa son dificultosa, poco rentable y potencialmente contaminante ya que presenta alta cantidad de impurezas como el metanol. Con base a ello se ha generado la necesidad de utilizar métodos alternativos como lo son los procesos de oxidación avanzada entre los cuales se encuentran los procesos fotoelectrocatalíticos que se caracterizan por su facilidad de uso, además permiten la utilización de materiales semiconductores como el TiO_2 [1]

El TiO_2 ha tenido un amplio uso como catalizador para la oxidación y/o degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa debido a su alta estabilidad química, alta resistencia a la corrosión, baja toxicidad y bajo costo [2], además cuando es irradiado con luz ultravioleta (UV) ($3,2 \text{ eV} \approx 388 \text{ nm}$) presenta actividad fotocatalítica [3]. Esta actividad se puede extender a absorciones en el rango visible (400-800 nm) por medio de la sensibilización del TiO_2 con Fe_3O_4 promoviendo el uso de la energía solar como fuente de energía [4].

Se plantea la preparación de nanotubos de TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 (Fe_3O_4 -NT- TiO_2) con el fin de obtener nuevos materiales capaces de absorber luz visible. Estos materiales serán caracterizados por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), Espectroscopia Raman y medidas fotoelectroquímicas como voltamperometría de barrido lineal (LSV) y medidas de

potencial a circuito abierto (OCP). La evaluación de los NT-TiO₂ sensibilizados se realizará en la oxidación fotoelectrocatalítica de soluciones acuosas de glicerol.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo general

Preparar nanotubos de TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 para la oxidación avanzada de soluciones acuosas con glicerol en presencia de luz visible.

1.2 Objetivos específicos

1.2.1 Preparar nanotubos de TiO_2 por el método de anodización electroquímica.

1.2.2 Sensibilizar los nanotubos de TiO_2 con Fe_3O_4 .

1.2.3 Caracterizar morfológicamente y fotoelectroquímicamente los nanotubos de TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 .

1.2.4 Evaluar la eficiencia de los nanotubos de TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 en la oxidación avanzada de soluciones acuosas de glicerol.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 DIÓXIDO DE TITANIO COMO MATERIAL FOTOACTIVO

El dióxido de titanio se ha convertido en los últimos años en uno de los materiales más utilizados en procesos de catálisis heterogénea debido a que posee una alta fotoactividad, alta estabilidad, bajo costo, no es tóxico y es amigable con el medio ambiente [5]. Cuando la superficie del TiO_2 es irradiada con radiación de longitudes de onda aproximadas de 388 nm (3,2 eV) se generan las especies oxidantes y reductoras en el material, pares hueco-electrón (h^+, e^-) las cuales son responsables de los procesos de oxidación-reducción de los contaminantes orgánicos (figura 1) [6].

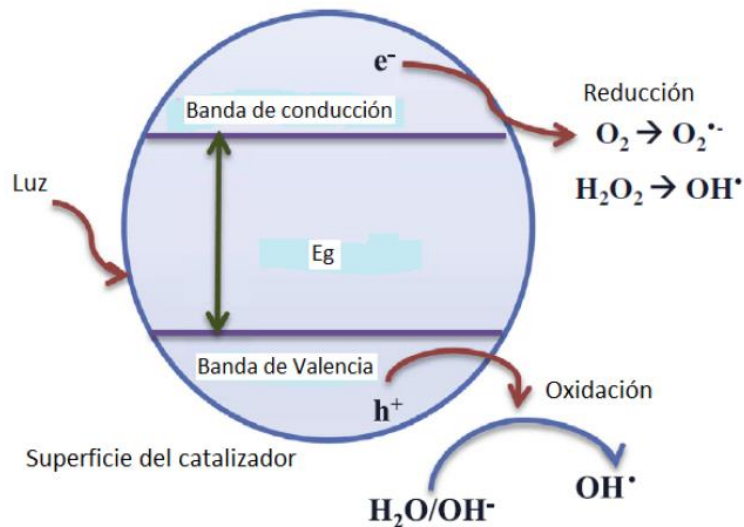


Figura 1. Reacciones fotoquímicas en la superficie del TiO_2

Fuente: Referencia [6]

Cuando se irradia el TiO_2 con luz UV ocurre la excitación de los electrones en la banda de valencia, los cuales al migrar hacia la banda de conducción generan los huecos (h^+) (1) los cuales interaccionan con el agua del medio (2) o con iones OH^- (3) para generar radicales OH^{\bullet} . Debido a su alto poder oxidante son capaces de descomponer contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O . Los electrones excitados llegan a la banda de conducción donde interaccionan con oxígeno molecular para

formar los iones superóxidos (5) los cuales intervienen en procesos de reducción (Figura 2) [7]

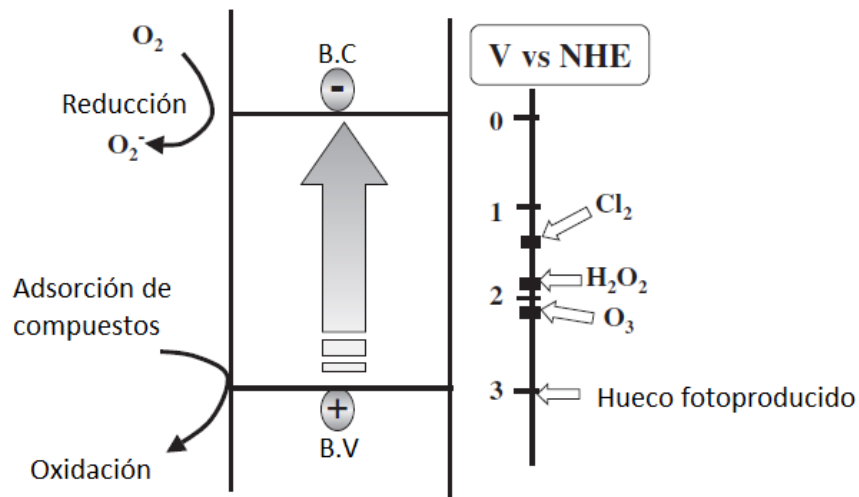
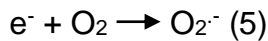
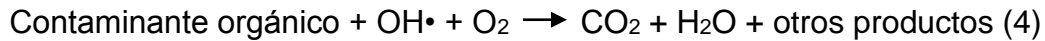
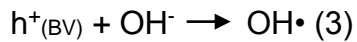
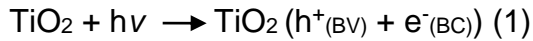


Figura 2. Diagrama de energía de banda del TiO₂ [7]

Fuente: Referencia [7]

2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

La oxidación química o la degradación total de los contaminantes orgánicos en fuentes hídricas es uno de los principales retos que afronta hoy en día la humanidad. Los procesos de oxidación avanzada se han utilizado como una estrategia para afrontar este reto.

Los POA se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes; este concepto fue utilizado por primera vez por Glaze y colaboradores, los cuales definieron los POA como

procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas como el flúor (F_2), el radical hidroxilo $OH\cdot$ y el oxígeno atómico. El más utilizado es el radical hidroxilo, especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2,80 E° V) (Tabla 1) [8].

Tabla 1. Potenciales de oxidación de diferentes especies

Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxilo ($OH\cdot$)	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono (O_3)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potasio ($KMnO_4$)	1,67
Ácido hipobromoso ($HBrO$)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso ($HClO$)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

Los procesos de oxidación avanzada se han utilizado principalmente en procesos de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis y fotoelectrocátalisis. El uso del dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones catalíticas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental. [9]

La ventaja que presentan los POA sobre los métodos actuales de oxidación es que cambian químicamente el contaminante, no sólo es un cambio de fase como en otros métodos, además de esto, se logra una destrucción completa del mismo, proceso llamado mineralización; son muy útiles para compuestos de tipo refractario que resisten otro tipo de tratamiento. Otra cualidad que los hace muy especiales, es la baja concentración en la cual pueden ser funcionales, llegando a generar remoción en ppb, no generando productos secundarios o presentándose en muy baja cantidad; mejoran además, las propiedades organolépticas del agua y consumen menor energía que tratamientos alternativos como la incineración. [10]

Este proceso es muy eficiente gracias a la utilización del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual puede atacar casi cualquier molécula orgánica debido a que reacciona 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (Tabla 2) [11]

Tabla 2. Constantes de velocidad (K en $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	$\text{OH}\cdot$	O_3
Alquenos clorados	10^9 - 10^{11}	10^4 - 10^3
Fenoles	10^9 - 10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8 - 10^{10}	1 - 10^2
Cetonas	10^9 - 10^{10}	1
Alcoholes	10^8 - 10^9	10^{-2} -1
Alcanos	10^6 - 10^9	10^{-2}

Los POA se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos en función de la utilización de radiación en el proceso. La tabla 3 muestra los más utilizados actualmente [12].

Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización	Fotoelectrocatalisis
Ozonización con H_2O_2/O_3	UV/ H_2O_2
Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton
Plasmo no térmico	Fotocatalisis heterogénea

2.3 FOTOELECTROCATÁLISIS

La fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis se han utilizado ampliamente como procesos catalíticos para la oxidación de contaminantes orgánicos utilizando TiO_2 como material semiconductor, sin embargo, la fotocatalisis presenta una desventaja la cual radica en la recombinación de los electrones excitados en la banda de conducción con los huecos generados en la banda de valencia, lo cual genera una disminución en los huecos (h^+) que pueden migrar a la superficie del semiconductor e interactuar con el agua o con iones hidroxilo del medio para generar los radicales hidroxilo que llevarán a cabo las reacciones de oxidación. [13].

En un proceso fotoelectrocatalítico se aplica un potencial externo a la celda lo cual genera una separación espacial en los portadores de carga (h^+_{bv} y e^-_{bc}), haciendo que los electrones sean conducidos por el circuito externo hasta el contraelectrodo donde se presentan las reacciones de reducción, los huecos fotogenerados migran hacia la interfase semiconductor-electrolito donde se producen las reacciones de

oxidación. De esta manera se minimiza la recombinación entre los portadores de carga. (Figura 3) [14]

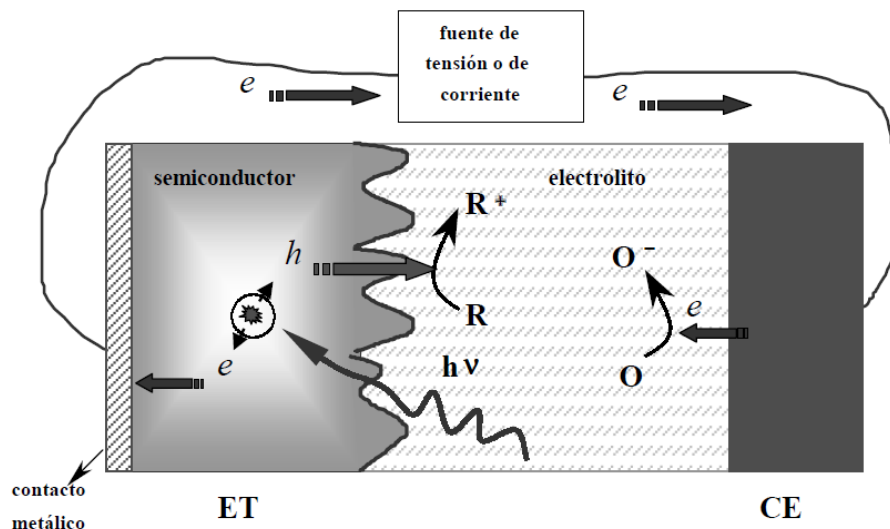


Figura 3. Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal). [14]

Fuente: Referencia 14

El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito y, en cierto modo, buscar minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química. Para lograr esto se requiere que la transferencia de huecos a través de la interfaz sea efectiva, que el transporte de electrones a través del semiconductor sea rápido y que los contactos semiconductor / metal y semiconductor / electrolito no impongan barreras adicionales de energía [14]

La degradación de compuestos orgánicos como el glicerol se realiza una vez el semiconductor (TiO_2) es irradiado con luz UV o visible, los huecos generados en la banda de valencia se mueven hasta la interface semiconductor-electrolito, éstos reaccionan con el agua del medio y forman los radicales $OH\cdot$ los cuales son los responsables de la oxidación del glicerol. Por otro lado, los electrones de la banda

de conducción reaccionan con el oxígeno reduciéndolo y formando especies oxidantes adicionales ($O_2^{\cdot-}$). (figura 4) [15]

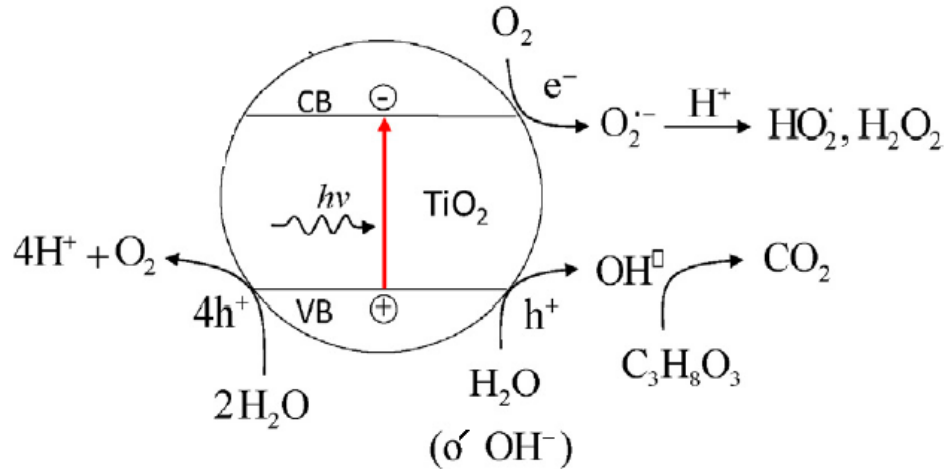
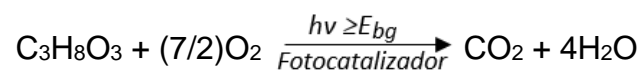


Figura 4. Mecanismo de reacción en la oxidación del glicerol sobre TiO_2 como material fotocatalítico [15]

Fuente: Referencia [15]

Una posible reacción de degradación del glicerol en soluciones acuosas se propone [15]:



Sin embargo, también se podrían formar productos intermedios en la degradación del glicerol utilizando el TiO_2 como catalizador (figura 5) [16]

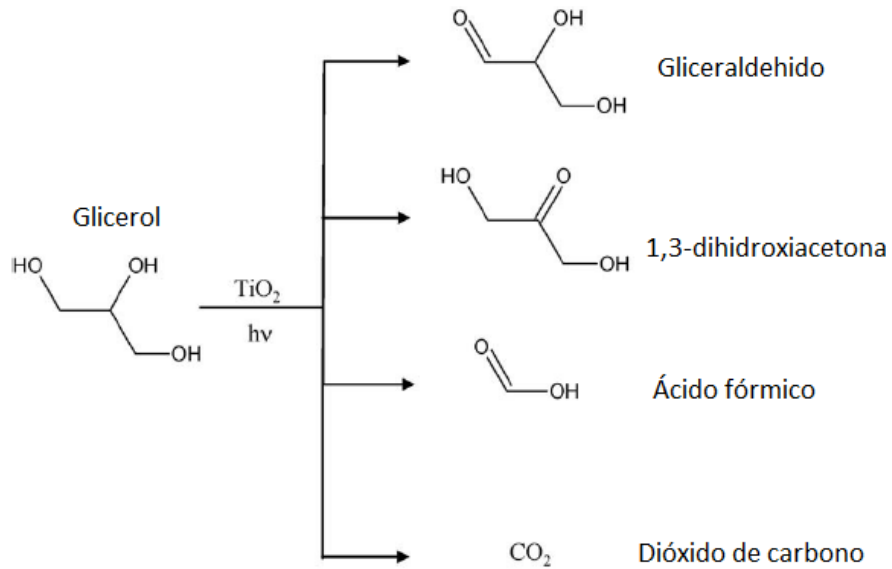


Figura 5. Posibles productos intermedios en la oxidación de glicerol en solución acuosa [16]

Fuente: Referencia [16]

2.4 NANOTUBOS DE TiO_2

Los nanotubos de dióxido de titanio (NT- TiO_2) han tenido un interés sustancial en los últimos años debido a sus propiedades catalíticas. La orientación precisa y ordenada del arreglo de nanotubos hacen que el transporte de carga en el material sea excepcional comparado con láminas nanoparticuladas (figura 6) [17], siendo esto un potenciador para una amplia gama de aplicaciones industriales como la fotocatalisis para la descomposición de contaminantes orgánicos, fotoelectrólisis, aplicaciones biomédicas, detección de gases y como dispositivos de almacenamiento energético [18].

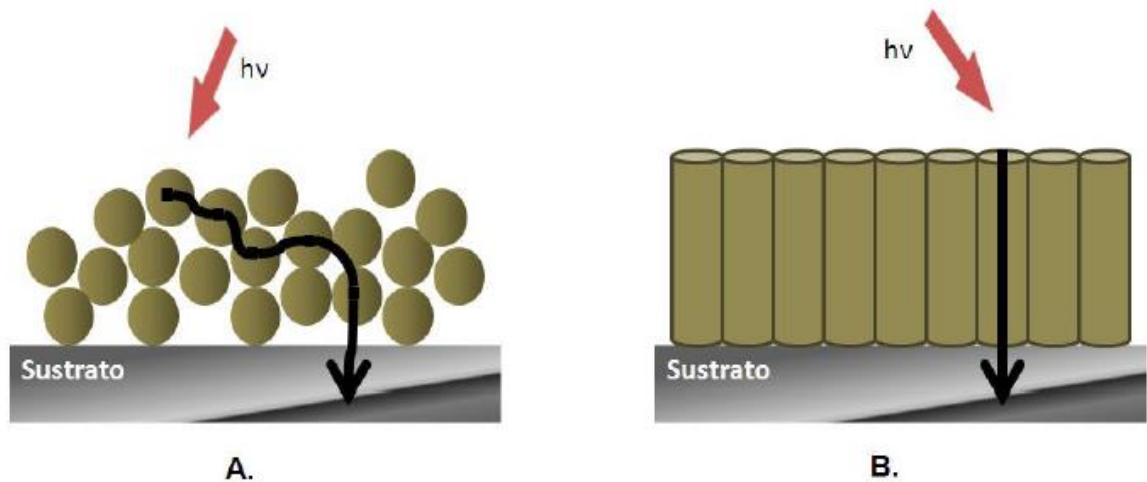


Figura 6. Transporte de electrones fotogenerados (flecha negra) en **A.** láminas nanoparticuladas y **B.** nanotubos.

Fuente: Referencia [17]

Actualmente existen diversos procesos de síntesis de NT-TiO₂ entre los cuales cabe destacar la deposición de capa atómica (ALD), deposición de vapor químico (CVD), electrodeposición, fotodeposición termoestable y la anodización electroquímica. La desventaja que presentan los 4 primeros métodos es el costo de su aplicación, se requiere ya sea equipos especializados o tratamientos previos de las láminas [19]. El proceso de anodización electroquímica se ha destacado en la síntesis de NT-TiO₂ debido a su fácil operación, bajo costo y principalmente, a que se pueden controlar variables de los NT-TiO₂ como el diámetro y la longitud de los nanotubos [20]

2.5 MÉTODO DE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El método de anodización electroquímica o método de oxidación electroquímica es uno de los principales procedimientos para la síntesis de nanotubos de TiO₂, este proceso se realiza en varias etapas de acuerdo a las condiciones experimentales aplicadas:

Cuando los metales son expuestos a un voltaje anódico suficientemente alto, una reacción de oxidación tiene lugar sobre el metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$). Dependiendo

principalmente del electrolito y de los parámetros particulares de anodización, existen 3 tipos posibles de reacción: a) los iones M^{n+} son solvatados por el electrolito, es decir, el metal está siendo continuamente disuelto por el electrolito (se observa corrosión o electropulido del metal); 2) los iones M^{n+} formados reaccionan con O_2^- (dados por el agua en el electrolito) formando una capa de óxido compacto (MO); 3) bajo algunas condiciones electroquímicas, se presenta una competencia entre la solvatación y la formación del óxido (llevando a la formación de una capa de óxido porosa) [21]

Con el fin de obtener capas nanotubulares por anodización electroquímica, se aplica un potencial con un voltaje constante entre 1 y 30 V en electrolitos acuosos o entre 5-150 V en electrolitos no acuosos que contengan aproximadamente entre 0.1-1 % en peso de iones fluoruro. [22].

Inicialmente en (a) se forma una capa de TiO_2 sobre la lámina de Ti, en (b) los iones fluoruro inician el ataque sobre la capa de TiO_2 generando la formación de pequeñas cavidades, (c) muestra la formación inicial de los nanoporos (tienen formas y tamaños diferentes), d) se muestra el crecimiento de los nanoporos que llevarán a la formación de los nanotubos y, e) muestra la formación de los nanotubos (también se muestra vista superior) (figura 7). [23]

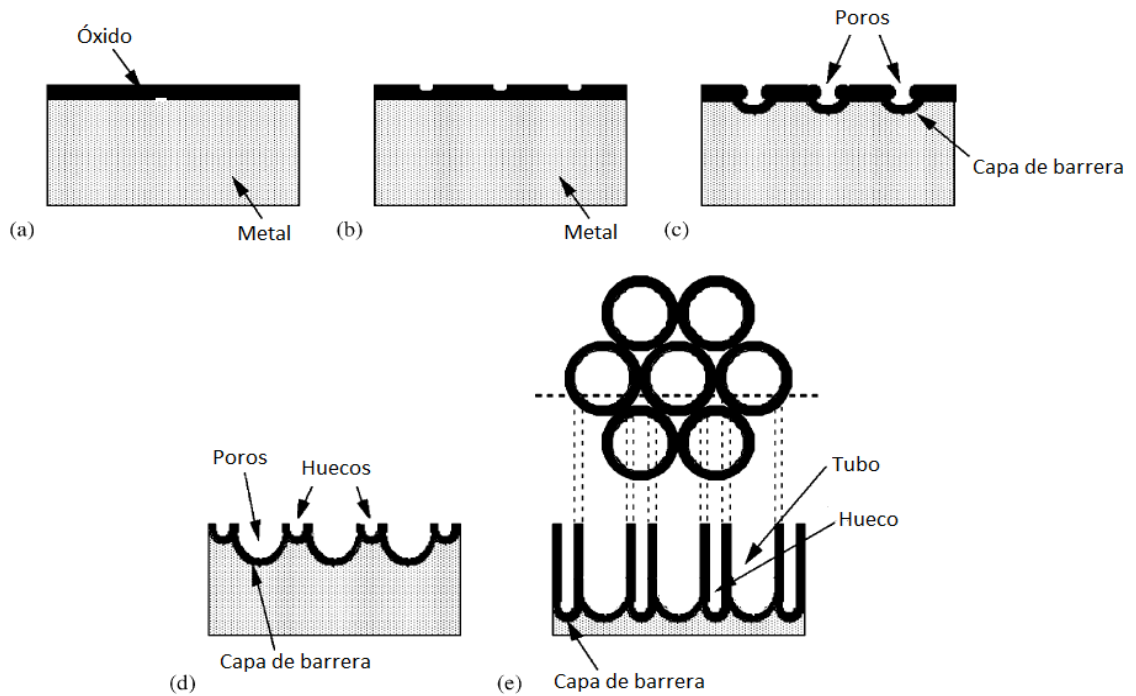


Figura 7. Esquema de la evolución de un arreglo de nanotubos a un voltaje de anodización constante: a) el voltaje aplicado lleva a la formación de la capa de óxido, b) formación de cavidades sobre la capa de óxido, c) crecimiento de las cavidades sobre la capa de óxido formada por acción de los iones fluoruro (F^-), d) se inicia la formación de los nanoporos y, e) formación de las estructuras nanotubulares (se muestra vista superior) [23]

Fuente: Referencia [23]

2.6 FERRITAS DE HIERRO Fe_3O_4

La magnetita, conocida como ferrita de hierro, es una combinación de los óxidos ferroso y férrico de fórmula Fe_3O_4 , o bien $FeO \cdot Fe_2O_3$. Para otras ferritas puede señalarse la fórmula general $MO \cdot Fe_2O_3$, donde M es un metal divalente, o de una manera más general, expresada como $MxFe_{3-x}O_4$, donde M^{+n} es un metal con valores de n que pueden ser desde uno (1) hasta seis (6) [24]. La magnetita es un

mineral ferromagnético negro que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , ésta tiene una estructura de espinela inversa $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ (figura 8) [25]

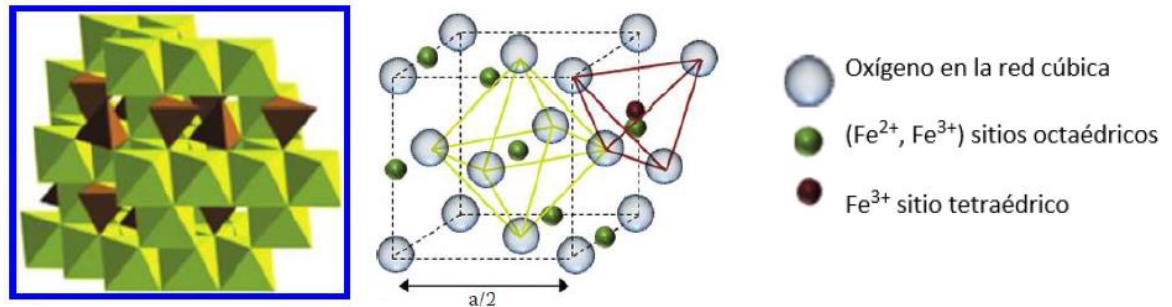


Figura 8. a) Estructura de la magnetita Fe_3O_4 a través de un modelo poliédrico con capas octaédricas y tetraédricas alternadas, b) modelo de bolas y palos de una celda unidad y arreglo octaédrico y tetraédrico. [25]

Fuente: Referencia [25]

Las ferritas pueden ser preparadas por alguna de las técnicas del estado sólido, siendo la más común hasta hoy la vía cerámica, en la cual se emplean como materiales de partida el óxido de hierro y el óxido o el carbonato de otros cationes deseados en la ferrita. Esta síntesis tiene el inconveniente de que se lleva a cabo a temperaturas entre 1000 y 1400 °C, en tiempos de reacción de no menos de 12 horas, en atmósferas controladas de oxígeno o nitrógeno puros, dependiendo de la composición deseada. Este método no es el ideal para muchos casos, ya que las ferritas obtenidas no tienen las características deseadas como son, el tamaño de partícula, alta pureza, composición homogénea, estequiometría conocida, entre otros. Las ferritas pueden ser obtenidas además por otros métodos como son coprecipitación, sol-gel, secado en spray y el método de síntesis hidrotérmica [24].

La ventaja del método de síntesis hidrotérmica es que trabaja a temperaturas que oscilan entre 100 y 500°C dependiendo del medio líquido, que por lo general es agua, además por este método se mejora la disolución de los componentes de un

sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales de temperatura y presión. Este tipo de reacciones son llevadas a cabo en un reactor de teflón el cual mantiene las presiones y temperaturas que necesita este tipo de reacciones. [26]

Entre las aplicaciones que tienen las ferritas, merecen señalarse la preparación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión y la obtención de pigmentos para la fabricación de pinturas, la magnetita de composición $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ es utilizada como pigmento negro, dependiendo el tono del color, del tamaño de la partícula y del grado de oxidación [25]. También cabe destacar la aplicación de estos materiales en la eliminación de metales pesados de sistemas acuosos contaminados. [27]

Las ferritas (Fe_3O_4) sintetizadas serán el compuesto sensibilizante de los nanotubos, el cual permitirá la absorción de luz visible por parte de los NT- TiO_2 haciendo el proceso energéticamente más factible.

3. ANTECEDENTES

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron el fraccionamiento fotocatalítico del agua sobre electrodos de TiO_2 . Este evento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatalisis heterogénea. Desde entonces, grandes esfuerzos por comprender los procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 han sido desarrollados por físicos, químicos e ingenieros químicos [28]. En el año 2001 Grätzel y colaboradores diseñaron una celda solar, en la cual utilizaron el TiO_2 como semiconductor activo, el cual había sido modificado para mejorar su eficiencia en la producción de energía eléctrica [29].

La primera síntesis de nanotubos de TiO_2 fue reportada por Hoyer en 1996 [30] por medio de una deposición electroquímica sobre un molde poroso de óxido de aluminio. Seguidamente, la producción de nanotubos (NT) de TiO_2 por medio de procesos hidrotérmicos y procesos electroquímicos de oxidación anódica fueron reportados en 1998 por Kasuga et al. [31] y en 1999 por Zwillling et al. [32], estos investigadores fueron los iniciadores de una nueva era en el área de la catálisis y preparación de nuevos materiales.

Los nanotubos de TiO_2 se han utilizado principalmente como aditivos en celdas solares [33], materiales semiconductores en la degradación de contaminantes orgánicos [34] y en aplicaciones biomédicas [35]. Las excelentes propiedades fotocatalíticas que presentaban los nanotubos de TiO_2 generaron que se buscaran nuevas alternativas para maximizarlas. La modificación de los NT de TiO_2 por medio de átomos dopantes o compuestos sensibilizantes permitió que éstos aumentaran su rango de absorción del UV a la región visible permitiendo aprovechar la luz solar como fuente de radiación disminuyendo así costos en el proceso [36]

Existen diferentes geometrías que pueden adoptar los NT- TiO_2 dependiendo del voltaje aplicado en el proceso de anodización y de la cantidad de agua utilizada en el electrolito (nanotubos bambu, nanopasto, nanotubos ramificados y nanotubos de

pared doble) [37]. Cuantiosos estudios realizados han mostraron que la fase activa del TiO_2 que presenta mayor actividad fotocatalítica frente a la oxidación de compuestos orgánicos es la fase anatasa. [38-41]

El nitrógeno ha sido uno de los elementos más empleado como material dopante debido a que mejora las propiedades fotocatalíticas de los nanotubos [42],[43],[44]. Dopajes con boro [45], carbono [46] y cromo [47] también han sido empleados como elementos dopantes. Con respecto a los materiales sensibilizantes, se han utilizado ampliamente compuestos como ZnO [48], Nd_2O_3 [49], Au [50].

La preparación de películas de $\text{TiO}_2/304\text{SS}$ y $\text{N-TiO}_2/304\text{SS}$ a partir de soles estables por medio de la técnica dip-coating se ha realizado en el CICAT en trabajos previos [Juliet Suesca y Erika Celis] [51], [Sergio Manosalva y Katerin Archila] [52], [Natalia Sequeda y Laura Joya] [53].

Por otra parte, películas composite de $\text{N-TiO}_2\text{-Grafeno}/304\text{SS}$ [María Isabel Carreño [54] y $\text{B-TiO}_2\text{-Grafeno}/304\text{SS}$ y $\text{B-TiO}_2\text{-Grafeno}/\text{Ti}$ [Andrés Fabián Gualdrón] [55] se han preparado para la oxidación fotoelectroquímica de soluciones acuosas de fenol y glicerol en presencia de luz visible. Con el fin de mejorar la eficiencia en el transporte electrónico en la interfase película-sustrato se propone preparar nanotubos de TiO_2 sensibilizados con Fe_3O_4 [56]. Los nuevos materiales serán utilizados en procesos de oxidación fotoelectroquímica utilizando soluciones acuosas de glicerol.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂ (NT-TiO₂) POR EL MÉTODO DE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.1.1 Reactivos en la preparación de NT-TiO₂

Tabla 4. Reactivos utilizados para la preparación de NT-TiO₂

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Observaciones
Fluoruro de Amonio	Merck	Grado analítico	Precursor de F ⁻
Etilenglicol	Merck	99,5%	electrolito
Agua desionizada	-	-	-
Etanol	Merck	99%	solvente
Acetona	Merck	99%	solvente

4.1.2 Síntesis de nanotubos de TiO₂

Con el fin de obtener un arreglo estable de NT-TiO₂ se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones: tiempo de anodizado de 2 horas, voltaje aplicado de 30,9 V, concentración del electrolito (1 wt% NH₄F, 10 wt% agua desionizada, etilenglicol). La solución electrolítica se preparó en un balón aforado de 100 mL.

Inicialmente las láminas de titanio se lijaron con cuatro tipos de lijas iniciando con la de menor número (320, 400, 600, 1500), esto con el fin de eliminar cualquier tipo de impureza sobre la lámina. Una vez lijadas, las láminas se sometieron a un proceso de sonificación en acetona, etanol y agua desionizada respectivamente por 15 minutos cada una utilizando un equipo ultrasónico (Elma E 30H Elmasonic).

Para el montaje de la anodización electroquímica, sobre una plancha de agitación se colocó un vaso de precipitados plástico de 100 mL con un agitador magnético al cual se le añadieron 50 mL de la solución electrolítica preparada. Una tapa de teflón con 2 agujeros se colocó sobre el vaso plástico y en éste se introdujeron el ánodo (lámina de Ti) y el cátodo (alambre de platino), estos se conectaron a la fuente de poder y se inició el proceso de anodizado (ANEXO A).

Una vez transcurridas las 2 horas, la lámina se lavó con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente.

Los parámetros de preparación de los NT-TiO₂ por el método de anodización fotoelectroquímica: voltaje de anodizado, el tipo y la concentración del electrolito, distancia entre los electrodos (2 cm), el tipo de cátodo y el tipo de solvente se establecieron en estudios anteriores realizados en el Centro de Investigaciones en Catálisis CICAT [17]

4.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN (Fe₃O₄) POR EL MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA

4.2.1 Reactivos utilizados en la síntesis del Fe₃O₄

Tabla 5. Reactivos empleados en la preparación de Fe₃O₄

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Observaciones
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Grado analítico	Precursor de hierro
Acetilacetona	Sigma-Aldrich	99%	Agente quelante
Agua desionizada	-	-	-
Urea	Sigma-Aldrich	Grado analítico	-

4.2.2 Síntesis de la solución de Fe₃O₄

La síntesis de la solución Fe₃O₄ se realizó por el método de síntesis hidrotérmica: En un vaso de precipitados de 100 mL se agregaron 2,035 g de FeCl₃.6H₂O, estos se disolvieron en 40 mL de agua desionizada con agitación constante por 15 minutos. A la solución resultante de color anaranjado se le agregó gota a gota 1 mL de acetilacetona hasta que la solución se tornó de color morado, se continuó la agitación por 10 minutos más y se le adicionaron 2,703 g de urea. La solución resultante se dejó en agitación por 30 minutos. (ANEXO B). [56]

4.3 SENSIBILIZACIÓN DE LOS NT-TiO₂ con Fe₃O₄ (Fe₃O₄-NT-TiO₂)

La sensibilización de los NT-TiO₂ con Fe₃O₄ se llevó a cabo por dos metodologías: 1) la síntesis hidrotérmica (SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂), los NT-TiO₂ se colocaron en un reactor de teflón con la solución de Fe₃O₄ que cubría la lámina. El reactor de teflón se calentó hasta 180°C por un periodo de 12 horas, posteriormente la lámina se lavó con agua desionizada y se secó a 60°C durante 2 horas, finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente. (ANEXO C).

El método alternativo de sensibilización empleado fue la impregnación de los NT-TiO₂ con la solución de Fe₃O₄ por la técnica dip-coating (DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂).

Los NT-TiO₂ se llevaron a un equipo dip-coating donde se sumergió en la solución preparada, 3 capas fueron depositadas a una velocidad de 6cm/min, seguidamente la película se introdujo en el reactor de teflón y se calentó a 180°C por 12 horas y posteriormente se lavó con agua desionizada. El tratamiento térmico fue similar al utilizado en el método de la síntesis hidrotérmica.

Los dos métodos de sensibilización se realizaron con fines comparativos.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NT-TiO₂ y NT-TiO₂ SENSIBILIZADOS CON Fe₃O₄

4.4.1 Caracterización electroquímica de los NT-TiO₂

La caracterización electroquímica de los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ se realizó mediante las técnicas de potencial a circuito abierto y voltamperometría lineal de barrido en un potenciostato/galvanostato modular de alta potencia PGSTAT302N. Se utilizó una celda de 3 electrodos la cual estaba compuesta de un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3 M de KCl marca metrohm, una barra de grafito de alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo y las películas de NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂ como electrodos de trabajo.

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva

La caracterización morfológica de los NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂ se llevó a cabo en un microscopio de emisión de campo Quanta FEG 650. El análisis elemental de los NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂ se realizó por espectroscopia de energía dispersiva.

4.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

Las propiedades ópticas de los NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂ se realizaron por espectroscopia de reflectancia difusa utilizando un equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401. Se determinó el Band-gap de los NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂ utilizando un rango espectral de 200 a 800 nm.

4.4.4 Espectroscopia Raman

Las mediciones de los espectros RAMAN se realizaron en un equipo Horiba-lab-ram HR con una longitud de onda de excitación de 532 nm. Esta técnica se utilizó

para la determinación de las fases cristalinas presentes en los NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂.

4.4.5 Difracción de Rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X fueron medidos en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA, microrendija de divergencia de 1 mm de diámetro, colimador de 1 mm de diámetro, con un rango de medición de 13 – 64 ° 2theta (en 2 intervalos), radiación Cu K α 1, un detector bidimensional Vantec-500, un barrido a pasos y un tiempo de medición de 432 segundos. El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante comparación de los perfiles obtenidos con los reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). [17]

4.5 EVALUACIÓN DE LOS NT-TiO₂ SENSIBILIZADOS CON Fe₃O₄ EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DEL GLICEROL

La evaluación de las películas en la oxidación de una solución acuosa 1M de glicerol + 0,1 M de HClO₄ a un pH de 1 y 9,5 se realizó mediante la técnica fotoelectroquímica cronoamperometría en un equipo AUTOLAB PGSTAT 302N empleando una celda de 3 electrodos. Un pulso de potencial (0.4 V) se aplicó sobre la solución por un periodo de 2 horas. Para el seguimiento de la oxidación del glicerol, se tomaron muestras de la solución cada 30 minutos y estas se midieron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890 Series GC system G1540A, siguiendo la programación descrita en el anexo J.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LOS NT-TiO₂ y Fe₃O₄-NT-TiO₂

5.1.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva

La formación de NT-TiO₂, la longitud de los tubos, su diámetro y su composición elemental se estudió por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia de energía dispersiva respectivamente.

La figura 9 muestra dos micrografías con una magnificación de 50000x para los NT-TiO₂. La figura 9a muestra una micrografía con corte transversal de los NT-TiO₂ en la cual se observa el arreglo ordenado de los nanotubos, la figura 9b muestra una vista superior de los NT-TiO₂. Cabe destacar que la geometría adquirida por los NT-TiO₂ es circular.

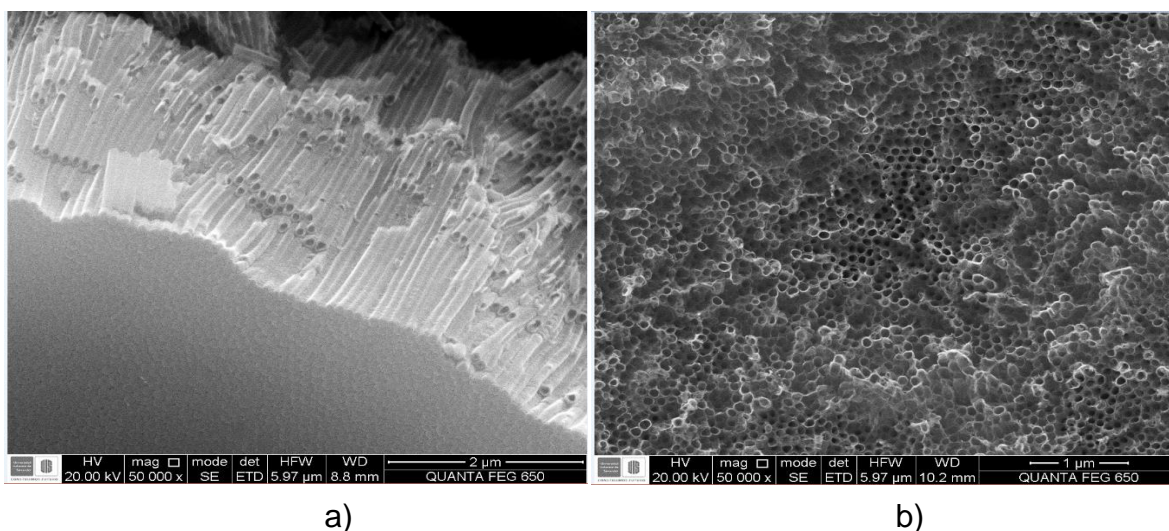
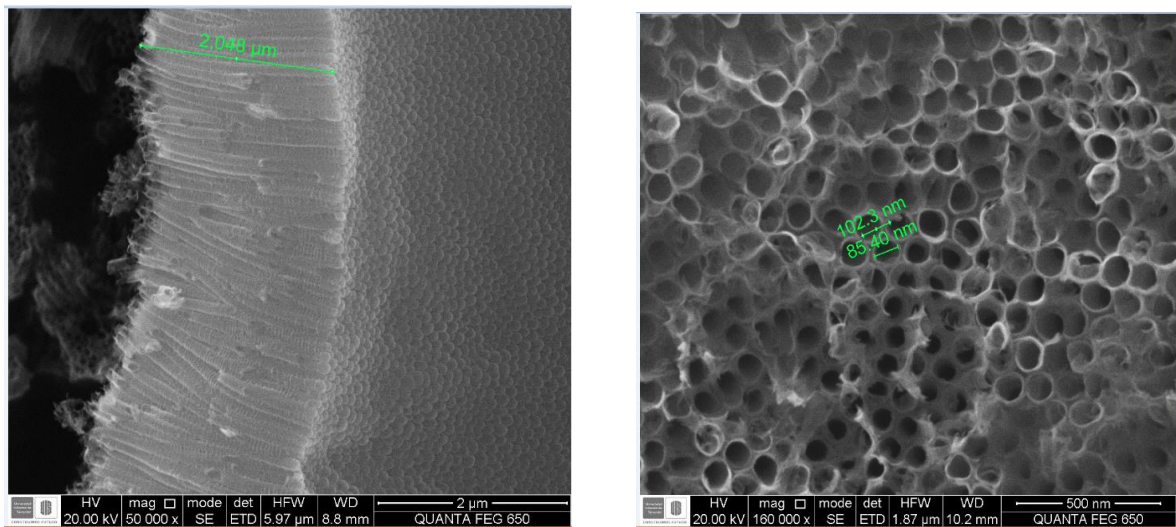


Figura 9. Micrografías FE-SEM con magnificación de 50.000 de NT-TiO₂ sintetizados por anodización electroquímica, a) corte transversal de los NT-TiO₂, b) imagen superior de los NT-TiO₂

Fuente: Autor

La figura 10 muestra dos micrografías de NT-TiO₂ con magnificación de 50000x y 160000x en donde se muestra la longitud y el diámetro de los NT-TiO₂ respectivamente. En la figura 10a se observa que la longitud de los nanotubos sintetizados fue de aproximadamente 2,048 μm, en la figura 10b se observa un diámetro interno de 85,40 nm y un diámetro externo de 102,3 nm. El espesor de los NT-TiO₂ sintetizados fue de aproximadamente 16,9 nm.



a)

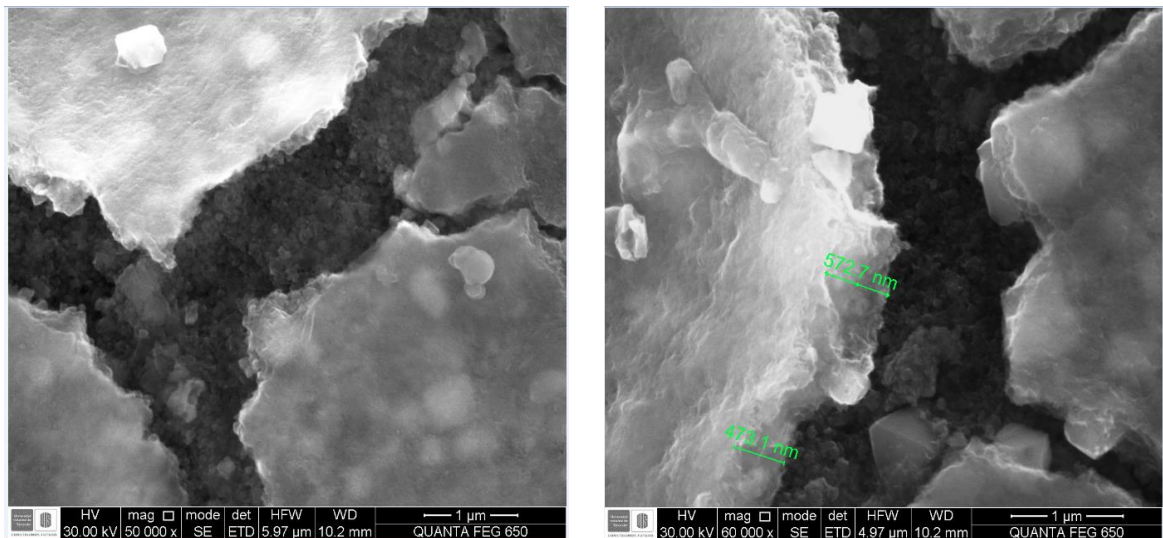
b)

Figura 10. Micrografías de corte transversal y superior de los NT-TiO₂, a) longitud de los NT-TiO₂, b) diámetro interno y externo de los NT-TiO₂

Fuente: Autor

La composición elemental de los NT-TiO₂ obtenidos por EDS mostró la presencia de Titanio, Oxígeno y Carbono (Tabla 6). La presencia de carbono se debió a residuos orgánicos que no fueron eliminados en el proceso de calcinación (ANEXO E).

La figura 11 muestra dos micrografías de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ donde se observa la capa de sensibilizante depositada sobre los NT-TiO₂. En la figura 11a se muestra el sensibilizante, en la figura 11b se muestra un espesor aproximado de 580 nm de la capa formada.



a)

b)

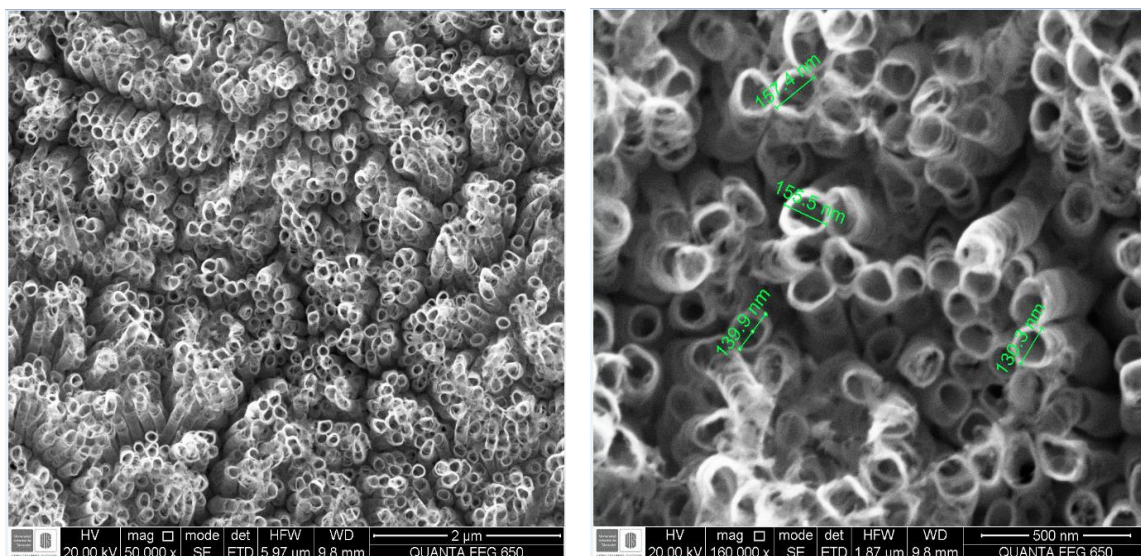
Figura 11. Micrografías de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, a) porción de capa de ferrita formada sobre los nanotubos, b) espesor aproximado de una porción de capa de ferrita Fe₃O₄

Fuente: Autor

La composición elemental obtenida por EDS mostró la presencia de Titanio, Oxígeno y Hierro en mayor proporción. Elementos como el carbono se detectaron ya que en el proceso de síntesis de los NT-TiO₂ y del sensibilizante se utilizaron sustancias orgánicas. El Aluminio y el Cloro se atribuyen a impurezas netas de la síntesis. (Tabla 6).

Cabe destacar que aunque en las micrografías no se observaron los NT-TiO₂, la presencia de Titanio confirma que los nanotubos están bajo la capa del sensibilizante. (ANEXO F)

En la figura 12 se muestran dos micrografías de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, en la figura 12a se muestra una vista superior de DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, en la figura 12b se observa el diámetro interno (139,9 y 130,3 nm) y externo (157,4 y 155,5 nm) de algunos nanotubos sensibilizados.



a)

b)

Figura 12. Micrografías con una magnificación de 50000x y 160000x de DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, a) vista superior de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, b) diámetros internos y externos de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Fuente: Autor

La tabla 6 muestra la composición porcentual elemental de DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, se observa que la cantidad de hierro es significativamente menor con respecto a SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂. (ANEXO G)

Tabla 6. Comparación de la composición elemental (% atómico) de los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Elemento	NT-TiO ₂	DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	SH-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂
Ti	56,07	60,75	32,27
O	42,99	35,49	32,85
Fe	-	1,61	31,80
C	0,94	2,14	2,20
Al	-	-	0,39

La tabla 7 muestra los diámetros internos y externos de los NT-TiO₂ antes y después de ser sensibilizados. El espesor promedio de los NT-TiO₂ fue de 27,10 nm y de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ fue de 37,51 nm, indicando la deposición del sensibilizador en la superficie del NT-TiO₂.

Tabla 7. Diámetros NT-TiO₂ antes y después de su sensibilización

NT-TiO ₂			DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂		
<i>Diametro E. (nm)</i>	<i>Diametro I. (nm)</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Diametro E. (nm)</i>	<i>Diametro I. (nm)</i>	<i>Espesor (nm)</i>
102,3	85,40	16,9	157,4	123,5	33,9
117,2	79,89	37,31	155,8	116	39,5
	Promedio	27,10	139,9	96,55	43,35
			130,3	96,99	33,31
				Promedio	37,51

De la tabla 7 se puede ver que los diámetros sufren un cambio considerable después de la sensibilización, esto se debe a la cantidad de sensibilizante que se depositó sobre los NT-TiO₂.

5.1.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

La figura 13 muestra los espectros de reflectancia difusa de los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂. La figura 13a corresponde a los NT-TiO₂, en el cual se observa absorción en la región UV (200 a 350 nm) y en la región visible (500 a 600 nm). En la figura 13b se observa la absorción de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en el rango comprendido entre 400 y aproximadamente 700 nm, lo cual indica que el material fue sensibilizado. La figura 13c muestra la absorción de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en la región visible pero con menor intensidad con respecto a los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (entre 500 y 650 nm).

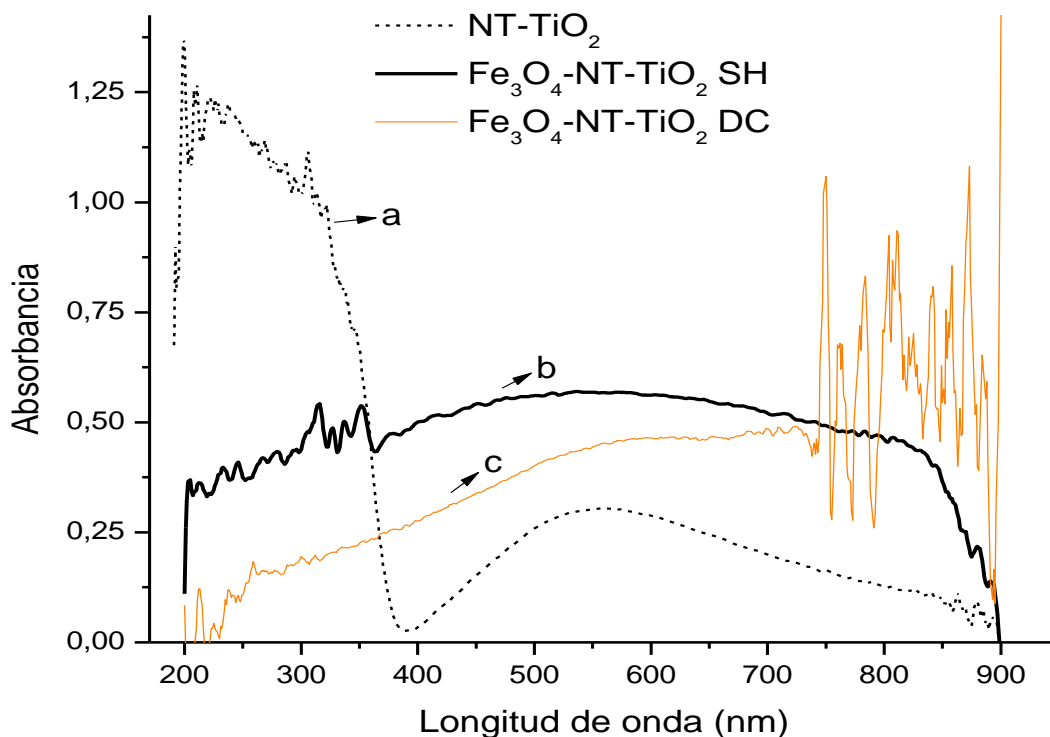


Figura 13. Espectros de reflectancia difusa de: a) NT-TiO₂, b) SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, c) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

Fuente: Autor

La absorción de luz visible por parte de los NT-TiO₂ se debió a las vacancias de oxígeno generadas durante el tratamiento térmico [57]. La formación de estas vacancias promueve la formación de estados Ti³⁺ superficiales, los cuales actúan como estados donadores de electrones, lo que conllevó a la disminución del band gap y por ende a la absorción de radiación en la región visible. [57]

Las energías de band-gap de los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ fueron calculadas mediante la función de Kubelka-Munk. La figura 14 muestra las energías de band-gap de los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂,

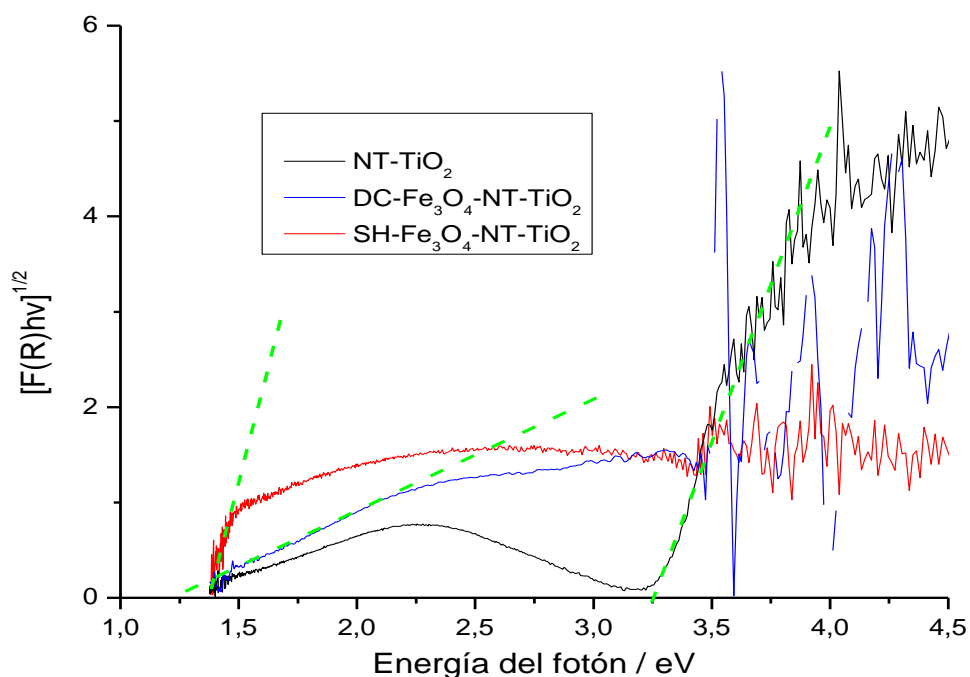


Figura 14. Espectro de la función $[F(R^\infty)h\nu]^{1/2}$ vs Energía, a) NT-TiO₂, b) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, c) SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Fuente: Autor

De la figura 14 se observa que el Band gap para los NT-TiO₂ fue de 3,17 eV, para DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ fue de 1,35 eV y para los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ fue de 1,45 eV. Estos resultados están acorde al espectro de reflectancia difusa, se confirma la absorción de luz visible por parte de los materiales sintetizados y sensibilizados.

5.1.3 Espectroscopia Raman

La figura 15 muestra el espectro Raman de los NT-TiO₂. El espectro presentó cinco bandas de vibración principales en 142, 196, 393, 511 y 636 cm⁻¹. De acuerdo a los espectros Raman reportados en la literatura la fase anatasa presenta cinco bandas de vibración en 143, 195, 395, 514 y 638 cm⁻¹ [58] las cuales corresponden a los modos de vibración E_{g(1)}, E_{g(2)}, B_{1g(1)}, (A_{1g} + B_{1g(2)}) y E_{g(3)} respectivamente [59].

La posición de las bandas es muy similar por lo cual se puede afirmar que los NT-TiO₂ sintetizados presentaron la fase anatasa como fase cristalina del TiO₂.

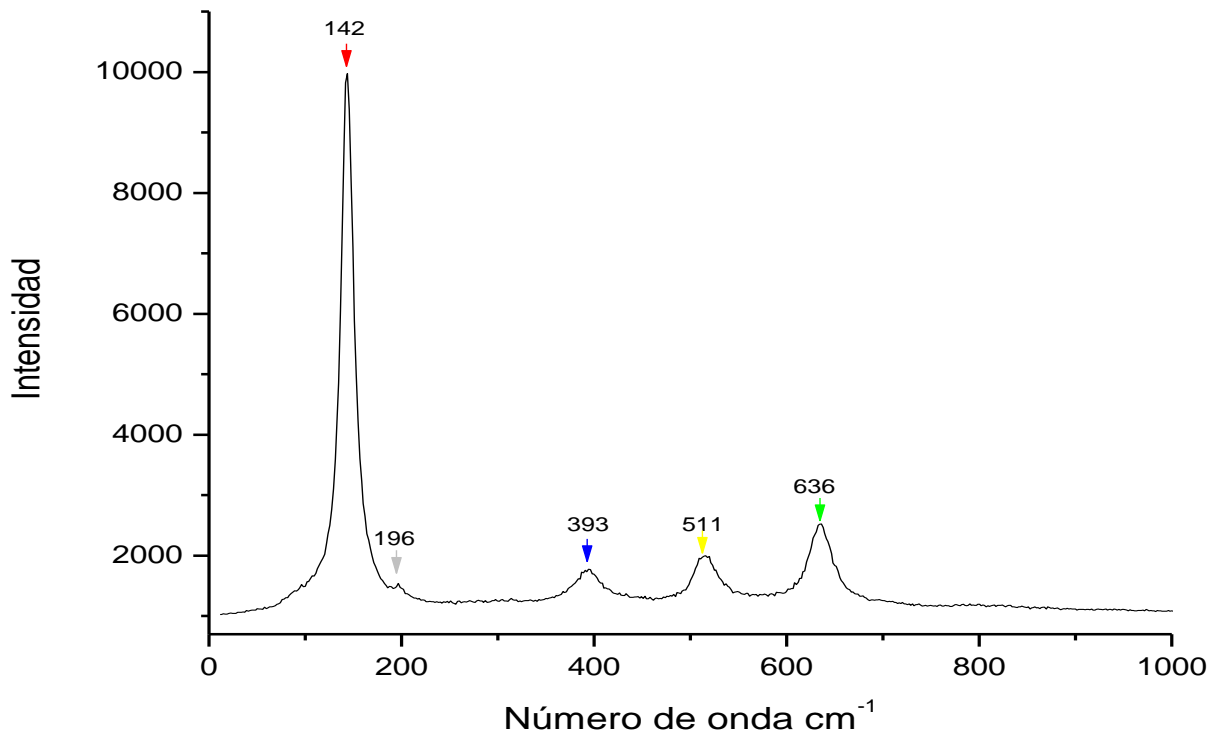


Figura 15. Espectro Raman tomado a los NT-TiO₂ calcinados a 450°C

Fuente: Autor

A la banda en 142 cm⁻¹ se le atribuye el modo de vibración E_{g(1)}, a 196 cm⁻¹ el modo E_{g(2)}, 393 cm⁻¹ el modo B_{1g(1)}, a 511 cm⁻¹ los modos (A_{1g}+B_{1g(2)}) y a la banda en 636 cm⁻¹ el modo E_{g(3)}.

El espectro Raman de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ se presenta en la figura 16

Comparando las figuras 15 y 16 se observa que la única diferencia apreciable entre los dos espectros es la banda de vibración en 318 cm⁻¹, las demás bandas corresponden a los modos de vibración de la fase anatasa del TiO₂. La cantidad del sensibilizante depositado sobre los NT-TiO₂ fue baja que no se pudo detectar la fase del sensibilizante.

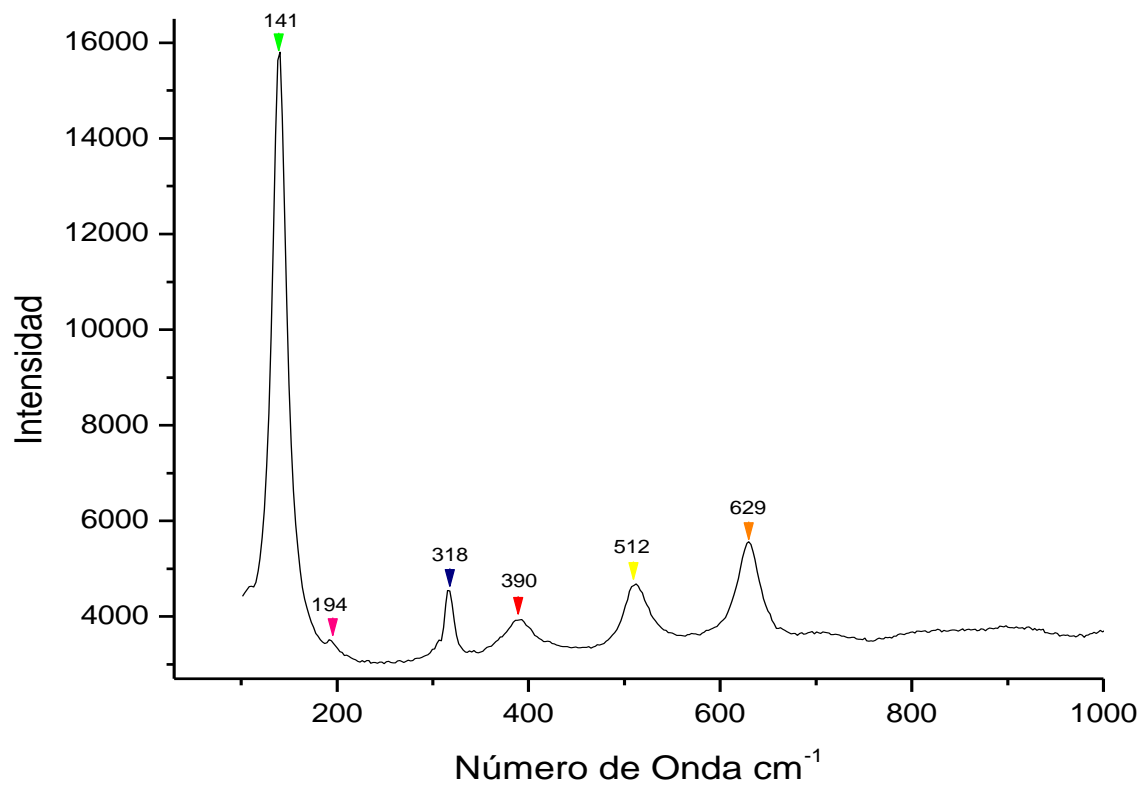


Figura 16. Espectro Raman de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Fuente: Autor

La banda de vibración en 318 cm⁻¹ se atribuyó al titanio (soporte sobre el cual se crecieron los NT-TiO₂)

La figura 17 muestra el espectro Raman de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂

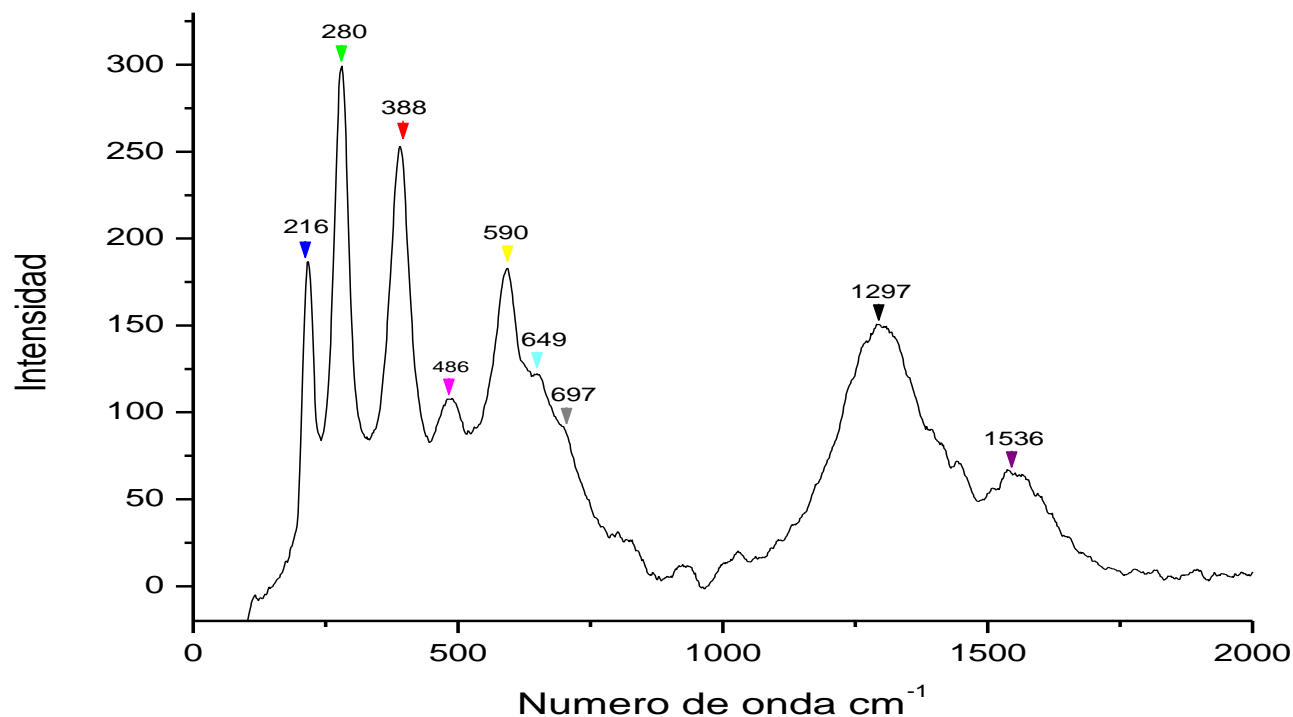


Figura 17. Espectro Raman de los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Fuente: Autor

A diferencia del espectro raman de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, el espectro raman de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ mostró nuevas bandas de vibración correspondientes al sensibilizador, las bandas de la fase cristalina anatasa del TiO₂ ya no se observan debido a que la capa de sensibilizante depositada sobre los NT-TiO₂ los cubrió en su totalidad.

Shebanova y colaboradores reportaron que para la fase cristalina magnetita (Fe₃O₄) la variación en potencia del láser incidente llevaba a la formación de nuevas bandas de vibración, esto debido a que la magnetita sufre una oxidación a la fase hematita (α -Fe₂O₃) [60] en este caso la potencia del láser fue baja por lo cual no se esperaba dicho cambio. La potencia de laser incidente puede afectar la composición de la muestra, y por ende las fases cristalinas de la misma [60]. Para este estudio se utilizó una longitud de onda de 532 nm y una potencia de laser de 1 mW.

La banda de vibración característica de la magnetita (cristal) se ubica en 668 cm⁻¹ [61], en la figura 17 se puede atribuir a la banda en 648 cm⁻¹, la posición de las

bandas difiere debido a que la magnetita está asociada con los NT-TiO₂/Ti. Las bandas restantes características de la magnetita a 280 y 388 cm⁻¹ se pueden asociar con 298 y 410 cm⁻¹ [62], las de 486 y 590 cm⁻¹ con 490 y 570 cm⁻¹ [63], 649 y 697 cm⁻¹ con 666 y 706 cm⁻¹ [64].

La fase cristalina del óxido de hierro presente en el sensibilizante es la magnetita (Fe₃O₄)

5.1.4 Difracción de Rayos X

Los perfiles de difracción confirmaron la fase anatasa para los NT-TiO₂ sintetizados (figura 18), la fase anatasa y la fase maghemita como fase cristalina del sensibilizante Fe₃O₄ para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (figura 19) y la fase anatasa y la fase magnetita (Fe₃O₄) del sensibilizante sintetizado para los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (figura 20). Para las tres películas se observaron picos correspondientes al titanio debido a que este es el sustrato sobre el cual se crecieron los NT-TiO₂.

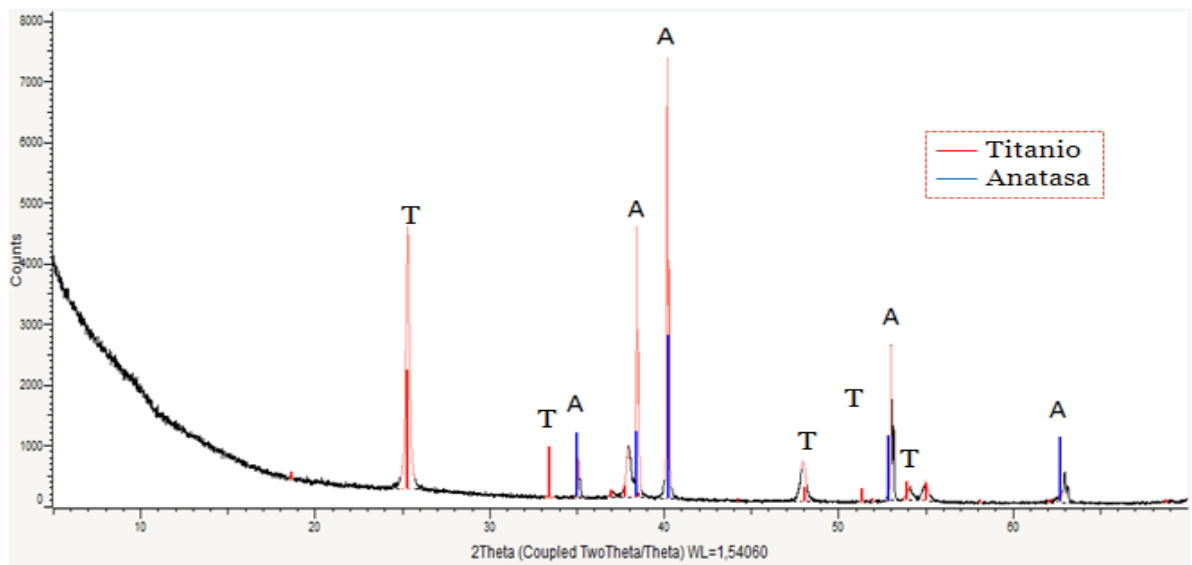


Figura 18. Perfil de difracción de NT-TiO₂, anatasa (azul), titanio (rojo)

Fuente: Autor

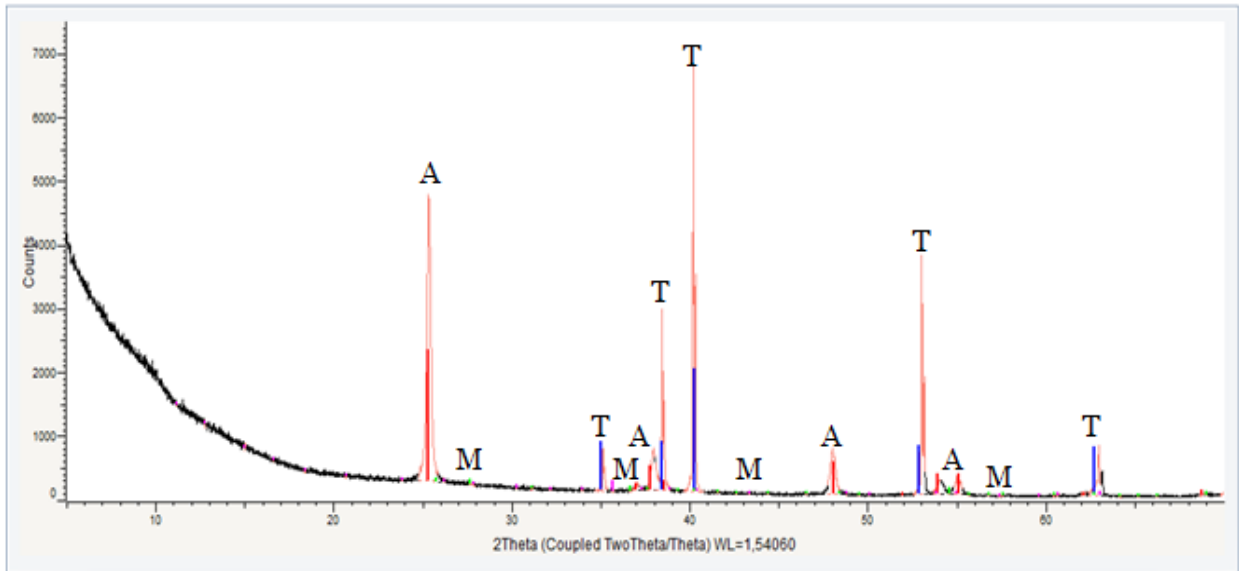


Figura 19. Perfil de difracción de DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, anatasa (rojo), titanio (azul), maghemita (verde)

Fuente: Autor

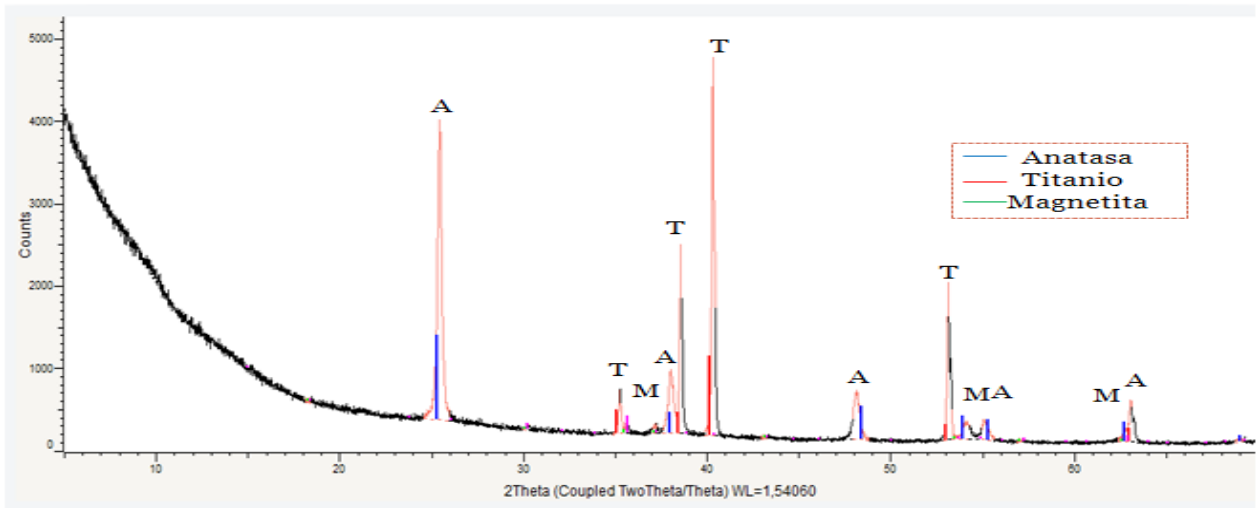


Figura 20. Perfil de difracción de SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, anatasa (azul), titanio (rojo), magnetita (verde)

Fuente: Autor

5.1.5 Caracterización foto-electroquímica

Las medidas de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) son de gran importancia en el estudio de las propiedades fotoelectrocatalíticas de las películas semiconductoras. El OCP permite analizar la fotoactividad de las películas gracias a la capacidad de absorción de luz que estas poseen. Además, posibilita examinar la influencia que ejerce el glicerol en la solución, basándose en la generación de especies oxidantes y reductoras que lleva consigo la iluminación. Cabe resaltar que las medidas de OCP se realizan sin flujo neto de corriente a través del circuito externo de la celda.

La figura 21 muestra el comportamiento del OCP para los nanotubos de TiO_2 (NT- TiO_2) en ausencia y presencia de glicerol bajo iluminación con luz visible. Cuando los NT- TiO_2 son iluminados (encendido), los pares electrón-hueco (e^-h^+) son generados. Los e^- son promovidos a la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés) generando valores de OCP más negativos.

En la banda de valencia (VB, por sus siglas en inglés), los h^+ fotogenerados viajan a través de la superficie del semiconductor hacia la solución electrolítica. Finalmente los h^+ reaccionan con moléculas de agua adsorbidas para formar radicales hidroxilos fuertemente oxidantes. Los h^+ también pueden reaccionar directamente con el glicerol. Este tipo de comportamiento es característico de los semiconductores tipo n [65].

Tanto en ausencia (figura 21a) como en presencia de glicerol (figura 21b), al iluminarse los NT- TiO_2 se puede observar un corrimiento hacia valores de OCP más negativos. Como se explicó anteriormente, el corrimiento en el OCP está dado por el efecto de absorción de luz asociado a los semiconductores tipo n. Este corrimiento se denomina fotopotencial (ΔOcp) y se lista en la tabla 8. En presencia de glicerol (figura 21b) el ΔOcp es mayor que en ausencia de este. Esto se debe a que el glicerol es un compuesto que atrapa eficientemente h^+ , causando una mayor disminución en la tasa de recombinación de e^-h^+ y por ende un mayor ΔOcp [66].

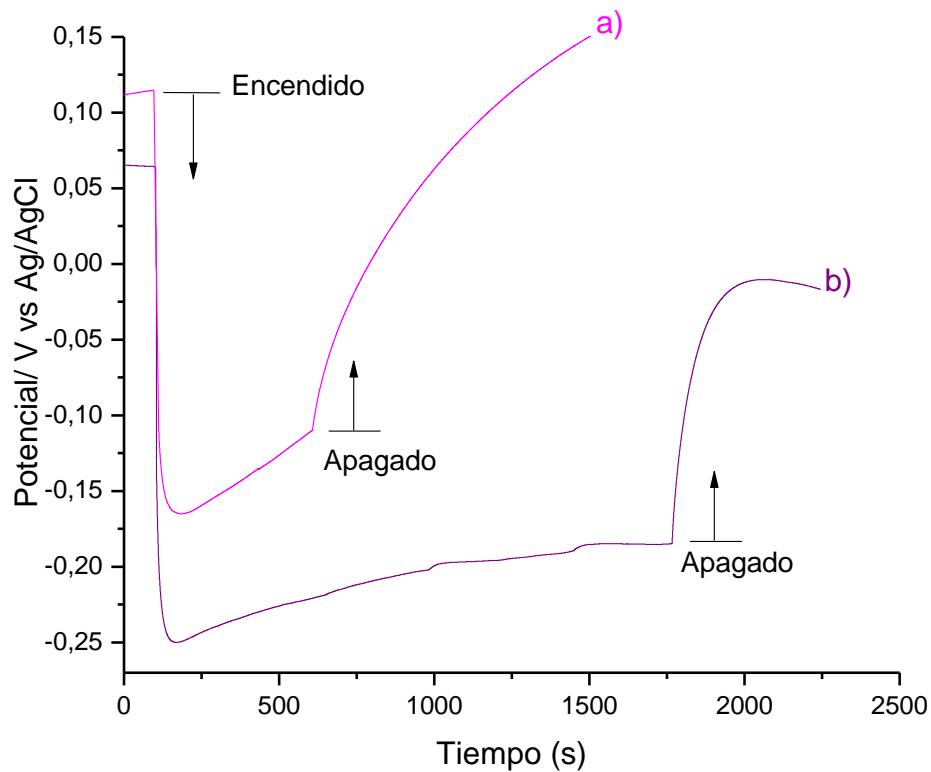


Figura 21. Evolución del OCP para los NT-TiO₂ en a) solución 0,1 M HClO₄, y b) Solución 0.1 M de HClO₄ + 1 mM de glicerol

Fuente: Autor

Ahora bien, a pesar que el TiO₂ solo absorbe en el rango ultravioleta, el método de síntesis de los NT-TiO₂ permitió obtener NT-TiO₂ modificados estructuralmente, de tal forma que posibilita la absorción en la región visible (figura 21). Este resultado está en concordancia con el obtenido por reflectancia difusa (figura 13), en el cual también se observa absorción en la región visible además de la UV (>3.2 eV). Dicha absorción está relacionada con el dopaje de los NT-TiO₂ por parte del carbono presente en el medio de síntesis. Es conocido que el proceso de calcinado a 450°C además de convertir NT-TiO₂ amorfo a cristalino también remueve átomos de carbono adsorbidos en la superficie de los nanotubos. Sin embargo, una tasa de calentamiento lenta en aire puede inducir un dopaje en la superficie de los nanotubos. Como resultado, la superficie de los NT-TiO₂ estará dopada con carbono en distintas posiciones (sustitucional y/o intersticial), de tal forma que generará una

compleja distorsión de la estructura de la superficie debido a la longitud de los enlaces [67].

Este “desorden” superficial resulta en la formación de estados localizados en el band gap de tal forma que ocurra la absorción en la región visible (<3.2 eV). La absorción en la región visible (máximo en aprox. 550 nm) que se presenta en los NT-TiO₂ puede relacionarse con la existencia de estados superficiales y vacancias de oxígeno [67]. Por tanto, el “desorden” estructural superficial (en forma de vacancias de oxígeno y estados superficiales), y el estado “ordenado” en las profundidades del sistema (red anatasa) originan que el sistema presente dos absorciones de distinta magnitud [68]. Estas dos absorciones están evidenciadas en los resultados de DRS, en la cual se observa absorción en la región UV y en la región visible.

En la figura 22 se puede observar un voltamperograma cíclico de los NT-TiO₂ comparados con uno típico del TiO₂ de la literatura [69]. En el cual se observa un comportamiento similar cuando es calcinado a 450° C. Sin embargo, se observa en dirección catódica la presencia de dos picos (P1 y P2) a potenciales cercanos de -0.2 V y -0.5 V, respectivamente

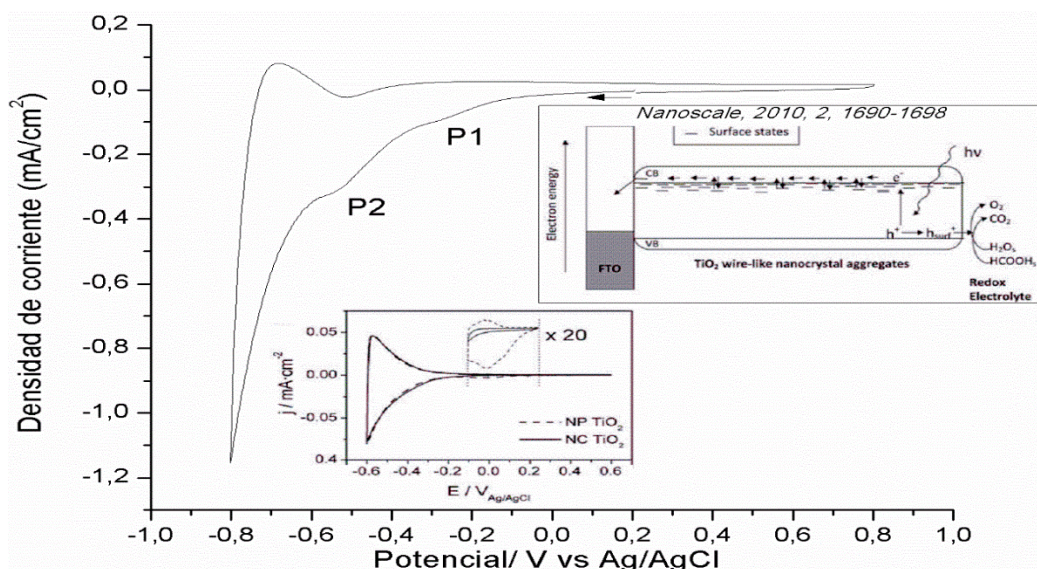


Figura 22. Voltamperograma cíclico de los NT-TiO₂, 0.1 M de HClO₄ a 10 mVs⁻¹.
Fuente: Autor

La aparición de estos picos P1 y P2 son incrementos de la corriente catódica. El pico P2 representa el proceso de reducción de los sitios de Ti^{4+} a Ti^{3+} en los NT- TiO_2 los cuales están relacionados con vacancias de oxígeno [70-72]. El pico P1 se relaciona con la reducción de los compuestos orgánicos (carbono) de los reactivos de partida en la síntesis de los NT- TiO_2 [68]. La distribución exponencial hacia potenciales negativos en los NT- TiO_2 puede ser un indicio de la presencia de estados superficiales como lo indica la literatura (Recuadro de la figura 22) [68].

Los resultados de FESEM-EDS corroboran la presencia de carbono en el material (Ver tabla 6) y el color azulado adjunto al material (Anexo H) están en concordancia con el resultado de voltamperometría cíclica dando indicio de la absorción de luz visible por los NT- TiO_2 .

En la figura 23 se puede observar el comportamiento del OCP para los DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 , el cual se asemeja a los NT- TiO_2 . Se puede observar un desplazamiento del potencial hacia potenciales negativos en ausencia y presencia de glicerol. Esto corrobora un comportamiento asociado a los semiconductores tipo n, el cual indica que los DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 donan h^+ a la solución acuosa de glicerol con el fin de oxidarlo. En presencia de glicerol (figura 23d) el ΔO_{cp} es mayor que ausencia de este (figura 23c). Esto demuestra la capacidad de generación de portadores de carga (e^-h^+) de los DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 . Además, debido a que el glicerol se oxida (recibe h^+) se disminuye la tasa de recombinación y consecuentemente el ΔO_{cp} aumenta.

La figura 23 también muestra el comportamiento del OCP para los SH- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 en ausencia y presencia de glicerol bajo iluminación con luz visible. En este caso, a diferencia de los NT- TiO_2 y DC- Fe_3O_4 -NT- TiO_2 , los e^- se transportan hacia la solución electrolítica y h^+ (portadores mayoritarios) se transportan hacia el seno del semiconductor cuando este es iluminado. De tal forma que se genera un corrimiento del OCP hacia potenciales más positivos [73]. Esta tendencia es típica para los semiconductores tipo p. En presencia de glicerol (figura 23f) se observa un

ΔO_{cp} menor que en ausencia de glicerol (figura 23e). Esto indica que el glicerol al ser un aceptor de h^+ no va a recibir los e^- por parte del material. Como consecuencia, aumenta la recombinación de pares e^-h^+ y disminuye el ΔO_{cp} (Ver tabla 8). De acuerdo al comportamiento que tiene el glicerol de aceptar h^+ , se puede deducir que este material no es apto para oxidarlo. Debido a que los $SH-Fe_3O_4-NT-TiO_2$ poseen facilidad de donar e^- se establece que facilita las reacciones de reducción sobre las de oxidación

La figura 23 compara los distintos métodos de sensibilización de los $NT-TiO_2$ sensibilizados con Fe_3O_4 . En el caso de los $SH-Fe_3O_4-NT-TiO_2$ (figura 23e y 23f) no se puede comparar directamente los fotopotenciales con los demás materiales, debido al comportamiento tipo p que estos exhibieron. En el caso de los $DC-Fe_3O_4-NT-TiO_2$ (figura 23c y 23d) y los $NT-TiO_2$ (figura 23a y 23b), se puede observar que bajo iluminación el ΔO_{cp} en presencia de glicerol es mucho mayor (más negativo) que en ausencia de este.

En la tabla 8 se adjuntan los valores de ΔO_{cp} para los dos materiales. Esto demuestra que los $DC-Fe_3O_4-NT-TiO_2$ son aptos para la oxidación de glicerol con luz visible y son mejores materiales en comparación que los $NT-TiO_2$.

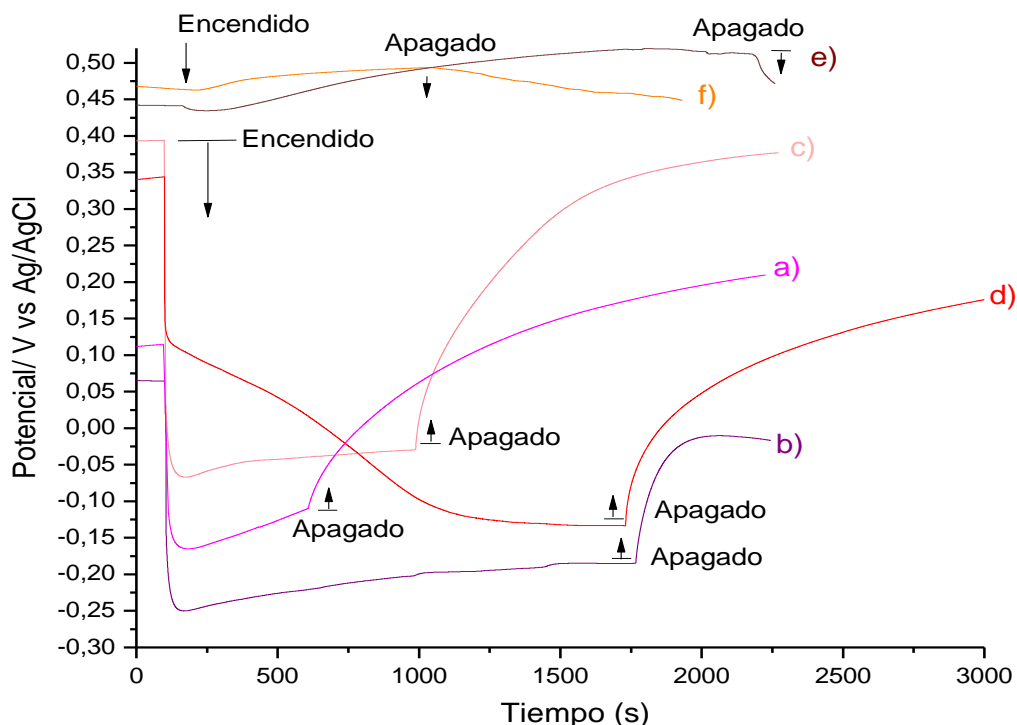


Figura 23. Evolución del OCP ausencia y presencia de glicerol para los NT-TiO₂ a) y b), los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ c) y d), los SH- Fe₃O₄-NT-TiO₂ e) y f). Solución 0.1 M de HClO₄ (ausencia de glicerol), 0.1 M de HClO₄ + 1 mM de glicerol (presencia de glicerol).

Fuente: Autor

Tabla 8. Comparación de valores de fotopotencial para NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

Película	$\Delta O_{cp.HClO_4}$ (V vs Ag/AgCl)	$\Delta O_{cp.HClO_4 +}$ glicerol (V vs Ag/AgCl)
NT-TiO ₂	0.22480	0.24906
DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	0.42236	0.47583

La voltamperometría lineal permite analizar el comportamiento fotoelectrocatalítico de las películas semiconductoras. La figura 24 muestra voltamperogramas lineales

(LSV) en presencia y ausencia de iluminación para las películas NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

En la figura 24 se observan los voltamperogramas de la película DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂. Se puede observar que hay una clara diferencia entre los procesos con iluminación (figura 24a y 24c) con respecto a los procesos sin iluminación (figura 24e y 24g). Antes de iluminar el semiconductor no existe una fuerza conductora que transfiera los e⁻ al sustrato conductor (titanio). La transferencia de e⁻ (corriente) ocurre cuando se aplica un potencial. Finalmente, cuando la corriente se mantiene constante el proceso deja de depender del potencial aplicado (control por difusión). Ahora bien, cuando el semiconductor se ilumina se genera una fotocorriente, lo que implica una mayor disposición de portadores de carga (e⁻-h⁺) para el proceso fotoelectrocatalítico [74].

Cabe resaltar que el proceso es catalítico, ya que la corriente tiende a mantenerse constante en el tiempo, indicando que el proceso es controlado por difusión del glicerol hacia la superficie del semiconductor y no por reacciones de oxidación que se puedan llevar a cabo dentro del semiconductor. De la misma manera ocurre con los NT-TiO₂ (figura 24). Bajo iluminación (figura 24b y 24d) los NT-TiO₂ presentan una mayor densidad de corriente que sin iluminación (figura 24f y 24h).

Ahora bien, la densidad de fotocorriente para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (aproximadamente 0.075 mA/cm², figura 24a) es mayor comparada con la densidad de fotocorriente de los NT-TiO₂ (aproximadamente 0.065 mA/cm², figura 24b). Indicando que los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ pueden presentar mayor oxidación de glicerol que los NT-TiO₂ debido a su mayor respuesta a la luz visible y por ende a la mayor generación de densidad de fotocorriente.

Evaluando el efecto del glicerol, se obtienen LSV's en presencia y ausencia de glicerol para los NT-TiO₂ y los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (figura 24). Como se puede observar en la figura 24, la presencia de glicerol tanto para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂

(figura 24a) como para los NT-TiO₂ (figura 24b) incrementa notoriamente la densidad de fotocorriente cuando se compara con los procesos en ausencia de glicerol (figura 24c y 24d). Debido al aumento de fotocorriente que se genera cuando los LSV se llevan a cabo bajo las mismas condiciones en presencia y ausencia de glicerol, se puede corroborar el hecho de que el glicerol es un aceptor de h⁺, reduciendo la tasa de recombinación de cargas fotogeneradas.

En la figura 24 se puede observar la comparación de los LSV para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ con los NT-TiO₂ bajo iluminación y sin iluminación, y a su vez en ausencia y presencia de glicerol. En la que claramente se observa que la fotocorriente de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ es mayor que la de los NT-TiO₂ tanto en presencia de glicerol como bajo iluminación.

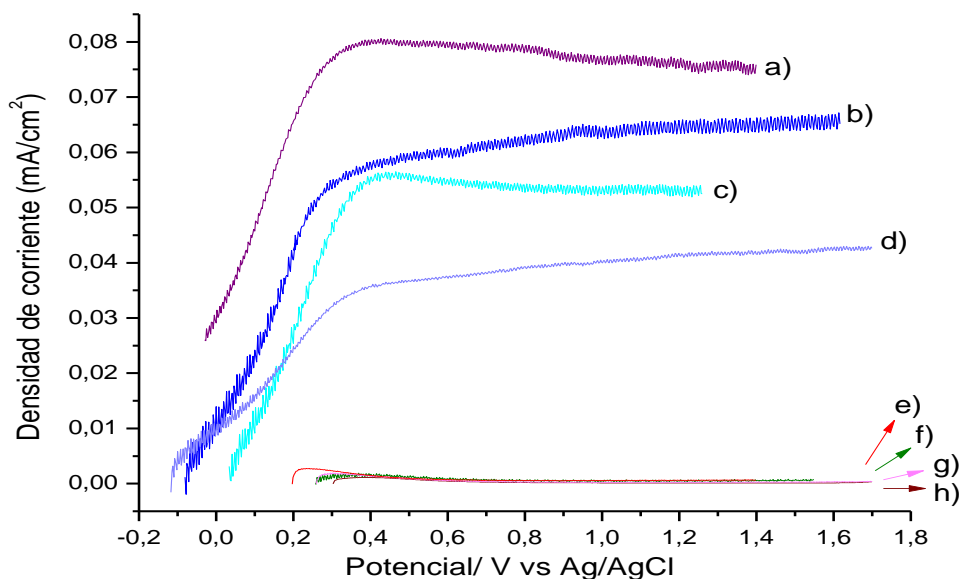


Figura 24. Voltamperogramas lineales obtenidos en presencia de glicerol para los procesos con iluminación a) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y b) NT-TiO₂, y sin iluminación e) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y f) NT-TiO₂. Ausencia de glicerol para los procesos con iluminación c) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y d) NT-TiO₂ y sin iluminación g) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y h) NT-TiO₂ a 10 mVs⁻¹.

Fuente: Autor

Los transitorios de fotocorriente son indispensables en la caracterización fotoelectroquímica de los nanotubos, debido a que estos permiten evaluar el rendimiento fotoelectrocatalítico de los nanotubos en la oxidación del glicerol con luz visible. En la figura 25 se observa la fotocorriente que se genera en los nanotubos en función del tiempo cuando se aplica un potencial de 0.4 V en 1 mM glicerol + 0.1 M HClO₄. Tanto para los NT-TiO₂ (figura 25a) y los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (figura 25b) se puede observar que cuando se enciende la luz, se observa una fotocorriente generada por los pares e⁻-h.

A medida que se realizan varios ciclos durante 400 s, se observa una respuesta de fotocorriente constante a partir del segundo ciclo, lo que indica que con cada ciclo los nanotubos son activos a la fotoelectrocatalisis durante la oxidación del glicerol. Cuando se comparan las fotocorrientes, se observa que los NT-TiO₂ (figura 25a) exhiben una menor fotocorriente comparados con los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (figura 25b), esto debido a que con la sensibilización de los nanotubos se mejora la transferencia electrónica.

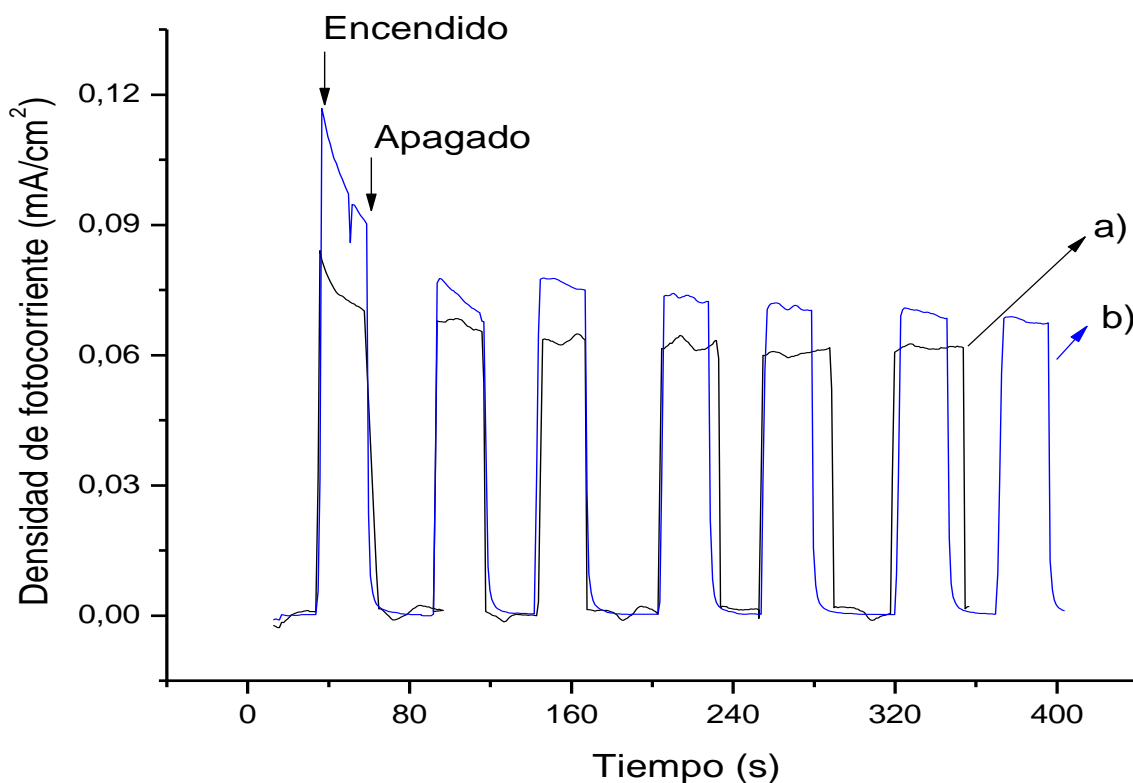


Figura 25. Transitorios de fotocorriente con un potencial aplicado de 0.4 V vs Ag/AgCl para los a) NT-TiO₂ y b) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Fuente: Autor

En la figura 26 se observa un voltamperograma lineal en dirección anódica a 10 mVs⁻¹ para la película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, en la cual se pueden observar dos picos en presencia y ausencia de glicerol y en presencia de azul de metileno. Los picos se encuentran a -0.63 V y -0.2 V vs Ag/AgCl. El pico a -0.63 V vs Ag/AgCl aparece en todas las pruebas, tanto en azul de metileno como en ausencia y presencia de glicerol, indicando que una reducción está ocurriendo dentro de los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, esta reducción se puede atribuir a la reducción del Fe(III) a Fe(II) [75]. Cuando se agrega glicerol (figura 26b), se puede observar que no existe pico de reducción a -0.2 V. Esto se debe a la naturaleza del glicerol de aceptar huecos, es decir a oxidarse y no de aceptar electrones, es decir a reducirse. Ahora bien, en el recuadro de la figura 26, se puede observar el pico de reducción del azul de metileno. El azul

de metileno se utilizó para evaluar las propiedades foto-reductoras de la película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ [76].

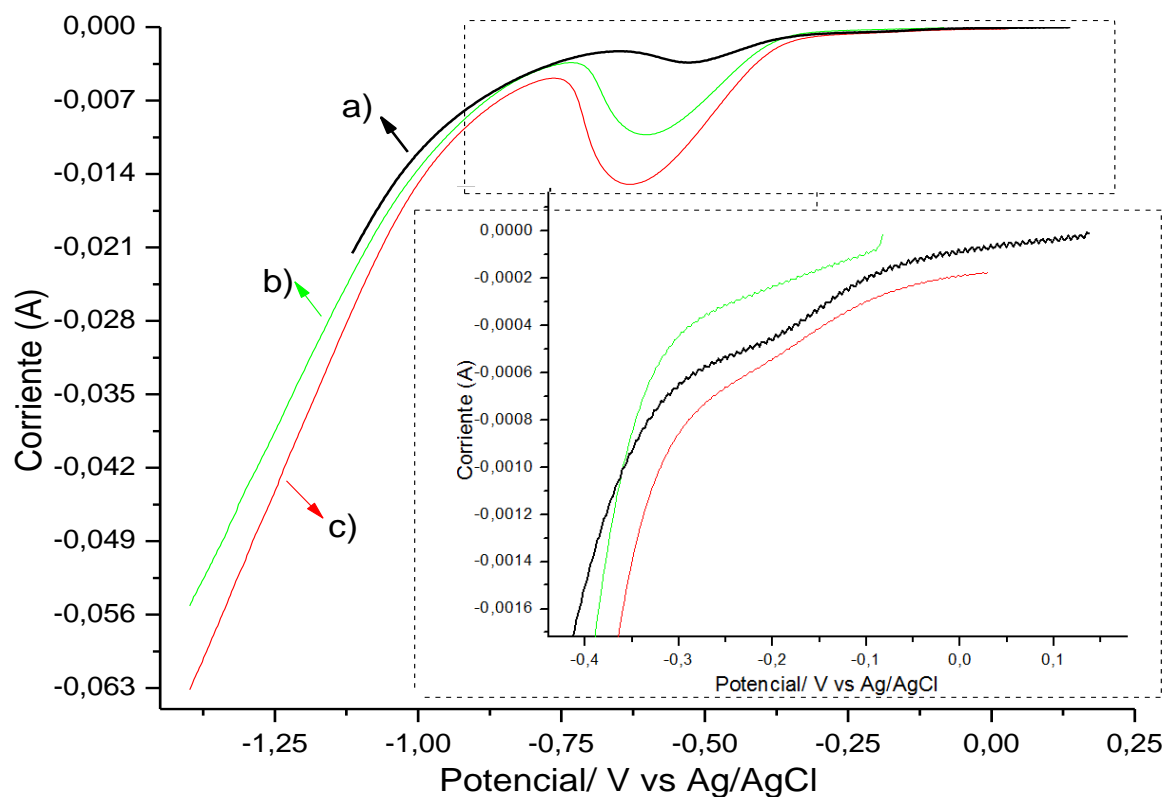


Figura 26. Voltamperogramas lineales en dirección anódica a 10 mVs^{-1} para los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en a) 1mM de Azul de metileno + 0.1 M HClO₄, b) 1mM de glicerol + 0.1 M HClO₄ y c) 0.1 M HClO₄

Fuente: Autor

En la figura 27 se observa el comportamiento de la fotorespuesta de la película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, en la cual se puede ver un corrimiento hacia potenciales menos positivos y posteriormente a potenciales más positivos en solución de azul de metileno. Esto confirma el comportamiento tipo p de los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

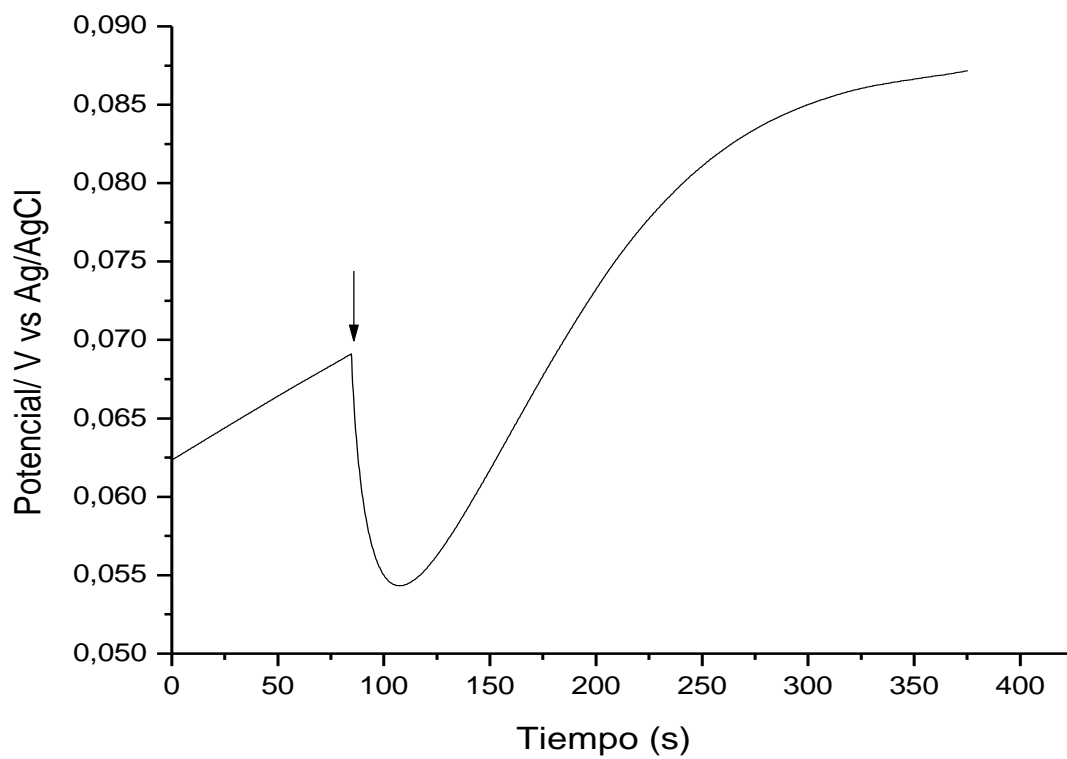


Figura 27. Evolución del OCP para los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en una solución 0.1 M de HClO₄ + 1 mM de azul de metileno.

Fuente: Autor

6. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂

6.1 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLICEROL

Las pruebas de oxidación fotoelectrocatalítica de soluciones acuosas de glicerol empleando las películas NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ se realizaron por cronoamperometría aplicando un pulso de potencial de 0,40 V, valor en el cual los NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ presentaron la mayor densidad de fotocorriente (figura 24). En la cronoamperometría (ANEXO I) se puede observar una mayor fotorespuesta en el caso de las películas DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂, indicando que el material sensibilizado realiza un mejor transporte electrónico. Los saltos observados en el cronoamperograma se deben a la toma de muestra para el seguimiento de la reacción. El método empleado en la cromatografía de gases se muestra en el anexo J.

En la tabla 9 se muestra el tiempo de retención y las áreas obtenidas del glicerol a los 0, 30, 60 90 y 120 minutos de reacción para los NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂

Tabla 9. Tiempos de retención y áreas obtenidas a los 0, 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción

	NT-TiO ₂		DC-Fe ₃ O ₄ -NT-TiO ₂	
<i>Tiempo de reacción (min)</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Area (pA*s)</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Area (pA*s)</i>
0	28,870	1439,39	28,870	1439,39
30	28,843	1292,98	28,887	304,54
60	28,833	844,1	28,997	246,46

90	28,864	451,49	28,835	32,21
120	28,836	382,22	28,828	22,16

La tabla 9 muestra que tanto para los NT-TiO₂ como DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ hubo un decrecimiento en el área del pico a medida que transcurrió el tiempo de reacción, esto indica que la cantidad de glicerol oxidado aumentaba con el transcurso de la reacción.

El porcentaje de glicerol oxidado se cuantificó por cromatografía de gases utilizando el método de normalización de áreas. En la figura 28 se muestra la oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol para los NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en los tiempos de reacción de 0,30, 60, 90 y 120 minutos

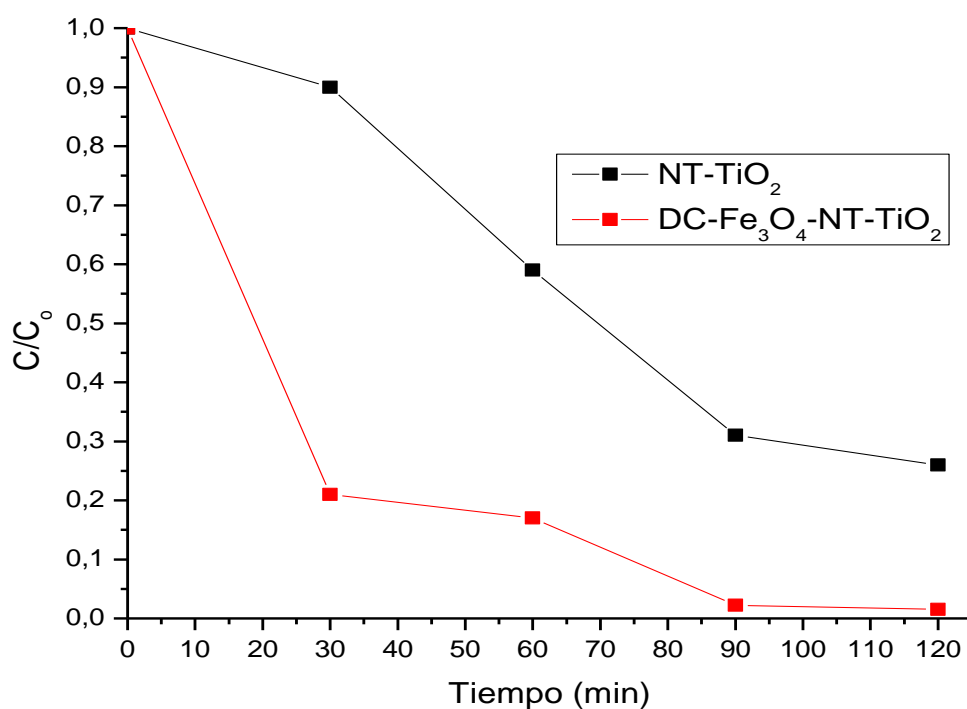


Figura 28. Oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol con las películas NT-TiO₂ (negro) y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ (rojo) a pH ácido (1.0)

Fuente: Autor

Aplicando el método de normalización de áreas se calculó el porcentaje total de oxidación a los 120 minutos de reacción. Para los NT-TiO₂ se alcanzó un porcentaje de oxidación del 73%, mientras que para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ se obtuvo un 97% de oxidación. Esto confirma que el material sensibilizado presentó una mayor actividad fotoelectrocatalítica frente a la oxidación del glicerol.

Cabe resaltar que aproximadamente el 80% del glicerol fue oxidado en los primeros 30 minutos con los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ mientras que con los NT-TiO₂ este porcentaje se aproximó a los 120 minutos de reacción.

Con los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ hubo una mayor oxidación con respecto a los NT-TiO₂, esto se debió a la mayor densidad de fotocorriente que presentaron los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ con respecto a los NT-TiO₂ (figura 24).

Adicionalmente se estudió la tasa de oxidación del glicerol a un pH básico (9.50) para los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ ya que estos presentaron la mayor oxidación del glicerol en medio ácido.

En la figura 29 se muestra una comparación entre los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ a pH ácido y básico en la oxidación del glicerol.

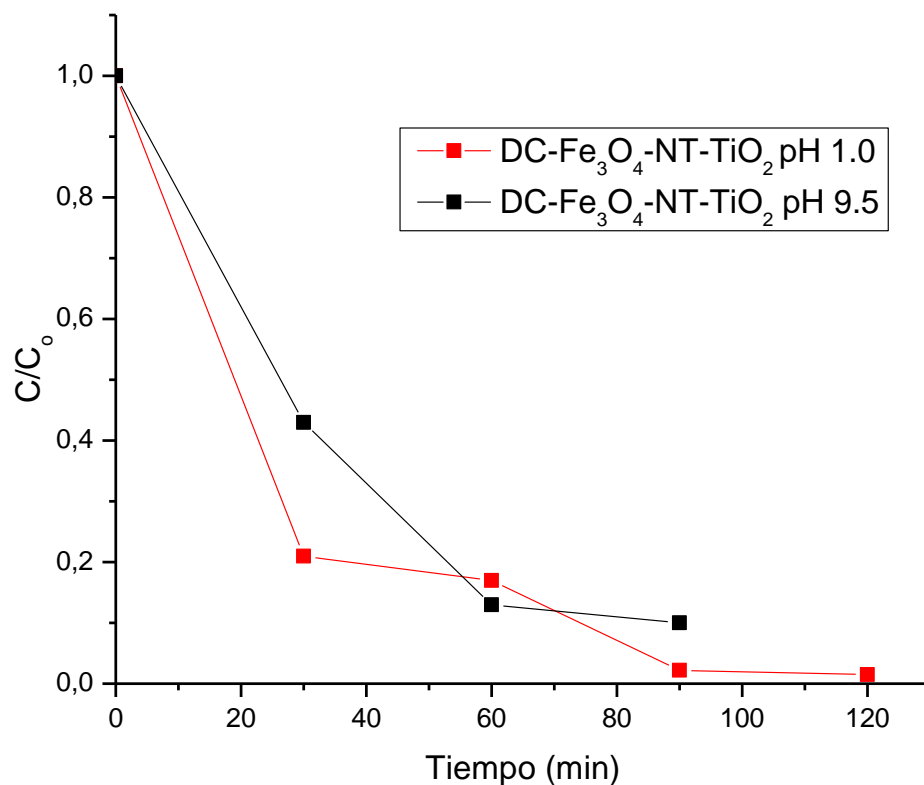


Figura 29. Oxidación fotoelectrocatalítica de glicerol con DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ a pH ácido 1,0 (roja) y pH básico 9,5 (negra)

Fuente: Autor

A un pH básico se esperaría que la oxidación del glicerol hubiera sido mayor que a pH ácido ya que se presentan mayor cantidad de iones OH provenientes del NaOH, los cuales al reaccionar con los huecos fotoproducidos generarían mayor cantidad de radicales OH· y por ende mayor oxidación del glicerol. Sin embargo, de la figura 29 se observa que los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ a pH ácido presentaron mayor oxidación. Esto se debió probablemente a que no todos los iones OH reaccionaron con los huecos fotogenerados y por ende no hubo mayor formación de radicales OH con respecto a los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ en pH ácido.

6.2 EVALUACION DE LA PELÍCULA SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ EN LA REDUCCIÓN DEL AZUL DE METILENO

La figura 30 muestra la reducción fotoelectrocatalítica del azul de metileno utilizando la película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ como electrodo de trabajo (espectro UV-VIS) El pulso aplicado para la prueba de reducción fue de -0,2 V (de acuerdo al resultado de la figura 26).

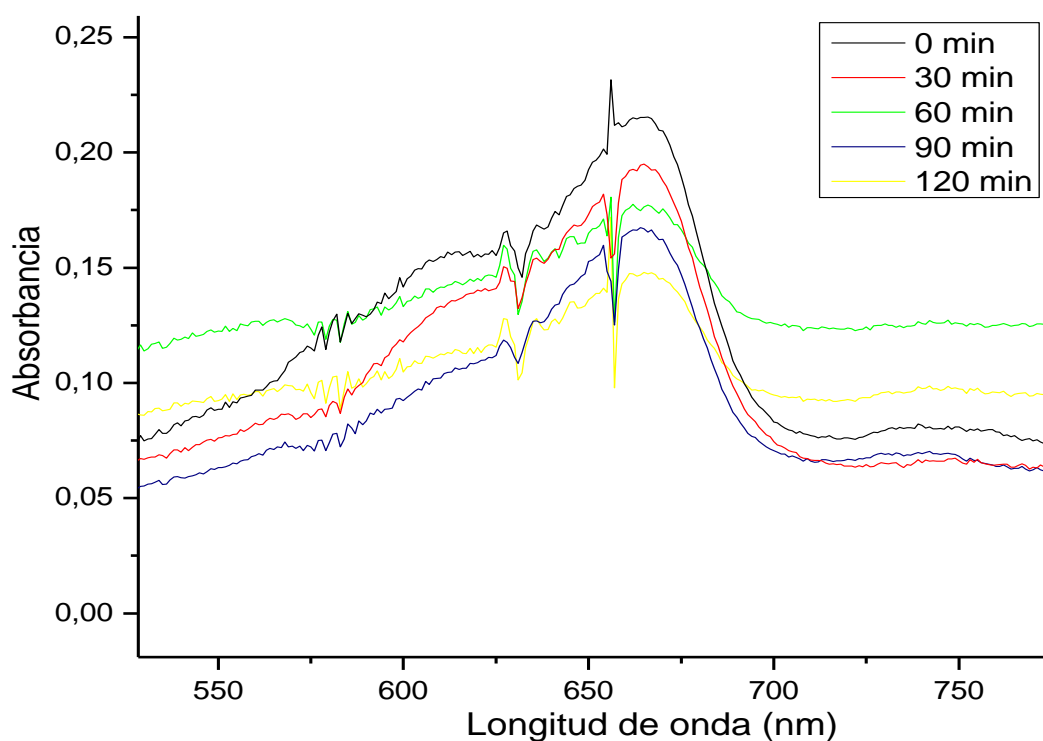


Figura 30. Seguimiento en la reducción fotoelectrocatalítica de azul de metileno empleando los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, negro (0 min), rojo (30min), verde (60 min), azul (90 min) y amarillo (120 min).

Fuente: Autor

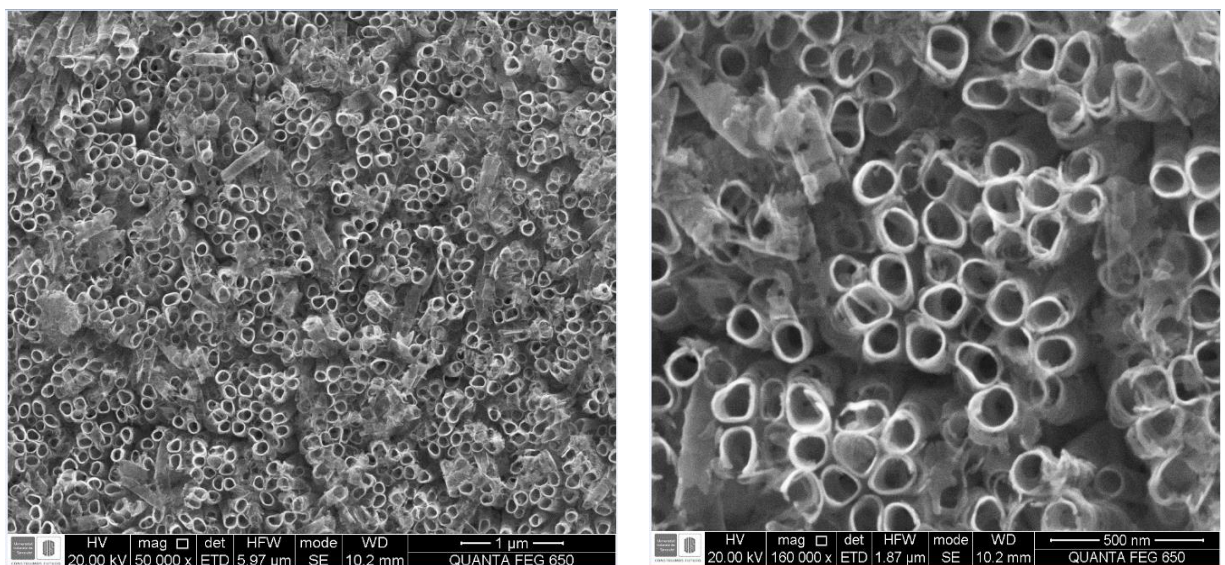
Según los reportes en literatura, el azul de metileno presenta un pico de reducción entre 660-670 nm [77]. De la figura 30 se puede ver el pico de reducción en

aproximadamente 665 nm, además se aprecia la reducción del azul de metileno a diferentes tiempos de reacción (entre 0 y 120 minutos). Este resultado confirma el comportamiento tipo p que presentaron los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NT-TiO₂ Y DC/SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ LUEGO DE SU EVALUACIÓN

Una vez los NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ fueron evaluados en la oxidación del glicerol y en la reducción del azul de metileno respectivamente, se procedió a realizar una segunda caracterización morfológica para conocer el estado de las películas luego de las pruebas desarrolladas.

En la figura 31 se muestran dos micrografías de los NT-TiO₂ luego de las pruebas de oxidación de glicerol.



a)

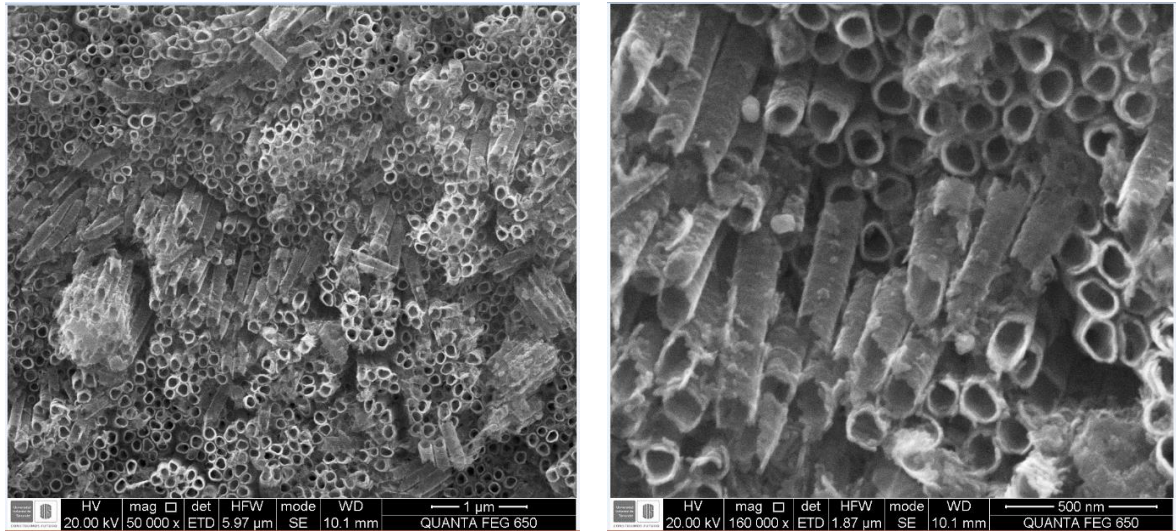
b)

Figura 31. Micrografías NT-TiO₂ luego de las pruebas de oxidación, a) magnificación de 50000 x, b) magnificación 160000 x

Fuente: Autor

Comparando la figura 31 con la figura 9 (NT-TiO₂) se puede apreciar que los NT-TiO₂ no sufrieron cambios en su estructura morfológica, se mantuvo el arreglo ordenado de nanotubos, lo cual deduce la estabilidad de los mismos frente a pruebas fotoelectrocatalíticas.

La figura 32 muestra dos micrografías de los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂



a)

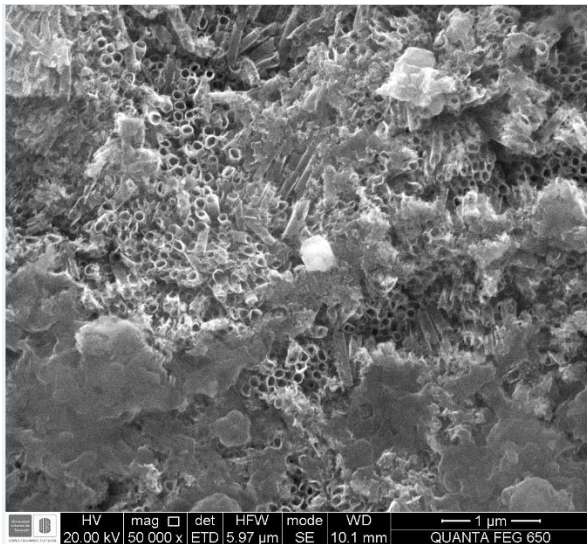
b)

Figura 32. Micrografías DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ después de las pruebas de oxidación de glicerol, a) magnificación de 50000 x ,b) magnificación 160000 x

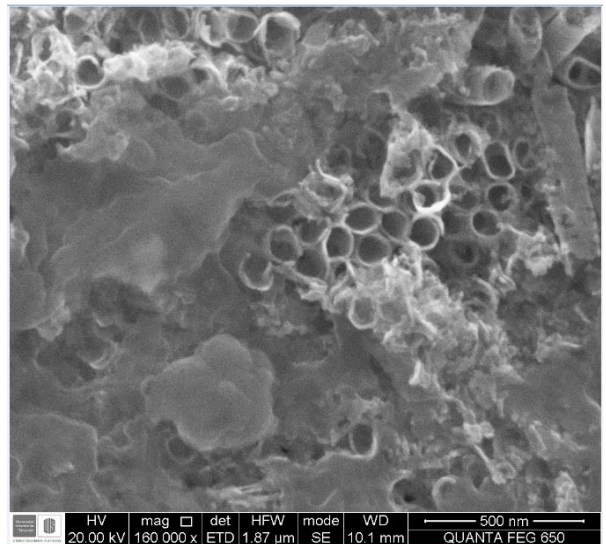
Fuente: Autor

Comparando la figura 32 con la figura 12, se aprecia que no hay un cambio significativo en la morfología de los NT-TiO₂, además se logra apreciar el sensibilizante (Fe₃O₄) sobre las paredes de los NT-TiO₂. Esto se puede comprobar con el espectro de energía dispersiva (EDS) (ANEXO K), el cual muestra la presencia de Hierro en los DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂.

Con respecto a los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂, en la figura 33 se muestran dos micrografías de los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ luego de las pruebas de reducción del azul de metileno



a)



b)

Figura 33. Micrografías de los SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ después de las pruebas de reducción del azul de metileno, a) magnificación de 50000 x, b) magnificación de 160000 x.

Fuente: Autor

Comparando la figura 33 y la figura 11, se aprecia que la cantidad de sensibilizante depositado sobre los NT-TiO₂ disminuyó. Inicialmente en la figura 11 no se apreciaban los NT-TiO₂ ya que estos fueron cubiertos en su totalidad por el sensibilizante (Fe₃O₄), en la figura 33 ya son apreciables. Esto es un indicio de que el sensibilizante se desprende durante las pruebas tanto de caracterización como de evaluación de los NT-TiO₂ debido al pH ácido del electrolito estudiado.

8. CONCLUSIONES

Las películas NT-TiO₂ se prepararon satisfactoriamente por el método de anodización electroquímica.

Los NT-TiO₂ se sensibilizaron con Fe₃O₄ satisfactoriamente utilizando el método de síntesis hidrotérmica y el método de impregnación húmeda utilizando la técnica *dip-coating*.

Las películas NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ presentaron un comportamiento típico de un semiconductor tipo n en presencia de glicerol y bajo iluminación con luz visible.

La película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ presentó un comportamiento típico de un semiconductor tipo p en presencia de glicerol y bajo iluminación con luz visible.

La película DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ presentó una mayor actividad fotoelectrocatalítica frente a los NT-TiO₂ en la oxidación de glicerol y bajo iluminación con luz visible a pH=1 y pH=9.5.

La película SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂ presentó actividad fotoelectroquímica durante la reducción de azul de metileno bajo iluminación de luz visible a pH=1.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda mejorar el pre tratamiento de las láminas de titanio, mejorando el lijado de las mismas, el lavado con solventes y el tiempo de sonicación para poder obtener un arreglo de nanotubos más uniforme y ordenado.

Aumentar el voltaje aplicado durante la síntesis de nanotubos permitirá obtener nanotubos de mayor longitud, los cuales generarán un mejor transporte electrónico y por ende una mayor oxidación del glicerol.

Reemplazar el alambre por una lámina o rejilla de platino permitirá una mayor área de contacto del cátodo, lo cual podría generar nanotubos más resistentes

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GIL, S., MARCHENA, M., FERNÁNDEZ, C., SÁNCHEZ-SILVA, L., ROMERO, A., VALVERDE, J.; Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. En: Appl. Catal. A. Vol. 450 (2013); p. 189 – 203.
- [2] CHEN, J., CHI-SOON, P.; Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, Building and Environment. 44 (2009) 1899 – 1906
- [3] FERNÁNDEZ, P; Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas, Departamento de física aplicada, Universidad de Granada, Granada, 2003
- [4] LEI, B., SUN, W., SUN, Z.; Synthesis of visible-light absorbing CoFe₂O₄ sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrochemical performance, Materials Research Bulletin 48 (2013) 3625-3629
- [5] COLMENARES, J., MAGDZIARZ, A.; Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO₂ photocatalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 366 (2013) 156-162
- [6] VALLEJO, M., SAN ROMÁN, F., ORTIZ, I., ARABIEN, A.; Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment, Chemosphere, 118 (2015) 44-56

[7] HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A.; TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 12, (2005), pp. 8269–8285

[8] JARAMILLO, C., TABORDA, G.; Photocatalysis: fundamental aspects for a adequate removal of pollutants, Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre 2006, págs. 71 – 88

[9] KARCI, A.; Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, Chemosphere 99 (2014) 1–18

[10] JARAMILLO, C., TABORDA, G.; Photocatalysis: fundamental aspects for a adequate removal of pollutants, Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre 2006, págs. 71 – 88

[11] FORERO, J., ORTIZ, O., RIOS, F.; Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro, vol. 3, núm. 1, diciembre, 2005, pp. 97-109

[12] CLEMENTE, J.; Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles, departamento de ingeniería textil y papelera, Universidad Politécnica de Valencia, España.

[13] DAI, G., YU, J., LIU, G.; Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p – n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays. En: J. Phys. Chem. C. Vol. 115 (2011); p. 7339 – 7346.

- [14] BILMES, S., CANDAL, R., ARANCIBIA, A., LOEB, B., RODRIGUEZ, J.; Fotocatálisis asistida por potencial, Universidad de Buenos Aires-Argentina, 2010
- [15] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.; TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515_582
- [16] AUGUGLIARO, V., NAZER, H., LODDO, V., MELE, A., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S.; Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions, *Catalysis Today* 151 (2010) 21–28
- [17] HOYOS, L., RIVERA, D.; Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto (Bi₂O₃-TiO₂/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Bucaramanga, 2015.
- [18] LI, B., GAO, X., ZHANG, H., YUAN, C.; Energy Modeling of Electrochemical Anodization Process of Titanium Dioxide Nanotubes, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 404–410
- [19] SONG, H., SHANG, J., SUO, C.; Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Rectified Alternating Current Anodization, *J. Mater. Sci. Technol.*, (2014) 1-7
- [20] LI, H., CAO, L., LUI, W., SU, G., DONG, B.; Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity, *Ceramics International* 38 (2012) 5791–5797
- [21] ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P.; TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904 – 2939
- [22] ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P.; TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904 – 2939

[23] GOPAL, K., VARGHESE, D., PAULOSE, M., SHANKAR, K., GRIMES, C.; A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, Solar energy materials and solar cells, Volume 90, Issue 14, 6 September 2006, pages 2011-2075

[24] GARCIA, F., RAMÍREZ, E., MÉNDEZ, M., GORDILLO, A.; Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecano-síntesis, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales (28) 2008 111-120

[25] DUGUET, E., DELVILLE, M., MORNET, S.; Synthesis and Characterization of Iron Oxide Ferrite Nanoparticles and Ferrite-Based Aqueous Fluids

[26] LOPEZ, T., NIÑO, M.; Síntesis Hidrotermal, Síntesis y procesado de materiales híbridos, Universidad de Alicante, España, 2012

[27] GARCIA, F., LOPEZ, S., MARTINEZ, G.; Evaluation of doped silica with iron oxides and metallic pairs as absorbent of arsenate ions in aqueous media, Revista Mexicana de ingeniería química Vol. 6, No.2 (2007) 169-174

[28] FUJISHINA, A., HONDA, K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature publishing Group, Vol 238, July 1972

[29] Gratzel, M.; Photoelectrochemical Cells, Nature, Vol 414, November 2001

[30] HOYER, P.; Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, Langmuir, 12 (1996) 1411-1413

- [31] KASUGA, T.; HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K.; Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 12 (1998) 3160-3163
- [32] ZWILLING, V., CERETTI, E., FORVEILLE, A., DAVID, D., PERRIN, M., AUCOUTURIER, M.; Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629-637
- [33] KANTA, A., POELMAN, M., DECROLY, A.; Electrochemical characterization of TiO₂ nanotube array photoanodes for dye-sensitized solar cell application, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ,133 (2015) 76–81
- [34] YOON, J., HER, N., HAN, J., ZOH, k., YOON, Y.; Sonocatalytic-TiO₂ nanotube, Fenton, and CCl₄ reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation, *Separation and Purification Technology*, 141 (2015) 1–9
- [35] ZALNEZHADA, E., HAMOUDAB, A., FARAJIC, G., SHAMSHIRBANDD, S.; TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications, *Ceramics International*, 41 (2015) 2785–2793
- [36] JUN, L., GAO, H., WANG, H., LU, X., XU, G., WANG, D., CHEN, Z., ZHANG, X., ZHENG, Z., WU, Y., Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO₂ nanotube arrays, *Applied Surface Science*, Volume 351, 1 October 2015, pages 225-231
- [37] ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P.; TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904 – 2939
- [38] DAI, J., YANG, J., WANG, X., ZHANG, L., LI, Y.; Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over

TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires, *Applied Surface Science* 349 (2015) 343–352

[39] MUTUMA, B., SHAO, G., KIM, W., KIM, H.; Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1–7

[40] MUTUMA, B., SHAO, G., KIM, W., KIM, H.; Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1–7

[41] ZHAO, J., XING, W., LI, Y., LU, K.; Solvothermal synthesis and visible light absorption of anatase TiO₂, *Materials Letters* 145 (2015) 332–335

[42] SOUSA, J., KRAMBROCK, K., PINHEIRO, M., ANDO, R., ALVES, W.; Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, Volume 394, 15 November 2014, pages 48-56

[43] WANG, H., LI, H., WANG, J., WU, J., LI, D., LIU, M., SU, P.; Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 744–750

[44] HOU, X., LIU, F., YAO, K., MA, H., DENG, J., LI, D., LIAO, B.; Photoelectrical properties of nitrogen doped TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of N⁺ implanted Ti foils, *Materials Letters* 124 (2014) 101–104

[45] BESSEGATO, G., CARDOSO, J., BOLDRIN, M.; Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes, *Catalysis Today*, 240 (2015) 100–106

- [46] KILINC, N., SENNIKA, E., AHSENA, A., ZIYA, Z.; Fabrication and gas sensing properties of C-doped and un-doped TiO₂ nanotubes, *Ceramics International*, 40 (2014) 109–115
- [47] YANG, K., PU, W., TAN, Y., ZHANG, M., YANG, C., ZHANG, J.; Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanotubes modified with polyaniline, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 777–784
- [48] LEE, K., LEE, E., YOO, B., SHIN, D.; Synthesis of ZnO-decorated TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 181–186
- [49] LI, L., ZHOU, Z., LEI, J., HE, J., LIU, P., PAN, F.; Nd₂O₃-decorated TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrocatalytic activity, *Materials Letters* 79 (2012) 252–255
- [50] LEE, K., HAHN, R., SCHMUKI, P.; Photocatalytic H₂ production on self-decorated Au nanoparticles/TiO₂ nanotubes under visible light, *Electrochemistry Communications* 43 (2014) 105–108
- [51] CELIS, E., SUESCA, J.; Evaluación de la etilendiamina y la etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013
- [52] ARCHILA, K., MANOSALVA, S.; Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursor butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilendiamina para la oxidación de fenol en soluciones acuosas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013

[53] SEQUEDA, I., JOYA, L.; Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014

[54] CARREÑO, M., Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGR soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014

[55] GUALDRÓN, A.; Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO₂ dopadas con Boro/grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014

[56] LEI, B., SUN, W., SUN, Z.; Synthesis of visible-light absorbing CoFe₂O₄ sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrochemical performance, Materials Research Bulletin 48 (2013) 3625-3629

[57] XIONG, L., LI, J., YANG, B., YU, Y.; Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, Journal of Nanomaterials Volume 2012

[58] SREEKANTAN, S., HAZAN, R., LOCKMAN, Z.; Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method, Thin Solid Films 518 (2009) 16–21

[59] CHEN, C., HUANG, Y., CHUNG, W., TSAI, D., TIONG, K.; Raman spectroscopy study of the phase transformation on nanocrystalline titania films prepared via metal organic vapour deposition, J Mater Sci: Mater Electron.

[60] SHEBANOVA, O., LAZOR, P.; Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation, J. Raman Spectrosc. 2003; 34: 845–852.

- [61] BETANCUR, A., PÉREZ, F., CORREA, M., BARRERO, C.; Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational Analysis, *Opt. Pura Apl.* 45 (3) 269-275 (2012)
- [62] DUNNWARD, J., OTTO, J.; An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1167–1176.
- [63] GRAVES, P., JOHNSTON, C., CAMPANIELLO, J.; Raman Scattering in Spinel Structure Ferrites, *Mat. Res. Bull.*, vol. 23, pp. 1651-1660, 1988
- [64] HOSTERMAN, B.; Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides, Department of Physics, College of Sciences, University of Nevada, Las Vegas, August 2011
- [65] ALONSO-VANTE, N.; Electroquímica y electrocatálisis, *Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, e-libro.net, Buenos Aires, Mayo, 2013.
- [66] PALMAS, S., POZZO, P., MASCIA, M., VACCA, A., MATARRESE, R.; Investigation on the Adsorption and Photooxidation of Glycerol at TiO₂ Nanotubular Arrays, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012
- [67] XIONG, L., LI, J., YANG, B., YU, Y.; Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, *Journal of Nanomaterials* Volume 2012
- [68] KURIAN, S., SEO, H., JEON, H.; Significant Enhancement in Visible Light Absorption of TiO₂ Nanotube Arrays by Surface Band Gap Tuning, Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133791, South Korea

- [69] VILLARREAL, T., MAO, Y., WONG, S., GÓMEZ, R.; Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization, *Nanoscale*, 2010, 2, 1690–1698
- [70] POOARPORN, Y., WORAYINGYONG, A., WORNER, W., SONGSIRIRITTHIGUL, P., BRAUN, A.; A comparative study of doped and un-doped sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ photoelectrodes, *Water Science & Technology* Vol 55 No 12 pp 153–160
- [71] Ghicov, A.; Electronic and ionic properties of TiO₂ nanotubes, Tesis doctoral, facultad de ingeniería, Universidad Erlangen-Nürnberg, Alemania, 2009
- [72] ZHANG, Q., WANG, L., FENG, J., XU, H., YAN, W.; Enhanced photoelectrochemical performance by synthesizing CdS decorated reduced TiO₂ nanotube arrays, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 23431
- [73] LEE, H.; Magnetic field effects on electron transfer reactions: heterogeneous photoelectrochemical hydrogen evolution and homogeneous self exchange reaction, Universidad de Iowa, Iowa, 2011
- [74] BERGER, T., SATOCA, D., JANKULOVSKA, M., VILLARREAL, T., GOMEZ, R.; The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes, *ChemPhysChem* 0000, 00, 1 – 53, 2012
- [75] LI, X., LI, Y., LI, F., SHUNGUI, Z., CHUNHUA, F., LIU, T.; Interactively interfacial reaction of iron-reducing bacterium and goethite for reductive dechlorination of chlorinated organic compounds, *Chinese Science Bulletin*, August 2009, Vol. 54, No. 16

[76] YU, H., MA, J., ZHANG, Y., ZHANG, X., SHI, W.; Cyclic voltammetry studies of TiO₂ nanotube arrays electrode: Conductivity and reactivity in the presence of H⁺ and aqueous redox systems, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6498– 6502

[77] PAL, N., KRYSCHI, C.; A facile UV-light mediated synthesis of l-histidine stabilized silver nanocluster for efficient photodegradation of methylene blue, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 404–405 (2015) 27–35

BIBLIOGRAFÍA

ALONSO-VANTE, N.; Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, e-libro.net, Buenos Aires, Mayo, 2013.

ARCHILA, K., MANOSALVA, S.; Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursor butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilenodiamina para la oxidación de fenol en soluciones acuosas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013

AUGUGLIARO, V., NAZER, H., LODDO, V., MELE, A., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S.; Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions, Catalysis Today 151 (2010) 21–28

BERGER, T., SATOCA, D., JANKULOVSKA, M., VILLARREAL, T., GOMEZ, R.; The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes, ChemPhysChem 0000, 00, 1 – 53, 2012

BESSEGATO, G., CARDOSO, J., BOLDRIN, M.; Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes, Catalysis Today, 240 (2015) 100–106

BETANCUR, A., PÉREZ, F., CORREA, M., BARRERO, C.; Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational Analysis, Opt. Pura Apl. 45 (3) 269-275 (2012)

BILMES, S., CANDAL, R., ARANCIBIA, A., LOEB, B., RODRIGUEZ, J.; Fotocatálisis asistida por potencial, Universidad de Buenos Aires-Argentina, 2010

CARREÑO, M., Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGR soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014

CELIS, E., SUESCA, J.; Evaluación de la etilendiamina y la etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013

CHEN, C., HUANG, Y., CHUNG, W., TSAI, D., TIONG, K.; Raman spectroscopy study of the phase transformation on nanocrystalline titania films prepared via metal organic vapour deposition, *J Mater Sci: Mater Electron*.

CHEN, J., CHI-SOON, P.; Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, *Building and Environment*. 44 (2009) 1899 – 1906

CLEMENTE, J.; Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles, departamento de ingeniería textil y papelera, Universidad Politécnica de Valencia, España.

COLMENARES, J., MAGDZIARZ, A.; Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO₂ photocatalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366 (2013) 156-162

DAI, G., YU, J., LIU, G.; Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p – n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays. En: *J. Phys. Chem. C*. Vol. 115 (2011); p. 7339 – 7346.

DAI, J., YANG, J., WANG, X., ZHANG, L., LI, Y.; Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires, *Applied Surface Science* 349 (2015) 343–352

DUGUET, E., DELVILLE, M., MORNET, S.; Synthesis and Characterization of Iron Oxide Ferrite Nanoparticles and Ferrite-Based Aqueous Fluids

DUNNWALD, J., OTTO, J.; An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1167–1176.

FERNÁNDEZ, P; Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas, Departamento de física aplicada, Universidad de Granada, Granada, 2003

FORERO, J., ORTIZ, O., RIOS, F.; Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 3, núm. 1, diciembre, 2005, pp. 97-109

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.; TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515_582

FUJISHINA, A., HONDA, K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature publishing Group*, Vol 238, July 1972

GARCIA, F., LOPEZ, S., MARTINEZ, G.; Evaluation of doped silica with iron oxides and metallic pairs as absorbent of arsenate ions in aqueous media, *Revista Mexicana de ingeniería química* Vol. 6, No.2 (2007) 169-174

GARCIA, F., RAMÍREZ, E., MÉNDEZ, M., GORDILLO, A.; Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecano-síntesis, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales (28) 2008 111-120

Ghicov, A.; Electronic and ionic properties of TiO₂ nanotubes, Tesis doctoral, facultad de ingeniería, Universidad Erlangen-Nürnberg, Alemania, 2009

GIL, S., MARCHENA, M., FERNÁNDEZ, C., SÁNCHEZ-SILVA, L., ROMERO, A., VALVERDE, J.; Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. En: Appl. Catal. A. Vol. 450 (2013); p. 189 – 203.

GOPAL, K., VARGHESE, D., PAULOSE, M., SHANKAR, K., GRIMES, C.; A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, Solar energy materials and solar cells, Volume 90, Issue 14, 6 September 2006, pages 2011-2075

Gratzel, M.; Photoelectrochemical Cells, Nature, Vol 414, November 2001

GRAVES, P., JOHNSTON, C., CAMPANIELLO, J.; Raman Scattering in Spinel Structure Ferrites, Mat. Res. Bull., vol. 23, pp. 1651-1660, 1988

GUALDRÓN, A.; Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO₂ dopadas con Boro/grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014

HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A.; TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 12, (2005), pp. 8269–8285

HOSTERMAN, B.; Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides, Department of Physics, College of Sciences, University of Nevada, Las Vegas, August 2011

HOU, X., LIU, F., YAO, K., MA, H., DENG, J., LI, D., LIAO, B.; Photoelectrical properties of nitrogen doped TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of N⁺ implanted Ti foils, Materials Letters 124 (2014) 101–104

HOYER, P.; Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, Langmuir, 12 (1996) 1411-1413

HOYOS, L., RIVERA, D.; Preparación de nanotubos de Titanio sensibilizados con óxido de Bismuto (Bi₂O₃-TiO₂/Ti) para la degradación de glicerol bajo luz visible, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Bucaramanga, 2015.

JARAMILLO, C., TABORDA, G.; Photocatalysis: fundamental aspects for a adequate removal of pollutants, Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre 2006, págs. 71 – 88

JARAMILLO, C., TABORDA, G.; Photocatalysis: fundamental aspects for a adequate removal of pollutants, Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre 2006, págs. 71 – 88

JUN, L., GAO, H., WANG, H., LU, X., XU, G., WANG, D., CHEN, Z., ZHANG, X., ZHENG, Z., WU, Y., Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO₂ nanotube arrays, Applied Surface Science, Volume 351, 1 October 2015, pages 225-231

KANTA, A., POELMAN, M., DECROLY, A.; Electrochemical characterization of TiO₂ nanotube array photoanodes for dye-sensitized solar cell application, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ,133 (2015) 76–81

KARCI, A.; Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates,two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, *Chemosphere* 99 (2014) 1–18

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K.; Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 12 (1998) 3160-3163

KILINC, N., SENNIKA, E., AHSENA , A., ZIYA, Z ,; Fabrication and gas sensing properties of C-doped and un-doped TiO₂ nanotubes, *Ceramics International*, 40 (2014) 109–115 23

Korea

KURIAN, S., SEO, H., JEON, H.; Significant Enhancement in Visible Light Absorption of TiO₂ Nanotube Arrays by Surface Band Gap Tuning, Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133791, South

LEE, H.; Magnetic field effects on electron transfer reactions: heterogeneous photoelectrochemical hydrogen evolution and homogeneous self exchange reaction, Universidad de Iowa, Iowa, 2011

LEE, K., HAHN, R., SCHMUKI, P.; Photocatalytic H₂ production on self-decorated Au nanoparticles/TiO₂ nanotubes under visible light, *Electrochemistry Communications* 43 (2014) 105–108

LEE, K., LEE, E., YOO, B., SHIN, D.; Synthesis of ZnO-decorated TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 181– 186

LEI, B., SUN, W., SUN, Z.; Synthesis of visible-light absorbing CoFe₂O₄ sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrochemical performance, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3625-3629

LEI, B., SUN, W., SUN, Z.; Synthesis of visible-light absorbing CoFe₂O₄ sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrochemical performance, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3625-3629

LI, B., GAO, X., ZHANG, H., YUAN, C.; Energy Modeling of Electrochemical Anodization Process of Titanium Dioxide Nanotubes, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 404–410

LI, H., CAO, L., LUI, W., SU, G., DONG, B.; Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity, *Ceramics International* 38 (2012) 5791–5797

LI, L., ZHOU, Z., LEI, J., HE, J., LIU, P., PAN, F.; Nd₂O₃-decorated TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrocatalytic activity, *Materials Letters* 79 (2012) 252–255

LI, X., LI, Y., LI, F., SHUNGUI, Z., CHUNHUA, F., LIU, T.; Interactively interfacial reaction of iron-reducing bacterium and goethite for reductive dechlorination of chlorinated organic compounds, *Chinese Science Bulletin* , August 2009, Vol. 54, No. 16

MUTUMA, B., SHAO, G., KIM, W., KIM, H.; Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1-7

MUTUMA, B., SHAO, G., KIM, W., KIM, H.; Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1-7

PAL, N., KRYSCHI, C.; A facile UV-light mediated synthesis of l-histidine stabilized silver nanocluster for efficient photodegradation of methylene blue, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 404-405 (2015) 27-35

PALMAS, S., POZZO, P., MASCIA, M., VACCA, A., MATARRESE, R.; Investigation on the Adsorption and Photooxidation of Glycerol at TiO₂ Nanotubular Arrays, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012

POOARPORN, Y., WORAYINGYONG, A., WORNER, W., SONGSIRIRITTHIGUL, P., BRAUN, A.; A comparative study of doped and un-doped sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ photoelectrodes, *Water Science & Technology* Vol 55 No 12 pp 153-160

ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P.; TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904 - 2939

SEQUEDA, I., JOYA, L.; Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible, *Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga*, 2014

SHEBANOVA, O., LAZOR, P.; Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation, *J. Raman Spectrosc.* 2003; 34: 845-852.

SONG, H., SHANG, J., SUO, C.; Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Rectified Alternating Current Anodization, *J. Mater. Sci. Technol.*, (2014) 1-7

SOUSA, J., KRAMBROCK, K., PINHEIRO, M., ANDO, R., ALVES, W.; Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, Volume 394, 15 November 2014, pages 48-56

SREEKANTAN, S., HAZAN, R., LOCKMAN, Z.; Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method, *Thin Solid Films* 518 (2009) 16–21

VALLEJO, M., SAN ROMÁN, F., ORTIZ, I., ARABIEN, A.; Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment, *Chemosphere*, 118 (2015) 44-56

VILLARREAL, T., MAO, Y., WONG, S., GÓMEZ, R.; Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization, *Nanoscale*, 2010, 2, 1690–1698

WANG, H., LI, H., WANG, J., WU, J., LI, D., LIU, M., SU, P.; Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 744–750

XIONG, L., LI, J., YANG, B., YU, Y.; Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, *Journal of Nanomaterials* Volume 2012

XIONG, L., LI, J., YANG, B., YU, Y.; Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, *Journal of Nanomaterials* Volume 2012

YANG, K., PU, W., TAN, Y., ZHANG, M., YANG, C., ZHANG, J.; Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanotubes modified with polyaniline, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 777–784

YOON, J., HER, N., HAN, J., ZOH, k., YOON, Y.; Sonocatalytic-TiO₂ nanotube, Fenton, and CCl₄ reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation, *Separation and Purification Technology*, 141 (2015) 1–9

YU, H., MA, J., ZHANG, Y., ZHANG, X., SHI, W.; Cyclic voltammetry studies of TiO₂ nanotube arrays electrode: Conductivity and reactivity in the presence of H⁺ and aqueous redox systems, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6498– 6502

ZALNEZHADA, E., HAMOUDAB, A., FARAJIC, G., SHAMSHIRBANDD, S.; TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications, *Ceramics International*, 41 (2015) 2785–2793

ZHANG, Q., WANG, L., FENG, J., XU, H., YAN, W.; Enhanced photoelectrochemical performance by synthesizing CdS decorated reduced TiO₂ nanotube arrays, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 23431

ZHAO, J., XING, W., LI, Y., LU, K.; Solvothermal synthesis and visible light absorption of anatase TiO₂, *Materials Letters* 145 (2015) 332–335

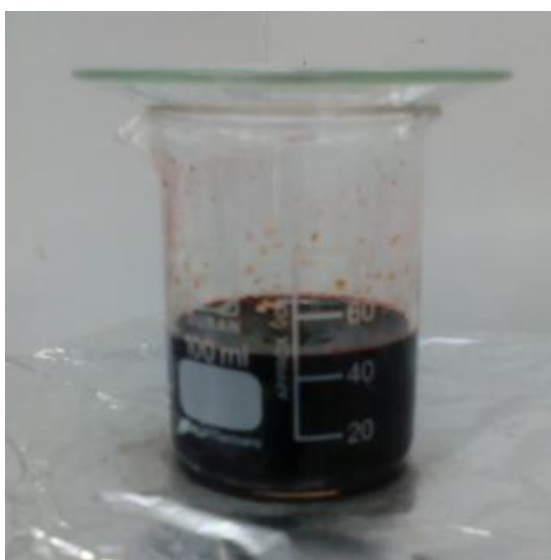
ZWILLING, V., CERETTI, E., FORVEILLE, A., DAVID, D., PERRIN, M., AUCOUTURIER, M.; Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629-637

ANEXOS

ANEXO A. Montaje del método de anodización química



ANEXO B. Síntesis hidrotérmica de la ferrita de hierro Fe_3O_4



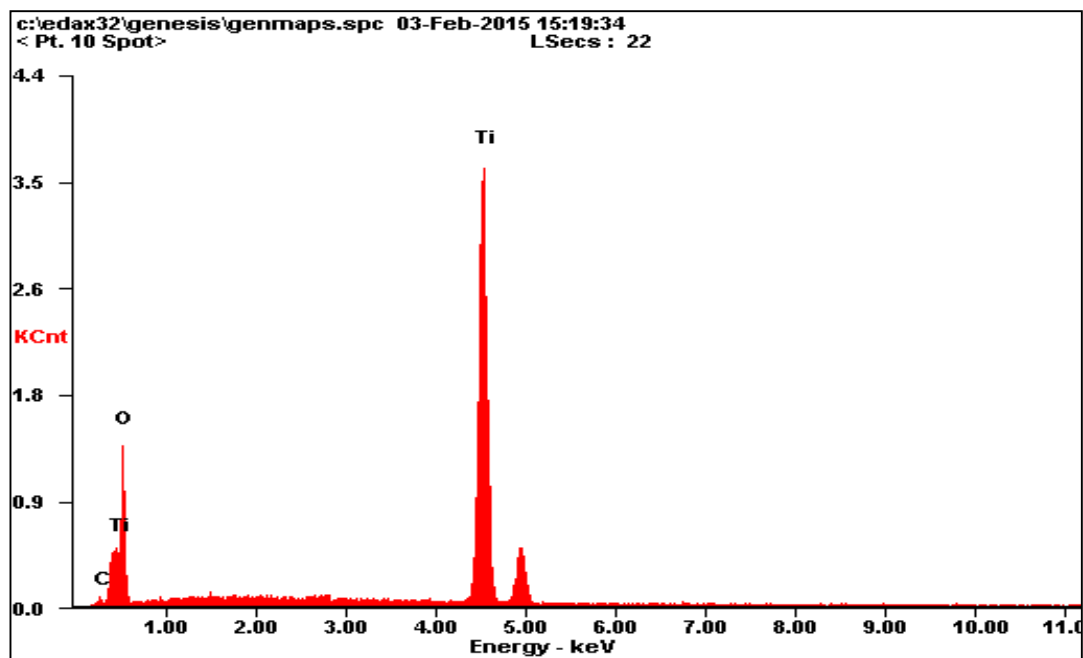
ANEXO C. Reactor de teflón empleado en la síntesis hidrotérmica



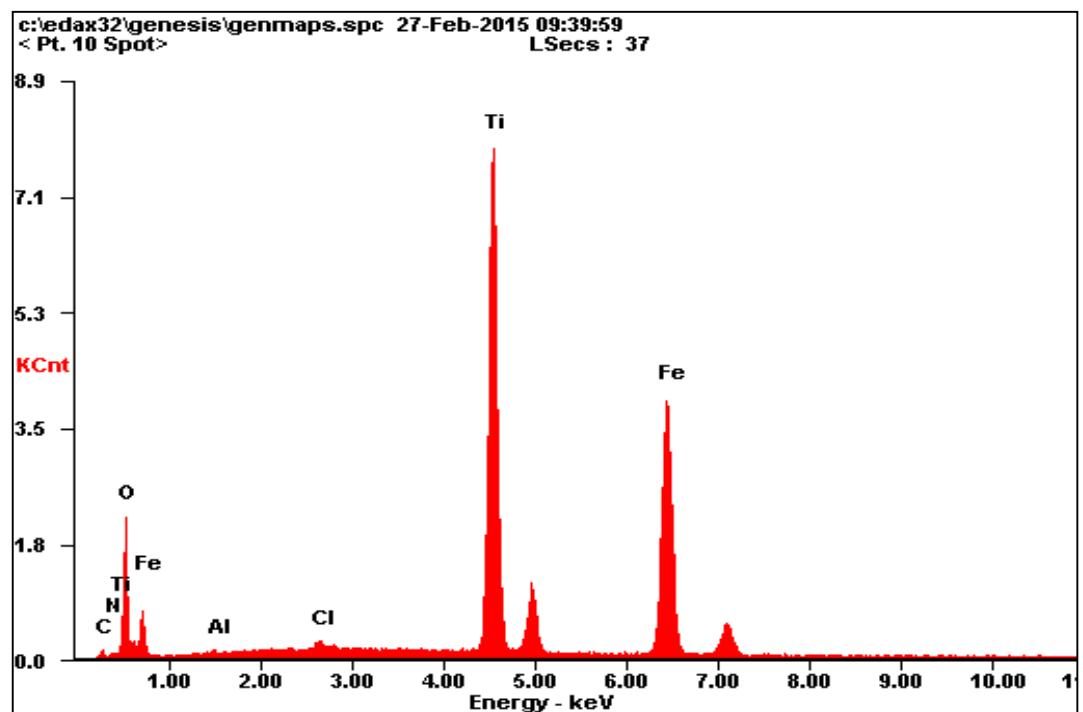
ANEXO D. Equipo empleado técnica DIP-COATING



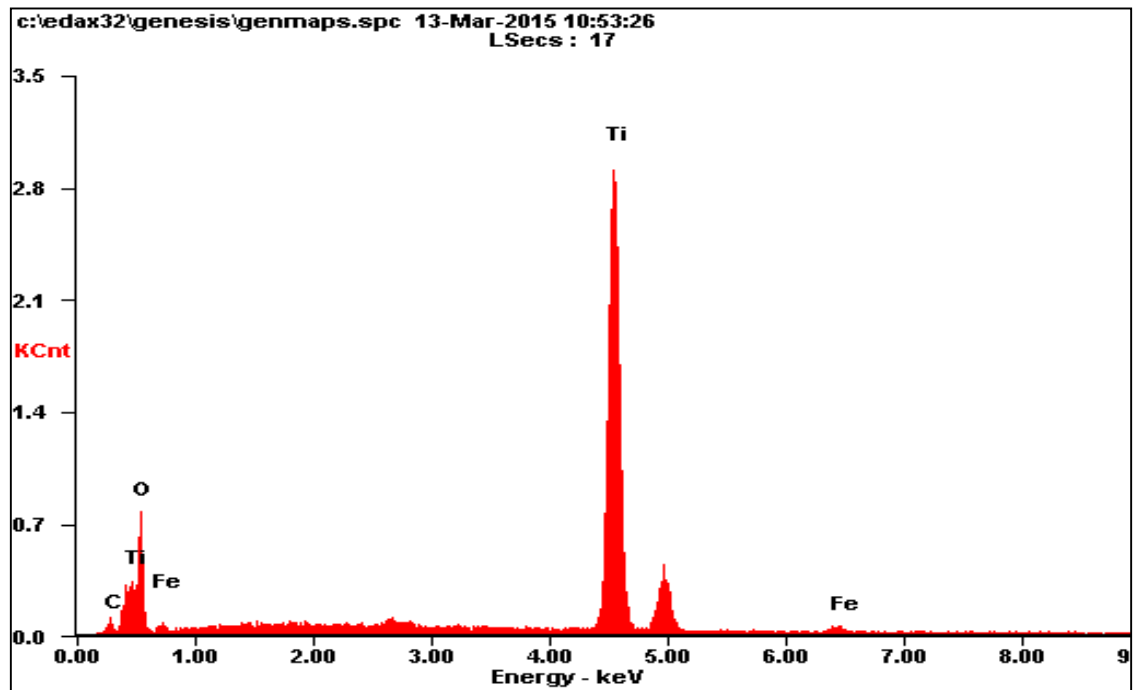
ANEXO E. Espectro de energía dispersiva (EDS) NT-TiO₂



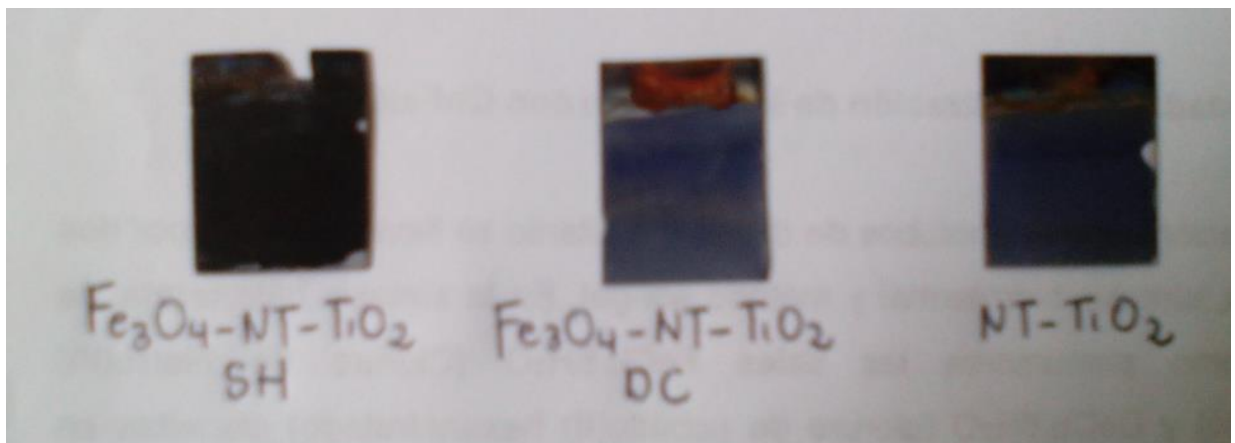
ANEXO F. Espectro de energía dispersiva (EDS) SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂



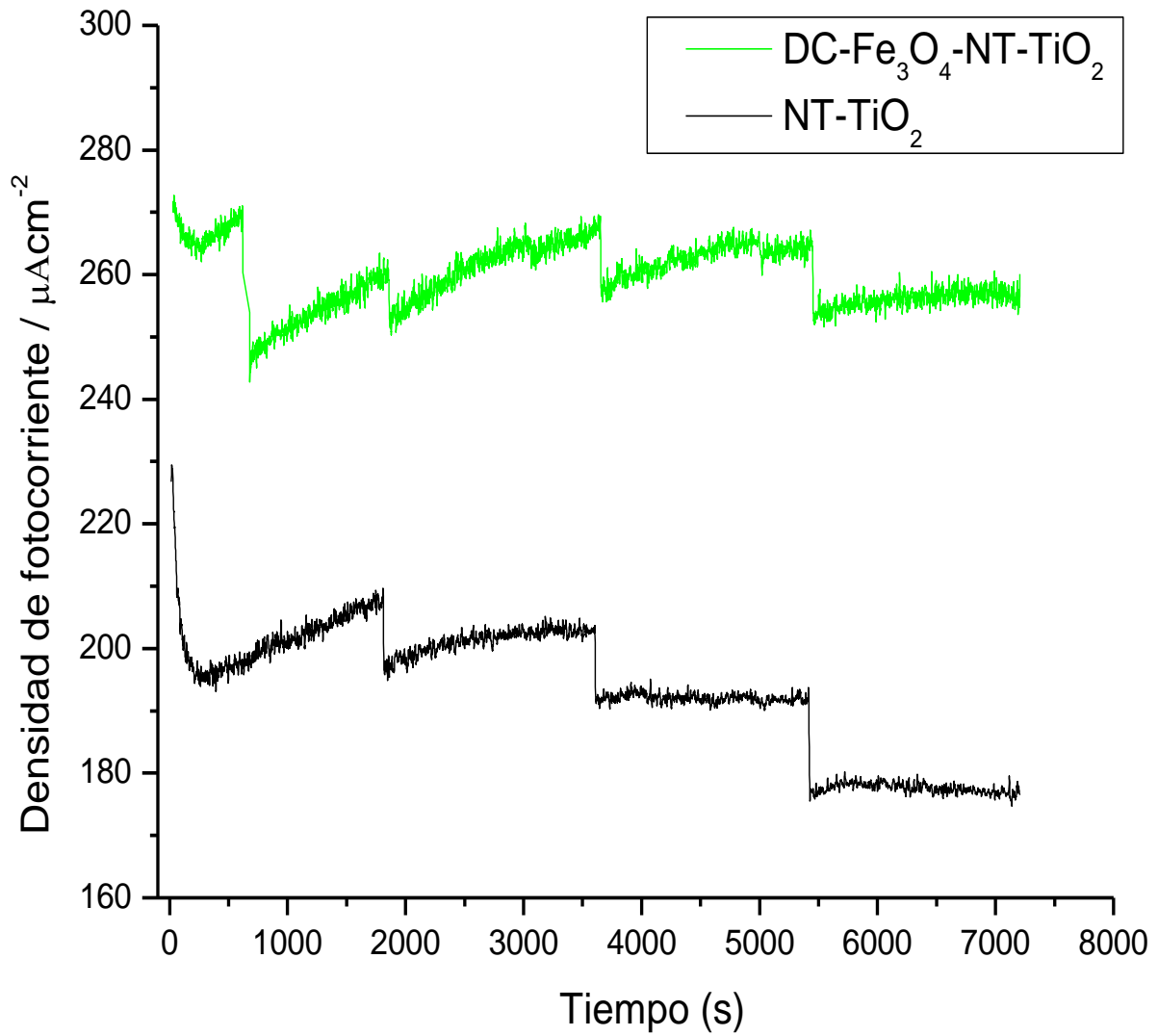
ANEXO G. Espectro de energía dispersiva (EDS) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂



ANEXO H. Películas sintetizadas (NT-TiO₂, DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ y SH-Fe₃O₄-NT-TiO₂)



ANEXO I. CRONOAMPEROGRAMA DEGRADACION DE GLICEROL PARA NT-TiO₂ y DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂



ANEXO J. CONDICIONES DE SEPARACIÓN CROMATOGRAFÍA DE GASES

1. Condiciones de separación cromatografía de gases	
Instrumento:	Agilent 6890 Series GC System G1540A
Liner:	Liner de PTV siliconado para inyección on column
Columna:	HP Innowax Polietilenglicol 30mx320µmx0.25µm
Jeringa de inyección:	10 µL
Gas de arrastre:	Nitrógeno
Presión:	8,67 psi N2
Flujo de la columna	1,7 mL/min, velocidad promedio de 31 cm/seg
Temperatura del horno:	Inicial 80 °C, 20 °C/minuto hasta 130 °C, 20° C/minuto hasta 215 °C, 20 °C/minuto hasta 225 °C, 20 °/minutos hasta 240 °C, todas mantenidas 5 minutos
Tipo de inyector	Inyector split-splitless
Modo de inyección	Manual
Volumen de inyección	1 µL
Presión:	8,67 psi N2
Flujo:	37,4 mL/min
Temperatura del inyector	240 °C
Detalles del detector	FID
Procesamiento de datos	
Software:	Agilent Chemstation

ANEXO K. Espectro de energía dispersiva (EDS) DC-Fe₃O₄-NT-TiO₂ después de las pruebas de oxidación

