

**“FOTOCATÁLISIS EN NANOTUBOS  
METAESTABLES DE TiO<sub>2</sub> SOBRE ELECTRODOS DE  
Ti PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE  
METILO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA  
ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

**I.Q. CELESTE YUNUETH TORRES LÓPEZ**



Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado  
Coordinador de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de la alumna CELESTE YUNUETH TORRES LÓPEZ, una vez leída y revisada la tesis “**FOTOCATÁLISIS EN NANOTUBOS METAESTABLES DE TiO<sub>2</sub> SOBRE ELECTRODOS DE Ti PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERÍA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 02 días del mes de Septiembre del año dos mil trece.

---

Dr. Germán Buitrón Méndez  
Presidente

---

Dr. José Martín Yáñez Limón  
Secretario

---

Dr. Raúl Ortega Borges  
Vocal

---

Dr. Juan Manríquez Rocha  
Vocal

---

Dr. José de Jesús Pérez Bueno  
Vocal

---

## RESUMEN

---

En este trabajo se estudió la degradación del colorante azo Naranja de metilo (NM) por fotocátalisis en presencia de electrodos de Ti y estructuras nanotubulares metaestables de  $\text{TiO}_2$ , generadas a temperatura ambiente. Cabe resaltar el hecho de que fue posible obtener la fase anatasa sin tratamiento térmico, simplemente al poner en contacto el NM con las placas modificadas con nanotubos, lo que se pudo demostrar a través de Difracción de Rayos X (DRX). Ahora bien, antes de someter las placas de Ti al proceso de generación de nanotubos, se aplicó sandblasting (sólo a los ánodos) utilizando como material abrasivo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con tamaño del orden de 1 a 2 mm, esto se realizó como una medida para fijar al sustrato la película de nanotubos formada. Una vez tratadas las placas de Ti con la técnica anterior, se procedió a la fabricación de nanotubos bajo el proceso de anodizado-disolución, utilizando un medio orgánico, etilenglicol 98% V/V,  $\text{H}_2\text{O}$  2% V/V y  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 % P/P, a 60 V.

La decoloración y degradación del NM se evaluó a través de dos vías: catalítica y fotocatalítica. Para el análisis fotocatalítico se realizaron dos tipos de pruebas, la primera con 1 h de exposición a luz UV y 96 h de contacto con el NM, y la segunda con 4 h de exposición a luz UV, sin tiempo de contacto adicional. Para todas las pruebas anteriores se sumergieron las placas de Ti con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en 15 mL de una solución acuosa de NM, con una concentración de 20 mg/L; tomando en cuenta que para la decoloración catalítica fue indispensable mantener un ambiente de completa oscuridad, mientras que para la decoloración fotocatalítica resultó necesario someter la muestra a luz UV, siendo la mayor contribución en 250 nm.

Los efectos de decoloración y degradación se midieron por medio de espectrofotometría UV-vis y Carbón Orgánico Total (COT), obteniéndose valores del orden del 90% para ambos procesos. Por otro lado, la mineralización de las pruebas fotocatalíticas no resultó tan eficiente como la decoloración y degradación, obteniéndose valores del orden de 12 y 49% de reducción del COT.

---

## ABSTRACT

---

In this work, the degradation of azo dye Methyl Orange (MO) was studied by photocatalysis in the presence of Ti electrodes and TiO<sub>2</sub> nanotubular metastable structures, generated at room temperature. It should be noted that it was possible to obtain anatase phase without heat treatment, simply by contacting the MO with nanotube modified plates, which was demonstrated by X-Ray Diffraction (XRD). Then, before subjecting the Ti plates to the nanotube generation process, sandblasting was applied (only the anode) using as abrasive material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with sizes of approximately 1 to 2 mm, this was done as a measure to fix the formed nanotube film onto the substrate. Once treated the Ti plates with the previous technique, we proceeded to the production of nanotubes under anodized – dissolution process using an organic medium, 98 vol % ethylene glycol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 2 vol % H<sub>2</sub>O and 0.3 wt % NH<sub>4</sub> at 60 V.

The discoloration and degradation of MO was assessed in two ways: catalytic and photocatalytic. For photocatalytic analysis two types of tests were performed, the first with 1 h of exposure to UV light and 96 h of contact with the MO, and the second with 4 h of exposure to UV light, without additional contact time. For all the above tests, Ti plates with TiO<sub>2</sub> nanotubes were dipped into 15 mL of an aqueous solution of MO, at a concentration of 20 mg/L, taking into account that for catalytic discoloration was essential to maintain an environment of complete darkness, whereas photocatalytic discoloration was necessary subjecting the sample to UV light, being its greatest contribution at 250 nm.

The effects of discoloration and degradation were measured by UV-vis spectrophotometry and Total Organic Carbon (TOC), obtaining values of around 90% for both processes. On the other hand, the mineralizations on photocatalytic tests were not as efficient as discoloration and degradation, yielding values into the range of 12 and 49% of TOC reduction.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:**

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

**Dr. Juan Manríquez Rocha**

---

## AGRADECIMIENTOS

---

En primera instancia agradezco a Dios y a la Virgen de Juquila por permitirme terminar mi maestría y con esto culminar uno de tantos sueños.

También agradezco a mi madre por ser un ejemplo de entereza, persistencia y lucha constante, gracias por no haberte rendido en los momentos tan difíciles que pasamos, te amo y te admiro como no tienes idea mamá.

A mi padre agradezco todos sus consejos y apoyo para ir en busca de mis sueños, gracias por estar a mi lado, te amo papá.

A mi hermana Eunice le agradezco su apoyo incondicional, su amor, e incluso sus regaños, ya que sé que lo hace porque desea lo mejor para mi, te amo hermana.

A mi hermano Raúl le agradezco sus consejos, su apoyo, su ejemplo de fortaleza y sensibilidad humana, te amo hermano.

A mi hermana Claudia le agradezco el haberme impulsado a seguir mis sueños, gracias por darme valor en los momentos que más lo necesité y por vivir juntas este sueño llamado maestría en Querétaro, te amo hermana.

A mi cuñado Antonio le agradezco todo su apoyo, cariño, consejos y por ser un ejemplo de generosidad, sólo espero que no cambies esas cualidades que te hacen ser como eres.

Gracias infinitas a mi asesor de tesis, el Dr. José de Jesús Pérez Bueno, le agradezco que haya compartido sus conocimientos y su valioso tiempo, gracias por haber sido un “Padre científico” ejemplar.

Agradezco enormemente a Abel Hurtado del CIMAV, unidad Chihuahua, por el apoyo en los análisis HRTEM y a Eleazar Urbina del CINVESTAV, unidad Querétaro, por la ayuda brindada en los análisis SEM.

También agradezco a mis amigas de toda la vida Berenice, Yareli y Sheila, gracias por estos 16 años de amistad, que espero sean muchos más.

Gracias a mis amigos nuevos, es decir, los que se forjaron en el transcurso de mi estancia de maestría, Karina, Erika, Etelvina, Flavio, Xóchitl y Elizabeth, gracias por hacer de esta etapa una aventura inolvidable, los quiero mucho.

Por último agradezco a CIDETEQ y CONACyT por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

---

## DEDICATORIA

---

“El éxito en la vida va ligado con el crecimiento personal, profesional y con el amor que uno mismo se tenga”

Anónimo.

Esta tesis se la dedico:

A mis padres, ya que sin su amor, consejos y constante esfuerzo no hubiera sido posible trazar mi propio camino.

A Dios y a la Virgen de Juquila, ya que al igual que mis padres han sido pilares y fuentes de apoyo, sabiduría y amor incondicional.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, mi director de tesis, quien me dio la oportunidad de ser partícipe en este proyecto y me brindó además conocimientos, confianza y apoyo.

A mi hermana Claudia por celebrar conmigo mis triunfos y por no dejarme desfallecer en los momentos difíciles, pero sobre todo por ser una excelente amiga, cómplice, terapeuta y mucho más.

Por último, a todas aquellas personas que de una u otra forma han estado a mi lado (física y/o espiritualmente) tanto en los buenos como en los malos momentos de mi vida.



---

## ÍNDICE GENERAL

---

<b>RESUMEN .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>VI</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introducción general.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Definición del problema.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Justificación .....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Hipótesis .....</b>	<b>4</b>
<b>1.5 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
1.5.1 Objetivo general.....	5
1.5.2 Objetivos particulares .....	5
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Procesos de Oxidación avanzada (POA's) .....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Ventajas de los POA's .....	8
<b>2.2 Fotocatálisis heterogénea .....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Condiciones en que puede aplicarse la fotocatálisis .....	12
2.2.2 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis .....	13
2.2.3 Tecnologías basadas en el uso de lámparas.....	17
2.2.4 Materiales para fotocatálisis .....	17
2.2.4.1 Materiales no soportados .....	17
2.2.4.2 Materiales soportados.....	18
<b>2.3 Agua y contaminación .....</b>	<b>22</b>
2.3.1 Principales contaminantes del agua .....	23
<b>2.4 Titanio .....</b>	<b>24</b>

<b>2.5 Óxidos de titanio .....</b>	<b>26</b>
2.5.1 Disolución sólida de oxígeno en titanio.....	27
2.5.2 Monóxido de titanio (TiO) .....	27
2.5.3 Sesquióxido de titanio (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	28
2.5.4 Dióxido de titanio .....	28
<b>2.6 Nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodizado de Ti .....</b>	<b>31</b>
2.6.1 Electrodoos compositos de titania/titanio (TiO <sub>2</sub> /Ti) .....	33
2.6.2 Proceso de formación de nanotubos .....	34
<b>2.7 Naranja de metilo .....</b>	<b>35</b>
<b>2.8 Sandblasting.....</b>	<b>35</b>
<b>2.9 Modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood.....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Descripción de la metodología .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Materiales y reactivos .....</b>	<b>43</b>
3.2.1 Materiales para la generación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	43
3.2.2 Reactivos para la generación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	43
3.2.3 Materiales y reactivos para las pruebas de fotocátalisis .....	44
<b>3.3 Equipos utilizados.....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Condiciones utilizadas para la generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM).....</b>	<b>49</b>
<b>4.3 Difracción de Rayos X (DRX) .....</b>	<b>55</b>
4.3.1 Obtención de fase anatasa.....	56
4.3.2 Composición química y tamaño de cristales.....	57
<b>4.4 Glow Discharge Spectrometer (GDS).....</b>	<b>59</b>
<b>4.5 Curva de calibración del NM .....</b>	<b>60</b>
<b>4.6 Espectro de absorción de la lámpara UV.....</b>	<b>62</b>
<b>4.7 Rapidez de degradación .....</b>	<b>63</b>

<b>4.8 Reacciones representativas del proceso de formación de nanotubos y fotocatalítico.....</b>	<b>65</b>
<b>4.9 Orden de la reacción fotocatalítica.....</b>	<b>66</b>
4.9.1 Cálculo del orden de reacción .....	67
4.9.1.1 Ajuste a una reacción de primer orden .....	68
4.9.1.2 Ajuste a una reacción de segundo orden .....	69
4.9.2 Datos cinéticos obtenidos.....	70
<b>4.10 Prueba catalítica (sin exposición a luz UV).....</b>	<b>70</b>
4.10.1 Efecto de decoloración .....	70
4.10.2 Efecto de degradación.....	75
<b>4.11 Pruebas fotocatalíticas .....</b>	<b>78</b>
4.11.1 Prueba con 1 h de exposición a luz UV y 4 días de contacto con NM.....	79
4.11.1.1 Efecto de decoloración.....	79
4.11.1.2 Efecto de degradación .....	85
4.11.2 Prueba con 4 h de exposición a luz UV .....	88
4.11.2.1 Efecto de decoloración.....	88
4.11.2.2 Efecto de degradación .....	90
<b>4.12 Análisis comparativo entre las pruebas catalíticas y fotocatalíticas .....</b>	<b>93</b>
<b>4.14 Análisis del precipitado formado en el proceso de anodizado – disolución .</b>	<b>96</b>
<b>4.15 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) .....</b>	<b>100</b>
4.15.1 Prueba con 2 h de anodizado .....	100
4.15.2 Prueba con 4 h de anodizado .....	102
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>105</b>
<b>5.1 Conclusiones.....</b>	<b>105</b>
<b>5.2. Perspectivas .....</b>	<b>107</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>108</b>
<b>ANEXO A. Difracción de Rayos X (DRX) .....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO B. Espectroscopía UV – visible .....</b>	<b>119</b>
<b>ANEXO C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM).....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO D. Carbono Orgánico Total (COT) .....</b>	<b>126</b>

**ANEXO E: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)**

..... 127

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Procesos que ocurren en la interface semiconductor - electrolito bajo iluminación [7] .....	11
<b>Figura 2.</b> Proceso de fotocatalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética [109].....	11
<b>Figura 3.</b> Estructuras cristalinas del titanio (fases $\alpha$ -Ti y $\beta$ -Ti) [114].....	26
<b>Figura 4.</b> Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> : a) TiO <sub>2</sub> rutilo, b) TiO <sub>2</sub> anatasa, c) TiO <sub>2</sub> brookita [115]. .....	31
<b>Figura 5.</b> Representación estructural de la molécula naranja de metilo. ....	35
<b>Figura 6.</b> Placas de Ti utilizadas como sustrato para la generación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . ....	38
<b>Figura 7.</b> Montaje de celda utilizada para anodizado de las placas de Ti.....	39
<b>Figura 8.</b> Inmersión de las placas de Ti modificadas en el colorante NM.....	40
<b>Figura 9.</b> Metodología de proyecto. ....	42
<b>Figura 10.</b> Sandblast Grupo Horus, S.A. de C.V., marca Tezca.....	45
<b>Figura 11.</b> Analizador GDS (Glow Discharge Spectrometer), modelo 850A, marca Leco. ....	45
<b>Figura 12.</b> Espectrofotómetro Ultravioleta Visible, modelo Cintra 10, Marca GBS. ....	45
<b>Figura 13.</b> Fuente de poder: Laboratory Power Supply GPR-7510HD, marca Equipar, S.A. de C.V. ....	45
<b>Figura 14.</b> Microscopio electrónico de barrido ,Scanning Microscope JSM – 5400LV, marca Jeol.....	46
<b>Figura 15.</b> Limpiador ultrasónico (sonicador), modelo 8890, marca Cole – Parmer.....	46
<b>Figura 16.</b> Placa de agitación magnética: Modelo Color Squid S1 (white), marca IKA. ....	46

<b>Figura 17.</b> Difractómetro de Rayos X, D8 Advance, marca Bruker Axs.....	46
<b>Figura 18.</b> Analizador de TOC (Total Organic Carbon), modelo TOC-V <sub>CSN</sub> , marca Schimadzu. ....	46
<b>Figura 19.</b> Mufla digital modelo FD1545, marca Thermolyne.....	46
<b>Figura 20.</b> Micrografía SEM (15 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P NH <sub>4</sub> F y 2 % V/V H <sub>2</sub> O en etilenglicol, a 60 V. A) 2000 X, B) 5000 X, C) 5000 X, D) 5000 X.....	50
<b>Figura 21.</b> Micrografía SEM (15 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P NH <sub>4</sub> F y 2 % V/V H <sub>2</sub> O en etilenglicol, a 60 V. A) 20,000 X, B) 20,000 X, C) 50,000 X, D) 15,000 X.....	51
<b>Figura 22.</b> Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P NH <sub>4</sub> F y 2 % V/V H <sub>2</sub> O en etilenglicol, a 60 V. A) 10,000 X, B) 25,000 X, C) 50,000 X, D) 100,000 X.....	52
<b>Figura 23.</b> Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P NH <sub>4</sub> F y 2 % V/V H <sub>2</sub> O en etilenglicol, a 60 V; 25,000 X. Imagen B correspondiente a la Fig. 22.....	53
<b>Figura 24.</b> Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P NH <sub>4</sub> F y 2 % V/V H <sub>2</sub> O en etilenglicol, a 60 V; 100,000 X. Imagen D correspondiente a la Fig. 22.....	54
<b>Figura 25.</b> Micrografía SEM que muestra un corte transversal de una placa de Ti modificada con nanotubos de TiO <sub>2</sub> , con un tiempo de anodizado de 2 h.....	55
<b>Figura 26.</b> Difractograma de una placa de Ti anodizada en medio orgánico.....	56
<b>Figura 27.</b> Gráfica GDS de una muestra obtenida en un medio orgánico (30 min anodizado), sin sandblasting, antes de tratamiento con NM. ....	59
<b>Figura 28.</b> Gráfica GDS de una muestra obtenida en un medio orgánico (30 min anodizado), sin sandblasting, después de tratamiento con NM. ....	60
<b>Figura 29.</b> Espectro de absorción del NM, $\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$ . ....	61
<b>Figura 30.</b> Curva de calibración para el NM (5 a 30 ppm). ....	62

<b>Figura 31.</b> Espectro de absorción de la lámpara de Hg utilizada para las pruebas fotocatalíticas. ....	63
<b>Figura 32.</b> Gráfica de ajuste para el orden de reacción 1.....	68
<b>Figura 33.</b> Gráfica de ajuste para el orden de reacción 2.....	69
<b>Figura 34.</b> Proceso de decoloración del NM vía catalítica. A) 24 h, B) 48 h, C) 72 h, D) 96 h. ....	71
<b>Figura 35.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L), correspondientes de M1- M6 (después de 96 h), para la prueba sin exposición a luz UV. ....	72
<b>Figura 36.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M1 (muestra utilizada previamente en otra prueba de decoloración) para la prueba sin exposición a luz UV.....	73
<b>Figura 37.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M3 (2 h anodizado) de la prueba sin exposición a luz UV. ....	74
<b>Figura 38.</b> Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para las muestras 3, 4, 5 y 6 de la prueba sin luz UV. ....	77
<b>Figura 39.</b> Proceso de decoloración del NM vía fotocatalítica. A) 24 h, B) 48 h, C) 72 h, D) 96 h. ....	79
<b>Figura 40.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L), correspondientes de M1- M6 (después de 96 h) para la prueba con exposición a luz UV. ....	80
<b>Figura 41.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M1 (muestra utilizada previamente en otra prueba de decoloración) para la prueba con exposición a luz UV.....	82
<b>Figura 42.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M3 (2 h de anodizado) de la prueba con exposición a luz UV. ...	84
<b>Figura 43.</b> Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para las muestras 3, 4, 5 y 6 de la prueba con luz UV. ....	87
<b>Figura 44.</b> Proceso de decoloración del NM vía fotocatalítica. A) 1 h, B) 2 h, C) 3 h, D) 4 h. ....	89

<b>Figura 45.</b> Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la prueba con exposición a luz UV hasta decoloración (4 h). .....	89
<b>Figura 46.</b> Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para una muestra expuesta a 4h de luz UV. ....	92
<b>Figura 47.</b> Precipitado formado en los electrolitos utilizados en los procesos de anodizado.....	96
<b>Figura 48.</b> Precipitado separado del electrolito. ....	97
<b>Figura 49.</b> Difractograma para caracterizar el precipitado formado en los anodizados.	97
<b>Figura 50.</b> Estructura tridimensional del $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ , vista lateral.....	98
<b>Figura 51.</b> Estructura tridimensional ordenada del $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ , vista frontal. ....	99
<b>Figura 52.</b> Micrografías HRTEM para una muestra anodizada 2 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico y sometida a una prueba fotocatalítica (1h de exposición a luz UV, 96 h de contacto con el NM). a) Nanotubos de $\text{TiO}_2$ . b) Amplificación de los nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....	100
<b>Figura 53.</b> Micrografía HRTEM con dominios cristalinos para una muestra anodizada 2 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico.....	101
<b>Figura 54.</b> Micrografías HRTEM para una muestra anodizada 4 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico y sometida a una prueba fotocatalítica (1h de exposición a luz UV, 96 h de contacto con el NM). a) Nanotubos de $\text{TiO}_2$ . b) Nanopartículas de $\text{TiO}_2$ . ....	102
<b>Figura 55.</b> Micrografía HRTEM con dominios cristalinos para una muestra anodizada 4 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico.....	103
<b>Figura 56.</b> Diagrama de un Difractómetro de Rayos X. T = Fuente de Rayos X, S = Muestra, C = Detector, O = Eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra [116].....	118
<b>Figura 57.</b> Niveles de energía en una molécula [117].....	119
<b>Figura 58.</b> Espectro electromagnético [117].....	120
<b>Figura 59.</b> Diagrama que muestra la incidencia de luz sobre una disolución [117]...	121
<b>Figura 60.</b> Diagrama de un espectrofotómetro [117].....	122
<b>Figura 61.</b> Componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido [118].....	125



**Figura 62.** Componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión [118]..... 127

---

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [7].	7
<b>Tabla 2.</b> Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno [7].	8
<b>Tabla 3.</b> Algunas propiedades físicas del TiO <sub>2</sub> [115].	29
<b>Tabla 4.</b> Resumen de las condiciones empleadas en el proceso de anodizado para la generación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .	39
<b>Tabla 5.</b> Composición química y tamaño de cristales determinados por DRX.	58
<b>Tabla 6.</b> Datos utilizados para la curva de calibración.	61
<b>Tabla 7.</b> Datos para gráfica de orden de reacción 1.	68
<b>Tabla 8.</b> Datos para gráfica de orden de reacción 2.	69
<b>Tabla 9.</b> Condiciones utilizadas para las muestras M1 – M6.	71
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje de variación de color para la prueba sin exposición a luz UV.	74
<b>Tabla 11.</b> Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba catalítica.	75
<b>Tabla 12.</b> Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba catalítica.	76
<b>Tabla 13.</b> Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba catalítica.	77
<b>Tabla 14.</b> Eficiencias de degradación del NM para la prueba sin exposición a luz UV.	78
<b>Tabla 15.</b> Porcentaje de variación de color para la prueba con 1 h de exposición a luz UV.	83
<b>Tabla 16.</b> Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba fotocatalítica (1 h de luz UV).	85

<b>Tabla 17.</b> Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (1 h luz UV). .....	86
<b>Tabla 18.</b> Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (1 h luz UV). .....	86
<b>Tabla 19.</b> Eficiencias de degradación del NM para la prueba con 1 h de exposición a luz UV. ....	88
<b>Tabla 20.</b> Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV). .....	90
<b>Tabla 21.</b> Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV). .....	91
<b>Tabla 22.</b> Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV). .....	91
<b>Tabla 23.</b> Eficiencias de degradación del NM para la prueba con 4h de exposición a luz UV. ....	93
<b>Tabla 24.</b> Eficiencias de decoloración y degradación para los tres tipos de pruebas. ...	94
<b>Tabla 25.</b> Porcentajes de reducción del COT para las pruebas fotocatalíticas.....	95

---

## NOMENCLATURA

---

Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Angstrom	Å
Carbono Orgánico Total	COT o TOC
Difracción de Rayos X	DRX
Dióxido de titanio	$\text{TiO}_2$
Electrón/hueco	$e^-/h^+$
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Fluoruro de amonio	$\text{NH}_4$
Giga pascales	GPa
Glow Discharge Spectrometer	GDS
Gramos	g
Gramos por centímetro cúbico	$\text{g}/\text{cm}^3$
Hexagonal compacta, en inglés hexagonal close-packed	hcp
Horas	h
Joules por gramo por grados centígrados	$\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$
Kilo hertz	KHz
Kilo volts	kV
Kilogramos fuerza por centímetro cuadrado	$\text{kgf}/\text{cm}^2$
Longitud de onda	$\lambda$
Mega pascales	MPa
Micro ohms metro	$\mu\Omega\text{m}$
Micrómetros	$\mu\text{m}$
Microscopía Electrónica de Barrido	MEB o SEM
Microscopía Electrónica de Transmisión	TEM
Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	HRTEM
Mili volts por segundo	$\text{mV}/\text{s}$
Mili watts por centímetro cuadrado	$\text{mW}/\text{cm}^2$
Miligramos por litro	$\text{mg}/\text{L}$
	XVIII

Mililitros por minuto	mL/min
Minutos	min
Nanómetros	nm
Naranja de metilo	NM
Partes por billón	ppb
Partes por millón	ppm
Porcentaje Peso/Peso	%P/P
Porcentaje Volumen/Volumen	%V/V
Potencial redox	E°
Procesos de Oxidación Avanzada	POA's
Radical hidroxilo	OH•
Revoluciones por minuto	rpm
Superóxido	O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
Titanio	Ti
Ultravioleta	UV
Ultravioleta – visible	UV - vis
Unidades arbitrarias	u.a.
Volt	V
Volts por minuto	V/min
Watts por metro por grados centígrados	W/m°C

---

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Introducción general

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [1]. 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 [2-3].

En general, los efluentes que contienen colorantes se tratan por vía biológica, adsorción, membranas, coagulación-floculación, oxidación-ozonización y Procesos de Oxidación Avanzada (POA's). Los POA's han sido desarrollados para degradar contaminantes no biodegradables del agua para consumo humano y de efluentes industriales en especies no dañinas (por ejemplo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ). La fotocatalisis heterogénea en combinación de  $\text{TiO}_2$  y luz UV es considerada uno de los POA's más prometedores para la degradación de compuestos orgánicos solubles en agua [4].

De esta manera, la degradación de un colorante orgánico por irradiación de luz puede generarse por tres mecanismos: a) mediante un proceso de fotólisis inducido por la energía proveniente de la fuente de radiación, b) por un proceso de fotosensitización donde la radiación visible excita electrones de los enlaces  $\pi$  de la molécula del colorante y éstos son inyectados en la banda de conducción del semiconductor con la consecuente oxidación del colorante, y c) mediante un proceso de fotocatalisis convencional donde la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, por acción de la energía radiante produce sitios activos (huecos) para la oxidación del colorante [5].

En este proyecto se propone la fabricación de Ti en conformación de placa con superficies de  $\text{TiO}_2$  nanotubular. La decoloración y degradación de soluciones acuosas de Naranja de Metilo (NM) se evaluó a través de dos vías: fotocatalítica y catalítica. Para la vía fotocatalítica se realizó un montaje experimental para la exposición a luz UV y la posterior decoloración y degradación del NM. Mientras que para la vía catalítica sólo fue necesario un ambiente de obscuridad para generar los efectos mencionados anteriormente.

El compuesto modelo a degradar en este proyecto, como se menciona anteriormente, fue el NM, un colorante de estructura simple con un único enlace azo ( $\text{N}=\text{N}$ ), frecuentemente usado como indicador de la actividad fotocatalítica de la titania. El NM es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y como indicador ácido-base. Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en agua [6], razón por la cual se propone emplear fotocatalisis, la que pertenece a los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), los cuales tienen la función de degradar compuestos que no se pueden degradar por vía orgánica (aeróbica o anaeróbicamente). En la sección 2.1 se explica a detalle en qué consisten los POA's.

Por último, en términos generales se considera a la fotocatalisis en  $\text{TiO}_2$  como una alternativa con gran potencial y ampliamente investigada para la descomposición de moléculas de contaminantes orgánicos en agua. Por otro lado, las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  por anodizado y disolución sobre titanio es un área reciente de investigación en fotocatalisis, lo que en conjunto incrementa la eficiencia de degradación del NM.

## 1.2 Definición del problema

Para remover contaminantes orgánicos del agua, se han buscado nuevos materiales y tecnología para aplicarla en sistemas de tratamiento. Se propone el empleo de fotocátalisis en  $\text{TiO}_2$  (titania) como una alternativa con gran potencial y ampliamente investigada para la descomposición de dichos contaminantes.

Debido a que el  $\text{TiO}_2$  cuando se obtiene por síntesis química, y de manera comercial se encuentran en forma de polvo, se desea darle una estructura tipo nanotubos crecidos directamente a partir del metal de titanio. Además, a diferencia de las estructuras obtenidas de manera convencional (con tratamiento térmico), se busca generar estructuras nanotubulares a temperatura ambiente. Las ventajas de los nanotubos son:

- El área activa efectiva en contacto con la solución. Debido a la naturaleza cilíndrica de los nanotubos, se presenta un mayor contacto de la solución con dichas estructuras, logrando penetrar el NM al interior de los nanotubos, generando esto un incremento en las posibilidades de degradación del colorante.
- El alto ordenamiento.
- El soporte sobre Ti lo cual ofrece mayor ventaja al poder emplearse con agua en un proceso continuo.

Los tres puntos anteriores se consideran ventajas con respecto a  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado ya que las características de los nanotubos proporcionan una descomposición catalítica superior de componentes orgánicos debido a que permiten la fácil difusión de los contaminantes dentro de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Además el utilizar  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado implica que, una vez terminado el proceso de fotocátalisis, sea necesario realizar una limpieza del agua sometida al tratamiento, ya que quedarán suspendidas las nanopartículas. En cambio, si se utilizan los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ya no



es necesario aplicar un proceso adicional de limpieza al agua tratada por el proceso fotocatalítico.

### **1.3 Justificación**

La contaminación proveniente de aguas residuales, agrícolas, industriales y domésticas está provocando que los recursos hídricos, tanto superficiales como subterráneos, sean cada vez más escasos, de insuficiente calidad y a un creciente costo para una población en aumento. Por tal motivo se han buscado desarrollos tecnológicos en materiales que resulten útiles para dar tratamiento al agua contaminada, como es el caso del dióxido de titanio; este reactivo se seleccionó porque presenta baja toxicidad, buena estabilidad química, su costo es accesible y es química y biológicamente inerte.

Con el desarrollo de este proyecto se busca dar solución a la contaminación de algunos compuestos orgánicos mediante el uso de estructuras nanotubulares metaestables de  $\text{TiO}_2$ .

### **1.4 Hipótesis**

Es posible eficientizar la degradación del naranja de metilo en agua por medio de un electrodo de titanio y una capa fotocatalítica ordenada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa), generados sin tratamiento térmico.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo general**

Evaluar la degradación de naranja de metilo en agua por fotocátalisis sobre electrodos de *Ti*, empleando *nanotubos de TiO<sub>2</sub>* obtenidos sin tratamiento térmico por el proceso de anodizado - disolución.

### **1.5.2 Objetivos particulares**

1. Realizar un estudio de laboratorio y bibliográfico sobre los parámetros para la generación de nanotubos de  $TiO_2$  en superficies por anodizado de titanio.
2. Obtener nanotubos de  $TiO_2$  en superficies de titanio sin aplicar tratamiento térmico.
3. Realizar el montaje para procesos de fotodegradación de contaminantes orgánicos (colorante naranja de metilo) empleando titanio con superficies de nanotubos de  $TiO_2$ .
4. Desarrollar un estudio de fotodegradación de naranja de metilo empleando  $TiO_2$  en superficies de titanio.

---

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

---

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los POA's puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus [7].

### **2.1 Procesos de Oxidación avanzada (POA's)**

Los POA's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la

oxidación de materia orgánica. Algunos POA's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

La Tabla 1 da un listado de los POA's, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [7].

**Tabla 1.** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [7].

<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>	
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	UV/ $O_3$
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	Fotocatalisis heterogénea
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	

En los POA's los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo,  $OH^\bullet$ . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6 - 10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos. La Tabla 2, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el  $OH^\bullet$  es el oxidante más energético [7].

**Tabla 2.** Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno [7].

<b>Especie</b>	<b>E<sup>0</sup> (V, 25°C)</b>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

### 2.1.1 Ventajas de los POA's

A continuación se resumen las ventajas de los POA's frente a los métodos convencionales [7]:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.

- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

## 2.2 Fotocatálisis heterogénea

Este método usa un semiconductor como catalizador, usualmente en forma de partículas, para fotogenerar pares  $e^- / h^+$  (electrón/hueco). En la región interfacial de la solución y el catalizador se llevan a cabo las reacciones de destrucción de compuestos contaminantes, sin cambios químicos del catalizador [8]. Existen muchos materiales que tienen las propiedades ideales para comportarse como un catalizador y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, como por ejemplo:  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ ),  $ZnS$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ , etc.

Los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, en especial el  $TiO_2$ . Este semiconductor presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, no es costoso, presenta una elevada estabilidad química que le permite trabajar en un amplio rango de pH y, de forma simultánea, es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.

La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos usando  $TiO_2$  como catalizador, puede ser propuesta como una alternativa en los procesos de oxidación; en el avance

de la descontaminación de aguas residuales y aire. Algunos estudios han reportado que el proceso de UV/TiO<sub>2</sub> es capaz de descomponer eficientemente varios alquenos clorados y otros compuestos orgánicos en corrientes gaseosas. Algunas veces, la aplicación práctica del proceso de UV/TiO<sub>2</sub> para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire es difícil, pero el desarrollo en fotoreactores es efectivo [9]. Otros contaminantes que han sido tratados eficientemente empleando el TiO<sub>2</sub> son: Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno, Fenoles, Tricloroetano, Hidrocarburos Halogenados, DDT, Dioxinas, Pesticidas y Herbicidas, Colorantes, Gasolina, entre otros [8].

En el proceso de fotocatalisis, cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido (heterogénea), debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases. Se forma entonces un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la foto-excitación, cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas por electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). La vida media de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (reacción 2) está en el orden de los nanosegundos y, durante este tiempo, debe migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. Los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (Fig. 1) [8-13].

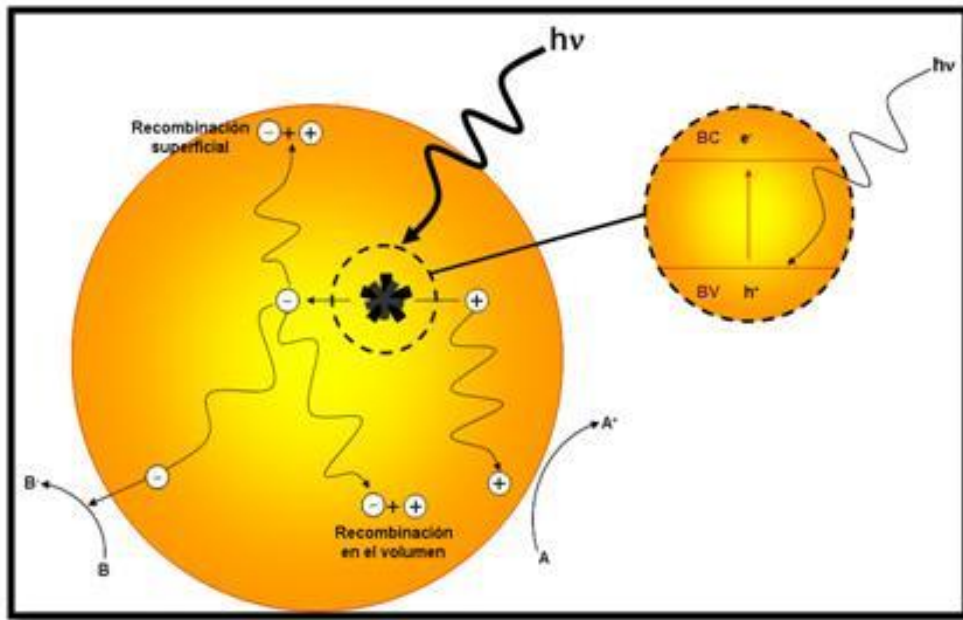


Figura 1. Procesos que ocurren en la interface semiconductor - electrolito bajo iluminación [7]

En el caso del  $TiO_2$ , en forma de anatasa, cuando se somete a radiación con una longitud de onda inferior a los 400 nm (Fig. 2), se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos  $h^+$  en la banda de valencia (reacción 1) [8-13].

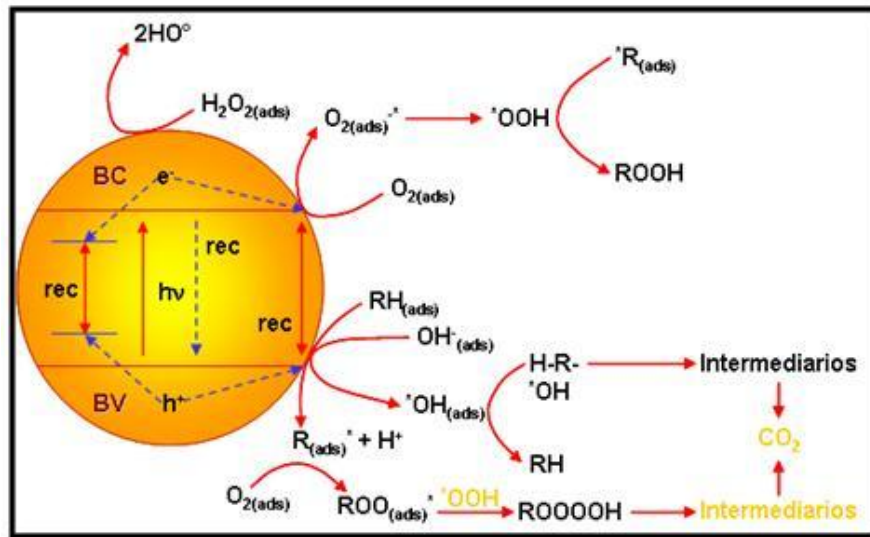
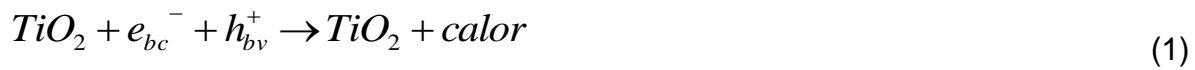


Figura 2. Proceso de fotocatalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética [109].





En la superficie del  $TiO_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $H_2O$  adsorbida (reacción 3) como con los grupos  $OH^-$  (reacción 4) para formar radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ).



Los electrones en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 5) y peróxido de hidrógeno (reacción 6).



### 2.2.1 Condiciones en que puede aplicarse la fotocatálisis

Las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatálisis con posibilidades de éxito [10]:

- *Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg/L.* Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/L (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

- *Contaminantes no biodegradables.* Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.
- *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.* Una de las principales ventajas de la fotocatalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.
- *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.* La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

### **2.2.2 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis**

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y por eso resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

*pH.* Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico

alrededor de pH 6,5 [3] mientras que para el TiO<sub>2</sub> de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es  $pH_{pie} \approx 2$  [11-12]. El control del valor pH –  $pH_{pie}$  es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

*Características del catalizador.* Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO<sub>2</sub> ha sido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos. El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja (50 m<sup>2</sup>/g), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo [10].

*Temperatura.* La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón [10].

*Intensidad de la radiación.* La influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción se detecta por un cambio de un orden parcial de 1 a 0.5, lo que significa que la recombinación de  $e_{bv}^-$  y  $h_{bc}^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [13] aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se

usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación [14-15].

*Diseño del reactor.* Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo [10].

*Naturaleza y concentración del contaminante.* Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood [10]:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = \frac{-kKC}{1+KC} \quad (7)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (7), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación (7) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración  $C$ . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de  $k$  y  $K$ . La ecuación (8) representa una versión linealizada de la ecuación de Langmuir - Hinshelwood, que vincula la inversa de la velocidad con la inversa de la concentración.

$$-[(dC/dt)_{inicial}]^{-1} = k^{-1} + (kK)^{-1}C^{-1} \quad (8)$$

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo de acuerdo con la ecuación (9), donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-kKC}{1+KC+\sum K_i C_i} \quad (9)$$

*Aditivos.* Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficiencia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares  $e_{bv}^- / h_{bc}^+$ . Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso [16]. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente [10]. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia:  $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ . El papel del  $H_2O_2$  es múltiple; en el proceso de fotocatalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales  $\cdot OH$ ; además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales  $\cdot OH$  adicionales.

### **2.2.3 Tecnologías basadas en el uso de lámparas**

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocátalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Los aspectos abordados incluyen estudios específicos de la degradación de muy diversos contaminantes, la caracterización de nuevos catalizadores, incluyendo  $\text{TiO}_2$  en sus variantes (impurificado con iones metálicos como el Pt, sensibilizado con tintas y colorantes, formas nanocristalinas, etc.) así como la investigación sobre aspectos fundamentales de la fotocátalisis. Las lámparas más empleadas son de mercurio y de xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la excitación del  $\text{TiO}_2$ . Algunas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Las intensidades empleadas van de los 2 a los 135  $\text{mW}/\text{cm}^2$  y las potencias de unas pocas decenas a cientos de vatios [17]. Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizados filtros especiales o de agua. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros.

### **2.2.4 Materiales para fotocátalisis**

Los materiales utilizados en la fotocátalisis se dividen en dos grupos: materiales soportados y materiales no soportados. A continuación se analiza cada uno de estos grupos.

#### **2.2.4.1 Materiales no soportados**

El  $\text{TiO}_2$  en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. Resulta por lo tanto importante discutir brevemente algunos de los métodos más comunes de preparación de  $\text{TiO}_2$  en polvo.

Las materias primas para la producción de  $\text{TiO}_2$  son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno y anatasa natural. La ilmenita posee un 43-61% de  $\text{TiO}_2$  y entre 34 y 49% de óxido de hierro. Se encuentra en depósitos naturales primarios situados en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU. También se encuentran arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto. El rutilo se extrae de arenas de río, que poseen entre 90 y 98 % de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg. El principal productor es Australia. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula. Este tipo de partícula es especialmente adecuado para los procesos de cloración en lecho fluidizado.

En Brasil se encontraron los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de  $\text{TiO}_2$  de un 30 a un 40%. Este mineral constituye una importante fuente potencial de materia prima para la obtención de  $\text{TiO}_2$  por el método de cloración. Existen dos métodos en uso para la obtención del  $\text{TiO}_2$  a partir de las materias primas: el *proceso sulfato* y el *proceso cloro*. El proceso cloro se encuentra en expansión, y es el que provee la materia prima para la preparación del  $\text{TiO}_2$  de mayor uso en fotocatalisis. El proceso se basa en el tratamiento de rutilo sintético con cloro para formar el tetracloruro de titanio gaseoso. Este compuesto es relativamente fácil de purificar y se utiliza para producir  $\text{TiO}_2$  en los procesos que se discuten a continuación [18].

#### **2.2.4.2 Materiales soportados**

El uso de  $\text{TiO}_2$  en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo no es factible. La etapa de separación puede eliminarse utilizando  $\text{TiO}_2$  soportado sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae aparejado algunos problemas, que mencionaremos a continuación, sus ventajas son evidentes en el tratamiento de gases y en la aplicación de fotocatalisis asistida por potencial [18].

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una muy buena adherencia del  $\text{TiO}_2$  al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador. El envejecimiento y envenenamiento mencionados anteriormente corresponden a fenómenos de desactivación de catalizadores. El envejecimiento se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción, que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador. Por otro lado, el ensuciamiento se produce cuando ciertas moléculas presentes en el medio (venenos) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de éstos disponibles para la reacción principal.

Se puede clasificar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas. Los materiales soportados de interés para el proyecto son los que se encuentran en forma de películas, y se analizan a continuación.



## *Películas: Sustratos*

Hasta el momento se utilizaron una importante variedad de materiales como sustratos para soportar  $\text{TiO}_2$ . Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el  $\text{SiO}_2$ , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo [19]. La selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Debe destacarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con  $\text{TiO}_2$  tanto como soporte como para armar ventanas. Otros materiales que se usaron como soportes incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) [20], cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiables” [21]), zeolitas [22] y plásticos [23]. A continuación discutiremos algunos de los sustratos más comunes y sus aplicaciones.

*Vidrio, sílice fundida y cuarzo.* El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el  $\text{TiO}_2$ . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el  $\text{TiO}_2$  y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [24]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C.

Las fibras ópticas resultan un soporte muy interesante para el  $\text{TiO}_2$ . Este caso es diferente a los anteriores porque la luz se propaga por el interior de la fibra. La refracción radial de la luz en la interfaz fibra/ $\text{TiO}_2$  genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra. Estos sistemas permitirían realizar tratamiento de aguas en sitios de difícil iluminación, convirtiéndose en un reactor *in situ*. Un punto crucial es la optimización del espesor y la microestructura de la película, de forma tal que la luz sea absorbida parcialmente por el  $\text{TiO}_2$ , pero no tanto como para que se absorba completamente en una distancia corta, y los portadores de carga puedan llegar a la interfaz  $\text{TiO}_2$ /fluido [10]. Miller y colaboradores realizaron un interesante estudio

sobre la propagación de la luz en cuarzo recubierto con  $\text{TiO}_2$  [25]. Hoffmann y colaboradores [26-27] y Anderson y colaboradores [28-29] estudiaron la aplicación de este sistema en la purificación de agua. Uno de los problemas más graves es la adhesión del  $\text{TiO}_2$  a las fibras ópticas; este problema fue resuelto parcialmente en el grupo de Anderson, utilizando un sistema de dos capas de  $\text{TiO}_2$  aplicadas por sol-gel. La primera, se adhiere fuertemente a la fibra por tratamiento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y la segunda se adhiere sobre la primera por calentamiento a solo  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . De esta forma se consigue buena adhesión sin perder área superficial ni actividad del catalizador (predomina la fase anatasa).

*Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio).* Los metales comunes tales como el aluminio, el acero y el latón, son soportes atractivos para el  $\text{TiO}_2$  debido a su bajo costo, y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas. Entre los metales más estudiados se encuentran el acero, el titanio y el aluminio. El  $\text{TiO}_2$  depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica, aunque menor que la de depósitos sobre vidrio o vidrio conductor [30-31, 32]. Ha [30], propone que la formación de una película de óxido de hierro por tratamiento térmico en atmósfera de aire, mejora la adhesión del  $\text{TiO}_2$  al sustrato. Los sustratos metálicos permiten en principio la construcción de fotoelectrodos para reactores fotoelectrocatalíticos; sin embargo, la oxidación del sustrato puede constituir un problema serio. En el caso del acero, no pudo evitarse hasta el momento la oxidación del metal durante los procesos fotoelectrocatalíticos; el problema se origina en el carácter microporoso de las películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar.

El titanio resulta un buen soporte para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, por tratarse de un metal válvula, resistente a la corrosión electroquímica. Por técnica sol-gel se han preparado fotoelectrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$  con buena estabilidad y actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica, utilizando temperaturas de tratamiento térmico de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [20]. Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por oxidación térmica del sustrato a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  no presentan actividad fotocatalítica ni fotoelectrocatalítica; sólo un tratamiento a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas produce una masa de  $\text{TiO}_2$  adecuada para lograr actividad fotoelectrocatalítica.

## 2.3 Agua y contaminación

El agua es fundamental para todas las formas de vida, lo que la convierte en uno de los recursos esenciales de la naturaleza. Se calcula que en la tierra aproximadamente hay 385,000,000 km<sup>3</sup> de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte esta efectivamente disponible para nuestras necesidades. Es por ello que cuanto mayor es la población proporcionalmente mayor es la necesidad de agua, lo que propicia escasez y desabasto [33].

Debido a la creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas tanto superficiales como subterráneas, incluyendo los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación implementándose, por ejemplo, los procesos de oxidación avanzada (POA) [7, 34] como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos. Además, esto se suma a los tradicionales métodos de adsorción.

En el caso de México, el 67% del territorio mexicano es árido o semiárido y solamente el 33% es húmedo o sub-húmedo. La precipitación media anual es de 777 mm, de los cuales cerca del 27% se transforma en un escurrimiento, 13,000 m<sup>3</sup>/s, del cual hay una parte no recuperable de aproximadamente 3,488 m<sup>3</sup>/s. Al igual que en el resto del mundo, la distribución es muy irregular y se concentra principalmente en el sur del país en las cuencas de los ríos Grijalva – Usumacinta, Papaloapan, Pánuco y Balsas durante unos pocos meses. En el Norte y el Altiplano central – regiones que representan más de la mitad del territorio nacional – se registra casi el 20% del escurrimiento medio anual, lugar donde se encuentran las dos terceras partes de la población, la mayor parte de la industria y las zonas agrícolas. Así cuando el balance global del país es positivo, los balances regionales en casi la mitad del territorio muestran un déficit considerable. Tal es el caso de las regiones de Baja California, Bravo, Lerma y el valle de México.

El agua, a diferencia del aire, tiene una composición precisa ( $H_2O$ ) y, por lo tanto, es más fácil identificar los compuestos ajenos a ella. En general, se considera como “contaminante” al exceso de materia o energía (calor) que provoque daño a los humanos, animales, plantas y bienes, o bien, que perturba negativamente las actividades que normalmente se desarrollan cerca o dentro del agua. De esta forma, no existe una división precisa entre las aguas contaminadas y las no contaminadas; este calificativo se atribuye en función al uso, las exigencias higiénicas y del grado de avance de la ciencia y tecnología para determinar los efectos y medir los contaminantes. A pesar de la dificultad para definir la contaminación, es claro que ésta provoca el abatimiento o muerte de la flora y fauna, impide el uso del agua en industrias o ciudades, deteriora el paisaje y el medio ambiente [33]. La contaminación puede impedir que el agua sea apta para el consumo y los innumerables usos que esta tiene. Además, la contaminación por factores químicos o biológicos ha causado históricamente, y causa en la actualidad, trastornos al ser humano y el medio ambiente.

### **2.3.1 Principales contaminantes del agua**

Los contaminantes del agua pueden ser de diversos tipos, dentro de los cuales se encuentran [35]:

- Aguas residuales y otros residuos que demandan oxígeno (en su mayor parte materia orgánica, cuya descomposición produce la desoxigenación del agua).
- Agentes infecciosos.
- Nutrientes vegetales que pueden estimular el crecimiento de las plantas acuáticas. Éstas, a su vez, interfieren con los usos a los que se destina el agua y, al descomponerse, agotan el oxígeno disuelto y producen olores desagradables.
- Productos químicos, incluyendo: los pesticidas, diversos productos industriales, las sustancias tensoactivas contenidas en los detergentes, y los productos de la descomposición de otros compuestos orgánicos, etc.
- Petróleo, especialmente el procedente de los derrames accidentales.
- Minerales inorgánicos y compuestos químicos presentes naturalmente.

- Sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por las lluvias y escurrimientos desde las tierras de cultivo, los suelos sin protección, las explotaciones mineras, las carreteras y las descargas urbanas.
- Sustancias radiactivas procedentes de los residuos producidos por la minería y el refinado del uranio y el torio, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos.
- El calor también puede ser considerado un contaminante cuando el vertido del agua empleada para la refrigeración de las fábricas y las centrales energéticas hace subir la temperatura del agua en el entorno.

Para remover los contaminantes antes mencionados del agua se han buscado nuevas metodologías de tratamiento. Se propone el empleo de Dióxido de Titanio en forma de nanotubos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes y en general para la destrucción de moléculas orgánicas.

## 2.4 Titanio

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es  $[Ar] 3d^2 4s^2$ . La capa *d* incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4 y, además, formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Este metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre (su concentración es del 0.8% en peso del total) y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente, a continuación del Al, Fe y Mg. El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. Las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables [36]. Los minerales principales, la ilmenita ( $FeO \cdot TiO_2$ ) y el rutilo ( $TiO_2$ ) se encuentran en rocas y en ciertas arenas de playa. Así, la ilmenita, romboédrica, frecuentemente se haya asociada a la magnetita, mientras que el rutilo, tetragonal, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas  $TiO_2$

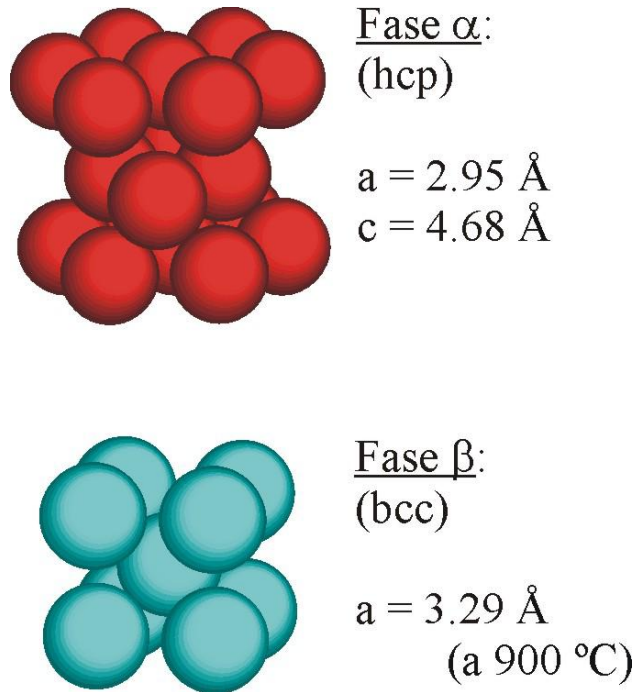
tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. Aunque todos estos minerales se encuentran muy dispersos, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y sur de Australia. La transformación del mineral natural a titanio metálico puro consiste, en esencia, en la cloración de las menas de ilmenita o rutilo para formar tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y, posteriormente, la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación (método de Kroll) [37].

Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta costoso en comparación con otros metales de uso más extendido. Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas lo convierten en uno de los metales más atractivos en un gran número de aplicaciones industriales.

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, es decir, puede existir en más de una forma cristalográfica. A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) cuya densidad es de  $4.5 \text{ g/cm}^3$ . Sin embargo, a temperaturas superiores a  $885 \text{ }^\circ\text{C}$  sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) con una densidad de  $4.4 \text{ g/cm}^3$ . Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se pueden observar en la Fig. 3. En estado puro, el titanio presenta una resistividad eléctrica en el rango  $0.4 - 0.6 \mu\Omega\text{m}$ , un valor bajo comparado con el de otros metales. En cuanto a sus propiedades térmicas, el calor específico a presión constante es de  $0.528 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ , la conductividad térmica es de  $17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , el calor latente de fusión es de  $435.4 \text{ J/g}$ , la temperatura de fusión, de  $1670^\circ\text{C}$  y, por último, la temperatura de ebullición, es de  $3260^\circ\text{C}$  [36].

El titanio puro es un material rígido y dúctil, que presenta un gran módulo de elasticidad ( $108 \text{ GPa}$ ) y una elevada resistencia a la tracción ( $103 \text{ MPa}$ ), además de ser muy tenaz. Sin embargo, adolece de una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de la relación de los parámetros de red  $c/a$  ( $1.59$ ) típico de las estructuras hcp. Por este motivo, el titanio comercialmente puro (cp) consiste en titanio del  $98.635\text{-}99.500\%$

de pureza al que se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y otras que disminuyen su reactividad y, además, incrementan la relación c/a, mejorando así sus propiedades mecánicas. En función de las concentraciones de impurezas añadidas, el  $\alpha$ -Ti cp queda catalogado en grados según la ASTM (American Society for Testing and Materials) [38].



**Figura 3.** Estructuras cristalinas del titanio (fases  $\alpha$ -Ti y  $\beta$ -Ti) [114].

## 2.5 Óxidos de titanio

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 – 2 [39 - 40].

### 2.5.1 Disolución sólida de oxígeno en titanio

En una fase inicial de oxidación, el titanio puede incorporar pequeñas cantidades de oxígeno a su estructura y formar una disolución sólida. Las impurezas de oxígeno se sitúan de forma aleatoria en los intersticios de la red hexagonal, siendo su concentración inferior al 40%. A este tipo de estructura pertenecen todas las fases  $TiO_x$  con  $x < 0.7$ , entre las que destacan el  $Ti_6O$ , el  $Ti_3O$ , el  $Ti_2O$  y el  $Ti_3O_2$ . La incorporación del oxígeno intersticial produce un aumento de los parámetros de red, siendo la variación mayor en el parámetro  $c$  (~ 4%) que en el parámetro  $a$  (~ 0.7%). En ciertos rangos de  $x$ , esto produce un aumento de la relación  $c/a$  que se traduce en una distorsión de la red cristalina del titanio, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, da lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del titanio.

### 2.5.2 Monóxido de titanio (TiO)

El monóxido de titanio corresponde a todas las formas  $TiO_x$  con  $0.7 < x < 1.3$ . Esta especie presenta varias formas alotrópicas, una monoclinica (fase  $\alpha$ ), otra cúbica (fase  $\beta$ ), otra cúbica centrada en las caras (fase  $\gamma$ ) y otras dos no estequiométricas ( $Ti_{1-\epsilon}O$ ), una tetragonal (fase  $\alpha$ ) y otra ortorrómbica (fase  $\beta$ ) [41, 42]. La fase  $\gamma$ , que es la más interesante para fines prácticos, presenta una estructura de tipo NaCl con un parámetro de red de 4.17 Å. Su densidad es de 4.9 g/cm<sup>3</sup> y se forma a partir de los 800 - 900°C, siendo, respectivamente, su temperatura de fusión y de vaporización de 1737 °C y 3660 °C, algo mayores que las del titanio. Su color es dorado y su naturaleza eléctrica es conductora, ya que tiene una resistividad eléctrica de 1.7 - 4.0  $\mu\Omega\text{m}$  [43 - 45]. Además presenta buenas propiedades como barrera de difusión del silicio, propiedades de especial interés en la industria microelectrónica. Su gran dureza a escala nanométrica (19.6 GPa) es muy próxima a la del TiN (20.5 GPa). Además, aunque es muy soluble en HF, ofrece una aceptable resistencia a la corrosión ante sustancias como el HCl, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el HNO<sub>3</sub> y el NaOH.



### 2.5.3 Sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )

El  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  presenta dos formas alotrópicas, una hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) y otra romboédrica (fase  $\beta$ ). El  $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ , cuyos parámetros de red son  $a = 5.15 \text{ \AA}$  y  $c = 13.61 \text{ \AA}$ , presenta un color púrpura, su densidad es de  $4.49 \text{ g/cm}^3$  y su temperatura de fusión es de  $2127^\circ\text{C}$  [46]. A temperatura ambiente presenta un carácter semiconductor con un gap de  $0.2 \text{ eV}$ . Su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, y sufre una transición a carácter conductor alrededor de los  $200^\circ\text{C}$ . Este comportamiento anómalo es atribuido al cambio en las distancias Ti-Ti. La fase  $\beta$ , romboédrica, posee un parámetro de red de  $5.43 \text{ \AA}$  y ángulo entre ejes de  $56.7^\circ$ , siendo su densidad de  $4.6 \text{ g/cm}^3$  y su temperatura de fusión de  $1900^\circ\text{C}$ . Ésta, al igual que la fase  $\alpha$ , también presenta un color púrpura.

### 2.5.4 Dióxido de titanio

La remoción efectiva de los colorantes del agua residual de las industrias involucran procesos que no son económicos y otros no son efectivos. Debido a que los colorantes orgánicos son dañinos para el ser humano, la remoción del color de efluentes de casa ha cobrado gran importancia ambiental.

Una gran cantidad de colorantes son descargados de la industria de la pintura y textiles. La gran mayoría de los colorantes son removidos usando métodos físicos y químicos. El método que se emplea para remover los colorantes va a depender de las características físicas y químicas de los colorantes.

Algunas de las técnicas empleadas para la remoción de colorantes de las descargas de agua incluyen: adsorción, coagulación, degradación química, filtraciones, etc. Dentro de los adsorbentes usados tenemos al carbón activado, sílice-gel, resinas de intercambio iónico y bioadsorbentes, y los procesos de oxidación avanzada [47].

Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la

anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente estable. A estas fases hay que añadir otras dos, el TiO<sub>2</sub>-II (ortorrómbico) y el TiO<sub>2</sub>-III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas [48, 49]. Estas fases (TiO<sub>2</sub>-II y TiO<sub>2</sub>-III) presentan elevada resistividad eléctrica [50], considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida en torno a 3 eV), y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos [51, 52]. La brookita es muy difícil de obtener de forma artificial. Recientemente se ha conseguido sintetizarla en forma de capa fina. Es también conocido que, entre los 750°C y los 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo [48, 53]. La anatasa y el rutilo merecen una mención aparte, dada la gran cantidad de propiedades físico-químicas que les confieren un enorme interés tecnológico. La Tabla 3 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo.

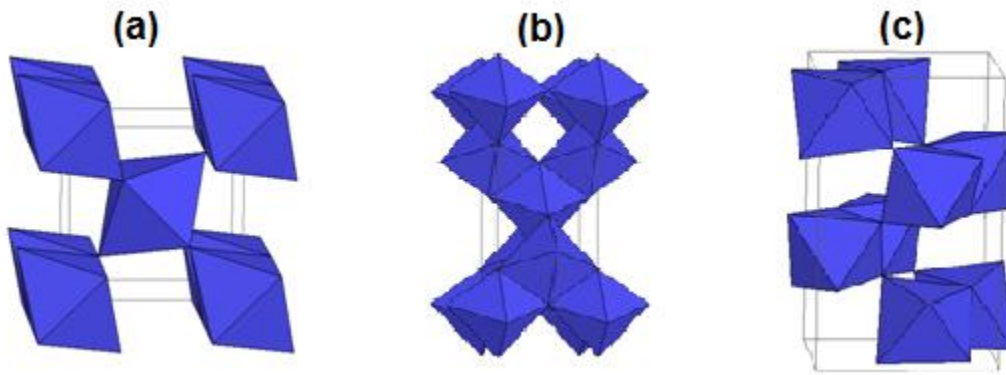
**Tabla 3.** Algunas propiedades físicas del TiO<sub>2</sub> [115].

	<b>Rutilo</b>	<b>Anatasa</b>	<b>Brookita</b>
<b>Fórmula</b>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>Peso molecular</b>	79.899	79.899	79.899
<b>Densidad</b>	4.2743	3.895	4.123
<b>Sistema cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
<b>Parámetros de celda</b>			
<b>a</b>	4.5845	3.7842	9.184
<b>b</b>	4.5845	3.7842	5.447
<b>c</b>	2.9533	9.5146	5.145

El TiO<sub>2</sub> presenta en su forma volúmica un color gris. Debido al elevado valor de su índice de refracción, partículas sub-micrométricas de TiO<sub>2</sub> en dispersión proporcionan al material un color blanco mate que hace que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pinturas [54]. Igualmente, su uso es también muy extendido en la óptica de capas finas para realizar capas antirreflejantes, espejos dieléctricos para láseres y filtros interferenciales. Capas finas de TiO<sub>2</sub> nanocristalino son también utilizadas en dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, en espejos y

displays. El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio. De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas.

Por otro lado, las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas del  $\text{TiO}_2$  son otro foco activo de investigación. Es muy probable que el  $\text{TiO}_2$  juegue un importante papel a medio o largo plazo en el ámbito de la energía solar, ya que se han realizado células solares electroquímicas de alto rendimiento basadas en este óxido e, incluso, se ha conseguido descomponer el  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  mediante luz ultravioleta. El dióxido de titanio con una pequeña deficiencia de oxígeno,  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x \approx 10^{-2}$ ) es un semiconductor de tipo  $n$  de un color azul oscuro. El  $\text{TiO}_{2-x}$  presenta un comportamiento muy reductor que es muy utilizado en la descomposición fotoasistida de moléculas orgánicas a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [55 – 58] y se utiliza sobre todo en purificación de aguas residuales, como bactericida e, incluso, en el tratamiento del cáncer. Dado que la conductividad eléctrica del  $\text{TiO}_{2-x}$  es modificada al absorber ciertos gases, también se estudia el uso de este material para fabricar sensores de humedad y de gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  y etanol) que podrían trabajar a alta temperatura. También se han descubierto propiedades hidrofílicas y oleofílicas del  $\text{TiO}_2$  irradiado con luz ultravioleta que permite utilizarlo en recubrimientos anti-humedad y auto-limpieza. Por último, recientemente se ha descubierto la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  los cuales, al aumentar considerablemente la superficie efectiva de dicho óxido, jugarían un importante papel en procesos fotocatalíticos [59 – 61]. A continuación (Fig. 4) se muestran las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  en sus tres fases: rutilo, anatasa y brookita.



**Figura 4.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : a)  $\text{TiO}_2$  rutilo, b)  $\text{TiO}_2$  anatasa, c)  $\text{TiO}_2$  brookita [115].

## 2.6 Nanotubos de $\text{TiO}_2$ por anodizado de Ti

El semiconductor óxido de titanio o titania ( $\text{TiO}_2$ ), siendo uno de los materiales fotoactivos más importantes, tiene muchas aplicaciones potenciales, tales como: La degradación fotocatalítica de contaminantes del medio ambiente, síntesis fotocatalítica de compuestos orgánicos, conversión fotoeléctrica de la energía solar, e incluso los cristales fotónicos. Muchos métodos han sido utilizados para la fabricación de  $\text{TiO}_2$  con diferentes estructuras tales como: Monocristales sintéticos, películas multiporosas, y micro o nano-partículas [62].

Es bien sabido que las propiedades funcionales de los materiales dependen de su microestructura. Muchos tipos de material nanodimensionales como nanoalambres, nanoagujas, nanofibras y nanotubos se han estudiado ampliamente [63 - 65]. En 2001, Grimes *et al.* [66] por primera vez elaboraron arreglos de nanotubos de titania auto-organizados en un sustrato de titanio (Ti) fabricado por oxidación anódica potencioestática usando una solución de HF como electrolito y hojas de Ti puro como sustrato, lo cual llevó al surgimiento de la investigación sobre arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Su nanoarquitectura especial ofrece una gran superficie interna sin una correspondiente disminución en orden geométrico y estructural [67, 68]. La estructura precisamente orientada los hace excelentes vías de percolación de electrones para la transferencia de carga vectorial entre las interfaces y les ofrece mejores propiedades

para aplicaciones en los campos de celdas solares, fotocatalisis, fotólisis del agua, sensores de hidrógeno, y otros [69 - 86].

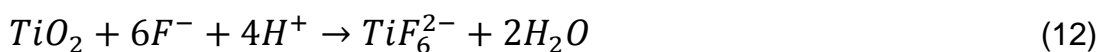
Parámetros, tales como la composición de electrolitos, el voltaje de anodización y el tiempo, influyen en el crecimiento de los nanotubos de óxido de titanio durante la anodización. Grimes *et al.* [87] observaron la aparición de poros y huecos en la superficie de la lámina de titanio en el proceso de formación de nanotubos. Ellos creían que la estructura del tubo era el resultado de la profundización y expansión de los poros pequeños. Schmuki *et al.* [88] encontraron que la baja acidez en la parte inferior del poro ayuda a esculpir el poro en una estructura tubular. Sin embargo, el proceso detallado de cómo el pequeño poro se transforma en un poro grande y, eventualmente, en una estructura tubular no están claras.

La relación entre el diámetro del poro, el espesor de la pared y el voltaje de anodización está relacionada a un proceso de formación del arreglo de nanotubos de  $TiO_2$  en la superficie de titanio. El mecanismo es el siguiente [89]:

1. En una primera etapa, una barrera de titania compacta se forma debido a la interacción del metal con iones  $O^{2-}$  u  $OH^-$  bajo el efecto del campo eléctrico [90].



2. Iones de flúor cerca del ánodo reaccionan con  $TiO_2$  con la ayuda del campo eléctrico, y resulta  $TiF_6^{2-}$  disuelto en agua, lo cual ocasiona fracturas en el óxido del metal.



3. Las fracturas se convierten en poros mayores y la densidad de poros se incrementa. Posteriormente, los poros se distribuyen uniformemente sobre la superficie.

4. Cuando la razón de crecimiento de óxido en la interface metal-óxido y la razón de disolución de óxido en la interface óxido-electrolito finalmente son iguales, el espesor de la capa barrera permanece inalterada, aún cuando se adentra más en el metal con el crecimiento de la longitud del poro.
5. La longitud de nanotubo se incrementa hasta que la razón de oxidación electroquímica se iguala a la razón de disolución química en la superficie superior de los nanotubos. Con ello, se obtiene una capa porosa auto-organizada.

### **2.6.1 Electroodos compositos de titania/titanio ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ )**

Normalmente se prefieren las geometrías porosas, ya que proporcionan una alta área superficial, lo que conduce a una mejora de la eficiencia de fotorreacción. En cuanto a la microestructura de electrodos de película de  $\text{TiO}_2$ , la disposición aleatoria de las nanopartículas usualmente tiene áreas activas limitadas, puesto que solo las superficies externas en la parte exterior de la película compacta de  $\text{TiO}_2$  puede ser electroactiva. Una insuficiente dispersión de la luz se convierte en otro problema porque el tamaño del diámetro de las nanopartículas es mucho menor que las longitudes de onda del UV y de la luz visible [91, 92].

La débil fuerza de unión entre la capa de  $\text{TiO}_2$  y los sustratos conductores (como el óxido de indio-estaño y óxido de estaño dopado con flúor) también pueden inhibir la transferencia interfacial de electrones, lo cual finalmente afecta la eficiencia de fotoreacción [93]. Por lo tanto, la modificación microestructural de los cristales de  $\text{TiO}_2$  se vuelve necesaria para mejorar el rendimiento fotoelectroquímico [94]. Una de las maneras eficaces es conectar la capa de  $\text{TiO}_2$  de estructuras porosas ordinarias a los nanotubos alineados, nanocintas o nanoalambres, ya que estas nanoestructuras altamente orientadas contribuyen a una mejor colecta de luz y transportación de electrones en forma de partículas [95, 96].

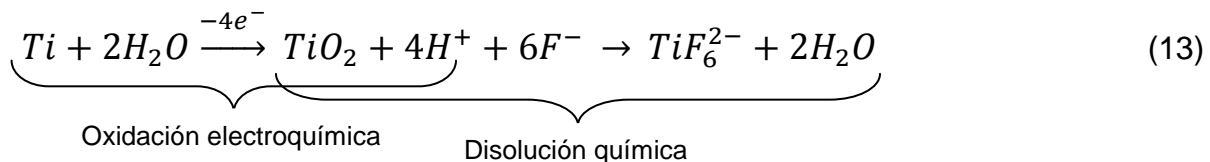
Adicionalmente, la modificación microestructural del sustrato del electrodo es otro enfoque para optimizar el electrodo compuesto, puesto que las propiedades

electrónicas están mucho más relacionadas con la conexión interfacial entre la capa de óxido de titanio y su sustrato [95, 97]. Investigaciones recientes reportan que el refinamiento del grano de la capa superficial del metal o materiales de aleación pueden ser bien alcanzados por el tratamiento de la superficie por desgaste mecánico [98, 99]. Especialmente para el metal de titanio, las propiedades intrínsecas pueden ser totalmente modificadas a través del proceso de nanocrystalización de superficie [100, 101].

Como un material funcional versátil de compuesto titania-titanio, el óxido de titanio nanotexturizado con una estructura porosa se ha sintetizado exitosamente ya sea por una oxidación química controlada de titanio o una anodización continua de titanio nanoimpreso [102, 103]. Más aún, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> pueden fabricarse a partir de titanio policristalino en volumen por un proceso controlado de anodización potencioestática [104-107]. Con el fin de mejorar la fotoactividad, se ha usado como precursor la hoja de titanio metálico pretratada para preparar los electrodos compositos de titania / titanio (TiO<sub>2</sub>/Ti).

### 2.6.2 Proceso de formación de nanotubos

Los parámetros del proceso incluyen: Temperatura, voltaje, pH, y composición del electrolito. Adicionalmente, se considera el voltaje inicial y la razón de incremento del voltaje hasta llegar al voltaje final. La anodización involucra una oxidación electroquímica de titanio (involucra transferencia de electrones) que conduce a TiO<sub>2</sub> amorfo e involucra una disolución química del óxido a especies solubles de fluoruros de titanio (TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>).



En esta reacción  $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ , de tal forma que la disolución del óxido que ocurre debido a la acidez local en el fondo del nanotubo de  $\text{TiO}_2$ , lleva al incremento progresivo de la longitud del nanotubo.

## 2.7 Naranja de metilo

En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso de la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina [7].

El naranja de metilo (NM) es un colorante, de molécula simple con un único enlace azo ( $\text{N}=\text{N}$ ), frecuentemente usado como indicador de la actividad fotocatalítica de la titanía. El NM es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y como indicador ácido-base. Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas [6]. A continuación se presenta su estructura molecular:

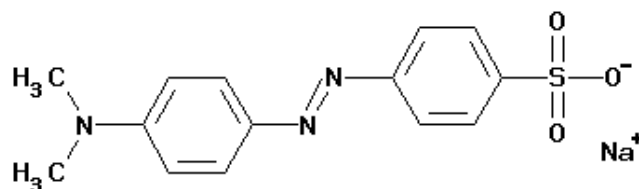


Figura 5. Representación estructural de la molécula naranja de metilo.

## 2.8 Sandblasting

La palabra sandblasting proviene del vocablo inglés, Sand: arena, Blast: presión (arena a presión), sin embargo este sistema no emplea necesariamente arena para su funcionamiento, por lo que lo que se definirá como un sistema de sopleteo con chorro de abrasivos a presión. Este sistema consiste en la limpieza de una superficie por la



acción de un abrasivo granulado expulsado por aire comprimido a través de una boquilla. La limpieza con sandblasting es ampliamente usada para remover óxido, escama de laminación y cualquier tipo de recubrimiento de las superficies preparándolas para la aplicación de un recubrimiento. Dentro de los abrasivos más frecuentemente empleados en este sistema encontramos:

- Arena sílica
- Óxido de aluminio
- Carburo de silicio
- Bicarbonato de sodio
- Granate
- Escoria de cobre
- Perla de vidrio
- Abrasivo plástico
- Granalla de acero
- Olote de maíz
- Cáscara de nuez, entre otros.

## 2.9 Modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood

Numerosos estudios han observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo de Langmuir – Hinshelwood (L – H). También la mayoría de los estudios realizados acerca de la oxidación de azo – compuestos utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador, consideran que el proceso de degradación fotocatalítica del naranja de metilo sigue una cinética de primer orden y se ajusta al modelo cinético antes mencionado [108].

El modelo matemático de Langmuir – Hinshelwood permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación [109]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (14)$$

Donde:  $k$  = Constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales

$C$  = Concentración del colorante

$r$  = Velocidad de reacción

$t$  = Tiempo de residencia

$K$  = Constante de equilibrio de adsorción del sustrato (colorante NM) en la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ )

Si la concentración del colorante ( $C$ ) es lo suficientemente baja, es posible simplificar la ecuación (14) a la siguiente forma [110]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \approx kKC \approx k_{app}C \quad (15)$$

Donde:  $k_{app}$  = Constante de velocidad aparente o constante cinética aparente.

Entonces considerando la ecuación (15), la cinética de degradación del colorante puede considerarse también de pseudo orden 1.

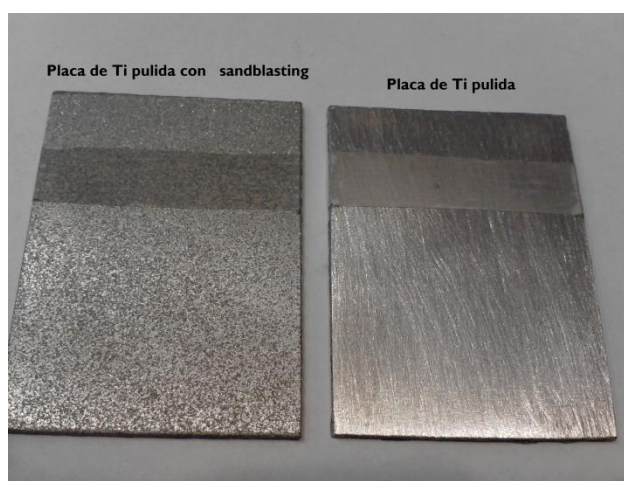
---

## CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

---

### 3.1 Descripción de la metodología

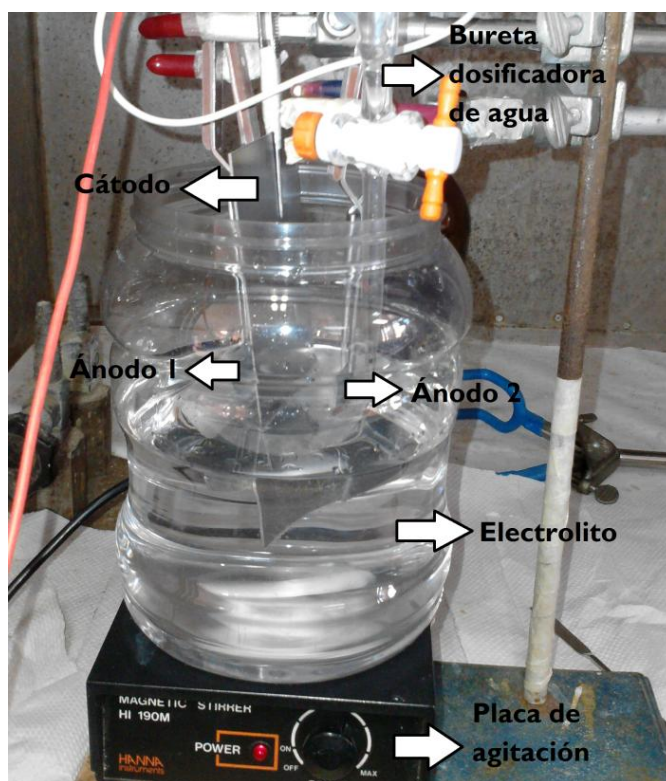
Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se sintetizaron por el método de anodizado-disolución. La preparación de las placas de Ti utilizadas en el proceso de anodizado consistió en eliminar el óxido presente por medio de un pulido, después se sometió al proceso de sandblasting (Sandblast Grupo Horus S.A. de C.V., marca Tezca) para generar una superficie rugosa capaz de anclar de manera adecuada los nanotubos. En la Fig. 6 se pueden observar las placas de Ti utilizadas (pulida y con sandblasting).



**Figura 6.** Placas de Ti utilizadas como sustrato para la generación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Para el anodizado en medio orgánico se utilizó un sistema que consistió en lo siguiente: Electrolito (etilenglicol 98% V/V,  $\text{H}_2\text{O}$  2% V/V,  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 %P/P) [111], una placa de Ti (97.5% Ti, 2.42% C, 0.08% Sn) utilizada como cátodo, dos placas de Ti (de 4 cm x 3 cm, espesor 1 mm) utilizadas como ánodos, con 2 cm de separación entre ánodo-cátodo-ánodo. El área sumergida de los ánodos fue de 2.5 cm x 3 cm ( $7.5 \text{ cm}^2$ ), el tiempo de anodizado fue variable, se emplearon tiempos de 2, 4, 8 y 16 h, siendo los de 2 y 4 h los más efectivos en el proceso (ver Fig. 7). Se utilizó un voltaje en rampa

de 100 mV/s (6 V/min), tomando como punto de partida 6 V, hasta llegar a 60 V (potencial a utilizar durante el proceso de generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>).



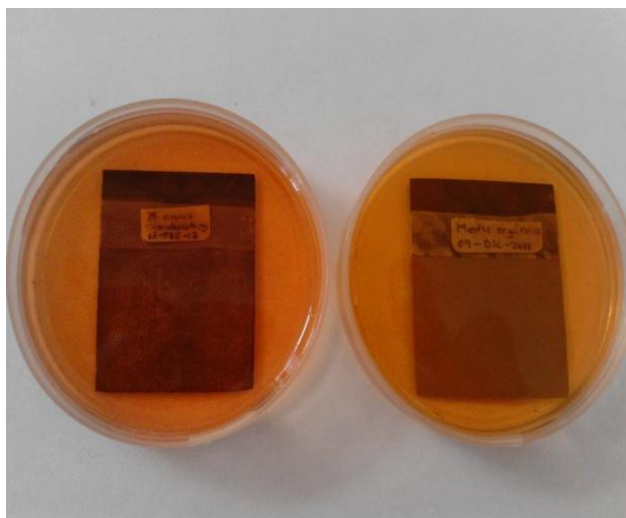
**Figura 7.** Montaje de celda utilizada para anodizado de las placas de Ti.

Finalmente, sólo para algunas muestras, y a manera de comparación, se sometieron algunos ánodos a temperatura en una mufla (Mufla digital Thermolyne FD1545) a 480°C por 30 min, lo anterior con el fin de obtener una estructura cristalina tipo anatasa. Las muestras restantes que no se sometieron a tratamiento térmico también logran presentar estructura cristalina tipo anatasa, aunque en menor proporción. En la Tabla 4 se muestra un resumen de las condiciones empleadas en la generación de nanotubos.

**Tabla 4.** Resumen de las condiciones empleadas en el proceso de anodizado para la generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

	Electrolito soporte	NH <sub>4</sub> F	Voltaje en rampa	Voltaje aplicado	Tiempo	pH
<b>Medio orgánico</b>	Etilenglicol (98% V/V)	0.3% P/P	100 mV/s	60 V	2 - 16 h	5 - 6

Una vez obtenidos los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se sometieron estas superficies modificadas a las pruebas de degradación catalítica (sin luz UV) y fotocatalítica (con luz UV). Para lo anterior se utilizó una solución de NM ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ , marca Acros Organics) con una concentración de 20 mg/L, empleado como contaminante modelo. Para estas pruebas se colocaron 15 mL de solución de NM en recipientes de plástico y se sumergieron en ella las placas de Ti anodizadas (ver Fig. 8). Para las pruebas de degradación fotocatalítica se colocaron los recipientes de plástico con las placas de Ti anodizadas dentro de una celda especial para fotocatálisis (contenedor negro cerrado de PVC) y se sometieron a luz UV artificial, para lo cual se empleó una lámpara UV (lámpara germicida GE, modelo G15T8, 15 W).



**Figura 8.** Inmersión de las placas de Ti modificadas en el colorante NM.

Las muestras sometidas al tratamiento anterior (fotocatalítico) se analizaron de dos maneras:

1. Se expusieron a luz UV, por un periodo de 1 h, las placas de Ti modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , sumergidas en una solución acuosa de NM. Posterior a la exposición a luz UV, se dejaron reposar por 4 días las placas con nanotubos en la solución acuosa de NM, manteniendo dichas muestras en la celda de fotocatálisis para impedir el paso de luz UV proveniente del Sol, de esta manera sólo se analizó el efecto generado por la lámpara.

2. Se aplicó luz UV al sistema formado por las placas modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , sumergidas en una solución acuosa de NM; dicha exposición a luz UV se realizó hasta la decoloración de la solución. El periodo de tiempo empleado para este fin fue de 4 h.

Para las pruebas de degradación catalítica, de igual forma se sumergieron las placas de Ti anodizadas en 15 mL de solución de NM, pero a diferencia del método anterior éstas no fueron sometidas a luz UV, por lo que se mantuvieron en completa oscuridad, evitando el contacto con la luz UV proveniente del Sol. Al igual que en la prueba fotocatalítica, se dejaron reposar las muestras 4 días. En ambos casos, al término de los 4 días se observa una decoloración del NM quedando prácticamente incolora la solución.

A continuación (Fig. 9) se muestra un diagrama que resume la metodología utilizada en el proyecto.

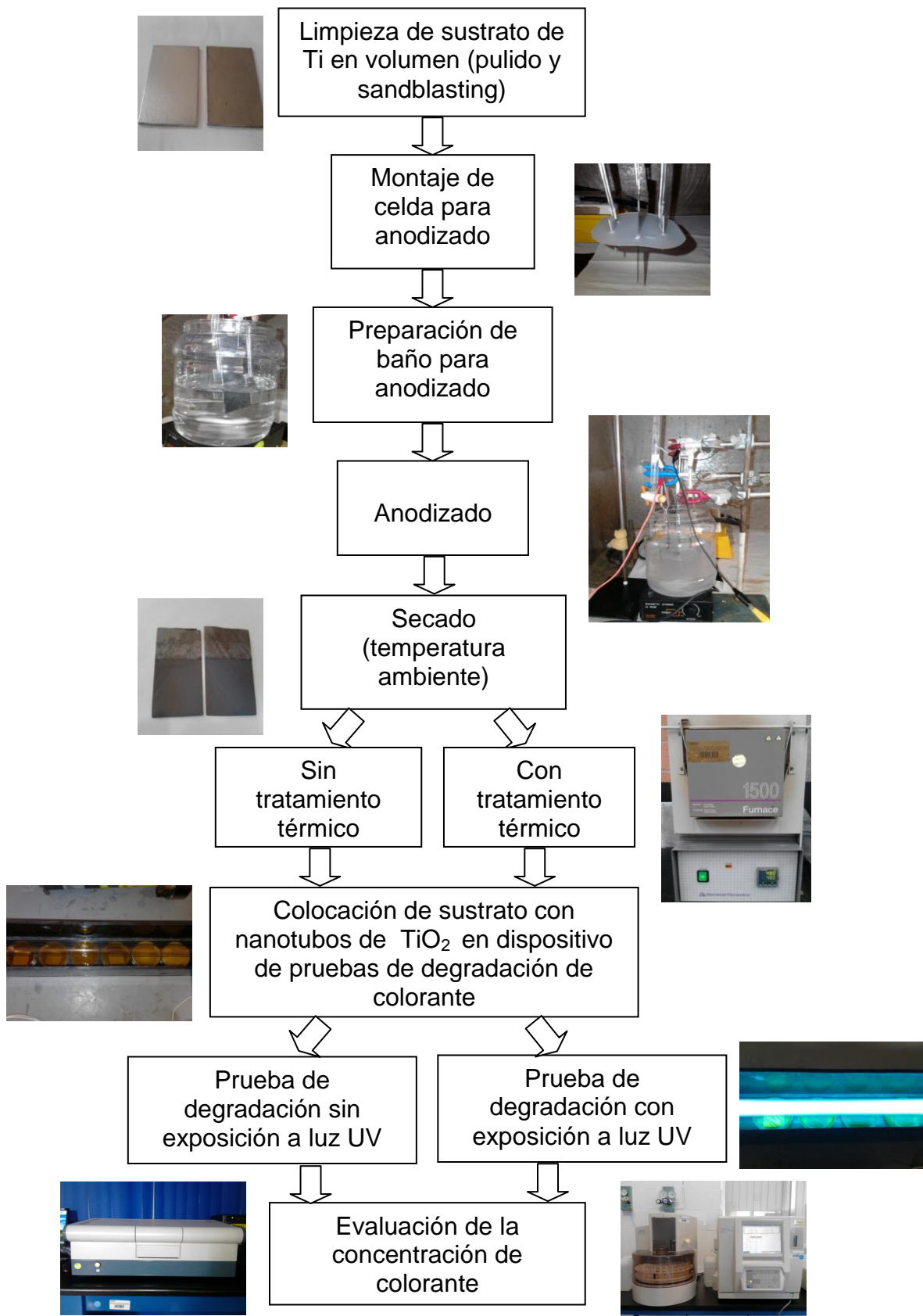


Figura 9. Metodología de proyecto.

### 3.2 Materiales y reactivos

En esta sección se enlistan los materiales y reactivos utilizados tanto para la generación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , así como para las pruebas catalíticas y fotocatalíticas realizadas.

#### 3.2.1 Materiales para la generación de nanotubos de $\text{TiO}_2$

- Ánodos: Placas de Ti (composición 97.5% Ti, 2.42% C, 0.08% Sn) de 4cm x 3 cm, espesor 1 mm.
- Cátodos: Placas de Ti de (9 – 11) cm x (6 – 8) cm, espesor 1mm.
- Cepillo para pulir.
- Equipo para aplicar sandblasting, Sandblast Grupo Horus, S.A. de C.V., marca Tezca.
- Material abrasivo para sandblasting:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Caimanes para realizar la conexión de la fuente de poder con las placas de Ti a anodizar.
- Fuente de poder: Laboratory DC Power Supply GPR-7510HD, marca Equipar S.A. de C.V., México D.F.
- Celda electroquímica: Recipiente cilíndrico de plástico, capacidad 1.5 L.
- Bureta de 50 mL, utilizada para la dosificación de agua al medio de anodizado (0.15 mL/min).
- Placa de agitación magnética: Modelo Color Squid S1 (white), marca IKA.
- Soporte universal.
- Agitador magnético.

#### 3.2.2 Reactivos para la generación de nanotubos de $\text{TiO}_2$

- Etilenglicol, EG, (1, 2 etanodiol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , o  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ): Marca Karal, S.A. de C.V., CAS 107-21-1, Lot 11463, León Guanajuato.



- $\text{NH}_4\text{F}$  (Fluoruro de amonio): Marca Alfa Aesor, pureza 96%, CAS 12125-01-8, Lot G15W023.
- Agua desmineralizada.
- Electrolito [111]: Etilenglicol 98% V/V,  $\text{H}_2\text{O}$  2% V/V,  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 %P/P.

### 3.2.3 Materiales y reactivos para las pruebas de fotocátalisis

- Recipiente de plástico en donde se sumergen las placas de Ti modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en la solución de NM, las medidas de éste son: diámetro 5.7 cm, altura 1.2 cm.
- Naranja de metilo, NM, ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ): Marca Acros Organics, CAS 547-58-0, Lot A0256695, New Jersey, U.S.A.
- Solución acuosa de NM, concentración 20 mg/L.
- Placas de Ti modificadas (ánodos) con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .
- Celda para fotocátalisis: Contenedor negro cerrado de PVC, sus medidas son las siguientes: largo 48.8 cm, altura 8.7 cm, ancho 7.5 cm. Separación entre la lámpara y la base de la celda = 2.5 cm, separación entre la lámpara y la placa de Ti anodizada = 2.3 cm, separación entre la lámpara y el nivel superficial del NM = 1.8 cm.
- Lámpara para aplicación de luz UV: Lámpara germicida GE, modelo G15T8, 15 W.

Es importante aclarar que los materiales enlistados en esta sección, utilizados en las pruebas fotocatalíticas, fueron los mismos que se utilizaron para las pruebas catalíticas, a excepción de la lámpara para aplicación de luz UV.

### 3.3 Equipos utilizados

La generación de las placas modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y la evaluación de la actividad catalítica y fotocatalítica, se realizó con la ayuda de los siguientes equipos:



**Figura 10.** Sandblast Grupo Horus, S.A. de C.V., marca Tezca.



**Figura 11.** Analizador GDS (Glow Discharge Spectrometer), modelo 850A, marca Leco.



**Figura 12.** Espectrofotómetro Ultravioleta Visible, modelo Cintra 10, Marca GBS.



**Figura 13.** Fuente de poder: Laboratory Power Supply GPR-7510HD, marca Equipar, S.A. de C.V.



**Figura 14.** Microscopio electrónico de barrido ,Scanning Microscope JSM – 5400LV, marca Jeol.



**Figura 15.** Limpiador ultrasónico (sonicador), modelo 8890, marca Cole – Parmer.



**Figura 16.** Placa de agitación magnética: Modelo Color Squid S1 (white), marca IKA.



**Figura 17.** Difractómetro de Rayos X, D8 Advance, marca Bruker AxS.



**Figura 18.** Analizador de TOC (Total Organic Carbon), modelo TOC-V<sub>CSN</sub>, marca Shimadzu.



**Figura 19.** Mufla digital modelo FD1545, marca Thermolyne.

---

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1 Condiciones utilizadas para la generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se generaron en medio orgánico (0.3 % P/P NH<sub>4</sub>F y 2 % V/V H<sub>2</sub>O en etilenglicol, 60 V), con diversos tiempos de anodizado (0.5, 2, 4, 8 y 16 h). Las condiciones empleadas para producir las estructuras nanotubulares fueron las siguientes:

1. Sandblasting. Para aplicar esta técnica primero se les aplicó un pulido a las placas de Ti a utilizar, éste se realizó con un cepillo de alambre ya que sólo se buscaba eliminar el óxido presente en la superficie. Después de la limpieza se procede a la aplicación de sandblasting (sólo a los ánodos). La presión utilizada para llevar a cabo el desgaste de la superficie fue de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, por un periodo de tiempo de 1 minuto por cada cara de la placa de Ti. El material abrasivo utilizado fue Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El motivo por el cual se utilizó esta técnica fue para mejorar el anclaje de la capa modificada con nanotubos, de manera que resista condiciones mecánicas adversas, ejemplo de ello sería el flujo de agua en continuo. Cuando se habla de mejorar el anclaje significa que se busca incrementar la adhesión de la capa formada de nanotubos, ya que en las primeras pruebas de anodizado (para formar las estructuras nanotubulares) se obtuvo una adhesión pobre de éstos al sustrato (placa de Ti), lo que pudo observarse a través de fracturas generadas en la capa modificada y su posterior desprendimiento.

2. Dosificación de agua al sistema electrolítico. Se adicionó agua al electrolito por medio de un mecanismo de goteo para evitar el incremento de la resistividad del sistema, ya que se tienen antecedentes de que con el uso repetido de los electrolitos se ve incrementada la resistividad de éstos.

El agua se considera usualmente como una fuente de oxígeno e hidrógeno en soluciones que intervienen en procesos de anodizado, favoreciendo de esta forma el proceso de fotocátalisis. El objetivo de evitar el incremento de la resistividad es reutilizar el electrolito en cuestión para realizar series de anodizados para la generación de nanotubos. La velocidad de goteo se calculó en base al tiempo de saturación de la solución (11 minutos) y al % H<sub>2</sub>O (1.6 mL). La velocidad de dosificación de agua obtenida fue de 0.15 mL/min.

3. Sistema de agitación constante del electrolito. La implementación de este sistema tiene como fin generar un ambiente homogéneo en el electrolito. La velocidad de agitación utilizada en los anodizados fue de 150 rpm.
4. Voltaje en rampa. La aplicación de un voltaje inicial en rampa ha demostrado promover el desarrollo de una red de cavidades bien interconectadas desde las etapas tempranas del proceso. Esto ayuda a liberar stress en la interface metal/óxido metal (M/OM) y ayuda a la retención de la capa de titania en el sustrato de Ti [112]. En etapas tempranas de anodizado no se considera necesario tener una diferencia de potencial elevada, ya que en estas condiciones se encuentra el electrodo cercano a la solución (electrolito), sin una capa de óxido, por lo tanto, la densidad de corriente requerida es menor.

El voltaje en rampa utilizado en las pruebas de generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> fue de 100 mV/s (6 V/min), iniciando en 6V en t = 0 min, y al término de 9 minutos se llega a los 60 V, que corresponde al potencial de trabajo del medio, el cual permanece constante hasta terminar la prueba.

5. Adición de NH<sub>4</sub>F cada vez que se utilice el electrolito. Cuando el electrolito es nuevo se le adicionan 3.3 g de NH<sub>4</sub>F, de acuerdo al cálculo realizado en base a las condiciones del electrolito (0.3 %P/P de NH<sub>4</sub>F), sin embargo, cuando se utiliza por 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, ..., ocasión entonces se agregan 1.65 g de NH<sub>4</sub>F.

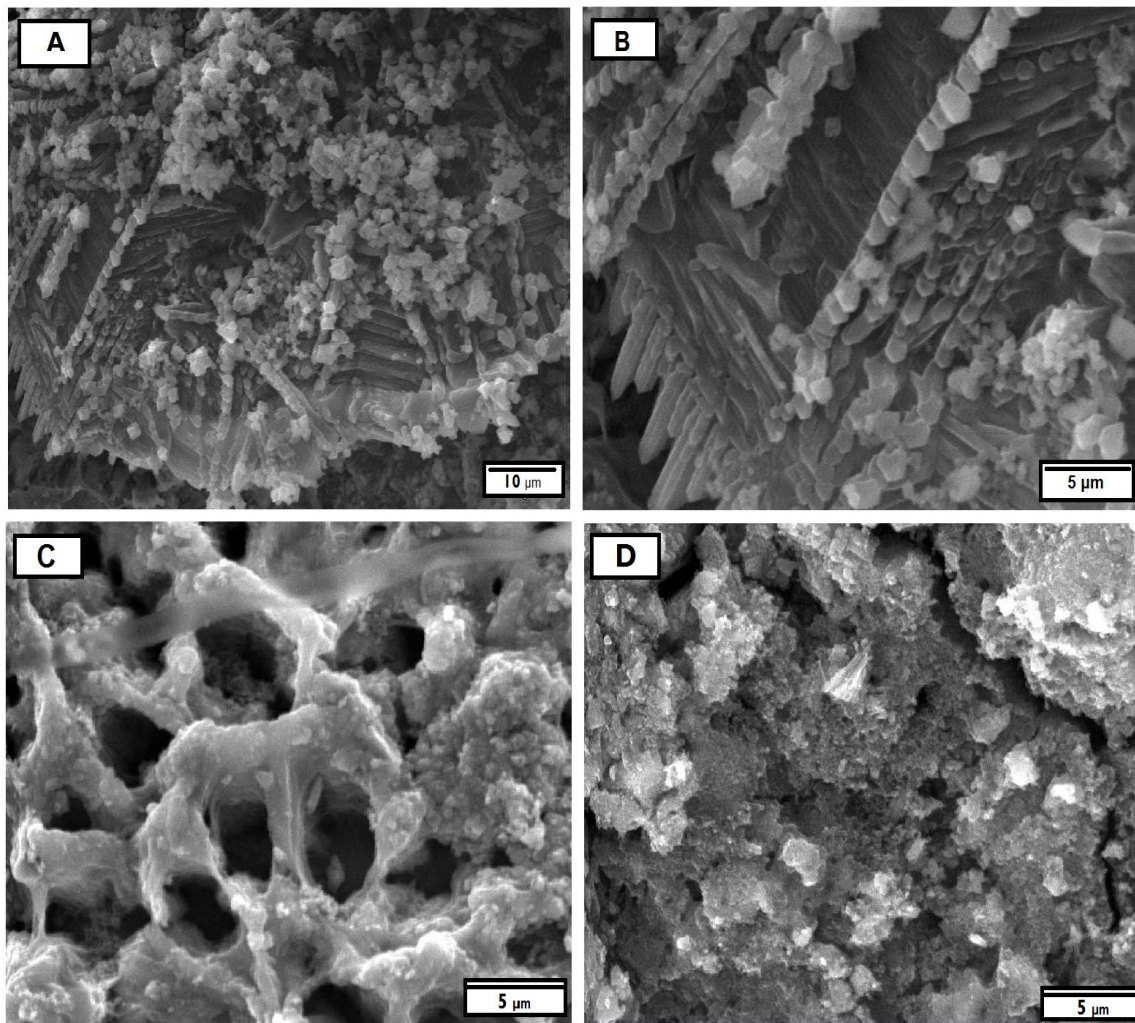
Las adiciones posteriores a la primera (cuando el electrolito es nuevo) se realizaron para mantener la disolución química del  $\text{TiO}_2$  en el electrolito, ya que ésta juega un papel muy importante en la formación de nanotubos. De acuerdo a comparaciones realizadas sobre el número promedio de anodizados que soporta un baño electrolítico, se tiene que el número límite es de cuatro, es decir, se pueden utilizar cuatro veces antes de que el medio se sature, generando que la corriente sobrepase el límite de confiabilidad de la fuente de poder.

6. Limpieza ultrasónica (sonicación) de las placas modificadas con nanotubos. Una vez obtenidos los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es necesario aplicar sonicación, la cual implica la propagación de ondas acústicas de alta intensidad, con frecuencia por encima de lo audible ( $\approx 18$  kHz) en medios líquidos, siendo uno de los métodos más eficientes de limpieza no abrasivos y que no utilizan disoluciones químicas del sustrato.

De esta forma, con la aplicación de la limpieza ultrasónica se buscó eliminar cualquier rastro de haya podido quedar adsorbido, después del proceso de anodizado, en las placas de Ti modificadas con nanotubos. Dicha limpieza consistió en sumergir la placa de Ti con nanotubos dentro de un vaso de precipitados, conteniendo 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada, por un periodo de 30 segundos, tiempo recomendado para realizar limpiezas sin daño a las estructuras nanotubulares.

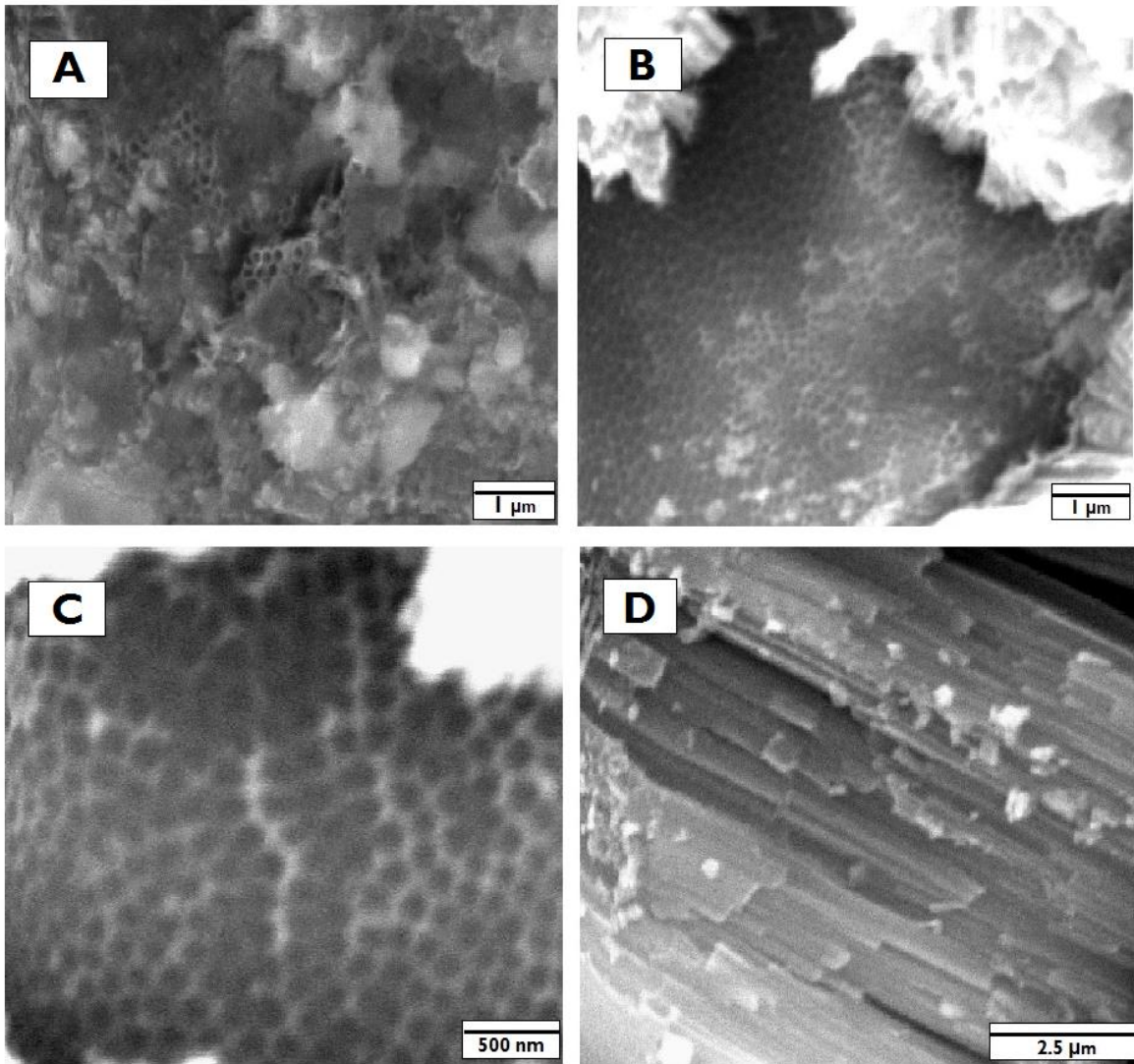
#### **4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)**

A partir de las imágenes obtenidas a través de SEM (por sus siglas en inglés) se observaron estructuras tubulares lo que denota la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , generados a partir del proceso de anodizado-disolución en medio orgánico.



**Figura 20.** Micrografía SEM (15 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2 % V/V  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol, a 60 V. A) 2000 X, B) 5000 X, C) 5000 X, D) 5000 X.

La Fig. 20 muestra las primeras imágenes SEM obtenidas de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , en las imágenes A y B se observan cúmulos de estructuras tubulares depositadas sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , la diferencia entre ambas imágenes radica en que la imagen B posee mayor aumento que la imagen A. La imagen C muestra zonas con y sin cúmulos depositados sobre los nanotubos, al fondo de los orificios así como en los cúmulos se observan estructuras nanotubulares. La imagen D también muestra la presencia de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tanto en los cúmulos como en las grietas formadas en la superficie modificada.

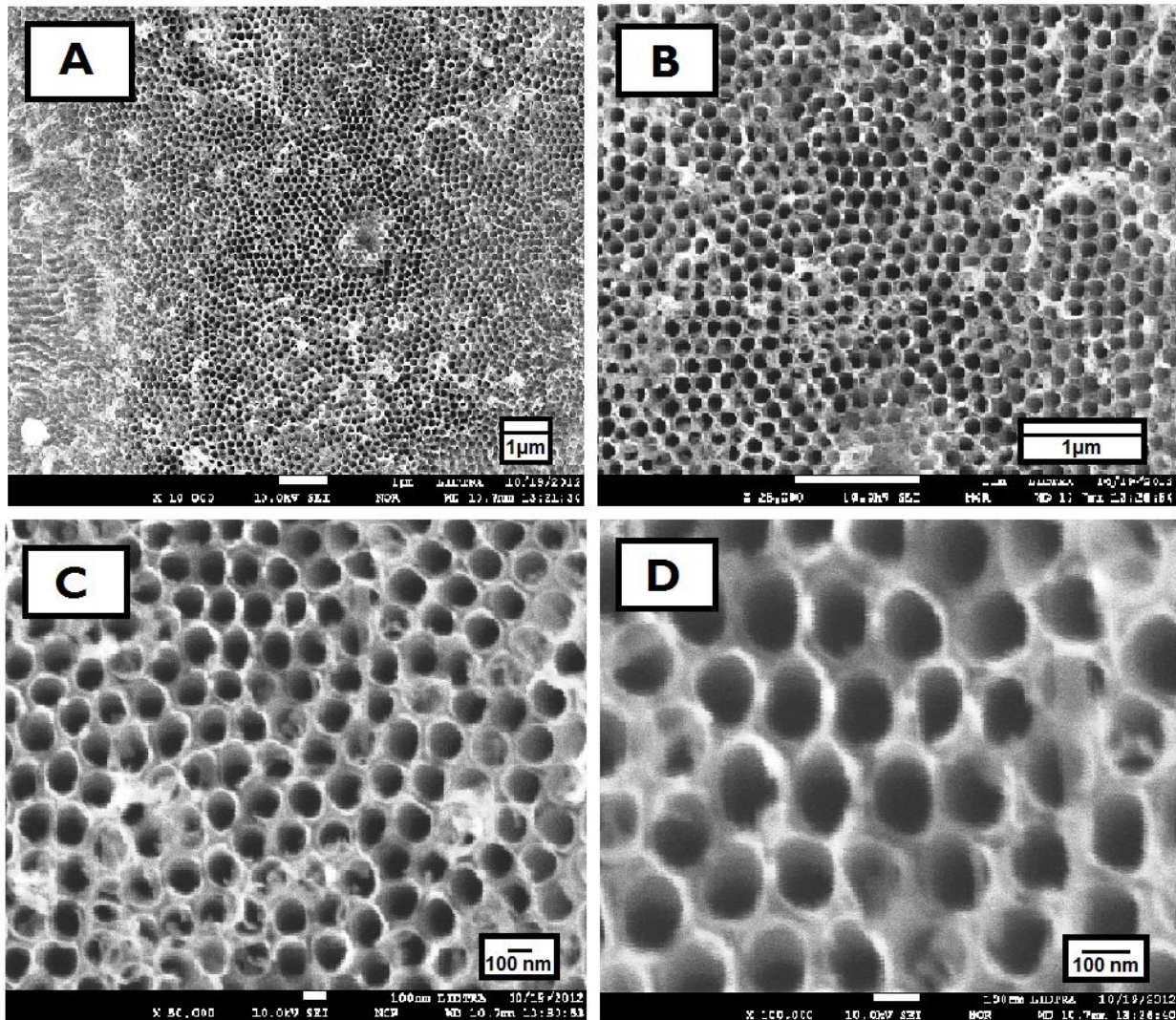


**Figura 21.** Micrografía SEM (15 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2 % V/V  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol, a 60 V. A) 20,000 X, B) 20,000 X, C) 50,000 X, D) 15,000 X.

La Fig. 21 muestra en el apartado A una imagen con los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  cubiertos, en parte, por aglomerados que están compuestos también por estructuras nanotubulares, lo que incrementa el área activa disponible para llevar a cabo la fotocatalisis. Los aglomerados mencionados anteriormente se forman debido a un desprendimiento de parte de la película de  $\text{TiO}_2$  formada, la cual viaja hacia el electrolito y se reincorpora a la superficie modificada formando cúmulos sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . En el apartado B de la micrografía SEM se observa una mayor área de nanotubos descubierta y es posible ver más claramente capas de aglomerados formadas sobre los nanotubos obtenidos. En la parte C de la micrografía se observa



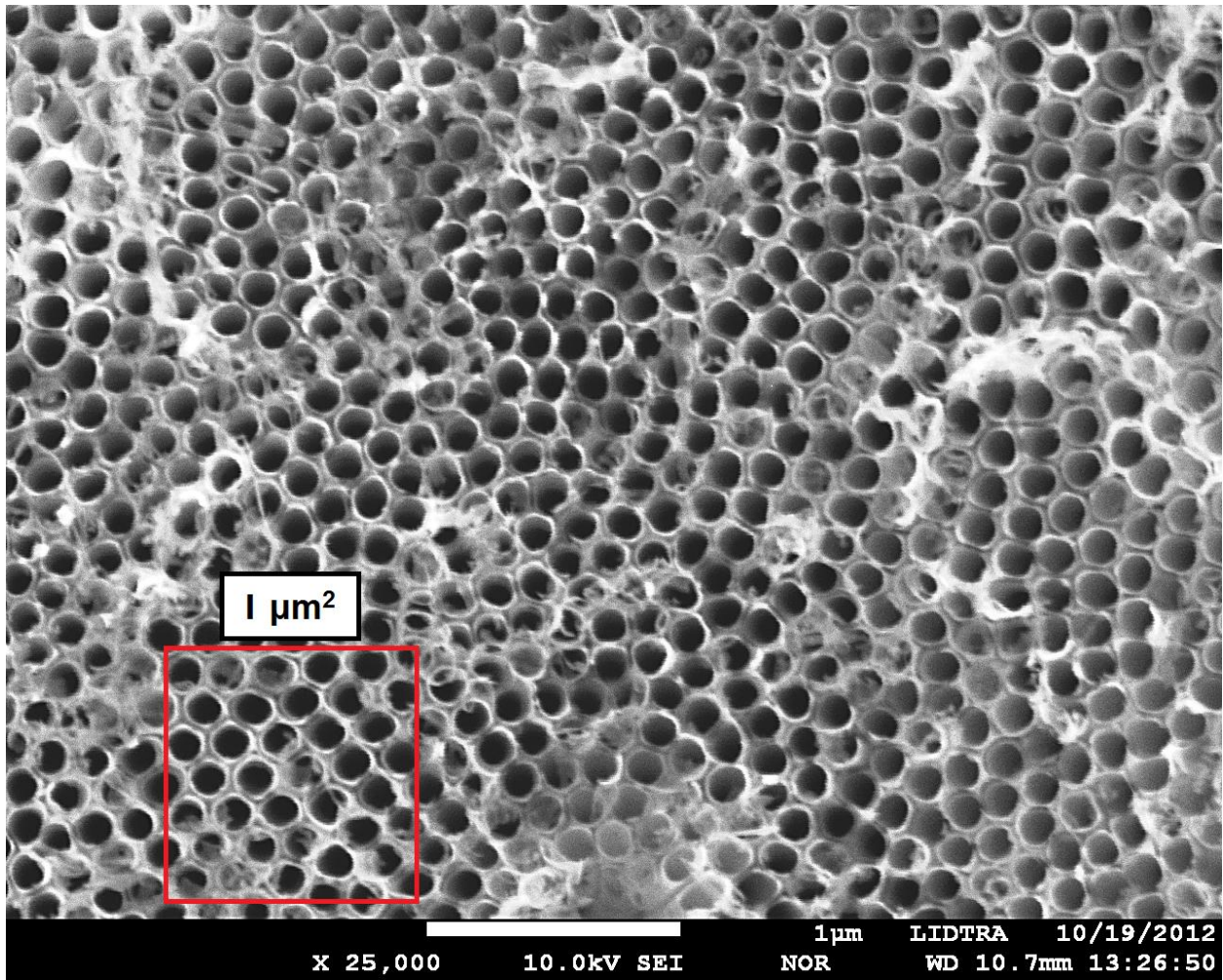
un mayor acercamiento de las estructuras obtenidas, mientras que en el apartado D se muestra una vista lateral de éstas.



**Figura 22.** Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2 % V/V  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol, a 60 V. A) 10,000 X, B) 25,000 X, C) 50,000 X, D) 100,000 X.

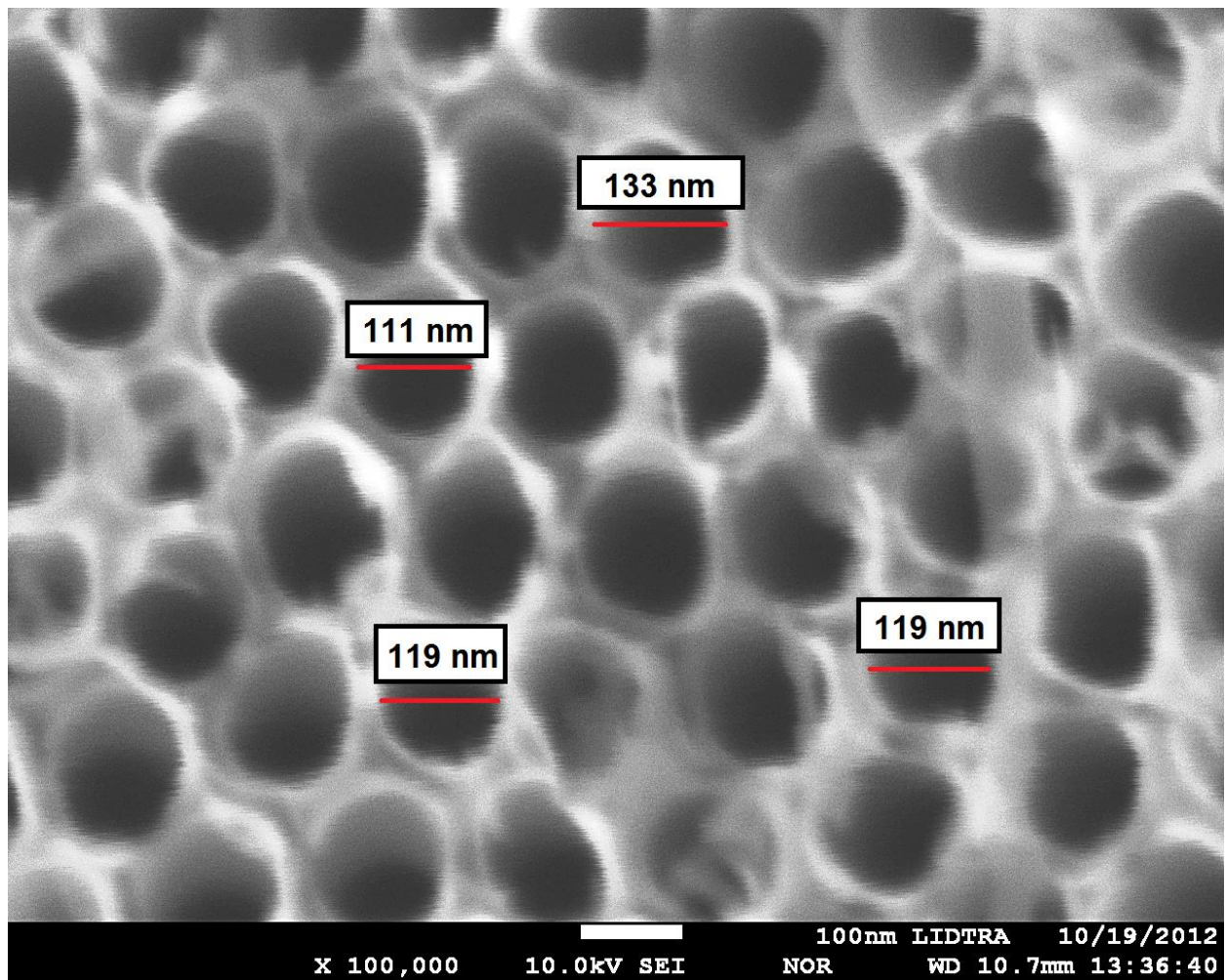
A partir de la Fig. 22 es posible observar una misma imagen con distintos aumentos (X). De esta forma, en la parte izquierda de la imagen A se observan zonas que presentan agregados y cubren de manera parcial algunos nanotubos. Las imágenes B, C y D muestran de manera más clara las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  formadas.

A continuación se analizan las imágenes B y D de la Fig. 22 por separado:



**Figura 23.** Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2 % V/V  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol, a 60 V; 25,000 X. Imagen B correspondiente a la Fig. 22.

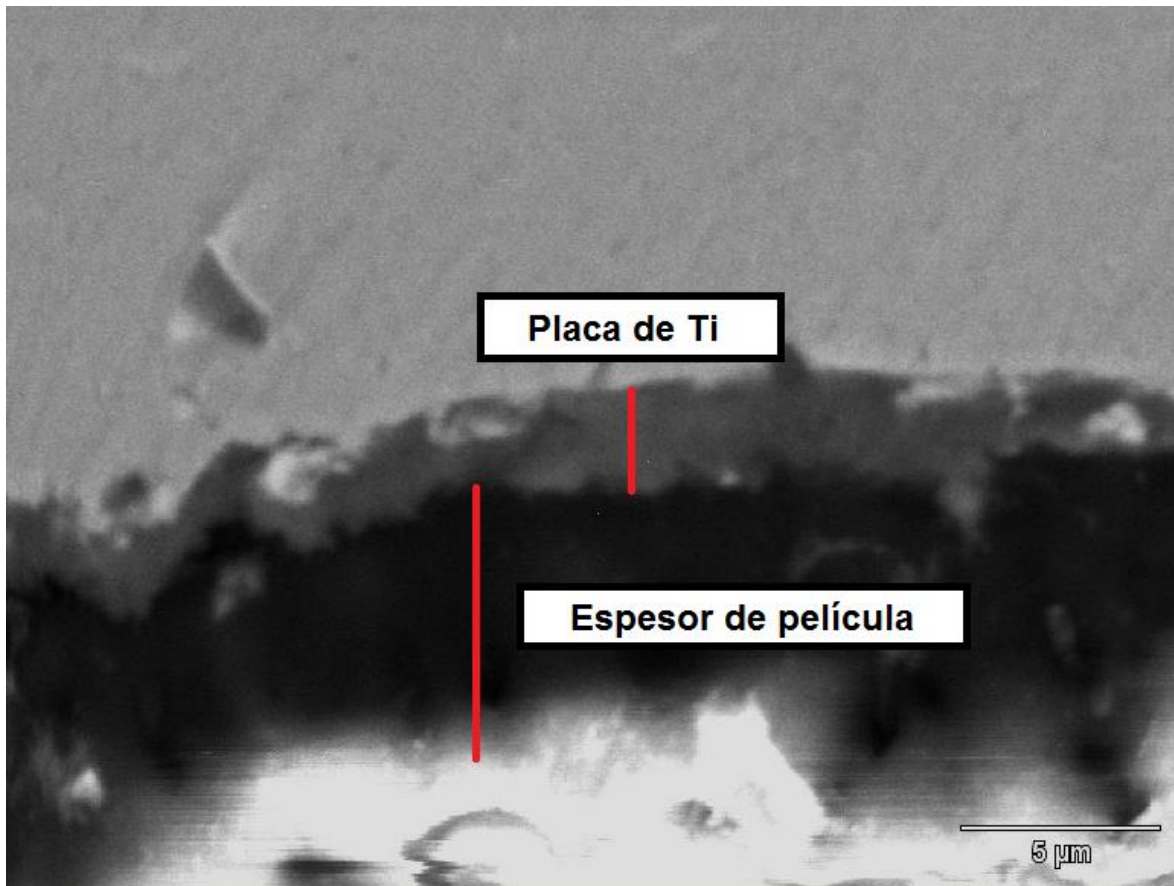
En la Fig. 23 se muestra un recuadro marcado en rojo que encierra un área de  $1 \mu\text{m}^2$ , en donde es posible observar la presencia de 38 nanotubos, de los cuales 35 están rodeados de 6 nanotubos y 3 rodeados de 5. Por lo tanto, en base a la observación anterior el factor de empaquetamiento hexagonal es de:  $35/38 = 0.92$ , es decir, el 92% de los nanotubos están rodeados de otros 6 vecinos.



**Figura 24.** Micrografía SEM (10 kV) de una placa de Ti anodizada en un electrolito, con 0.3 % P/P  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2 % V/V  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol, a 60 V; 100,000 X. Imagen D correspondiente a la Fig. 22.

En la Fig. 24 se muestra una micrografía SEM donde es posible observar las aperturas de los nanotubos generados en el proceso de anodizado-disolución. De acuerdo a esta imagen se tiene que la apertura aproximada de los nanotubos es de 110 – 140 nm, mientras que el espesor de pared varía de 10 – 20 nm.

A continuación se muestra una micrografía SEM a partir de la cual se mide el espesor de película por corte transversal, lo anterior con el fin de determinar de manera aproximada la longitud de los nanotubos generados.



**Figura 25.** Micrografía SEM que muestra un corte transversal de una placa de Ti modificada con nanotubos de TiO<sub>2</sub>, con un tiempo de anodizado de 2 h.

A partir de la Fig. 25 se puede observar la formación de una película de nanotubos irregular, por lo que fue necesario realizar varias mediciones del espesor de película y determinar un promedio de éstos para obtener un valor representativo. En base a lo anterior, el promedio obtenido de las mediciones fue de 7.4 μm, variando los espesores de 5.3 a 9.8 μm. Ahora bien, en términos de longitud de nanotubos se puede decir que la longitud de éstos corresponde aproximadamente a 7.4 μm.

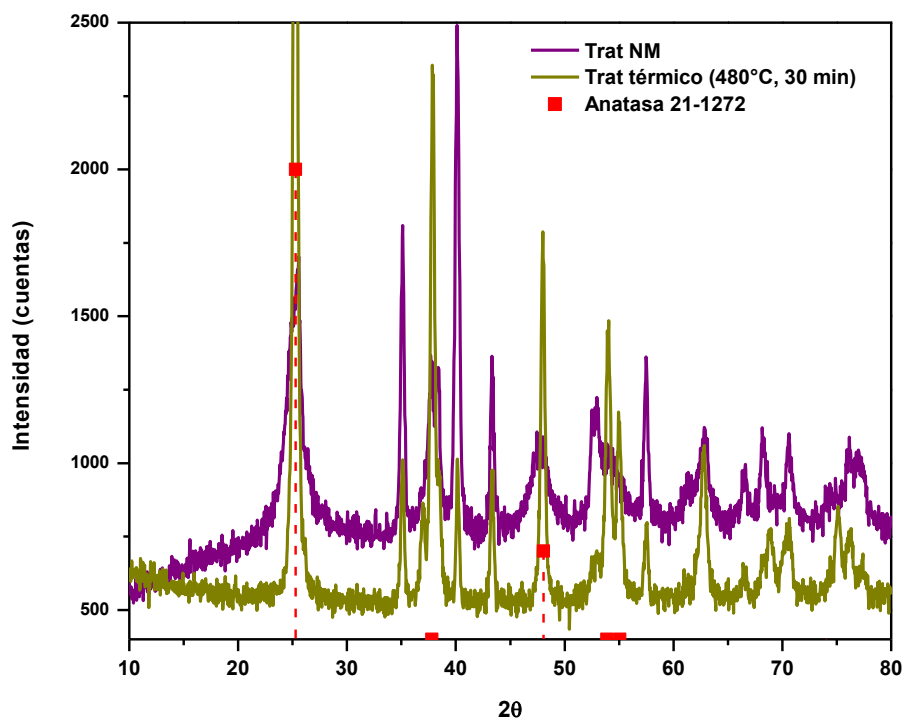
### 4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción es un fenómeno característico de las ondas que consiste en la dispersión de éstas cuando interactúan con un objeto ordenado. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que

podemos utilizar la Difracción de Rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

### 4.3.1 Obtención de fase anatasa

A partir de los difractogramas fue posible determinar la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ , observándose la fase anatasa, deseada para el proceso de fotocatalisis.



**Figura 26.** Difractograma de una placa de Ti anodizada en medio orgánico.

La Fig. 26 muestra la presencia de la fase de interés (anatasa) para las pruebas de fotocatalisis. En el difractograma se comparan las fases obtenidas tanto con tratamiento térmico (480°C por 30 minutos), así como sin tratamiento térmico (sólo aplicando el tratamiento con NM de la superficie de Ti modificada con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ). Ahora bien, los picos de anatasa obtenidos sin tratamiento térmico, son visiblemente más anchos que los obtenidos con tratamiento térmico, lo anterior se atribuye a que a menores tamaños de partículas se tendrán picos más anchos,

mientras que a mayores tamaños de partícula se tendrán picos más estrechos. En la sección siguiente (Tabla 5) se muestra que efectivamente los picos de anatasa sin tratamiento térmico (picos anchos), corresponden a menores tamaños de partícula, comparados con los picos con tratamiento térmico (picos estrechos), que presentan mayor tamaño de partícula.

El tratamiento con NM consistió en sumergir las placas con nanotubos en una solución acuosa de NM (20 mg/L), dejando expuestas las placas a esta solución hasta decoloración. El tiempo de decoloración varía dependiendo el tipo de prueba realizada, de esta manera, para la prueba fotocatalítica la decoloración se alcanza al término de 4 h, mientras que para la prueba catalítica (sin exposición a luz UV) la decoloración se obtiene después de 4 días. Por lo tanto, además de la forma convencional (con tratamiento térmico) de obtener los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, se obtuvieron también éstos sólo exponiendo las superficies de Ti modificadas a NM por un periodo de tiempo determinado, tanto con aplicación de luz UV (vía fotocatalítica), así como sin aplicación de luz UV (vía catalítica).

#### **4.3.2 Composición química y tamaño de cristales**

Además de identificar la fase deseada (anatasa) para los procesos fotocatalíticos, por medio de DRX, también es posible determinar la composición química en porcentaje en peso (%P) y el tamaño de los cristales formados (nm). En base a lo anterior se obtuvo la Tabla 5, la cual muestra un análisis comparativo de composiciones químicas y tamaño de cristales, correspondientes a distintas condiciones a las que fueron sometidas las placas de Ti modificadas y sin modificar.

**Tabla 5.** Composición química y tamaño de cristales determinados por DRX.

Condiciones placa de Ti	Ti		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Anatasa	
	Composición	Tamaño cristal	Composición	Tamaño cristal	Composición	Tamaño cristal
	%P	nm	%P	nm	%P	nm
Sandblasting	66.45	51.7	33.55	67.7	NA	NA
Sandblasting, anodizado nuevo, antes de contacto con NM	34.15	51.7	65.85	67.7	NA	NA
Sandblasting, anodizado usado, después de contacto con NM	6.08	52.4	19.63	81.1	74.29	4.7
Sandblasting, anodizado nuevo, c/tratamiento térmico (480°C)	7.64	28.2	NA	NA	92.36	26.8

La Tabla 5 muestra que al aplicar la técnica de sandblasting quedan incrustadas fracciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo éstas no afectan el tamaño del cristal de Ti. Además también se observa una disminución en el %Ti, lo que se atribuye a que una proporción de éste se transforma a TiO<sub>2</sub> amorfo, el cual no es posible detectarlo en DRX ya que no es un óxido cristalino. Cabe resaltar el hecho de que no se observa la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al aplicar temperatura (480°C), mientras que sin aplicación de tratamiento térmico sí es posible observar la presencia de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la composición de la placa modificada y sin modificar, esto no indica que al aplicar el tratamiento térmico desaparezca el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sino que simplemente al equipo no le es posible detectarlo.

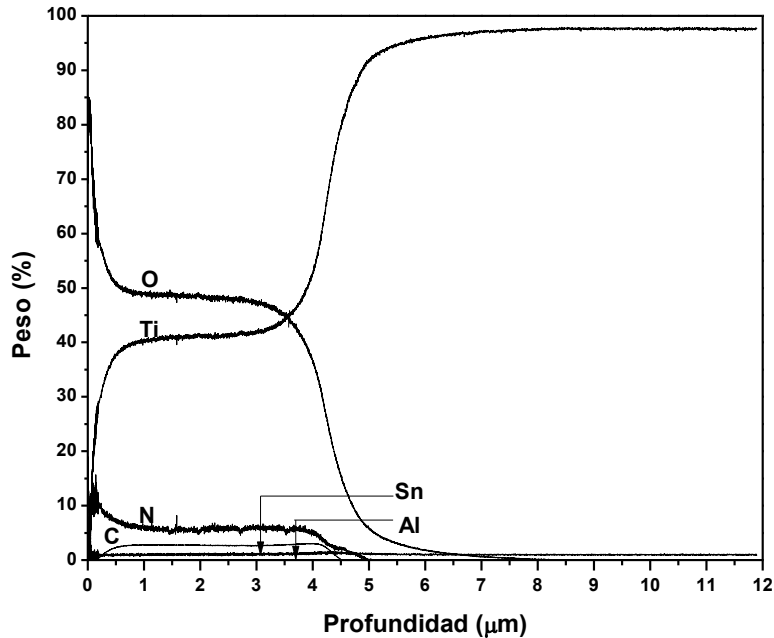
Otra situación que es importante mencionar es que antes del contacto del NM con la placa modificada no se observa la presencia de la fase anatasa, en cambio, después del contacto con NM ya es posible observar la fase en cuestión; lo anterior confirma que también es posible obtener la fase anatasa sin tratamiento térmico, esto es, sólo con el contacto de la solución acuosa de NM, tanto con aplicación de luz UV (4 h), así como sin aplicación de ésta (proceso catalítico). Finalmente también se observa una diferencia de tamaños considerable en la fase anatasa con y sin tratamiento térmico,

obteniéndose mayores tamaños de cristal (26.8 nm) cuando se aplica temperatura a las placas modificadas, y tamaños más pequeños (4.7 nm) cuando sólo se ponen en contacto el NM con las placas modificadas.

#### 4.4 Glow Discharge Spectrometer (GDS)

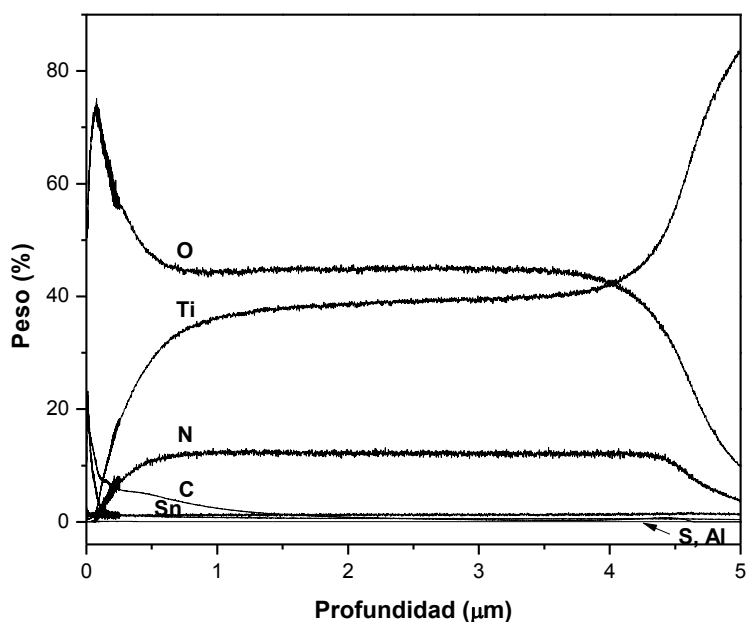
Para conocer el espesor de la capa de nanotubos, de manera aproximada, y su composición química, antes y después del tratamiento con NM, se utilizó un analizador GDS (Glow Discharge Spectrometer).

A través de los resultados obtenidos del análisis GDS se observó un exceso de oxígeno en la superficie, el cual se ve disminuido conforme se acerca al sustrato. El exceso de oxígeno se considera el responsable de los procesos de decoloración catalítica del NM. Además, a partir de GDS también se observó una presencia homogénea de carbono y nitrógeno en toda la capa modificada.



**Figura 27.** Gráfica GDS de una muestra obtenida en un medio orgánico (30 min anodizado), sin sandblasting, antes de tratamiento con NM.





**Figura 28.** Gráfica GDS de una muestra obtenida en un medio orgánico (30 min anodizado), sin sandblasting, después de tratamiento con NM.

A partir de las Figs. 27 y 28 se observó una disminución de Ti, O, C, Sn y Al, mientras que el N aumentó después del tratamiento con NM. El aumento de N se relaciona con una adsorción generada al sumergir las placas de Ti anodizadas en la solución de NM [113]. Conforme nos acercamos al sustrato la capa modificada disminuye la concentración de  $\text{TiO}_2$ , lo que se traduce en una disminución del Oxígeno presente, en contraposición, se puede ver un aumento de la concentración de Ti.

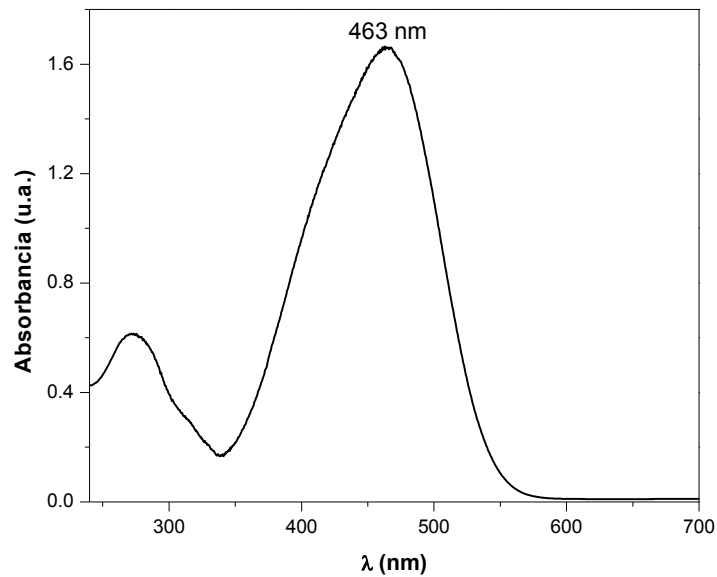
#### 4.5 Curva de calibración del NM

Para la determinación de la concentración del NM se obtuvo primero el espectro UV-vis (absorbancia vs concentración) de una solución acuosa de colorante con las siguientes concentraciones: 5, 10, 20, 25 y 30 mg/L, se tomó la longitud de onda máxima para 20 mg/L, correspondiente a 463 nm (ver Fig. 29), de esta manera, las absorbancias de las concentraciones restantes se tomaron a la misma longitud de onda. Los datos obtenidos fueron los siguientes:

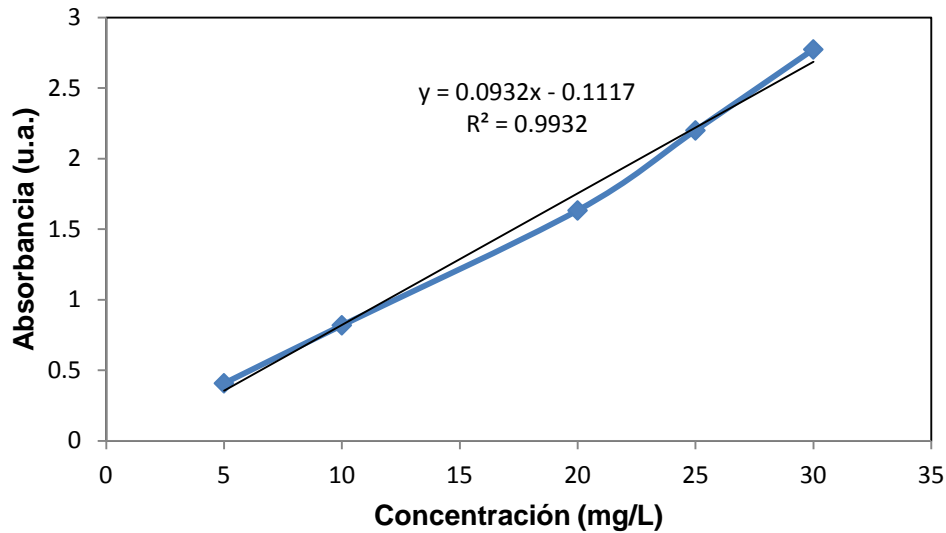
**Tabla 6.** Datos utilizados para la curva de calibración.

Concentración (mg/L)	Absorbancia (u.a.)
5	0.40790465
10	0.81896007
20	1.6325103
25	2.19965768
30	2.7734282

Todos los valores de absorbancia utilizados para la curva de calibración se obtuvieron a una longitud de onda de 463 nm; se eligió ésta porque fue la obtenida en el pico de caracterización del naranja de metilo (20 mg/L).



**Figura 29.** Espectro de absorción del NM,  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm.



**Figura 30.** Curva de calibración para el NM (5 a 30 ppm).

De acuerdo a la ecuación de la curva de calibración

$$y = 0.0932x - 0.1117 \quad (16)$$

se tiene que:

$$A = 0.0932 [NM] - 0.1117 \quad (17)$$

$$C = [NM] = \frac{A + 0.1117}{0.0932} \quad (18)$$

Donde:

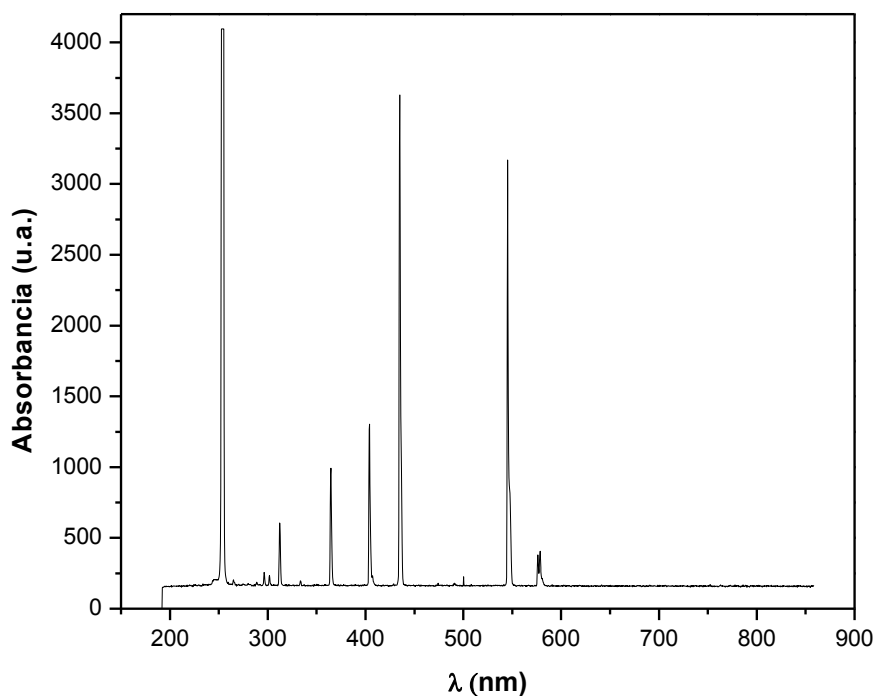
A = Absorbancia

[NM] = Concentración de NM

#### 4.6 Espectro de absorción de la lámpara UV

Para las pruebas de exposición bajo luz UV se utilizó una lámpara de Hg, la cual se encargó de proporcionar el haz de luz para generar los pares electrón/hueco y, de esta manera, producir el efecto fotocatalítico deseado.

A continuación se muestra el espectro de absorción de la lámpara utilizada:



**Figura 31.** Espectro de absorción de la lámpara de Hg utilizada para las pruebas fotocatalíticas.

A partir de la Fig. 31 es posible observar que los picos correspondientes al espectro de la lámpara utilizada para las pruebas de fotocatalíticas se encuentran en la zona UV-vis (10 – 780 nm). De los picos mencionados, tres se localizan en la región UV (10 – 380 nm), mientras que en la región visible se observan 4 (380 – 780 nm). De esta forma, la radiación emitida por la lámpara tiene mayor tendencia a la zona visible del espectro.

#### 4.7 Rapidez de degradación

Para determinar la gráfica de rapidez de decoloración ( $C/C_0$  vs Tiempo) es necesario conocer la concentración de la muestra respecto de la concentración inicial ( $C$  y  $C_0$  respectivamente). De acuerdo a la ley de Lambert-Beer se tiene que la concentración es directamente proporcional a la absorbancia, sin embargo es importante tomar en cuenta que esta ecuación sólo aplica para soluciones diluidas, siendo la solución acuosa de NM para este caso, una solución diluida ya que cuenta con una concentración de 20 mg/L. La Ley de Lambert-Beer se muestra a continuación:

$$A = abC \quad (19)$$

Donde:  $A$  = Absorbancia

$a$  = Constante del sistema (adsortividad)

$C$  = Concentración

$b$  = Longitud de paso óptico

Para un sistema dado  $a$  y  $b$  son constantes, con lo cual la fórmula puede quedar:

$$A = kC \quad (20)$$

Donde:  $k = (a)(b)$

Para conocer esa constante se debe realizar una gráfica de Absorbancia vs Concentración. La pendiente  $m$  de la recta resulta ser el valor de  $k$ . Por lo anterior, el valor que se tomará de  $k$  será el obtenido en la curva de calibración del NM, particularmente el que acompaña al término  $x$ , por lo tanto:

$$k = 0.0932$$

$$C = [NM]$$

$$C_0 = 20 \text{ mg/L}$$

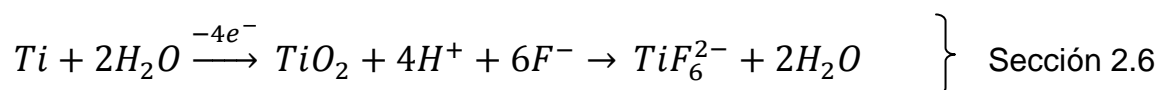
Para realizar la gráfica de variación de la Concentración [NM] en función del Tiempo (h) se toman las absorbancias obtenidas a través de los análisis UV-vis y en conjunto con la Ecuación 20 es posible obtener la gráfica mencionada. Para poder utilizar esa ecuación es necesario despejarla, quedando de la siguiente manera:

$$C = \frac{A}{k} \quad (21)$$

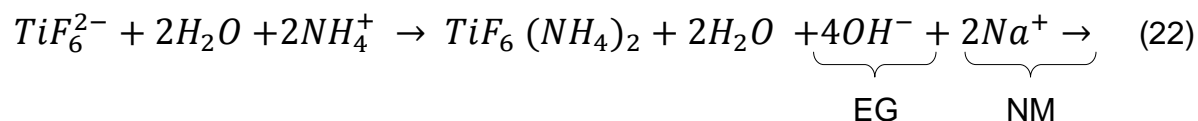
De esta forma, con la Ecuación 21 y el valor obtenido de  $k$  a partir de la curva de calibración, es posible obtener las concentraciones del colorante a partir de los datos de absorbancia de los análisis UV-vis.

Sin embargo, es importante aclarar que la Ec. 18 da una mejor aproximación de las concentraciones de NM; esto se debe básicamente a que las ecuaciones 18 y 21 son muy parecidas, la diferencia radica en que la Ec. 18 presenta en el numerador el término 0.1116 sumado a la absorbancia, mientras que en la Ec. 21 el numerador sólo tiene como término la absorbancia. De acuerdo a lo anterior, la ecuación a utilizar para determinar las concentraciones es la Ec. 18. Una vez obtenidas las concentraciones ya es posible obtener la gráfica de variación de la concentración de NM en función del tiempo.

#### 4.8 Reacciones representativas del proceso de formación de nanotubos y fotocatalítico



Partiendo de los productos finales de la ecuación anterior se proponen las siguientes reacciones:



La anodización involucra una oxidación electroquímica de Ti (transferencia de electrones) que conduce a  $TiO_2$  amorfo, además de una disolución química del óxido a especies solubles de fluoruros de titanio ( $TiF_6^{2-}$ ). El  $TiO_2$  amorfo rico en  $TiF_6^{2-}$  (hexafluoruro de titanio) se compensa con el  $NH_4^+$  (proveniente del electrolito utilizado para el anodizado), formándose  $TiF_6(NH_4)_2$ , éste al entrar en un medio rico en  $OH^-$  (por

la acción del etilenglicol, EG) reacciona con el oxígeno y el  $\text{NH}_4^+$ , generando estructuras de óxido fluoruro de titanio y amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ , compuesto identificado por DRX en los precipitados formados en los electrolitos empleados para los anodizados. Por otro lado, el NM se oxida y se reduce desprendiéndose con esto el Na del colorante, para posteriormente unirse con el F, formando NaF.

#### 4.9 Orden de la reacción fotocatalítica

Para ajustar el proceso de degradación a un modelo cinético y obtener una constante cinética de velocidad de reacción se utilizó el modelo de Langmuir – Hinshelwood, a partir del cual se empleó la ecuación (15) aplicable para bajas concentraciones de colorante, siendo la concentración del NM (20 mg/L) lo suficientemente baja para utilizar esta ecuación. De acuerdo a lo anterior se muestra la ecuación (15):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \approx kKC \approx k_{app}C \quad (15)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (24)$$

Reordenando (24)

$$-\frac{dC}{C} = k_{app}dt \quad (25)$$

Integrando (25)

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_{app} \int dt$$

$$-\ln[C]_{C_0}^C = k_{app}t$$

$$-[\ln C - \ln C_0] = k_{app}t$$

$$\ln C_0 - \ln C = k_{app}t$$

Aplicando reglas de logaritmos:

$$\ln \left[ \frac{C_0}{C} \right] = k_{app} t \quad (26)$$

A partir de la ecuación (26) se realizó la comprobación del orden de reacción, para lo cual se representó gráficamente el  $\ln[C_0/C]$  vs. tiempo (t) y  $1/C$  vs. tiempo (t), las cuales representan reacciones de primer y segundo orden, respectivamente.

#### 4.9.1 Cálculo del orden de reacción

Con el fin de determinar el orden de reacción que sigue la reacción fotocatalítica y utilizando el modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood, se grafica una curva que representa el  $\ln[C_0/C]$  (logaritmo natural del cociente de la concentración inicial del NM y concentración final del mismo) versus tiempo (expresado en minutos); mientras que para verificar si la curva corresponde a una reacción de segundo orden, es necesario graficar  $1/C$  (1/Concentración final del NM) versus tiempo (expresado en minutos). La gráfica de una reacción de primer orden se aproxima más a una recta, que los datos de una gráfica de segundo orden, observando dicho ajuste a través del coeficiente de correlación lineal, de esta forma, si éste se aproxima a la unidad, se considera que existe un buen ajuste de los datos a la ecuación utilizada para el cálculo del orden de reacción.

Es importante aclarar que el proceso de determinación del orden de reacción se realizó en base a una prueba sometida a luz UV durante 4 horas, tiempo correspondiente a la decoloración del NM.

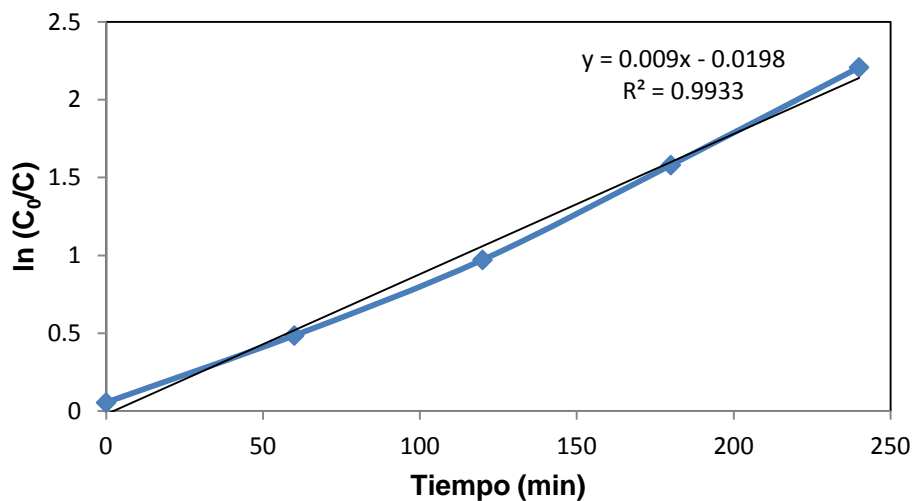


#### 4.9.1.1 Ajuste a una reacción de primer orden

A continuación se muestran los datos utilizados para realizar la gráfica correspondiente a este orden de reacción.

**Tabla 7.** Datos para gráfica de orden de reacción 1.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	C (mg/L)	ln (C <sub>0</sub> /C)
0	1.65213	18.9252146	0.05523714
60	1.03517	12.3054721	0.48568822
120	0.59381	7.56984979	0.97155905
180	0.27232	4.12038627	1.57978536
240	0.09331	2.19967811	2.20742124



**Figura 32.** Gráfica de ajuste para el orden de reacción 1.

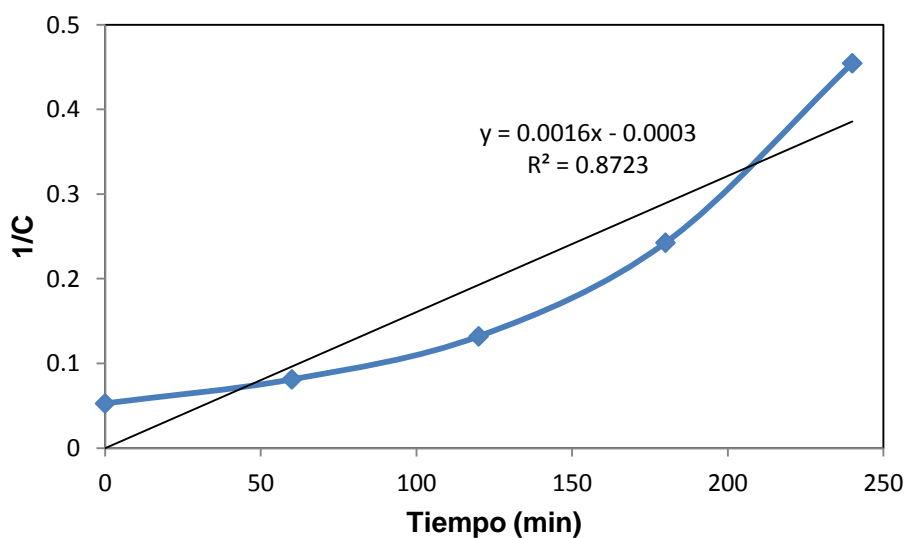
En la Fig. 32 se observa un coeficiente de correlación muy cercano a 1 ( $R^2 = 0.9933$ ), por lo que es posible afirmar que se presenta un muy buen ajuste de la reacción a una ecuación de primer orden, u orden de reacción 1.

#### 4.9.1.2 Ajuste a una reacción de segundo orden

A continuación se muestran los datos utilizados para realizar la gráfica correspondiente a este orden de reacción.

**Tabla 8.** Datos para gráfica de orden de reacción 2.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	C (mg/L)	1/C L/mg
0	1.65213	18.9252146	0.05283956
60	1.03517	12.3054721	0.08126466
120	0.59381	7.56984979	0.13210302
180	0.27232	4.12038627	0.24269569
240	0.09331	2.19967811	0.45461197



**Figura 33.** Gráfica de ajuste para el orden de reacción 2.

En la Fig. 33 se observa un coeficiente de correlación alejado de 1 ( $R^2 = 0.8723$ ), por lo que es posible afirmar que los datos no ajustan al orden de reacción 2, o a la ecuación de segundo orden.

#### **4.9.2 Datos cinéticos obtenidos**

En base a las gráficas mostradas (Figs. 32 y 33) se puede afirmar que la reacción fotocatalítica es de primer orden, ya que en esa gráfica se obtuvo el coeficiente de correlación más cercano a 1.

Ahora bien, la constante cinética aparente o constante aparente de velocidad obtenida fue de  $0.009 \text{ min}^{-1}$  ( $k_{app} = 0.009 \text{ min}^{-1}$ ), que corresponde a la pendiente de la ecuación de la recta a la que se ajustaron los datos experimentales, verificándose con este ajuste que efectivamente la reacción fotocatalítica fue de orden 1.

El valor de la constante aparente de velocidad está directamente relacionado con la velocidad de desaparición del colorante a través del tiempo, el cual disminuye su concentración a medida que éste transcurre, además con este valor también se puede determinar el tiempo necesario para alcanzar una concentración determinada partiendo de una concentración inicial, tomando como base para este cálculo la ecuación 26.

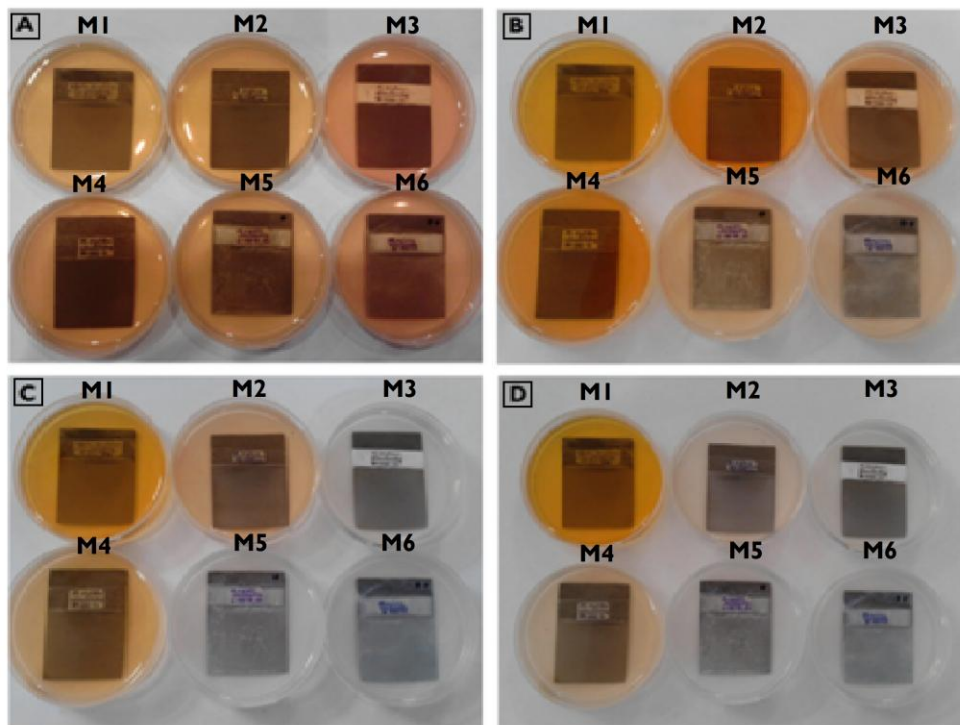
Los datos cinéticos mencionados anteriormente se obtuvieron a partir del modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood, aplicable para reacciones fotocatalíticas.

#### **4.10 Prueba catalítica (sin exposición a luz UV)**

En esta prueba no se expusieron a luz UV las superficies modificadas junto con el NM, esto es, se aislaron completamente de todo tipo de luz, tanto solar como artificial, esto con el fin de evitar cualquier tipo de alteración al proceso catalítico.

##### **4.10.1 Efecto de decoloración**

Mediante el análisis UV-vis se mostró el efecto de decoloración del NM vía catalítica. A continuación (Fig. 34) se muestra el grado de decoloración observado a través del tiempo de seis muestras generadas en diferentes condiciones.

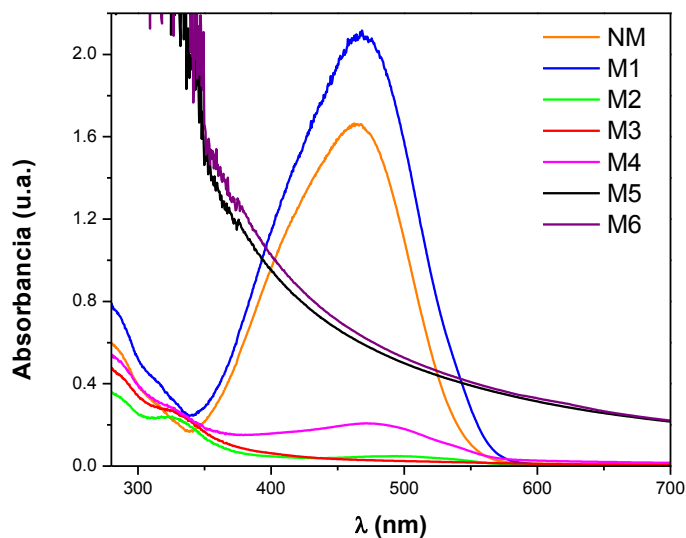


**Figura 34.** Proceso de decoloración del NM vía catalítica. A) 24 h, B) 48 h, C) 72 h, D) 96 h.

A continuación se muestran las descripciones de las seis muestras utilizadas en la prueba catalítica.

**Tabla 9.** Condiciones utilizadas para las muestras M1 – M6.

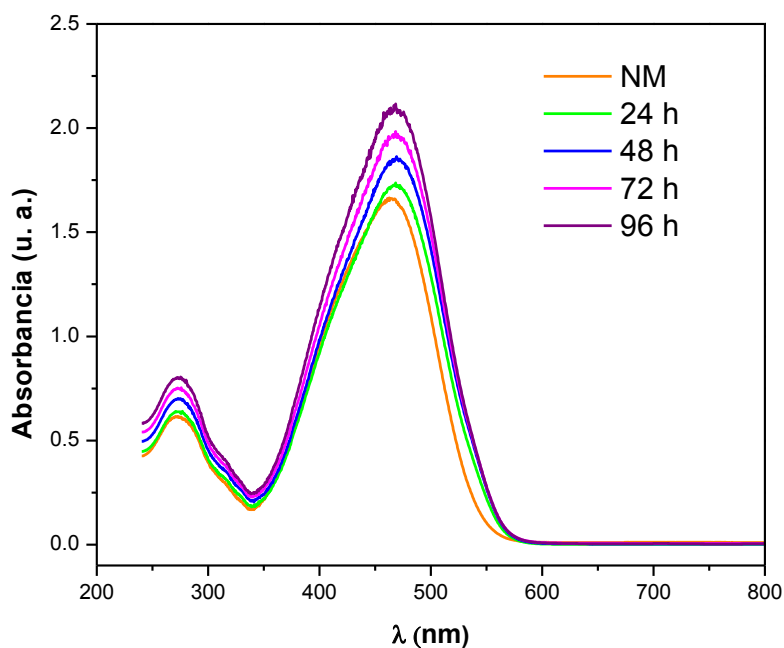
Muestra	Descripción
M1	Medio orgánico, con sandblasting, 4 h de anodizado, sometida previamente a prueba de decoloración
M2	Medio orgánico, con sandblasting, 4 h de anodizado, placa preservada en etilenglicol
M3	Medio orgánico, con sandblasting, 2 h de anodizado
M4	Medio orgánico, con sandblasting, 4 h de anodizado
M5	Medio orgánico, con sandblasting, 8 h de anodizado
M6	Medio orgánico, con sandblasting, 16 h de anodizado



**Figura 35.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L), correspondientes de M1- M6 (después de 96 h), para la prueba sin exposición a luz UV.

En la Fig. 35 es posible observar los espectros de absorción para la serie de muestras utilizadas en la prueba catalítica, dejando claro que la M2 y la M3 fueron las que presentaron mayor grado de decoloración, que corresponden a 4 y 2 h de anodizado, respectivamente; mientras que para 8 y 16 h de anodizado la decoloración no es tan efectiva como para las muestras M2 y M3. Es importante hacer notar que en la M1 se ve incrementada la coloración del NM, caso contrario con las demás muestras, que sí se ve disminuido el color. Lo anterior se debe a que la placa modificada de Ti (con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ) ya ha sido utilizada previamente en otra prueba de decoloración. De acuerdo a lo anterior, se tiene que al utilizarse por segunda vez una placa de Ti con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , es posible observar una pérdida del efecto de decoloración sobre el NM, por lo tanto, el efecto deseado sobre el colorante sólo se puede observar cuando la placa no ha sido utilizada en ninguna otra prueba de decoloración. A partir de la situación explicada anteriormente se puede decir que para efecto de decoloración sólo es posible utilizar las placas de Ti modificadas una sola vez.

La siguiente figura muestra de manera gráfica el efecto de incremento de color, en la solución acuosa de NM (20 mg/L), explicado anteriormente.



**Figura 36.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M1 (muestra utilizada previamente en otra prueba de decoloración) para la prueba sin exposición a luz UV.

En la Fig. 36 es posible observar un incremento de color a partir de las 24 h de permanecer en contacto la solución acuosa de NM con las placas de Ti modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . El primer incremento de color (al término de 24 h) fue el más pequeño en comparación con los demás, siendo el 2º, 3º y 4º incrementos más homogéneos entre sí.

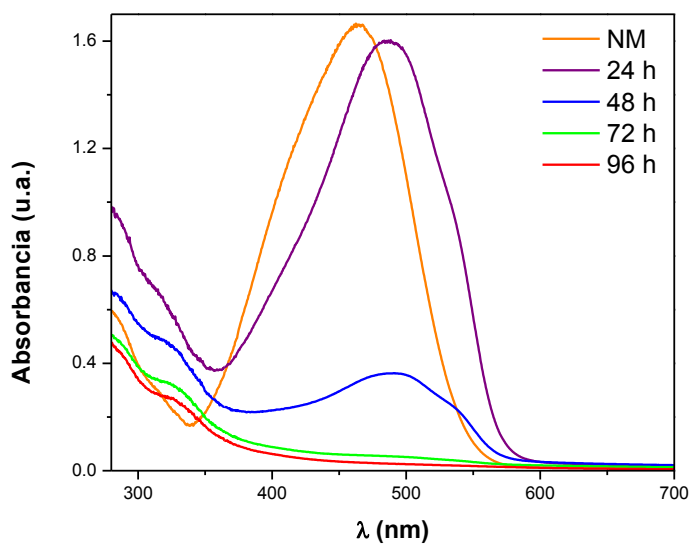
A continuación en la Tabla 10 se observan los datos de longitudes de onda máxima y su correspondiente absorbancia, en base a la muestra M1, que fue la que presentó un incremento de coloración a través del tiempo (96 h). Los datos anteriores se utilizaron para calcular la variación de color (% de incremento o disminución) de dicha muestra.

**Tabla 10.** Porcentaje de variación de color para la prueba sin exposición a luz UV.

Muestra	$\lambda_{\text{máx}}$ nm	Absorbancia u. a.	Variación de color %
NM	463.032	1.65213	
24 h	468.312	1.73707	4.89
48 h	469.272	1.86341	11.34
72 h	468.312	1.98416	16.73
96 h	468.312	2.11627	21.93

Con referencia a la Tabla 10 se tiene que como todas las variaciones de color resultaron positivas, se tienen solamente incrementos, presentándose un aumento de color de 21.93 % al finalizar las 96 h de exposición.

La Fig. 37 muestra la evolución en el tiempo de la absorbancia para la muestra que presentó mayor grado de decoloración, siendo ésta la M3 (2 h de anodizado). Al término de las 48 h se puede observar una decoloración mayor del 60%, mientras que al finalizar las 96 h se ve una decoloración prácticamente total.



**Figura 37.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M3 (2 h anodizado) de la prueba sin exposición a luz UV.

A partir de la Fig. 37 se determinó el % de decoloración del NM, utilizando para tal efecto la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Decoloración} = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) 100 \quad (27)$$

Donde:  $A_0$  = Absorbancia inicial = Absorbancia del NM

$A$  = Absorbancia de la muestra

A continuación, en la Tabla 11, se muestran los % de decoloración del NM obtenidos para la prueba sin exposición a luz UV, correspondientes a la M3 (2 h de anodizado), siendo ésta la que mostró mayor decoloración, observada a partir de la Fig. 35.

**Tabla 11.** Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba catalítica.

Tiempo contacto	Absorbancia	Decoloración
h	u.a.	%
24	1.5998	3.74
48	0.3646	78.06
72	0.0594	96.43
96	0.0397	97.61

Por lo tanto, en base a la tabla anterior, es posible afirmar que al finalizar las 96 h de exposición de la placa de Ti modificada con nanotubos se obtiene una decoloración de 97.61 %, presentándose un incremento muy pequeño en el lapso de 72 a 96 h.

#### 4.10.2 Efecto de degradación

A partir de las curvas de rapidez de degradación es posible observar la evolución temporal de la concentración del NM durante el proceso de degradación. Para la realización de esta gráfica se utiliza la concentración ( $C$ ) obtenida a partir de la Ecuación 18 y la concentración inicial utilizada del NM ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ).



En las Tablas 12 y 13 se muestran datos referenciados a la longitud de onda máxima del NM (20 mg/L), a la cual le corresponde un valor de 463 nm. Los datos que se observan en la Tabla 12 son la base para realizar las curvas de rapidez de degradación, y de esta manera conocer los porcentajes de degradación del NM. Es importante mencionar que la concentración inicial del NM para las cuatro muestras (M3 – M6) fue de 20 mg/L, observándose una disminución de esta concentración a través del tiempo. De esta forma, la M3 (placa de Ti con 2 h de anodizado) fue la que presentó menor concentración del NM, 1.617 mg/L, al término de las 96 h de exposición de la placa con el NM. Cabe destacar el hecho de que a estas muestras no se les aplicó luz UV.

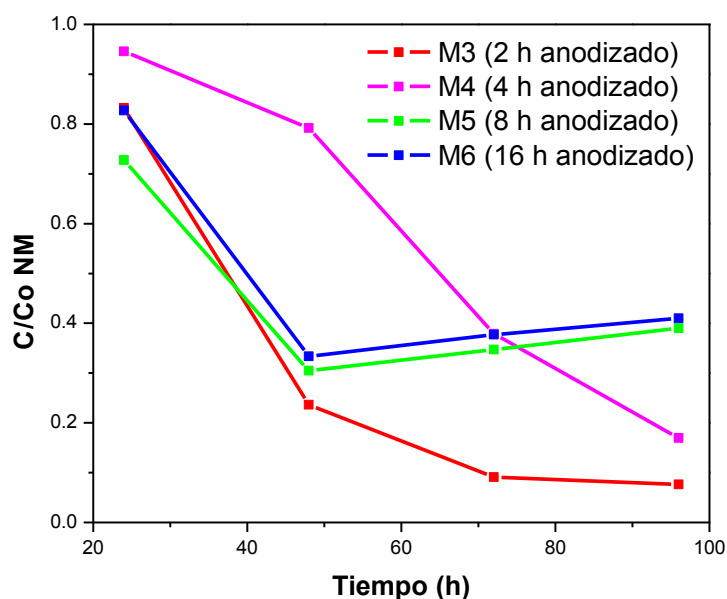
**Tabla 12.** Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba catalítica.

	24 h		48 h		72 h		96 h	
	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]
	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L
<b>M3</b>	1.4398	16.6470	0.3291	4.7296	0.0582	1.8230	0.0390	1.6170
<b>M4</b>	1.6513	18.9163	1.3650	15.8444	0.5943	7.5751	0.2044	3.3916
<b>M5</b>	1.2442	14.5483	0.4567	6.0987	0.5350	6.9388	0.6151	7.7983
<b>M6</b>	1.4301	16.5429	0.5103	6.6738	0.5915	7.5451	0.6523	8.1974

En la Tabla 13 se muestran datos obtenidos a partir de la Tabla 12, siendo el término  $C = [NM]$ , y  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ , de esta forma, con los valores obtenidos a partir de esta tabla es posible obtener las curvas de rapidez de degradación.

**Tabla 13.** Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba catalítica.

	$C/C_0$			
	24 h	48 h	72h	96 h
<b>M3</b>	0.83234979	0.23648069	0.09114807	0.0808691
<b>M4</b>	0.94581545	0.79222103	0.37875536	0.16958155
<b>M5</b>	0.72741416	0.30493562	0.34694206	0.38991416
<b>M6</b>	0.82714592	0.33369099	0.37725322	0.40987124



**Figura 38.** Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para las muestras 3, 4, 5 y 6 de la prueba sin luz UV.

En la Fig. 38 se observa una comparación entre distintas muestras, cada una de ellas con tiempos de anodizado diferentes, siendo éstos de 2, 4, 8 y 16 h, para las muestras 3, 4, 5 y 6, respectivamente. En base a lo anterior, es posible observar que la muestra con mayor rapidez de degradación fue la M3, que corresponde a 2 h de anodizado, siguiendo en rapidez la M4, con 4 h de anodizado. De esta forma se obtuvieron mejores resultados para las muestras con menores tiempos de anodizado.

En la Tabla 14 se muestran las eficiencias de degradación del NM para las muestras M3, M4, M5 y M6, éstas se calcularon en base a las concentraciones finales del NM al término de 96 h de exposición de las placas de Ti anodizadas a este colorante. La eficiencia de degradación se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradación NM} = \left( \frac{c_0 - c}{c_0} \right) 100 \quad (28)$$

**Tabla 14.** Eficiencias de degradación del NM para la prueba sin exposición a luz UV.

Muestra	% Degradación NM
M3	91.91
M4	83.04
M5	61.01
M6	59.01

En base a los resultados mostrados en la Tabla 14 es posible afirmar que la M3 (correspondiente a 2 h de anodizado) fue la que presentó mayor porcentaje de degradación.

#### 4.11 Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas realizadas fueron de dos tipos:

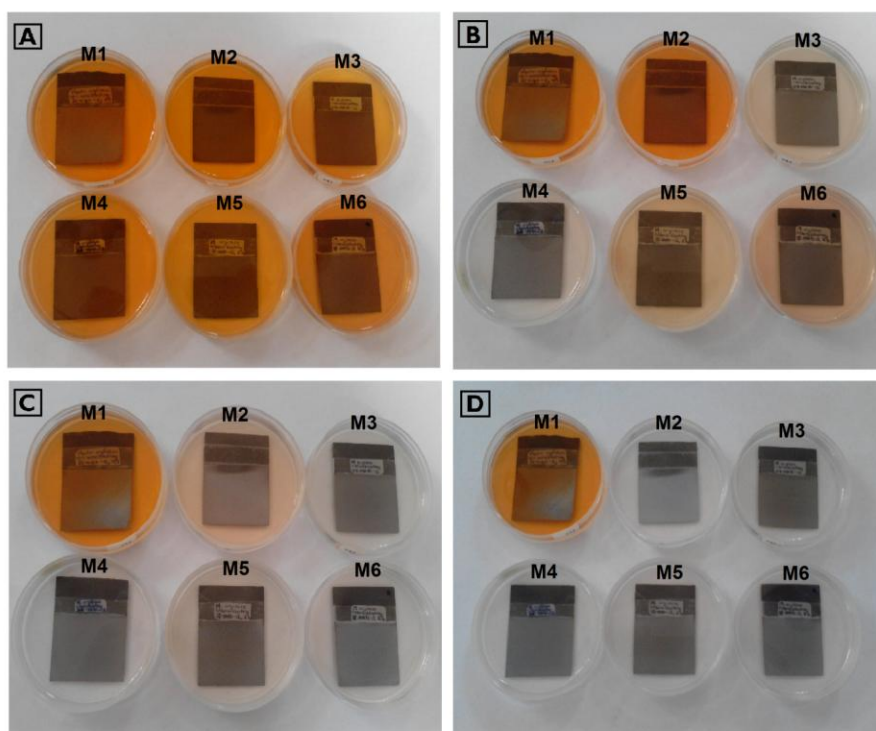
1. Prueba con 1 h de exposición a luz UV y 4 días de contacto de la solución de NM con las placas modificadas con nanotubos de TiO<sub>2</sub>.
2. Prueba con 4 h de exposición a luz UV, tiempo requerido para la decoloración de la solución del NM.

#### 4.11.1 Prueba con 1 h de exposición a luz UV y 4 días de contacto con NM

En esta prueba se expusieron a luz ultravioleta las superficies modificadas (placas de Ti con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ) junto con el NM, esto se realizó empleando la celda para fotocatalisis, las características de ésta se encuentran en el capítulo 3, sección 3.2.3. El tiempo de exposición a luz UV fue de 1 h, mientras que el tiempo de contacto de la solución de NM con las placas modificadas con nanotubos fue de 96 h (4 días, al igual que en la prueba sin exposición a luz UV). El seguimiento de los procesos de decoloración y degradación del NM se realizó por medio del análisis UV-vis. A continuación se muestran los resultados de los efectos de decoloración y degradación.

##### 4.11.1.1 Efecto de decoloración

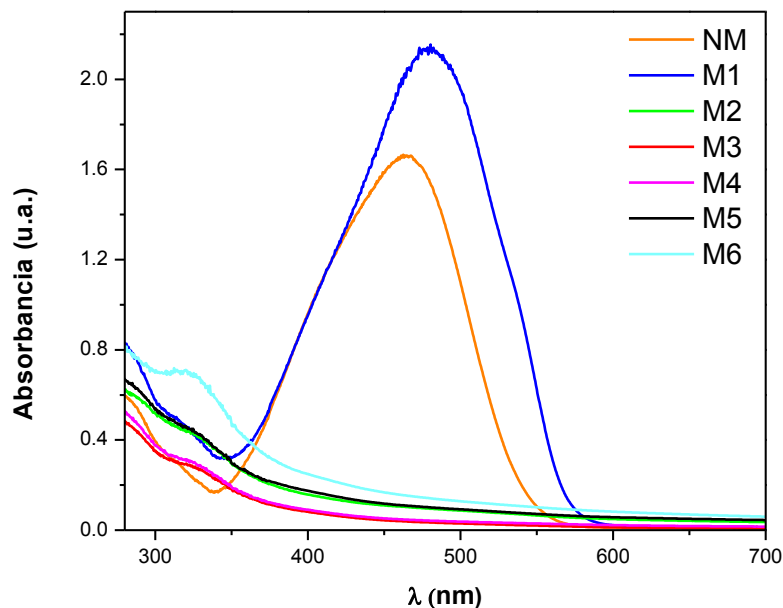
Mediante el análisis UV-vis se mostró el efecto de decoloración del NM vía fotocatalítica. A continuación (Fig. 39) se muestra el grado de decoloración observado a través del tiempo de seis muestras generadas en diferentes condiciones.



**Figura 39.** Proceso de decoloración del NM vía fotocatalítica. A) 24 h, B) 48 h, C) 72 h, D) 96 h.

La descripción de cada una de las muestras (M1 – M6) se encuentra en la Tabla 9 localizada en la sección 4.10.1.

Ahora bien, en la Fig. 39 se muestra una decoloración significativa de las muestras M3 y M4 al término de 48 h; a las 72 h las muestras M2 – M6 presentan una muy buena decoloración, y al finalizar las 96 h no se observan rastros del colorante NM en las muestras M2 – M6, es decir, a simple vista es posible observar una decoloración prácticamente total. En cambio la M1 aumentó su coloración al finalizar las 96 h de exposición de la placa modificada con la solución del colorante NM, dicha muestra corresponde a una placa utilizada en otra prueba de decoloración, sin aplicar ningún tratamiento posterior al finalizar ésta. En base a lo anterior, es posible afirmar que las placas modificadas con nanotubos sólo se pueden utilizar una sola vez para las pruebas de degradación y decoloración, ya que al usar las placas modificadas por segunda vez, éstas pierden el efecto deseado para las pruebas de fotocatalisis.

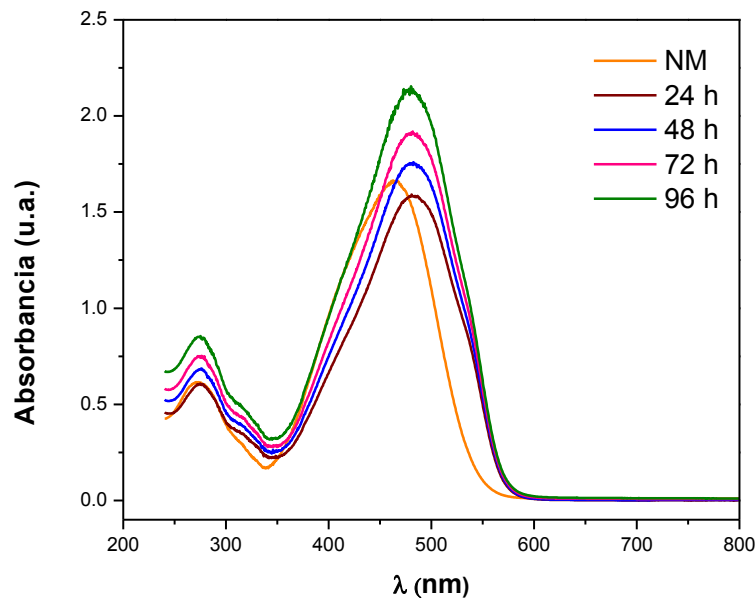


**Figura 40.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L), correspondientes de M1- M6 (después de 96 h) para la prueba con exposición a luz UV.

En la Fig. 40 se observan los espectros de absorbancia para la serie de muestras utilizadas en la prueba fotocatalítica, dejando claro que las muestras M3 y M4 fueron las que presentaron mayor grado de decoloración, que corresponden a 2 y 4 h de anodizado, respectivamente; mientras que para 8 y 16 h (M5 y M6, respectivamente) de anodizado, la decoloración no es tan efectiva como para las muestras M3 y M4.

Es importante hacer notar que en la M1 se ve incrementada la coloración del NM, caso contrario con las demás muestras, que sí se ve disminuido el color. Lo anterior se debe a que la placa modificada de Ti (con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ) ya ha sido utilizada previamente en otra prueba de decoloración. De acuerdo a lo anterior, se tiene que al utilizarse por segunda vez una placa de Ti con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , es posible observar una pérdida del efecto de decoloración sobre el NM, por lo tanto, el efecto deseado sobre el colorante sólo se puede observar cuando la placa no ha sido utilizada en ninguna otra prueba de decoloración. A partir de la situación explicada anteriormente, se puede decir que para efecto de decoloración sólo es posible utilizar las placas de Ti modificadas una sola vez. Sin embargo, las placas de Ti se pueden limpiar, esto es, eliminar los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , lo que es posible realizar aplicando sonicación por aproximadamente 20 minutos, ésta acción dejaría la placa de Ti libre de nanotubos y apta para ser utilizada nuevamente como sustrato.

A continuación se muestra de manera gráfica el efecto de incremento de color, en la solución acuosa de NM (20 mg/L), explicado en el párrafo anterior.



**Figura 41.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M1 (muestra utilizada previamente en otra prueba de decoloración) para la prueba con exposición a luz UV.

En la Fig. 41 es posible observar un incremento de color a partir de las 48 h de permanecer en contacto la solución acuosa de NM con las placas de Ti modificadas con nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Es importante mencionar que al término de las 24 h de exposición no se observa un incremento de color, al contrario, es posible observar una disminución en la coloración, aunque ésta resulta ser mínima, prácticamente imperceptible a la vista.

A continuación en la Tabla 15 se observan los datos de longitudes de onda máxima y su correspondiente absorbancia, en base a la muestra M1, que fue la que presentó un incremento de coloración a través del tiempo (96 h). Los datos anteriores se utilizaron para calcular la variación de color (% de incremento o disminución) de dicha muestra.

**Tabla 15.** Porcentaje de variación de color para la prueba con 1 h de exposición a luz UV.

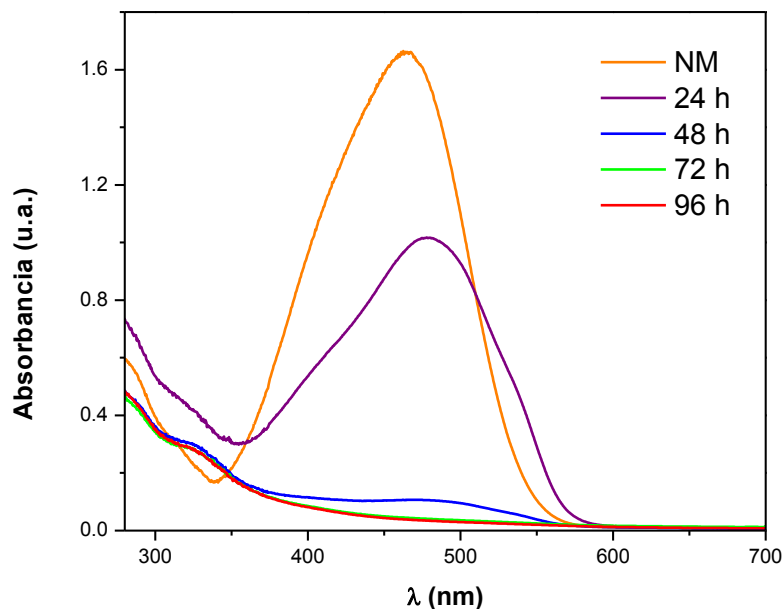
<b>Muestra</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> nm</b>	<b>Absorbancia u. a.</b>	<b>Variación de color %</b>
NM	463.032	1.65213	
24 h	480.792	1.59179	-3.79
48 h	478.872	1.75469	5.84
72 h	481.752	1.92011	13.96
96 h	480.312	2.15473	23.33

En base a la Tabla 15 se tiene que una de las variaciones de color resultó negativa, la correspondiente a 24 h de exposición de la placa modificada con el NM, significando lo anterior una disminución de coloración; mientras que para las muestras de 48, 72 y 96 h sólo se observaron incrementos (al ser todos los valores positivos), presentándose un aumento de color de 23.33 % al finalizar las 96 h de exposición.

Para explicar la variación de color negativa, -3.79%, en la M1 (placa con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  utilizada previamente en otra prueba de decoloración), es importante explicar lo que sucede con las placas anodizadas que han sido usadas en otra prueba. Con base en lo anterior, se considera que sólo es posible utilizar una sola vez las placas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , esto se debe a que posiblemente se esté presentando una adsorción de parte de las moléculas del colorante (NM) en los nanotubos, lo que impide que se lleve a cabo el proceso de fotocatalisis (decoloración y degradación). Ahora bien, la variación de color negativa de -3.79%, indica una disminución de la coloración del NM, que en teoría el color debió incrementar y no disminuir. Sin embargo, este decremento de color se atribuye a que la placa con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  no estaba bloqueada completamente con las moléculas del NM, esto es, se tenían sitios donde no habían moléculas adsorbidas, lo que permitió producir una pequeña decoloración del colorante, que aunque a la vista resultó imperceptible, en términos de porcentaje sí fue posible detectarlo.



La Fig. 42 muestra la evolución en el tiempo de la absorbancia para la muestra que presentó mayor grado de decoloración, siendo ésta la M3 (2 h de anodizado). Al término de las 24 h se puede observar una decoloración del orden del 40 %, mientras que a partir de 48 h se muestra una disminución de color del orden del 90% y presentándose una decoloración prácticamente total para 72 y 96 h de exposición.



**Figura 42.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la M3 (2 h de anodizado) de la prueba con exposición a luz UV.

A partir de la Fig. 42 se determinó el % de decoloración del NM, utilizando para tal efecto la ecuación 27, mostrada en la sección 4.10.1.

A continuación, en la Tabla 16, se muestran los % de decoloración del NM obtenidos para la prueba con exposición a luz UV, correspondientes a la M3 (2 h de anodizado), siendo ésta la que mostró mayor decoloración, observada a partir de la Fig. 40.

**Tabla 16.** Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba fotocatalítica (1 h de luz UV).

Tiempo contacto	Absorbancia	Decoloración
h	u.a.	%
24	1.0165	38.84
48	0.1094	93.42
72	0.0488	97.06
96	0.0339	97.96

Por lo tanto, en base a la tabla anterior, es posible afirmar que al finalizar las 96 h de exposición de la placa de Ti modificada con nanotubos se obtiene una decoloración de 97.96 %, presentándose, al igual que para la prueba catalítica, un incremento muy pequeño en el lapso de 72 a 96 h, por lo que es factible emplear 72 h de contacto para pruebas posteriores. Es importante aclarar que para esta prueba fotocatalítica, el tiempo de exposición de luz UV con las muestras fue de 1 h, posteriormente las muestras se mantuvieron 96 h en contacto con la solución de NM.

#### 4.11.1.2 Efecto de degradación

A partir de las curvas de rapidez de degradación es posible observar la evolución temporal de la concentración del NM durante el proceso de degradación. Para la realización de esta gráfica se utiliza la concentración (C) obtenida a partir de la Ecuación 18 y la concentración inicial utilizada del NM ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ).

En las Tablas 17 y 18 se muestran datos referenciados a la longitud de onda máxima del NM (20 mg/L), a la cual le corresponde un valor de 463 nm. Los datos que se observan en la Tabla 17 son la base para realizar las curvas de rapidez de degradación, y de esta manera conocer los porcentajes de degradación del NM. Es importante mencionar que la concentración inicial del NM para las cuatro muestras (M3 – M6) fue de 20 mg/L, observándose una disminución de esta concentración a través del tiempo. De esta forma, la M3 (placa de Ti con 2 h de anodizado) fue la que

presentó menor concentración del NM, 1.53 mg/L, al término de las 96 h de exposición de la placa con el NM.

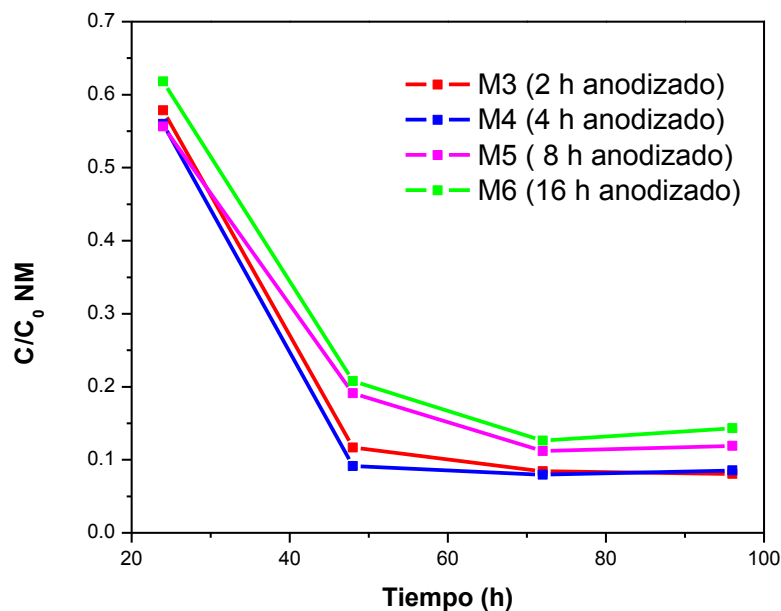
**Tabla 17.** Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (1 h luz UV).

	24 h		48 h		72 h		96 h	
	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]	Absorbancia	[NM]
	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L	u.a.	mg/L
<b>M3</b>	0.9670	11.5742	0.1060	2.3353	0.0454	1.6861	0.0309	1.5300
<b>M4</b>	0.9324	11.2023	0.0589	1.8299	0.0367	1.5922	0.0474	1.7068
<b>M5</b>	0.9253	11.1263	0.2445	3.8222	0.0969	2.2384	0.1101	2.3798
<b>M6</b>	1.0406	12.3641	0.2753	4.1523	0.1234	2.5226	0.1553	2.8644

En la Tabla 18 se muestran datos obtenidos a partir de la Tabla 17, siendo el término  $C = [NM]$ , y  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ , de esta forma, con los valores obtenidos a partir de esta tabla es posible obtener las curvas de rapidez de degradación.

**Tabla 18.** Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (1 h luz UV).

	$C/C_0$			
	24 h	48 h	72h	96 h
<b>M3</b>	0.57871245	0.11676502	0.08430258	0.07650215
<b>M4</b>	0.56011266	0.09149678	0.07960837	0.08533798
<b>M5</b>	0.55631438	0.19111052	0.1119206	0.11899142
<b>M6</b>	0.61820279	0.20761266	0.12613197	0.14321888



**Figura 43.** Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para las muestras 3, 4, 5 y 6 de la prueba con luz UV.

En la Fig. 43 se observa una comparación entre distintas muestras, cada una de ellas con tiempos de anodizado diferentes, siendo éstos de 2, 4, 8 y 16 h, para las muestras 3, 4, 5 y 6, respectivamente. En base a lo anterior, es posible observar que la muestra con mayor rapidez de degradación fue la M3, que corresponde a 2 h de anodizado, siguiendo en rapidez la M4, con 4 h de anodizado. De esta forma se obtuvieron mejores resultados para las muestras con menores tiempos de anodizado.

En la Tabla 19 se muestran las eficiencias de degradación del NM para las muestras M3, M4, M5 y M6, éstas se calcularon en base a las concentraciones finales del NM al término de 96 h de exposición de las placas de Ti anodizadas a este colorante. La eficiencia de degradación se calculó en base a la siguiente ecuación 28, mostrada en la sección 4.10.2.

**Tabla 19.** Eficiencias de degradación del NM para la prueba con 1 h de exposición a luz UV.

<b>Muestra</b>	<b>% Degradación NM</b>
M3	92.35
M4	91.47
M5	88.1
M6	85.68

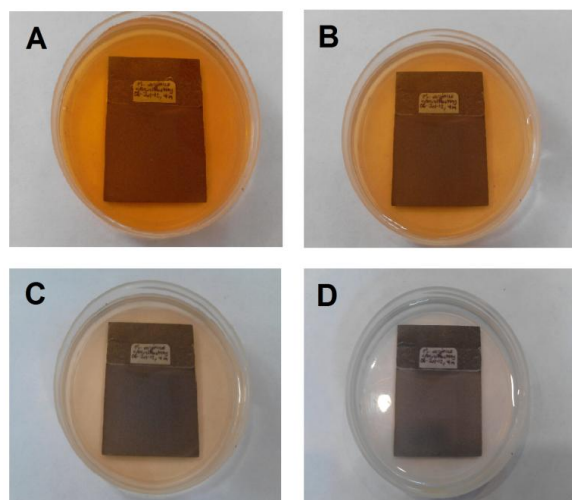
A partir de los resultados mostrados en la Tabla 19, es posible afirmar que la M3 (correspondiente a 2 h de anodizado) fue la que presentó mayor porcentaje de degradación, de 85.68 % al finalizar las 96 h de contacto de la solución de NM con la placa de Ti modificada con nanotubos.

#### **4.11.2 Prueba con 4 h de exposición a luz UV**

Esta prueba consistió en exponer las placas modificadas con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a la solución de NM, en conjunto con luz UV por un periodo de 4h, tiempo necesario para decolorar el NM.

##### **4.11.2.1 Efecto de decoloración**

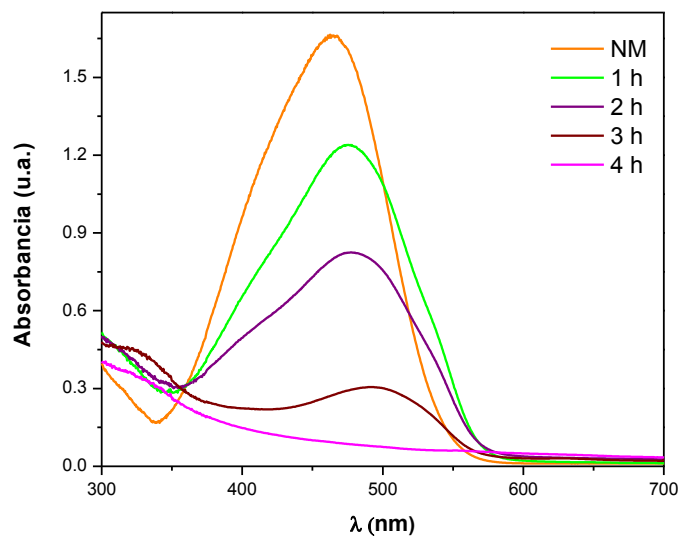
A través del análisis UV-vis se mostró el efecto de decoloración del NM vía fotocatalítica. A continuación (Fig. 44) se muestra el grado de decoloración observado a través del tiempo de la muestra sometida a 4 h de luz UV.



**Figura 44.** Proceso de decoloración del NM vía fotocatalítica. A) 1 h, B) 2 h, C) 3 h, D) 4 h.

En la Fig. 44 es posible observar que con 1 h de exposición de luz UV la decoloración no es muy notoria a simple vista, en cambio para 2 h la decoloración ya es perceptible, al igual que para 3 h, y finalmente al término de 4 h, la decoloración es prácticamente total.

A continuación se muestra (Fig. 45) el efecto de decoloración del NM representado de manera gráfica.



**Figura 45.** Absorbancia de una solución acuosa de NM (20 mg/L) a distintos tiempos, correspondientes a la prueba con exposición a luz UV hasta decoloración (4 h).

En la Fig. 45 se observan los espectros de absorbancia para 1, 2, 3 y 4 h de exposición de luz UV de la prueba fotocatalítica hasta decoloración del NM, presentándose una decoloración del orden del 90 % al finalizar las 4 h. A partir de la Fig. 45 se determinó el % de decoloración del NM, utilizando para tal efecto la ecuación 27, mostrada en la sección 4.10.1.

A continuación, en la Tabla 20, se muestran los % de decoloración del NM obtenidos para la prueba con exposición a luz UV, con 4 h de exposición a luz UV.

**Tabla 20.** Porcentajes de decoloración del NM para la M3 de la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV).

Tiempo contacto	Absorbancia	Decoloración
h	u.a.	%
1	1.2415	25.30
2	0.8211	50.60
3	0.3052	81.64
4	0.0747	95.51

Por lo tanto, en base a la tabla anterior, es posible afirmar que al finalizar las 4 h de exposición de luz UV de la placa de Ti modificada con nanotubos se obtiene una decoloración de 95.51 %.

#### 4.11.2.2 Efecto de degradación

A partir de las curvas de rapidez de degradación es posible observar la evolución temporal de la concentración del NM durante el proceso de degradación. Para la realización de esta gráfica se utiliza la concentración (C) obtenida a partir de la Ecuación 18 y la concentración inicial utilizada del NM ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ).

En las Tablas 21 y 22 se muestran datos referenciados a la longitud de onda máxima del NM (20 mg/L), a la cual le corresponde un valor de 463 nm. Los datos que se

observan en la Tabla 21 son la base para realizar la curva de rapidez de degradación, y de esta manera conocer el porcentaje de degradación del NM. La concentración inicial del NM fue de 20 mg/L, observándose una disminución de ésta a través del tiempo. El tiempo mostrado en la Tabla 21 corresponde al tiempo de exposición de luz UV de las placas modificadas con nanotubos y la solución de NM.

**Tabla 21.** Datos preliminares utilizados para realizar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV).

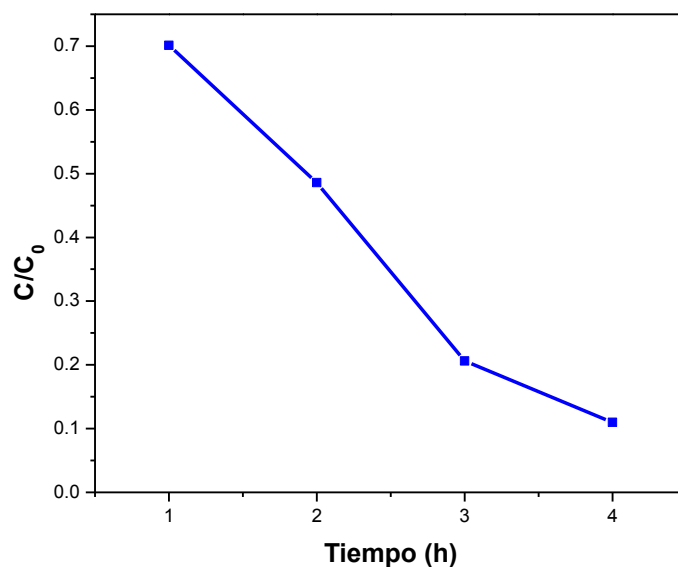
Tiempo luz UV	Absorbancia	[NM]
h	u.a.	mg/L
1	1.19517	14.02221
2	0.79381	9.71577
3	0.27232	4.12039
4	0.09331	2.19968

En la Tabla 22 se muestran datos obtenidos a partir de la Tabla 21, siendo el término  $C = [NM]$ , y  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ , de esta forma, con los valores obtenidos a partir de esta tabla es posible obtener la curva de rapidez de degradación.

**Tabla 22.** Datos utilizados para elaborar la curva de rapidez de degradación del NM para la prueba fotocatalítica (4 h de luz UV).

Tiempo luz UV	$C/C_0$
1 h	0.70111
2 h	0.48579
3 h	0.20602
4 h	0.10998





**Figura 46.** Rapidez de degradación del NM en solución acuosa (20 mg/L), monitoreada a 463 nm para una muestra expuesta a 4h de luz UV.

En la Fig. 46 se observa que al finalizar la primera hora de exposición a luz UV se presenta una degradación del orden del 30%, y al término de las 4 h se tiene una degradación del orden del 90%.

Ahora bien, para tener una idea exacta de las eficiencias de degradación se muestra la Tabla 23, dichas eficiencias se calcularon en base a las concentraciones finales del NM al término de las 4 h de exposición a luz UV de las placas de Ti modificadas con el colorante NM. La eficiencia de degradación del NM se calculó de la misma manera que en secciones anteriores, utilizando la ecuación 28.

**Tabla 23.** Eficiencias de degradación del NM para la prueba con 4h de exposición a luz UV.

<b>Tiempo luz UV</b>	<b>Degradación NM</b>
<b>h</b>	<b>%</b>
1	29.89
2	51.42
3	79.40
4	89.00

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 23 se observa que al término de las 4 h de exposición de luz UV se presentó una degradación del 89%, siendo ésta muy cercana a las obtenidas en las otras dos pruebas realizadas anteriormente: a) prueba catalítica (sin exposición a luz UV) con 96 h de contacto de la placa de Ti modificada con la solución acuosa de NM, 91.91% de degradación; b) prueba fotocatalítica (exposición de 1 h a luz UV) con 96 h de contacto de la placa de Ti modificada con la solución acuosa de NM, 92.35% de degradación; y por último, la correspondiente a esta sección, c) prueba fotocatalítica con exposición de 4 h a luz UV, 89% de degradación. De acuerdo a lo anterior, se tiene que la prueba más conveniente para ser utilizada corresponde a la de 4 h de exposición a luz UV, esto se debe a que en ésta se redujo notablemente el tiempo para obtener la degradación del colorante, de 96 a 4 h, mientras que la variación del porcentaje de degradación es muy pequeña (del orden del 3%).

#### **4.12 Análisis comparativo entre las pruebas catalíticas y fotocatalíticas**

En secciones previas, 4.10 y 4.11, se analizaron los efectos catalíticos y fotocatalíticos al poner en contacto las placas de Ti modificadas con nanotubos de  $TiO_2$  con la solución acuosa de NM. De esta forma se obtuvieron tres tipos de pruebas, una catalítica y dos fotocatalíticas, siendo la primer prueba fotocatalítica la sometida a 1 h de exposición a luz UV con 96 h de contacto entre la placa de Ti modificada y la solución de NM, y la segunda prueba fotocatalítica se sometió a 4 h de exposición con luz UV.

Ahora bien, el análisis comparativo de las pruebas mencionadas anteriormente se realizó en base a los efectos de decoloración y degradación obtenidos, los cuales se muestran cuantitativamente en la siguiente tabla:

**Tabla 24.** Eficiencias de decoloración y degradación para los tres tipos de pruebas.

<b>Tipo de prueba</b>	<b>Tiempo de prueba h</b>	<b>Decoloración %</b>	<b>Degradación %</b>
Catalítica	96	97.61	91.91
Fotocatalítica (1 h*)	96	97.96	92.35
Fotocatalítica (4 h*)	4	95.51	89.00

\*Tiempo de exposición a luz UV

En base a la Tabla 24 se tiene que la prueba más eficiente tanto en decoloración como en degradación es la prueba fotocatalítica con 1 h de exposición a luz UV, sin embargo, el tiempo requerido para realizar esta prueba fue de 96 h, siendo éste un tiempo extenso y no tan recomendable en términos de aplicación. De acuerdo a lo anterior, la prueba más recomendable para ser aplicada es la prueba fotocatalítica con 4 h de exposición a luz UV, ya que el tiempo requerido para ésta fue de sólo 4 h, esto es, el tiempo de exposición a luz UV es el correspondiente al tiempo total de la prueba; además de que las eficiencias de decoloración y degradación varían en el orden del 2 al 3%, con respecto a la prueba con 1 h de exposición a luz UV.

#### **4.13 Carbono Orgánico Total (COT)**

La determinación del COT se considera como un índice del grado de avance de la oxidación y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico, por lo anterior sólo se muestran los valores obtenidos del COT para las muestras expuestas a luz UV, dejando de lado la prueba sin exposición a luz UV.

Es importante mencionar que se aplicó limpieza ultrasónica a las placas de Ti anodizadas, esto con el fin de eliminar cualquier compuesto orgánico procedente del

proceso de anodizado - disolución, empleado en la generación de los nanotubos. El tiempo de limpieza ultrasónica fue de 30 segundos, tiempo suficiente para eliminar posibles residuos sin ocasionar daños a las estructuras nanotubulares generadas en las placas de Ti.

En base a lo expuesto anteriormente se muestra la siguiente tabla:

**Tabla 25.** Porcentajes de reducción del COT para las pruebas fotocatalíticas.

Método de análisis	COT mg/L	Reducción del COT %
F4hr <sup>1</sup>	7.305	12.88
F1hr <sup>2</sup>	4.198	49.93

<sup>1</sup>F4hr: Fotocatálisis con 4 h de exposición a luz UV, sin reposo.

<sup>2</sup>F1hr: Fotocatálisis con 1 h de exposición a luz UV y 4 días de reposo.

$$\% \text{ Reducción COT} = \left( \frac{COT_0 - COT}{COT_0} \right) 100 \quad (29)$$

Donde:  $COT_0 = COT_{NM} = 8.385 \text{ mg/L}$

$COT = COT$  de la prueba en cuestión

Cabe aclarar que las mediciones obtenidas de COT se realizaron al finalizar el tiempo de exposición de luz UV, y en caso necesario, después del tiempo de reposo, llámese reposo al tiempo de contacto de las placas modificadas con nanotubos y la solución acuosa de NM (20 mg/L).

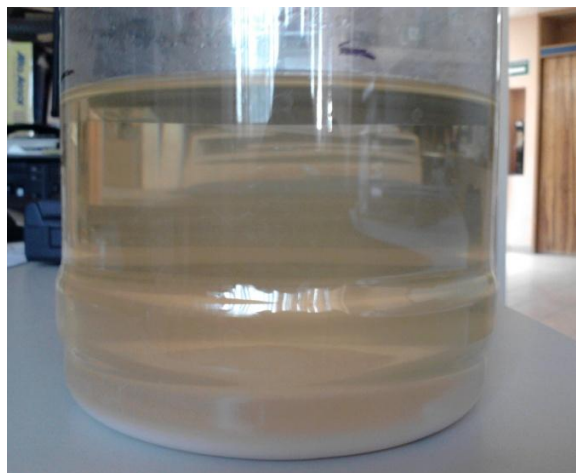
A partir de la Tabla 25 se puede concluir que el proceso más efectivo, en términos de reducción de COT, fue el correspondiente a 1 h de exposición a luz UV con 96 h de reposo, esto quiere decir que, mientras mayor sea el tiempo de contacto (o reposo) de la solución acuosa de NM con las placas modificadas con nanotubos, mayor será la reducción del COT, lo que puede traducirse en mayor mineralización de la muestra.

Sin embargo, sería conveniente realizar pruebas con mayores tiempos de exposición a luz UV (mayores a 4 h) y observar el comportamiento del COT en estas condiciones.

#### 4.14 Análisis del precipitado formado en el proceso de anodizado – disolución

En la generación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , a partir del proceso de anodizado – disolución, se utilizaron electrolitos orgánicos, cuya composición fue la siguiente: Etilenglicol 98% V/V,  $\text{H}_2\text{O}$  2% V/V,  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 %P/P. Dichos electrolitos fueron reusados en varias ocasiones, soportando un número promedio de anodizados de 4, es decir, los electrolitos se utilizaron por primera vez y se reusaron en promedio 3 veces. Después de los 4 anodizados, el electrolito se saturaba y ya no permitía seguirlo usando, esto debido fundamentalmente a un incremento de corriente, por encima del límite de confiabilidad de la fuente de poder utilizada en la generación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ; una vez ocurrido lo anterior se procedía a preparar un electrolito nuevo para futuros anodizados y almacenar el electrolito saturado.

Resulta importante señalar que al encontrarse en reposo el electrolito saturado, se observó en éste un precipitado blanquecino almacenado en el fondo del recipiente de anodizado, situación que se muestra en la Fig. 47.



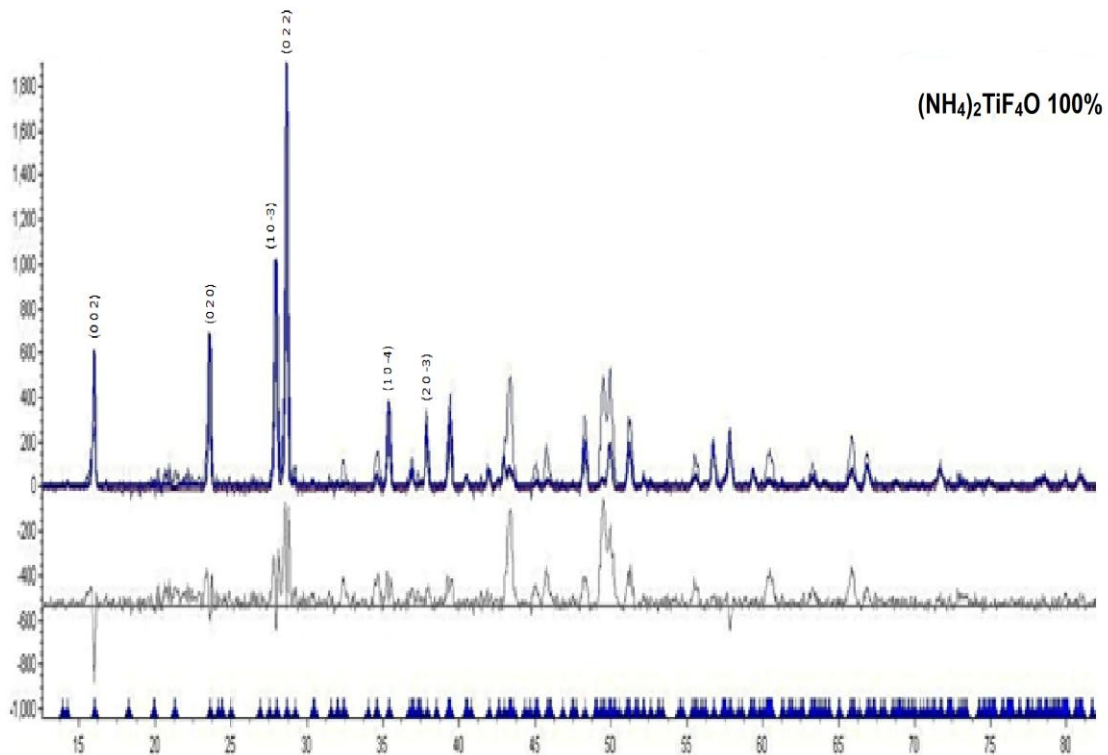
**Figura 47.** Precipitado formado en los electrolitos utilizados en los procesos de anodizado.

En la Fig. 47 se muestra uno de los precipitados obtenidos después de saturarse el electrolito orgánico. Se buscó identificar este precipitado, para lo cual fue necesario aislarlo de la solución, lo que se muestra en la Fig. 48.



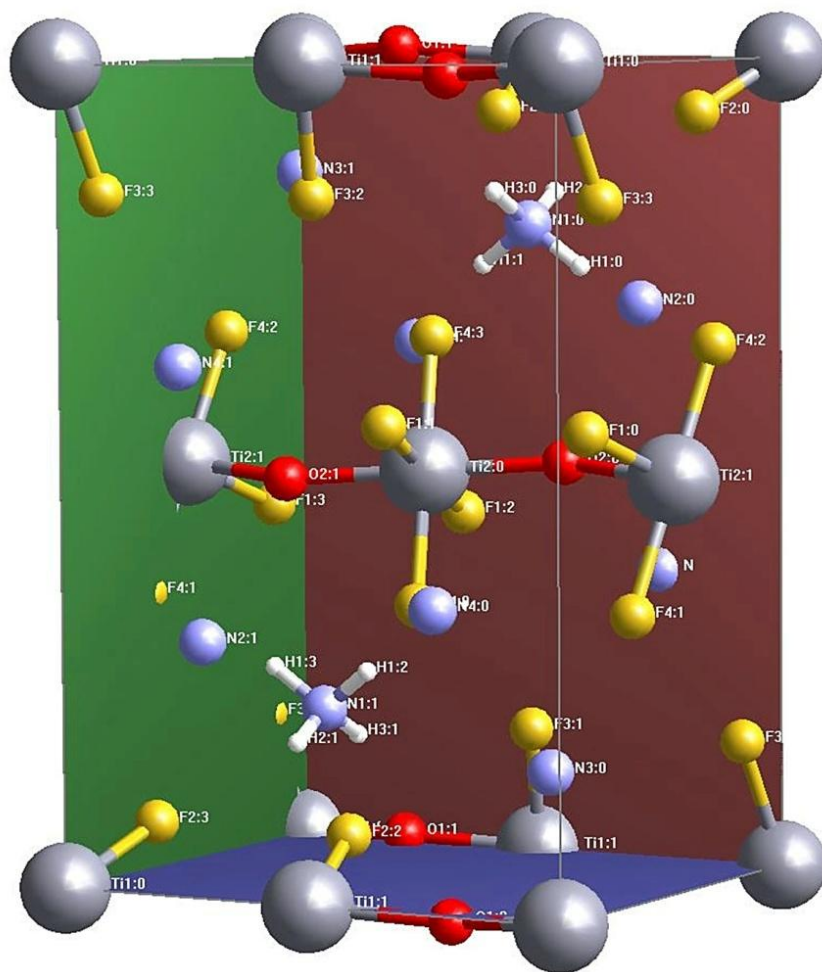
**Figura 48.** Precipitado separado del electrolito.

Una vez separado el precipitado se analizó por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), esto con el fin de determinar la composición del precipitado obtenido.



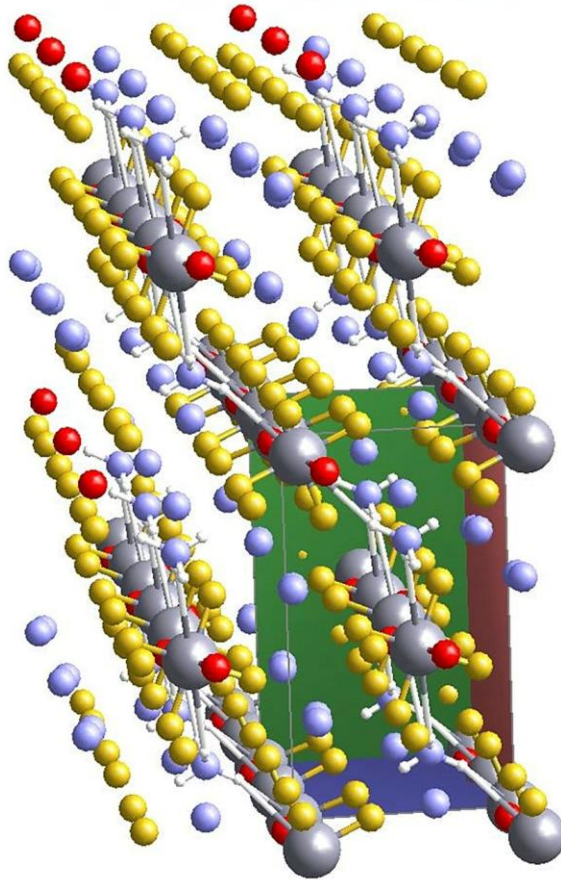
**Figura 49.** Difractograma para caracterizar el precipitado formado en los anodizados.

De acuerdo a la Fig. 49 se tiene que el compuesto identificado en el precipitado formado en los anodizados es:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ , óxido fluoruro de titanio y amonio, el cual corresponde al 100% de su composición.



**Figura 50.** Estructura tridimensional del  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ , vista lateral.

En las figuras 50 y 51 se observa la orientación en el espacio del compuesto identificado en el precipitado,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_4\text{O}$ .



**Figura 51.** Estructura tridimensional ordenada del  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{O}$ , vista frontal.

A partir de las figuras 50 y 51 se puede observar el siguiente código de colores para las esferas:

- Grises: Titanio (Ti)
- Amarillas: Flúor (F)
- Azules: Nitrógeno (N)
- Rojas: Oxígeno (O)
- Blancas: Hidrógeno (H)



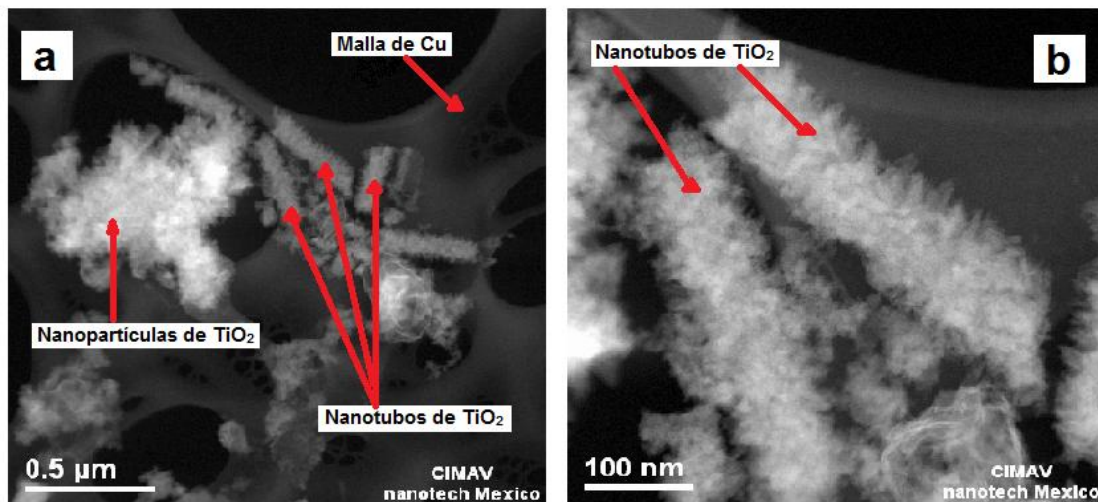
## 4.15 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que atraviesan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico a gran velocidad. La distribución heterogénea de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales.

El análisis HRTEM se realizó a las muestras que presentaron mayores porcentajes de decoloración y degradación, correspondientes a aquellas sometidas a 2 y 4 h de anodizado.

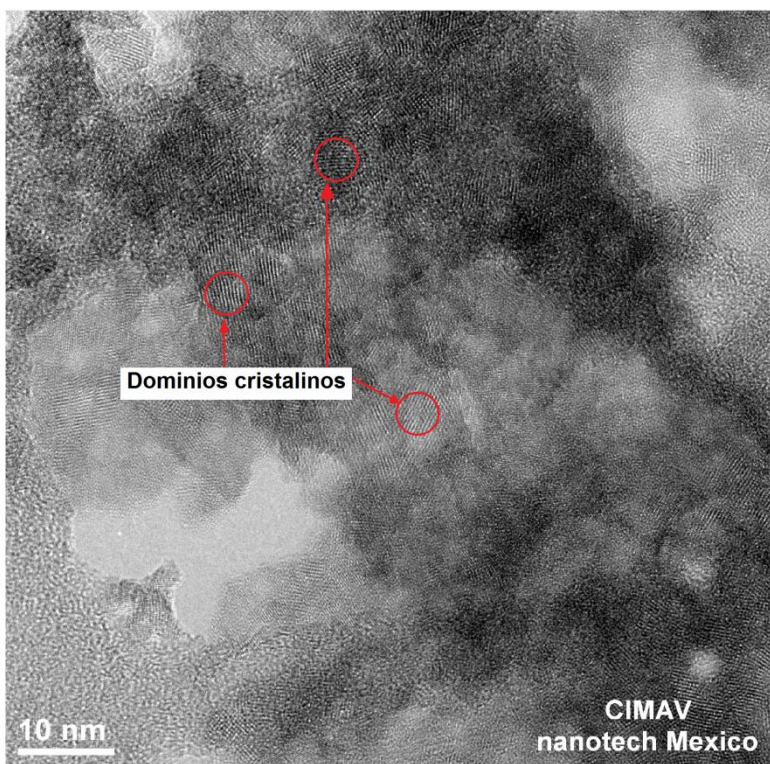
### 4.15.1 Prueba con 2 h de anodizado

El análisis HRTEM realizado a la muestra con 2 h de anodizado, sin aplicación de tratamiento térmico (lo que implica que la generación de los nanotubos fue a partir del contacto de la solución de NM con las placas modificadas, a partir del proceso de anodizado-disolución) confirma la presencia de morfología tubular (Fig. 52).



**Figura 52.** Micrografías HRTEM para una muestra anodizada 2 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico y sometida a una prueba fotocatalítica (1 h de exposición a luz UV, 96 h de contacto con el NM). a) Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, vista general. b) Amplificación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

La Fig. 52 en sus incisos *a* y *b* muestra la presencia de estructuras nanotubulares con aperturas de nanotubos del orden de 120 nm y longitudes del orden de 0.5  $\mu\text{m}$ . La apertura de nanotubo obtenida con HRTEM (120 nm) coincide con la obtenida a partir de MEB (110 -140 nm), a diferencia de la longitud, ya que a partir de MEB se obtuvieron valores del orden de 7.4  $\mu\text{m}$ , mientras que para HRTEM de 0.5  $\mu\text{m}$ , esta diferencia en longitudes se atribuye a un rompimiento de los nanotubos al momento de preparar la muestra para el análisis, generando la presencia de nanotubos de menor longitud. A partir de la Fig. 52a es posible observar claramente la presencia de una malla de Cu, la cual realizó la función de soporte de la muestra analizada. Ahora bien, resulta importante resaltar el hecho de que se observa una conversión de las estructuras nanotubulares en nanopartículas (Fig. 52b), lo cual se debe básicamente a que los nanotubos no fueron tratados térmicamente, por lo que la morfología nanotubular no se conserva.

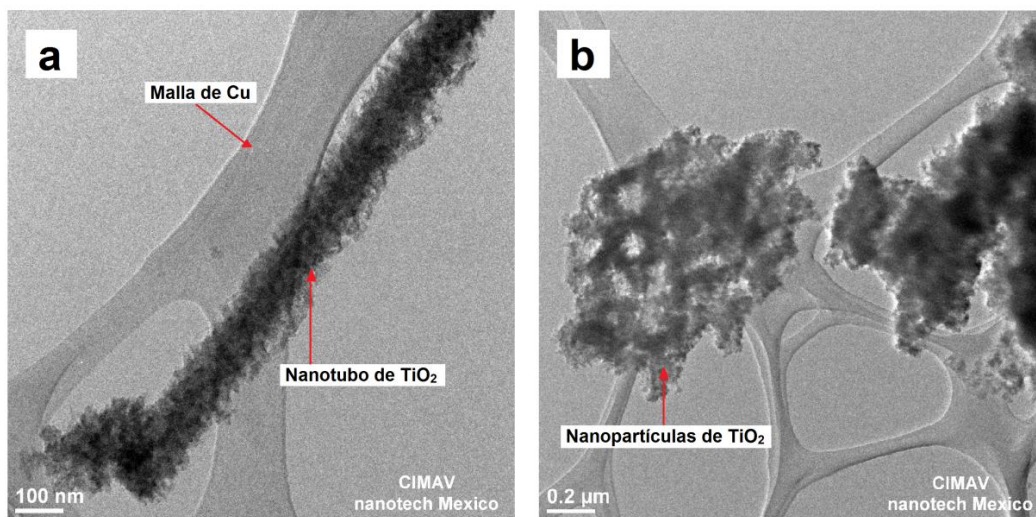


**Figura 53.** Micrografía HRTEM con dominios cristalinos para una muestra anodizada 2 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico.

A partir de la Fig. 53 se pueden observar regiones con dominios cristalinos asociados a las nanopartículas de anatasa, originadas como resultado de la conversión de los nanotubos. Dicha conversión se atribuye al contacto de los nanotubos con la solución acuosa de NM, durante largos periodos de tiempo (4 días o menos). De esta manera, las nanopartículas observadas en los dominios cristalinos presentan tamaños del orden de 4 – 5 nm, lo que se asocia a las dimensiones obtenidas para partículas de anatasa (ver Tabla 5) generadas sin tratamiento térmico, en donde a partir de DRX se obtuvo un tamaño de 4.7 nm para dichas nanopartículas.

#### 4.15.2 Prueba con 4 h de anodizado

La muestra con 4 h de anodizado se sometió a las mismas condiciones aplicadas a muestra con 2 h (sección 4.15.1), de esta forma a partir del análisis HRTEM fue posible observar, de igual manera que con la prueba de 2 h, la presencia de estructuras nanotubulares (Fig. 54).

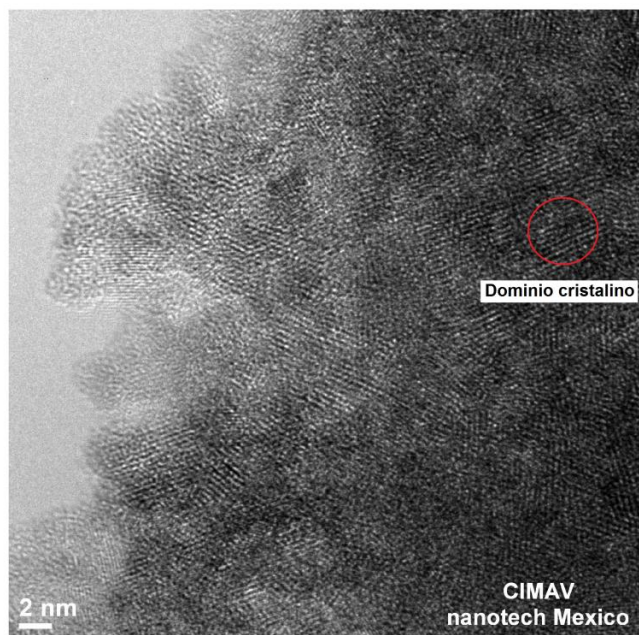


**Figura 54.** Micrografías HRTEM para una muestra anodizada 4 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico y sometida a una prueba fotocatalítica (1 h exposición a luz UV, 96 h de contacto con el NM). a) Nanotubo de TiO<sub>2</sub>. b) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

En la Fig. 54 se observan dos micrografías HRTEM correspondientes a una muestra con 4 h de anodizado, mostrándose en la Fig. 54a la imagen de una estructura nanotubular, con una apertura de nanotubo del orden de 140 nm y longitud del orden de 1.5 μm. De esta forma se obtienen mayores dimensiones de los nanotubos con 4 h

de anodizado comparado con 2 h de anodizado, sin embargo, la longitud no se considera una medición representativa, ya que para este caso también se presenta rompimiento de los nanotubos, generando menores longitudes de éstos. Por otro lado, la apertura del nanotubo sí se considera representativa, y coincide además con la dimensión obtenida por MEB. Ahora bien, el motivo por el que se obtienen mayores aperturas de nanotubos para 4 h de anodizado, se atribuye a que para mayores periodos de tiempo de anodizado, una cantidad de agua del ambiente puede ser absorbida por el electrolito, debido a la naturaleza hidrofóbica del etilenglicol, lo que también puede incrementar la velocidad de disolución química, por lo tanto se acelera la disolución de  $\text{TiO}_2$  en las paredes del tubo, generando grandes tamaños de poro (aperturas de nanotubo), paredes delgadas y longitudes cortas. De igual manera que para la Fig. 52b, se observa una conversión de las estructuras nanotubulares a nanopartículas (Fig. 54b), lo que se debe a la falta de tratamiento térmico para dichas estructuras.

Al igual que para la prueba con 2 h de anodizado, se observaron dominios cristalinos a partir de imágenes de HRTEM, como se muestra en la Fig. 55.



**Figura 55.** Micrografía HRTEM con dominios cristalinos para una muestra anodizada 4 h en medio orgánico, sin tratamiento térmico.

En la Fig. 55 se muestran los dominios cristalinos correspondientes a las nanopartículas de anatasa, con dimensiones del orden de 4 nm, lo que una vez más confirma el dato de tamaño obtenido por DRX (Tabla 5).

---

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

### 5.1 Conclusiones

Se generaron nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en placas de Ti utilizando el proceso de anodizado-disolución, a partir de un electrolito orgánico (0.3 %P/P  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 %V/V  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  98 %V/V), empleando un voltaje en rampa de 6 V/min hasta llegar finalmente a 60 V, siendo éste el potencial de trabajo del proceso de anodizado. Las dimensiones de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, generados a temperatura ambiente fueron las siguientes: apertura de nanotubo, 110 – 140 nm; espesor de pared, 10 – 20 nm; longitud, 5.3 – 9.8  $\mu\text{m}$ .

Ahora bien, la forma en que se generaron esas estructuras nanotubulares metaestables consistió en cumplir con las condiciones de sandblasting, dosificación de agua al sistema, agitación constante del electrolito y voltaje en rampa; además resultó necesario que la solución acuosa de NM (20 mg/L), entrara en contacto con las placas modificadas de Ti, por periodos de tiempo que se extendieron de 4 a 96 h; una vez ocurrido esto, se analizaron por DRX dichas placas en donde se identificó la fase anatasa.

A partir de DRX se mostró que antes del contacto de la solución acuosa de NM con la placa modificada, no se presentó la fase anatasa, sin embargo, después del contacto con NM ya fue posible observar la fase en cuestión, con y sin aplicación de luz UV. Además, empleando DRX también se observó una diferencia marcada en tamaños de cristal con y sin tratamiento térmico, obteniéndose tamaños de 26.8 y 4.7 nm, respectivamente.

Otro punto importante es la diferencia en la composición obtenida en la fase anatasa, con y sin tratamiento térmico. Con base en lo anterior, con tratamiento térmico se obtuvo una mayor proporción de anatasa que sin tratamiento térmico, sin embargo, la aplicación de temperatura implica mayores gastos de operación, por lo que, en

términos de aplicación resulta más factible económicamente la obtención de estructuras nanotubulares metaestables.

De acuerdo a los porcentajes de decoloración y degradación obtenidos, la prueba más factible en términos de aplicación fue la prueba fotocatalítica con 4 h de exposición a luz UV, obteniéndose un 95.51 % de decoloración y una degradación del 89 %. La razón por la que esta prueba es más factible es que su tiempo de exposición a luz UV corresponde al tiempo total de la prueba, y las eficiencias de degradación y decoloración varían del 2 al 3%, con respecto a la prueba fotocatalítica con 1 h de exposición a luz UV y 96 h de contacto con el NM (decoloración 97.96%, degradación 92.35 %), por lo que no resulta recomendable incrementar el tiempo a 96 h ya que no se justifica el pequeño incremento de eficiencia.

Ahora bien, se determinó también el COT para seguir el grado de avance de la oxidación para las pruebas fotocatalíticas. De esta forma, para la prueba con 4 h de exposición a luz UV se obtuvo una reducción del COT del 12.88%, mientras que para la prueba con 1 h de exposición a luz UV y 96 h de contacto con NM se obtuvo una reducción del 49.93%. En base a lo mencionado anteriormente se tiene que el proceso más efectivo en términos de reducción del COT es el sometido a 1 h de exposición a luz UV y 96 h de contacto con NM; esto nos indica que a mayor tiempo de contacto del NM con las placas modificadas con nanotubos se tendrá una mayor reducción del COT, lo que se traduce en un mayor grado de mineralización de la muestra.

Por último, y no menos importante, se mostró a partir de HRTEM una conversión de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a nanopartículas, lo cual se atribuye al hecho de que no se les aplicó tratamiento térmico a las placas modificadas con nanotubos. Sin embargo, a pesar de esta situación resulta factible utilizar este proceso en aplicaciones fotocatalíticas, ya que se obtuvieron porcentajes eficientes de decoloración y degradación.

## 5.2. Perspectivas

Las perspectivas para este proyecto son las siguientes:

- Determinar la concentración de flúor que se consume por anodizado, para lo que resulta necesario conocer su concentración inicial y final, todo esto con el objetivo de determinar la cantidad (gramos) de  $\text{NH}_4\text{F}$  que se requiere adicionar al electrolito para que pueda ser reutilizado conociendo exactamente dicho valor y no desperdiciar reactivo entre un reuso y otro.
- Considerar tiempos de exposición a luz UV mayores a 4 h, con el objetivo de incrementar las eficiencias de degradación y disminuir en mayor medida el COT.
- Generar in situ  $\text{H}_2\text{O}_2$  para incrementar la eficiencia de la fotocatalisis, siendo este compuesto una fuente adicional de radicales hidroxilo, los que resultan responsables del proceso de oxidación de la materia orgánica.
- Aplicar un tratamiento de limpieza a las placas de Ti con el objetivo de eliminar los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y reutilizar estas placas en pruebas fotocatalíticas futuras. Para tal efecto se propone aplicar a las placas limpieza ultrasónica por 15 minutos.
- Realizar pruebas de ecotoxicidad (bioensayos de inhibición o bioluminiscencia) para verificar el grado de toxicidad de los residuos peligrosos, antes y después del tratamiento fotocatalítico, esto es básico porque pueden generarse durante la degradación intermedios de reacción más tóxicos que los residuos originales.
- Realizar un dopaje de las estructuras de titania con el fin de incrementar la actividad fotocatalítica.



---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1]. J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [2]. D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991)
- [3]. J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería (1996).
- [4]. A.R. Khatae, M. N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic decolorisation and mineralization of orange dyes on immobilized titanium dioxide nanoparticles, *Water, Science & Technology* (2010).
- [5]. U. M. García Pérez, A. Martínez de la Cruz, Síntesis por co-precipitación de  $\text{BiVO}_4$  y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B (2010).
- [6]. J. M. Marín, J. Montoya, E. Monsalve, C. F. Granda, L. A. Ríos, G. Restrepo, Degradación de naranja de metilo en un fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada, *Scientia Et Technica*, Vol. XIII, No. 034, Colombia (2010).
- [7]. Doménech X., Jardim Wilson F. y Litter M. I., *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes* (2001).
- [8]. Rajeshwar K. e Ibanez Jorge G., *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, California (1996).
- [9]. Hernández Romero Israel, "Tratamiento fotocatalítico de aguas Residuales utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador"; Protocolo de Doctorado, Septiembre (2003).
- [10]. J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. R. Bandala, S. Gelaver, T. Leal, Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte.
- [11]. Y.H. Hsieh, K.H. Wang, R.C. Ko y C.Y. Chang, *Proceedings of the Waste minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries*. Mérida, Yucatán, México. Noviembre 14-18, 1999.
- [12]. R. Galindo, E.R. Bandala, S. Gelover, M.T. Leal y C. Estrada, *Proceedings of the ISES Millennium Forum 2000*, 295-298. México D.F. (2000).

- [13]. M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, *Solar Energy*, 66(2), 169-182 (1999).
- [14]. D. Curco, S. Malato, J. Blanco y J. Giménez, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44, 199-217 (1996).
- [15]. J. Giménez, D. Curco y M.A. Queral, *Catalysis Today*, 54, 229-244 (2000).
- [16]. M. Anpo y H. Yamashita, *Wiley Ser. Photosci. Photoeng.*, 1 (Surface Photochemistry), 117-164 (1996).
- [17]. J. Blanco y S. Malato, *Proceedings of Int. Conf. on Comparative Assesments of Solar Power Technologies*, 231-246. SolarPACES Ed. Jerusalem, Israel, 1994.
- [18]. R. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil, A. Jiménez y M. Blesa, Cap. 7: Materiales para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis.
- [19]. R.L. Pozzo, M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catal. Today*, 39, 219-231 (1997).
- [20]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, 125, 906-912 (1999).
- [21]. A. Nakajima, A. Fujishima y T. Watanabe, *5th, International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*, 16-17. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [22]. Y. Xu y H. Langford, *J. Phys. Chem.*, 99, 11501 (1995).
- [23]. K. Tenakone, C.T.K. Tilakaratne y I.R.M. Kottegoda, *J. Photochem. Photobiol. A*, 87, 177 (1995).
- [24]. W.A. Zeltner, C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Chemtech*, 21(1993).
- [25]. L.W. Miller, M.I. Tejedor-Tejedor y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, 33(12), 2070-2075 (1999).
- [26]. M.J. Peill y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci, Tech.*, 29, 2974 (1995).
- [27]. N.J. Peill, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci, Tech.*, 30, 2806 (1995).
- [28]. D.C. Gapen Jr., *MS Thesis*, University of Wisconsin, Madison.
- [29]. L.W. Miller M.I. Tejedor-Tejedor, B.P. Nelson y M.A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 103(40), 8490-8492 (1999).
- [30]. H.Y. Ha y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, 122, 217-221 (1996).
- [31]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Adv. Oxd. Tech.*, 3, 270-276 (1998).
- [32]. A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri e Y. Ait-Ichou, *App. Catl. B: Environmental*, 7, 49 (1995).

- [33]. Jiménez C., B. E., "La Contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada"; Editorial LIMUSA, Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISA, (2001).
- [34]. Peralta H. J. M., "Construcción de un Reactor Fotoelectroquímico para la Destrucción de Contaminantes Orgánicos en Efluentes Acuáticos", Tesis de Maestría, CIDETEQ, México (2003).
- [35]. Tchobanoglous G. Burton F. I. Stensel H. D., "Waste water engineering: Treatment and reuse", Metcalf & Eddy, McGraw Hill Higher Education 4<sup>th</sup> Edition (2002).
- [36]. Pérez del Pino A., "Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser", Tesis de doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona (2003).
- [37]. F. R. Morral, E. Jimeno, P. Molera, *Metalurgia General 1 y 2*, Reverté S. A., Barcelona (1982).
- [38]. S. Lampman, Wrought Titanium and Titanium Alloys, en ASM Handbook 2, 592, ASM International, USA (1990).
- [39]. A. F. Carley, P. R. Chalker, J. C. Riviere, M. W. Roberts, The identification and characterization of mixed oxidation states at oxidized titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83, 351, (1987).
- [40]. A. Azoulay, N. Shamir, E. Fromm, M. H. Mintz, The initial interactions of oxygen with polycrystalline titanium surfaces, *Surf. Sci.* 370, 1, (1997).
- [41]. E. Fredriksson, J-O. Carlsson, Chemical vapour deposition of TiO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixtures, *Surf. Coat. Technol.* 73, 160, (1995).
- [42]. E. Fredriksson, J-O. Carlsson, Chemical vapour deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TiO, *Surf. Coat. Technol.* 73, 160, (1995).
- [43]. K. G. Grigorov, G. I. Grigorov, L. Drajeva, D. Bouchier, R. Sporcken, R. Caudano, Synthesis and characterization of conductive titanium monoxide films. Diffusion of silicon in titanium monoxide films, *Vacuum* 51, 153, (1998).
- [44]. O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 151-152, 272, (2002).
- [45]. I. N. Martev, *Oxygen-ion-assisted deposition of TiO films*, *vacuum* 58, 327, (2000).

- [46]. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* 24, Wiley-Interscience Publication, New York (1997).
- [47]. Mondal S. "Methods of Dye removal from Dye House Effluent – An Overview", *Environmental Engineering Science*, Vol. 25, Number 3, (2008).
- [48]. W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. A* 66, 621, (1998).
- [49]. L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *The hardest known oxide*, *Nature* 410, 653, (2001).
- [50]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75, 2042, (1994).
- [51]. D. Mardare, A. Stancu, On the optical constants of TiO<sub>2</sub> thin films. Ellipsometric studies, *Mat. Res. Bull.* 35, 2017, (2000).
- [52] D. Mardare, Optical constants of heat-treated TiO<sub>2</sub> thin films, *Mat. Sci. Eng. B* 95, 83, (2002).
- [53]. D. J. Won, C. H. Wang, H. K. Jang, D. J. Choi, Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO<sub>2</sub> films on structural and optical properties, *Appl. Phys. A* 73, 595, (2001).
- [54]. R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, John Wiley and Sons LTD, Chichester, (2000).
- [55]. M. O. Abou-Helal, W. T. Seeber, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 195, 53, (2002).
- [56]. N. Inoue, H. Yuasa, M. Okoshi, TiO<sub>2</sub> thin films prepared by PLD for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 197-198, 393, (2002).
- [57]. M. Miki-Yoshida, V. Collins-Martínez, P. Amézaga-Madrid, A. Aguilar-Elguézabal, Thin films of photocatalytic TiO<sub>2</sub> and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 419, 60, (2002).
- [58]. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95, 735, (1995).
- [59]. G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3702, (2001).

- [60]. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* 14, 3160, (1998).
- [61]. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mat.* 11, 1307, (1999).
- [62]. Xie YB, Yuan CW *J Mater, Sci* 40:6375. doi:10.1007/s10853-005-1825-y, (2005).
- [63]. Miao Z, Xu D, Ouyang J, Guo G, Zhao X, Tang Y *Nano, Lett* 2:717, (2002).
- [64]. Limmer SJ, Chou TP, Cao GZ *J Mater Sci* 39:895, (2004).
- [65]. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K, *Langmuir* 14:3160, (1998).
- [66]. Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC, *J Mater Res* 16:3331, (2001).
- [67]. Maggie P, Karthik S, Sorachon Y, Haripriya EP, Oomman KV, Mor GK, Thomas AL, Adriana F, Grimes CA, *J Phys Chem B* 110:16179, (2006).
- [68]. Mor GK, Oomman KV, Maggie P, Karthik S, Grimes CA, *Sol Energ Mater Sol C* 90:2011, (2006).
- [69]. Vitiello RP, Macak JM, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick LFP, Schmuki P, *Electrochem Commun* 8:544, (2006).
- [70]. Chuanmin R, Maggie P, Oomman KV, Grimes CA, *Sol Energ Mater Sol C* 90:1283, (2005).
- [71]. Karthik S, Kong CT, Mor GK, Grimes CA, *J Phys D: Appl Phys* 39:2361, (2006).
- [72]. Xie YB, *Electrochim Acta* 51:3399, (2005).
- [73]. Lai YK, Sun L, Chen YC, Zhuang HF, Lin CJ, Chin JW, *J Electrochem Soc* 153:123, (2006).
- [74]. Quan X, Yang SG, Ruan XL, Zhao HM, *Environ Sci Technol* 39:3770, (2005).
- [75]. Xie Y, *Nanotechnology* 17:3340, (2006)
- [76]. Mor GK, Oomman KV, Maggie P, Grimes CA, *Sensor Lett* 1:42, (2003).
- [77]. Oomman KV, Maggie P, Karthik S, Mor GK, Grimes CA, *J Nanosci Nanotechnol* 5:1158, (2005).
- [78]. Mor GK, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA, *Nano Lett* 6:215, (2006).
- [79]. Jong HP, Kim SW, Bard AJ, *Nano Lett* 6:24, (2006).

- [80]. Macak JM, Hiroaki T, Andrej G, Schmuki P, *Electrochem Commun* 7:1133, (2005).
- [81]. Maggie P, Karthik S, Oomman KV, Mor GK, Grimes CA, *J Phys D: Appl Phys* 39:2498, (2006).
- [82]. Wang H, Yip CT, Cheung KY, Djurusic AB, Xie MH, Leung YH Chan WK, *Appl Phys Lett* 89, (2006).
- [83]. Andrei G, Macak JM, Hiroaki T, Julia K, Volker H, Lothar F, Schmuki P, *Nano Lett* 6:1080, (2006).
- [84]. Andrei G, Macak JM, Hiroaki T, Julia K, Volker H, Sebastian K, Schmuki P, *Chem Phys Lett* 419:426, (2006).
- [85]. Zhao JL, Wang XH, Sun TY, Li LT, *Nanotechnology* 16:2450, (2005).
- [86]. Wang M, Guo DJ, Li HL, *J Solid State Chem* 178:1996, (2005).
- [87]. Mor GK, Oomman KV, Maggie P, Niloy M, Grimes CA, *J Mater Res* 18:2588, (2003).
- [88]. Macak JM, Hiroaki T, Schmuki P, *Angew Chem Int Ed* 44:2100, (2005).
- [89]. Maier J, *Nat Mater* 4:805, (2005).
- [90]. Wang Y, Cao GZ, *Chem Mater* 18:2787, (2006).
- [91]. Yoon JH, Jang SR, Vittal R, Lee J, Kim KJ, *J Photochem Photobiol A Chem* 180:184, (2006).
- [92]. Tan B, Wu YY, *J Phys Chem B* 110:15932, (2006).
- [93]. Chu SZ, Wada K, Inoue S, Todoroki S, *Chem Mater* 14:266, (2002).
- [94]. Xie YB, *Electrochim Acta* 51:3399, (2006).
- [95]. Peng XU, Chen AC, *Adv Funct Mater* 16:1355, (2006).
- [96]. Wen BM, Liu CY, Liu Y, *Chem Lett* 34:396, (2005).
- [97]. Yu XF, Li YX, Ge WY, Yang QB, Zhu NF, Kalantar-Zadeh K, *Nanotechnology* 17:808, (2006).
- [98]. Tong WP, Tao NR, Wang ZB, Lu J, Lu K, *Science* 299:686, (2003).
- [99]. Tang XH, Li DY, *Scr Mater* 58:1090, (2008).
- [100]. Zhang SL, Chen HN, Lin QH, *J Mater Sci Technol* 20:716, (2004).
- [101]. Huang L, Lu J, Troyon M, *Surf Coat Technol* 201:208, (2006).

- [102]. Yi JH, Bernard C, Variola F, Zalzal SF, Wuest JD, Rosei F, Nanci A, Surf Sci 600:4613, (2006).
- [103]. Choi JS, Wehrspohn RB, Lee J, Gosele U, Electrochim Acta 49:2645, (2004).
- [104]. Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu WC, Singh RS, Chen Z, Dickey EC, J Mater Res 16:3331, (2001).
- [105]. Ghicov A, Tsuchiya H, Macak JM, Schmuki P, Electrochem Commun 7:505, (2005).
- [106]. Elsanousi A, Zhang J, Fadlalla HMH, Zhang F, Wang H, Ding XX, Huang ZX, Tang CC, J Mater Sci 43:7219. doi: 10.1007/s10853-008-2947-9, (2008).
- [107]. Jaroenworarluck A, Regonini D, Bowen CR, Stevens R, Allsopp D, J Mater Sci 42:6729. doi:10.1007/s10853-006-1474-9, (2007).
- [108]. Hernández Juan M., García Luz A., García Ricardo, Cueto Arturo, Carmona Juan A, Estudio Cinético de la Fotodegradación del Naranja de Metilo en presencia de TiO<sub>2</sub>: Efecto de la Fuente de Radiación UV, Concentración del Azo - Colorante y del Catalizador. Avances en Ciencias e Ingeniería – ISSN 0718 – 8706, (2012).
- [109]. Corzo Lucioni Alberto, Vega – Baudrit José, Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Colorantes empleados en la Industria Textilera. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 13 (2), (2012).
- [110]. Morales Mejía Julio C. y Almanza Salgado Rafael, Degradación Fotocatalítica de Azul de Metileno con el uso de Vidrio de Película Nanoscópica de Dióxido de Titanio. IV Conferencia Latinoamericana de Energía Solar y XVII Simposio Peruano de Energía Solar, (2010).
- [111]. Craig A. Grimes • Oomman K. Varghese • Sudhir Ranjan, in: Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. Springer. Cap 5, pp. 257-369, New York (2008).
- [112]. Regonini Domenico, Anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis, growth mechanism and thermal stability, PhD thesis, University of Bath, Materials Research Centre, Department of Mechanical Engineering, September (2008).

- [113]. Panagiotis Bouras, Panagiotis Lianos, Sinergy effect in the combined photodegradation of an azo dye by titanium dioxide photocatalysis and photo-fenton oxidation (2008).
- [114]. Ángel Pérez del Pino, Tesis doctoral “Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación por láser”, Universidad de Barcelona (2003).
- [115]. Joseph R. Smyth, David L. Bish, “Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals”, Ed. Allen & Unwin, Boston (1988).
- [116]. J.D.O. Barceinas Sánchez y A. Juárez Hernández, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Cap. 3: Ordenamiento atómico de los sólidos” (2001).
- [117]. Tena Aldave M., Dorado Pérez G., et al, “Prácticas Generales de Bioquímica y Biología Molecular”, Cap. 8: Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas, ISBN: 978-84-691-5273-7, Universidad de Córdoba, Córdoba (2008).
- [118]. Sáenz Peña, Chaco, Hipertextos del área de biología, Universidad Nacional del Nordeste; Corrientes, Argentina (2008).
- [119]. N.P. Socolova, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, The effect on the “metal-support” interaction on the metallic nanosystems state (2004).



---

## ANEXO A. Difracción de Rayos X (DRX)

---

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas; tal como las estructuras solidificadas, los átomos se posicionarán de una manera repetitiva tridimensional en el cual cada átomo está enlazado al átomo vecino más cercano. Todos los metales, muchos cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación.

Celda Unitaria: es el agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina, y que al apilarse en unidades repetitivas forma un cristal con dicha estructura.

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace atómico, del tamaño de los átomos (o iones), y de la carga eléctrica de los iones en su caso. Existen siete sistemas cristalinos los cuales se distinguen entre sí por la longitud de las aristas de la celda (llamados constantes o parámetros de la celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclinico.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (30)$$

Donde:  $n$  = Es un número entero (1, 2, 3, ...,  $n$ )

$\lambda$  = Longitud de onda

$d$  = Distancia entre los planos paralelos sucesivos

$\theta$  = Ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X

La descripción de Bragg del fenómeno de difracción de rayos X considera que la radiación incidente se “refleja” en planos cristalinos de índices  $h k l$  y espaciado  $d$ . La condición de Bragg para que haya radiación dispersada es que la diferencia de camino óptico entre los rayos “reflejados” por dos planos cristalinos adyacentes sea un múltiplo entero de la longitud de onda.

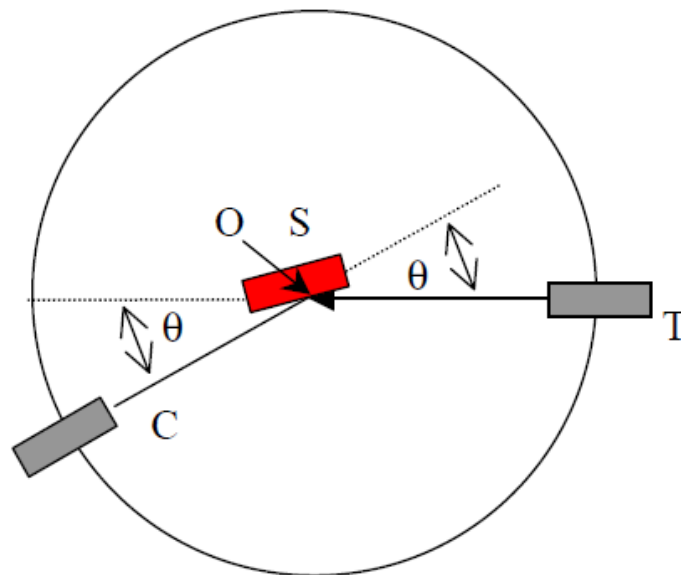
En una red cristalina pueden trazarse series de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, conteniendo cada uno de ellos sucesiones lineales de puntos reticulares. La distancia  $d$  entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia interplanar o, simplemente espaciado.

La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h, k$  y  $l$  denominados índices de Miller, y se escriben entre paréntesis ( $hkl$ ). Cada familia de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales; los índices de Miller se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos. Es interesante destacar que no existen en la naturaleza dos cristales con distinta composición que posean los mismos valores de los parámetros cristalográficos. Como las distancias entre planos dependen de dichos parámetros, puede decirse también que no existen dos cristales que tengan todos sus espaciados iguales.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la Fig. 56. Una

muestra  $S$ , en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje  $O$ . Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos  $X$  monocromático es generado en el punto  $T$ , y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador  $C$ . La muestra, la fuente de rayos  $X$  y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje  $O$ ; su posición angular en términos de  $2\theta$  se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo  $\theta$  está acompañada por una rotación del contador  $n$  de  $2\theta$ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.



**Figura 56.** Diagrama de un Difractómetro de Rayos X.  $T$  = Fuente de rayos X,  $S$  = Muestra,  $C$  = Detector,  $O$  = Eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra [116].

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de  $2\theta$ .  $2\theta$  es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente.

---

## ANEXO B. Espectroscopía UV – visible

---

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV – visible (UV – vis). Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio, como pueden ser, pH, temperatura, fuerza iónica y la constante dieléctrica.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental,  $E_1$ , a un estado de mayor energía (estado excitado),  $E_2$ , y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado (ver Fig. 57). Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula, esto es, su espectro de absorción, constituye una señal de identidad de la misma. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

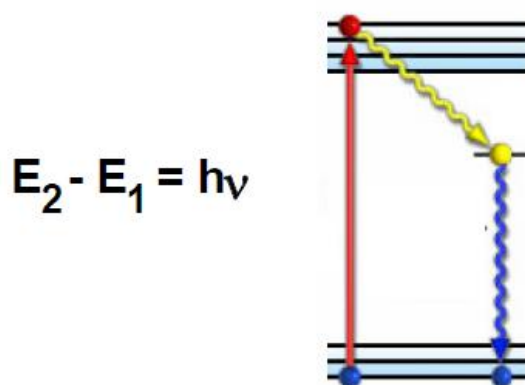
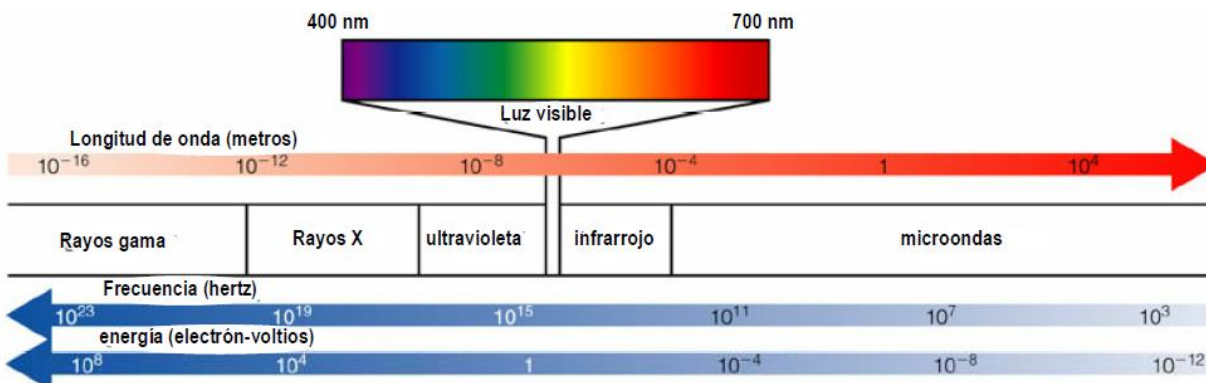


Figura 57. Niveles de energía en una molécula [117].

En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm), lo que puede observarse en la Fig. 58.



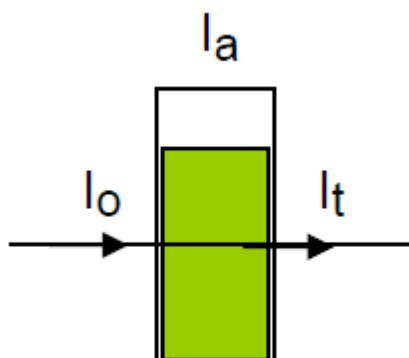
**Figura 58.** Espectro electromagnético [117].

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta, provoca daño al ojo humano así como quemaduras comunes. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. Diversos factores, como pH, concentración de sal y el disolvente, que alteran la carga de las moléculas, provocan desplazamientos de los espectros UV.

En la región visible apreciamos el color visible de una solución, que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente ( $I_a$ ) y dejará

pasar el resto ( $I_t$ ), de forma que se cumple:  $I_o = I_a + I_t$ , lo explicado anteriormente se muestra en la Fig. 59.



**Figura 59.** Diagrama que muestra la incidencia de luz sobre una disolución [117].

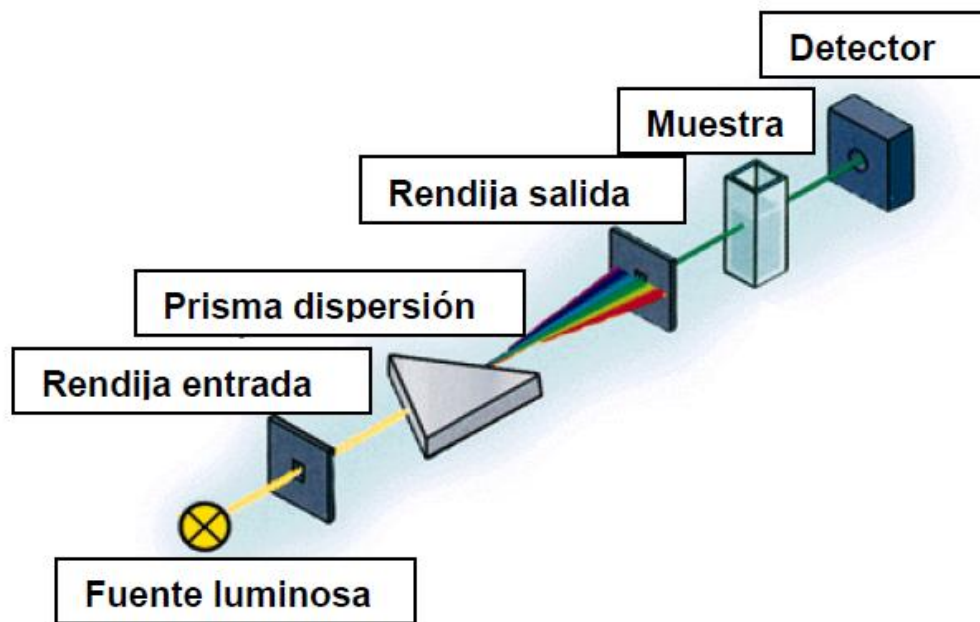
La transmitancia ( $T$ ) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra,  $I_t$  y la cantidad de luz que incidió sobre ella,  $I_o$ , y se representa normalmente en tanto por ciento:  $\% T = (I_t / I_o) \times 100$ . La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre  $\%T$  y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia ( $A$ ) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de  $1/T$ , en consecuencia:  $A = \log 1/T = -\log T = -\log (I_t / I_o)$ . Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ( $I_o = I_t$ ), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces  $A$  vale  $\log 1 = 0$ .

La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste.

La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza por medio de espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, según se indica en la Fig. 60, de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.
4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.



**Figura 60.** Diagrama de un espectrofotómetro [117].

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas).

Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ( $I_o = I_t$ ), y por tanto la absorbancia es cero. A continuación se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta.

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida a diferentes valores de  $\lambda$ . A partir de una solución diluida de un compuesto, cuya absorbancia máxima entra dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de  $\lambda$  al que el compuesto presenta la mayor absorbancia ( $\lambda_{max}$ ). Dicha  $\lambda$  se utilizará a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto.



---

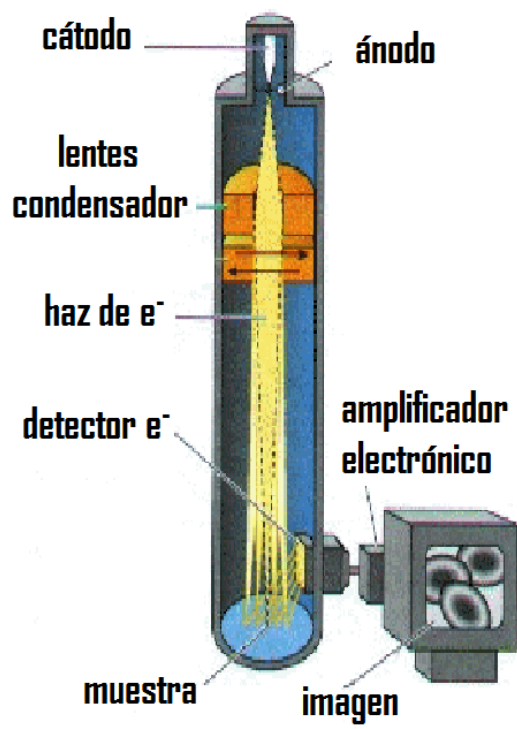
## **ANEXO C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)**

---

El Microscopio Electrónico de Barrido (conocido por sus siglas en inglés como SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100\text{\AA}$ ), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y la relativa sencillez de preparación de las muestras.

Este microscopio (ver Fig. 61) consta esencialmente de una columna, que debe estar en vacío, donde se encuentra el sistema de iluminación, a saber: cañón de electrones y el sistema de lentes electromagnéticas (condensador y objetivo).

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadores y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos (TRC) para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada. El voltaje de aceleración de un microscopio electrónico de barrido se encuentra entre 2kV y 50 kV y su resolución entre 20 y 50 Angstroms.



**Figura 61.** Componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido [118].

---

## ANEXO D. Carbono Orgánico Total (COT)

---

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del Carbono Orgánico Total (COT), o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). No obstante, el COT es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno medida.

En el valor de COT contribuyen distintas sustancias, desde compuestos de origen natural, fruto de la actividad de los vegetales y animales (aminas, ácidos húmicos y fúlvicos, urea, etc.) hasta compuestos sintéticos presentes como resultado de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc.). Por lo tanto, la cantidad de materia orgánica a menudo se relaciona con el uso que se le ha dado.

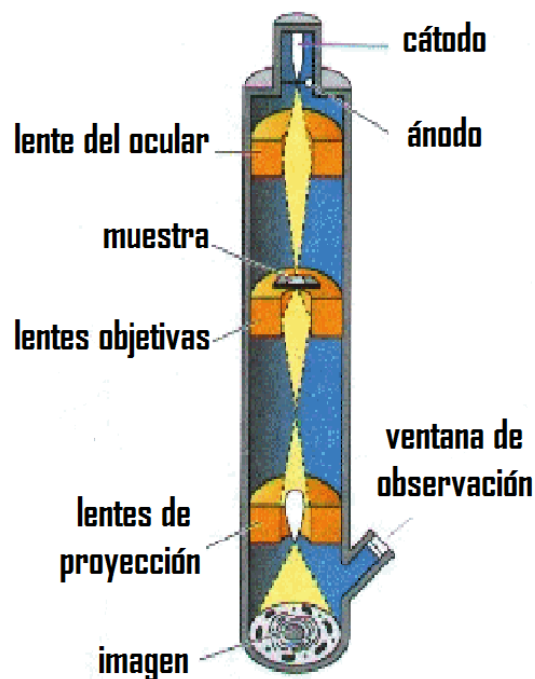
El método para determinar el COT se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO<sub>2</sub>. Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta manera se calcula el Carbono Total (CT). El Carbono Inorgánico (CI), que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO<sub>2</sub> y el cual es analizado por el NDIR. El COT se puede establecer por diferencia de los anteriores (CT – CI).

---

## ANEXO E: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

---

Un microscopio electrónico de transmisión (Fig. 62) utiliza un haz de electrones incidente que atraviesa la muestra o espécimen observado, de esta forma la sombra de detalles finos o ultraestructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna del equipo. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen.



**Figura 62.** Componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión [118].

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite la inspección topográfica hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución (HRTEM) es posible, incluso, llegar a resoluciones de pocos Å, permitiendo la visualización de los planos atómicos que

forman el material. Además de realizar imágenes de la morfología de las muestras, permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz electrónico y el material analizado en zonas de hasta pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este patrón de difracción permite determinar las distancias y los ángulos entre los planos atómicos de las especies en la muestra, y por lo tanto, identificar la estructura cristalina del material [119].

Cuando el haz de electrones del MET bombardea la muestra, se producen rayos X que son característicos de los elementos específicos alcanzados por este haz, lo que se denomina en la literatura como Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX). Se pueden adaptar tanto en el MET como en el MEB, detectores que capten esos rayos X, y mediante analizadores apropiados determinar la identidad de cada elemento.

Aunque la MET ha encontrado su máxima expresión en la observación de materiales biológicos, su papel en el estudio de la estructura de materiales tecnológicos es sin duda alguna sobresaliente, y hoy en día se le considera indispensable en este sentido.