

**“Preparación y caracterización de fotoánodos de fibra óptica modificada con dióxido de titanio fase magneli”**

TESIS PRESENTADA POR:

**Q. VÍCTOR MANUEL BECERRIL ESTRADA**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

ENERO, 2019

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: Q. VÍCTOR MANUEL BECERRIL ESTRADA

DIRIGIDA POR: DR. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

CODIRIGIDA POR: DRA. IRMA ROBLES GUTIÉRREZ

## SINODALES

**Dr. Juan Manríquez Rocha**

Presidente

---

Firma

**Dr. Fabricio Espejel Ayala**

Secretario

---

Firma

**Dr. José Antonio Ávila Niño**

Vocal

---

Firma

**Dra. Aurora Ramos Mejía**

Vocal

---

Firma

**Dra. Irma Robles Gutiérrez**

Suplente

---

Firma

## Resumen

Este trabajo se orientó a explorar la reacción de fotooxidación de naranja de metilo sobre un sustrato de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) soportado en fibra óptica, principalmente para entender la diferencia en actividad entre estructura anatasa y fase magneli ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ). La meta fue producir un material novedoso fijado sobre fibra óptica de polimetil metacrilato (PMMA), para realizar reacciones de oxidación reducción, que al interaccionar con la radiación ultravioleta pudiera eliminar contaminantes en agua.

Se explica la síntesis de la fase magneli, bajo condiciones operables en laboratorio, utilizando la reacción de reducción carbotermal del  $\text{TiO}_2$  estructura rutilo en atmosfera inerte. La magneli es parcialmente la reducción de la red cristalina de rutilo, lo que genera planos de corte. Dichos planos de corte le dan características de conducción eléctrica mejores que las de otras fases de  $\text{TiO}_2$ . La cuantificación y caracterización estructural fue complicada utilizando espectroscopía RAMAN, por lo que también se consiguió este material de forma comercial ya caracterizado y cuantificado por rayos X.

Al contar con la fase magneli, se comenzó a buscar una ruta para fijarla sobre una superficie poco convencional: fibra óptica de PMMA. Se idealizó este sustrato con una celda rectangular de PMMA hueca para insertar una lámpara de luz ultravioleta y evaluar su comportamiento. Se evaluaron depósitos de  $\text{TiO}_2$  anatasa, magneli y anatasa/magneli (1:1), sobre las celdas antes mencionadas en la oxidación de naranja de metilo en medio acuoso. Estas actividades se establecieron con y sin radiación ultravioleta en tres potenciales distintos. Los depósitos de magneli y la mezcla anatasa/magneli mostraron mayor sensibilidad a la polarización eléctrica, por lo que su actividad oxidante fue mayor. Los depósitos y condiciones experimentales que mostraron mejores eficiencias de oxidación de naranja de metilo se emplearon en un prototipo de reactor de flujo continuo, con carbón activado empacado. La eficiencia descendió drásticamente al empelar el reactor, por efecto de los equilibrios de sorción que se establecen en el carbón activado saturado. Por otro lado, cuando a este reactor se le agregó el reactivo de Fenton la eficiencia de oxidación aumentó a valores cercanos del 80%. Finalmente, la inclusión de la fase magneli brindó propiedades de conducción eléctrica a los depósitos, y cuando se usó en conjunto con la estructura anatasa se alcanzaron las mayores actividades oxidantes.

**Abstract**

This work was oriented to explore methyl orange photo-oxidation with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) on optic fiber, mainly to understand activities difference between anatase and magneli structure ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ). The focus was to develop an unconventional material attached to polymethyl methacrylate (PMMA) optic fiber, to do oxidation and reduction reactions, that get ultraviolet radiation and eliminate pollutants in water.

The acquirement of magneli phase, by laboratory conditions, was using carbothermal reduction of  $\text{TiO}_2$  from rutile structure. Magneli is a half reduction of rutile structure, which forms shear planes in the crystal lattice. Those shear planes have better electrical conductive properties than other  $\text{TiO}_2$  structures. Structural characterization and quantification were tough using RAMAN spectroscopy so that purchasing characterized magneli was a good option.

Finding a way to setting magneli above of unconventional surface such as PMMA optic fiber were studied. To make depositing process easy an ideal optic fiber was used: PMMA cell. With this system was possible to insert an ultraviolet lamp, its performance was evaluated. Three kinds of deposits were prepared with anatase, magneli and anatase/magneli (1:1), their oxidant performance was evaluated with methyl orange molecule degradation. Experiments were established with and without ultraviolet radiation applying three different potentials. Deposits containing magneli showed more electric polarization sensibility, their oxidant activity was highest. Deposits and experimental conditions with better oxidation efficiency were used in an activated carbon reactor prototype. Efficiency was depressed due sorption equilibrium in activated carbon. Otherwise, when Fenton reagent was added into carbon reactor the efficiency raised up to 80%. Finally, using magneli phase gave electrical conductive properties to films, and when magneli was used along to anatase structure the photoanodes were more efficient.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar y codirección de la Dra. Irma Robles Gutiérrez**

## **Agradecimientos**

A CONACYT por la beca otorgada en el tiempo que desarrollé mis estudios de posgrado y por el financiamiento del proyecto 2015-01-1574. A CIDETEQ por ser mi casa académica y por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente.

A mi mamá María Luisa Estrada y a mi papá Víctor Becerril, porque son mi inspiración personal, por todo el esfuerzo, por todo su amor y apoyo incondicional en este camino lleno de cambios y decisiones. Cada palabra, consejo, y enseñanza la tengo siempre presente. ¡Gracias por tanto, son los mejores!

A mis hermanos Sandra Becerril y Raúl Becerril porque no soy fácil de entender, pero siempre encuentran la forma de hacerlo. Gracias por su apoyo en todo momento, por las enseñanzas en esta etapa de mi vida, por su cariño y por los ánimos para seguir.

A mi hermana Erica Buendía y mi cuñado Alberto Álvarez por todo su cariño, por toda su confianza, por los ánimos para seguir adelante y por ayudarme a encontrar el mapa cuando estoy perdido. Gracias por escucharme y ayudarme a dar un paso muy importante.

A la Dra. Aurora Ramos por su confianza, por cada detalle, por cada momento para platicar y desahogar todas mis dudas e inquietudes. Por todos los consejos y aportaciones a este trabajo. Desde la licenciatura, gracias por su tiempo, dedicación y orientación.

Al Dr. Luis Godínez por aceptarme para desarrollar este trabajo y sus consejos.

A la Dra. Irma Robles por estar al pendiente, por su gran paciencia, retroalimentación y el apoyo brindado para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Fabricio Ayala y Dr. Juan Manríquez, por su guía y acertadas observaciones para el desarrollo de este trabajo a lo largo de mi estadía en CIDETEQ.

A la Lic. Abigail de Jesús por su amabilidad, ayuda e infinita paciencia para aclarar todas mis dudas con todos los trámites que he realizado en CIDETEQ.

A las millenials Daniela Tenorio y Elia López, porque la distancia no nos impide seguir siendo los meros, meros. Gracias por los ánimos, consejos y todos los momentos felices que pasamos. Creemos juntos y aprendemos de cada uno.

A Gaby Nájera porque admiro tu desarrollo profesional, por tus llamadas de atención y por los momentos de reflexión. A Rubí Navarro porque esto no cambió a pesar de no estar cerca, siempre respondes al llamado, y por contribuir con los análisis en el UV-vis de los depósitos sólidos. A Alice Narváez por escucharme siempre que necesito un consejo para no perder el rumbo, por la confianza y por los momentos llenos de risas ¡Pika-Pi! Gracias amigas por todas las motivaciones y los buenos deseos.

A mis amigos de la maestría: Miguel López porque me mostraste un ritmo alternativo de la vida; Lety Salazar por todos esos postres que nos alimentaban el alma; Trini López por esas pláticas en el pasillo y por exigirnos más; Óscar Velázquez porque en matemáticas tú eras el profe; Alina Vela porque también ¡eres la mejor roomie del mundo-mundial! Siempre gritándome porras desde el otro lado del pasillo y por divertirnos juntos; Edgar Camacho porque sazonabas con alegría el laboratorio; y Perla Zúñiga por ser cómplice de algunas bromas. Gracias por cada momento, risa, llanto y palabras de apoyo. Me encanta la sinergia que hay entre nosotros.

A Arturo Villa, por los matices emocionales inesperados que sólo tú logras hacer en mi persona. Gracias por los sentimientos que compartimos, por cada aventura, cada sonrisa y por alentarme en los días grises.

A Jenny Flores, porque llevarme el ritmo cuando estoy estresado no es tarea sencilla. Tu ayuda fue muy oportuna para realizar gran cantidad de experimentos en el menor tiempo posible.

**¡Gracias por compartir esta experiencia conmigo!**

**Abreviaturas**

ABS	Valor absoluto
ads	Adsorbido
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
°C	Grados Celsius
C	Concentración
cm	Centímetros
DRX	Difracción de Rayos X
e <sup>-</sup>	Electrón
E <sub>c</sub>	Potencial de la banda de conducción
E <sub>F</sub>	Potencial del nivel de Fermi
E <sub>g</sub>	Banda de energía prohibida
E <sub>v</sub>	Potencial de la banda de valencia
eV	Electronvolt
g	gramos
h <sup>+</sup>	Hueco
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
h	Horas
hν	Energía electromagnética
Log	Logaritmo base 10
min	Minutos
mol	Mol

O <sub>3</sub>	Ozono
Ox	Especie electroactiva oxidada
PMMA	Polimetil Meta Acrilato
POA	Procesos de Oxidación avanzada
Red	Especie electroactiva reducida
T	Temperatura
t	Tiempo
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Magneli
V	Volt
UV	Luz ultravioleta

**Contenido**

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Propiedades fisicoquímicas del TiO <sub>2</sub> .....	3
2.1.1. Características estructurales del TiO <sub>2</sub> .....	7
2.1.2. Síntesis de la fase magneli del TiO <sub>2</sub> .....	8
2.1.3. Caracterización de las estructuras de TiO <sub>2</sub> .....	10
2.2. Aplicaciones del TiO <sub>2</sub> .....	11
2.2.1. Fotocatalizadores en fibra óptica.....	11
2.3. Espectrofotometría UV-visible.....	13
2.4. Celdas electroquímicas 3D .....	13
3. Justificación .....	15
4. Hipótesis.....	16
5. Objetivo .....	16
5.1. Objetivos particulares .....	16
6. Metodología .....	17
6.1. Síntesis fase magneli.....	17
6.2. Caracterización por rayos X, espectroscopía RAMAN, microscopía electrónica de barrido y espectrofotometría de reflectancia difusa. ....	20
6.3. Pruebas de fotooxidación sobre celdas de PMMA.....	20
6.4. Pruebas de fotooxidación sobre fibras ópticas de PMMA.....	21
6.5. Pruebas de fotooxidación con reactor de carbón activado y flujo continuo.....	22
7. Resultados y análisis de resultados.....	24
7.1. Síntesis de fase magneli.....	24

---

7.2.	Caracterización por difracción de rayos X .....	28
7.3.	Caracterización RAMAN .....	29
7.4.	Caracterización por microscopía electrónica de barrido .....	30
7.5.	Espectrofotometría de reflectancia difusa .....	32
7.6.	Evaluación de depósitos de mezclas de fases TiO <sub>2</sub> sobre material no conductor PMMA33	
7.6.1.	Estudio comparativo de parámetros .....	34
7.6.2.	Evaluación del depósito sobre fibra óptica de PMMA.....	38
7.7.	Validación de depósitos de TiO <sub>2</sub> en reactor electroquímico.....	39
8.	Conclusiones .....	43
9.	Referencias .....	45
	Anexo I.....	48
	Anexo II.....	50
	Anexo III.....	51

**Índice de figuras**

Figura 1. Diagrama de energía para un semiconductor tipo n.  $E_{vac}$  es energía en el vacío,  $E_C$  es límite de energía para la banda de conducción,  $E_V$  es límite de energía para banda de valencia,  $E_{gap}$  es la banda de energía prohibida,  $A$  es afinidad electrónica,  $I$  es energía de ionización,  $E_F$  es la energía de Fermi y  $\Phi$  es la función trabajo<sup>15</sup>. ..... 4

Figura 2. Distribución de carga (Q), campo eléctrico (E), potencial eléctrico ( $\Phi$ ) y banda de energía a través de la unión semiconductor tipo n y electrolito. La carga espacial es positiva y la carga iónica complementaria es negativa. El nivel de Fermi está plano, lo que indica que la energía libre de los electrones es constante a lo largo de esta región<sup>15</sup>. ..... 5

Figura 3. Equilibrio del nivel de fermi entre semiconductor tipo n y electrolito. .... 6

Figura 4. Estructuras del TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo<sup>17</sup> ..... 7

Figura 5. Plano de estructura rutilo y plano de corte en magneli y sus diferentes orientaciones entre moléculas de óxido de titanio<sup>5</sup>. ..... 8

Figura 6. Señales de difracción de rayos X para cada fase magneli en el TiO<sub>2</sub>. .... 10

Figura 7. Señales Raman para una muestra de Magneli con filtro del 10% (1) y filtro del 50% (2)<sup>37</sup>. ..... 10

Figura 8. Fotoánodo de fibra óptica con depósitos de TiO<sub>2</sub> acoplado al proceso Fenton<sup>1</sup>. ..... 12

Figura 9. Celda electroquímica de flujo para síntesis de depósitos de magnetita<sup>44</sup>. .... 14

Figura 10. Celda con tres fotoánodos de fibra óptica con depósito de TiO<sub>2</sub><sup>42</sup>. ..... 14

Figura 11. Mecanismo de la reducción carbotermal<sup>45</sup>. ..... 17

Figura 12. Características de la experimentación. .... 18

Figura 13. Representación gráfica de la combinación de límites de cada variable. .... 19

Figura 14. Esquema de la celda electroquímica de fotooxidación de naranja de metilo con los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre celda de PMMA. .... 21

Figura 15. Esquema de la celda electroquímica de fotooxidación de naranja de metilo con los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre fibra óptica de PMMA. .....	22
Figura 16. Reactor de flujo continuo con carbón activado empacado como cátodo y celdas de PMMA con TiO <sub>2</sub> como ánodo.....	23
Figura 17. Diagrama de Pareto estandarizado por la respuesta de cambio en masa... 26	26
Figura 18. Superficie de respuesta estimada con base en los resultados obtenidos. ... 26	26
Figura 19. Difractograma para las fases del TiO <sub>2</sub> anatasa, rutilo y magneli.....	29
Figura 20. Espectro RAMAN de las muestras anatasa, rutilo, magneli nano y magneli micro usando filtro del 50%. .....	30
Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido a x150 y x10000 de A) anatasa, B) magneli y C) anatasa/magneli.....	31
Figura 22. Análisis de energía por dispersión de rayos X de los depósitos de A) anatasa, B) magneli y C) anatasa/magneli. ....	32
Figura 23. Espectro de reflectancia difusa ajustado al modelo de Kubelka-Munk para los depósitos de TiO <sub>2</sub> anatasa, magneli y anatasa/magneli.....	33
Figura 24. Celdas de PMMA con depósitos de TiO <sub>2</sub> anatasa, magneli y anatasa/magneli. .....	34
Figura 25. Disminución de naranja de metilo respecto al tiempo para los diferentes depósitos de TiO <sub>2</sub> sobre celdas de PMMA por adsorción (línea continua) y fotooxidación con lámpara UV de 254nm (línea discontinua). ....	35
Figura 26. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	36
Figura 27. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	37

Figura 28. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa/magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	37
Figura 29. Arreglo de fibras ópticas con depósito de TiO <sub>2</sub> anatasa.....	38
Figura 30. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre fibra óptica como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 351nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	38
Figura 31. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de diferentes sistemas usando el reactor de carbón activado como cátodo, con 3V, saturación de oxígeno (cuando se usaba reactivo Fenton) y flujo continuo, usando como ánodo diferentes depósitos sobre PMMA: anatasa con luz UV; magneli con luz UV; anatasa/magneli con luz UV; anatasa con reactivo Fenton; magneli con reactivo Fenton; anatasa/magneli con reactivo Fenton; anatasa con reactivo fenton y luz UV; magneli con reactivo Fenton y luz UV; anatasa/magenli con reactivo Fenton y luz UV; anatasa/magneli con luz UV y nitrógeno; anatasa/magneli con reactivo Fenton y nitrógeno; y anatasa/magneli con reactivo Fenton, luz UV y nitrógeno. ....	40
Figura 32. Gráfica del modelo de Kulbelka-Munk para determinar por extrapolación E <sub>g</sub> del TiO <sub>2</sub> anatasa.....	49
Figura 33. Curva de calibración espectrofotométrica para naranja de metilo a pH 3 y longitud de onda 505 nm.....	50
Figura 34. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	52
Figura 35. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	52
Figura 36. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa/magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).....	53



**Índice de tablas**

Tabla 1. Condiciones experimentales para obtener la fase magneli por reducción con carbón. .... 9

Tabla 2. Límites inferiores y superiores para las variables seleccionadas. .... 18

Tabla 3. Combinaciones propuestas para cada escenario..... 19

Tabla 4. Orden y condiciones experimentales para la obtención de fase magneli por carborreducción de TiO<sub>2</sub>. .... 24

Tabla 5. Color de la mezcla de reacción al finalizar la reducción. .... 25

Tabla 6. Análisis de varianza para la respuesta de cambio en masa..... 27

Tabla 7. Condiciones óptimas operables para la obtención de TiO<sub>2</sub> magneli. .... 28

Tabla 8. Cantidades y grosores de película de los diferentes TiO<sub>2</sub>. .... 34

Tabla 9. Valores del cambio en la absorbancia de oxidación para cada depósito y su relación con el número de moléculas en el medio en función del tiempo..... 41

Tabla 10. Cantidades y grosores de película de los diferentes TiO<sub>2</sub> utilizando adhesivo son acetona..... 51

## 1. Introducción

Los contaminantes emergentes son ciertos compuestos que han captado interés por su impacto a la salud, pero que las regulaciones ambientales todavía no consideran. Estos forman parte de la mezcla compleja de contaminantes presentes en los efluentes de desecho de agua, y que los procesos convencionales para su tratamiento no logran eliminar.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado ser una alternativa para atenuar los problemas de contaminación. Estos procesos se distinguen por el uso de radicales libres, como el hidroxilo, que son altamente reactivos y no selectivos<sup>1</sup>. Entre los POA más usados se encuentran el reactivo Fenton, la luz ultravioleta (UV), el ozono, los electrodos modificados y la fotocátalisis con materiales semiconductores<sup>2-4</sup>. Éste último se ha investigado ampliamente debido a la existencia de una gran gama de materiales que pueden ser utilizados como catalizadores. El  $\text{TiO}_2$  es el más investigado para este propósito. Es un material semiconductor muy versátil con aplicaciones desde médicas hasta energéticas. Se destaca por su estabilidad química, accesibilidad y funcionalización, sin embargo, es deseable mejorar su eficiencia en los procesos de fotocátalisis. El  $\text{TiO}_2$  semiconductor tiene dos estructuras cristalinas conocidas, anatasa y rutilo, ampliamente estudiadas en el campo de la fotocátalisis<sup>5</sup>. Además, tiene otro conjunto de estructuras denominadas subóxidos, que poseen características conductoras, y se nombran magneli.

Por otra parte, la investigación y desarrollo en nanomateriales en la electroquímica se han enfocado en la elaboración de electrodos con mayor área superficial. Así los sitios activos no son limitante en la transferencia de carga y sólo dependen de la migración de la molécula involucrada en el proceso redox<sup>6-10</sup>. Algo similar sucede con la implementación de celdas electroquímicas con electrodos 3D. Esto significa usar electrodos que ocupen mayor espacio en la celda electroquímica y que no estén limitados en áreas planas, así la relación electrodo-disolución es la máxima y la migración del componente redox no es limitante.

Este trabajo está enfocado a la implementación de  $\text{TiO}_2$  anatasa y magneli en películas depositadas sobre materiales ópticos. Estos materiales se usaron como fotoánodos para evaluar su poder oxidante con la molécula naranja de metilo. En la primera parte se muestran conceptos teóricos sobre semiconductores, características fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$ , las aplicaciones y funcionalización de este material. En la segunda parte se presentan el objetivo general, los objetivos específicos e hipótesis en los cuales se soportó el trabajo.

La tercera parte se enfoca en los pasos experimentales que se siguieron para cumplir los objetivos. Para continuar con los resultados y su análisis, desde la síntesis de la fase magneli, depósito, fotooxidación sin y con el reactor de carbón activado. La última parte corresponde a las conclusiones del trabajo realizado.

## 2. Antecedentes

Una solución frecuente para eliminar los contaminantes en el agua son los procesos físicos, químicos, biológicos o los de oxidación avanzada<sup>11,12</sup>. Sin embargo, los procesos físicos y en ocasiones los químicos no son suficientes para eliminar mezclas complejas de contaminantes como los efluentes de agua de desecho humano. Los POA tienen la característica de utilizar al radical hidroxilo como principal especie activa. Este radical es una especie que, al no ser selectiva y tener un potencial de oxidación alto, reacciona con una amplia variedad de contaminantes orgánicos, por lo que los POA han demostrado ser una alternativa para mitigar los problemas de contaminación<sup>1</sup>. Los POA generalmente utilizan al  $O_3$  y  $H_2O_2$  como fuente de radicales hidroxilo, sin embargo estos procesos pueden ser más eficientes en presencia de fotocatalizadores<sup>13</sup>. Entre los POA están la oxidación química, la ozonización, la fotocatalisis heterogénea y el proceso Fenton<sup>2-4</sup>.

Existen materiales semiconductores que pueden generar radicales hidroxilo en su superficie. El  $TiO_2$  es un material fotocatalizador ampliamente utilizado en la fotooxidación de contaminantes en agua. Es un material que interesa mucho por las numerosas bondades que presenta desde su estabilidad química, accesibilidad y funcionalidad, por lo que se encuentra en muchos estudios para mejorar su eficiencia en procesos de fotooxidación y en aplicaciones energéticas.

### 2.1. Propiedades fisicoquímicas del $TiO_2$

El modelo de bandas de energía es muy utilizado para describir las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores. En la Figura 1, se muestra una representación de cómo los semiconductores presentan 2 niveles energéticos separados por una banda de energía prohibida ( $E_g$  no mayor a 4 eV). De acuerdo con la distribución de Boltzmann de la densidad electrónica, la energía a temperatura ambiente no es suficiente para promover un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) para generar el par electrón-hueco<sup>14</sup>. El  $TiO_2$  es un material que presenta las características de un semiconductor tipo n. Esto significa que en el material existen impurezas que son capaces de donar electrones (portadores de carga negativos) a la banda de conducción. Por lo tanto, el nivel de la energía de Fermi se encuentra cercano a la BC. La distribución

de los electrones en la BC, cuando está en equilibrio, está descrita por la ecuación 1 de Fermi-Dirac<sup>15</sup>:

$$n = N_c \left[ \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)}} \right] \quad (1)$$

El factor  $N_c$  es la densidad de estados en la BC,  $E_c$  el límite inferior de la BC,  $E_F$  la energía de Fermi,  $k_B$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.

Un electrodo hecho con  $TiO_2$  se comporta como un capacitor si no hay transferencia electrónica en la interfase. Si se aplica un potencial mayor, los electrones donados por las especies dopantes disminuyen su concentración para dejar una región de carga espacial. Este espacio con carga uniforme genera un campo eléctrico que cambia linealmente con la distancia. Dicho cambio lineal corresponde a la variación del potencial eléctrico que es parabólico. La Figura 2 resume estos cambios en la interfase. Estas variaciones afectan la energía de los electrones y huecos, lo que se refleja en un doblamiento de las bandas energéticas<sup>15</sup>.

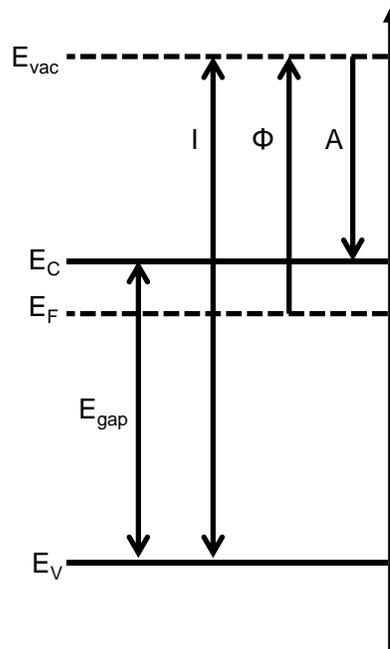


Figura 1. Diagrama de energía para un semiconductor tipo n.  $E_{vac}$  es energía en el vacío,  $E_c$  es límite de energía para la banda de conducción,  $E_v$  es límite de energía para banda de valencia,  $E_{gap}$  es la banda de energía prohibida,  $A$  es afinidad electrónica,  $I$  es energía de ionización,  $E_F$  es la energía de Fermi y  $\Phi$  es la función trabajo<sup>15</sup>.

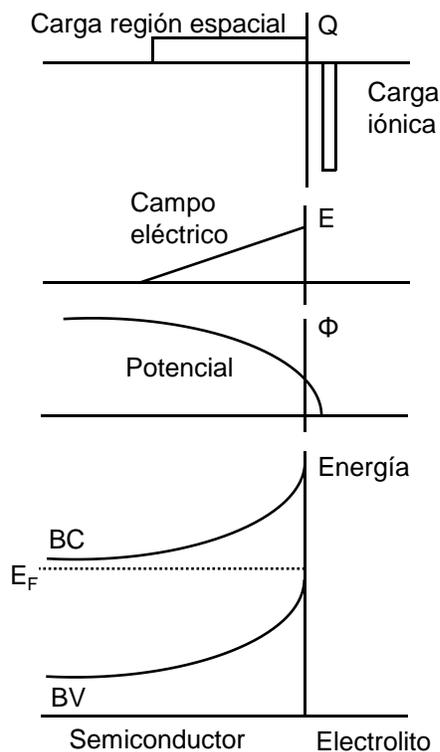
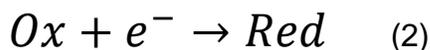


Figura 2. Distribución de carga ( $Q$ ), campo eléctrico ( $E$ ), potencial eléctrico ( $\Phi$ ) y banda de energía a través de la unión semiconductor tipo  $n$  y electrolito. La carga espacial es positiva y la carga iónica complementaria es negativa. El nivel de Fermi está plano, lo que indica que la energía libre de los electrones es constante a lo largo de esta región<sup>15</sup>.

La transferencia electrónica entre el semiconductor y el electrolito se puede escribir como la reacción 2. El nivel de fermi para los electrones puede ser distinto en el semiconductor o en el electrolito, pero al equilibrio deben ser iguales. Entonces, dependiendo con qué especie electroquímica esté interactuando y su potencial estándar de reducción, la transferencia electrónica tenderá a una dirección. La Figura 3 representa gráficamente los fenómenos que suceden antes y después del contacto con el electrolito para un semiconductor tipo  $n$ .



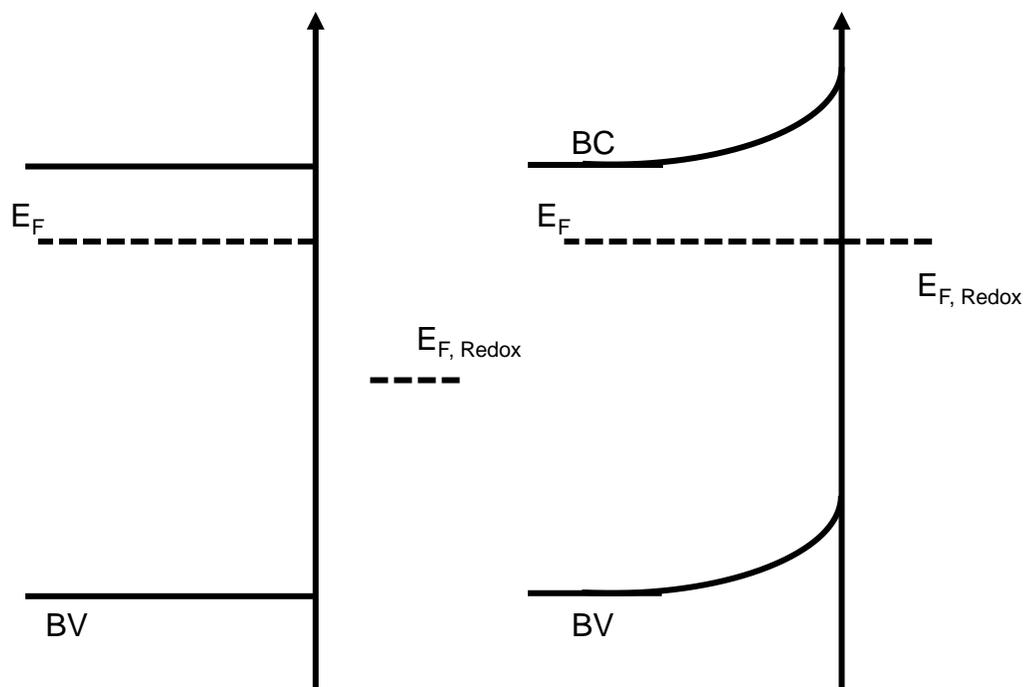
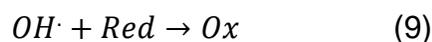
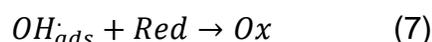
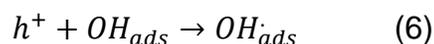
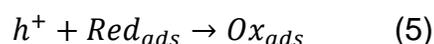
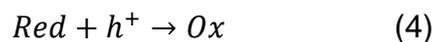
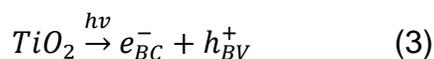


Figura 3. Equilibrio del nivel de fermi entre semiconductor tipo n y electrolito.

Otro escenario posible se presenta cuando a este semiconductor se le proporciona energía con fotones en magnitudes mayores al valor del  $E_g$ , para promover un electrón de la BC y dejar un hueco en la BV (reacción 3). En este caso la transferencia electrónica para un semiconductor activado con luz puede representarse de manera general como la reacción 4. Esta reacción redox en la superficie del semiconductor puede ser de manera directa con la especie electroactiva o de manera indirecta por la formación de radicales hidroxilo. Sin embargo, este proceso de fotooxidación puede tomar 4 diferentes rutas<sup>15</sup>: la especie electroactiva se adsorbe en la superficie del semiconductor y el hueco puede oxidarlo directamente (reacción 5); las moléculas de agua adsorbidas pueden oxidarse en la superficie para generar radicales hidroxilo adsorbidos (reacción 6); el radical hidroxilo que se encuentra adsorbido en la superficie interactúa con la especie electroactiva en el medio para oxidarla (reacción 7); el radical hidroxilo fijado en la superficie se desorbe para incorporarse en el medio acuoso (reacción 8); el radical hidroxilo libre en el medio oxida las especies electroactivas presentes (reacción 9).



### 2.1.1. Características estructurales del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> tiene 3 estructuras cristalinas conocidas y ampliamente usadas en el estudio de la fotocatalisis: brookita (ortorrómbica), anatasa (octaédrica) y rutilo (tetragonal). A finales de los años 1950 se encontró una nueva fase nombrada magneli<sup>5</sup>. Esta fase es un subóxido del TiO<sub>2</sub> descrito por la formula Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (4 ≤ n ≤ 10) y que posee las mismas características que definen al TiO<sub>2</sub>, pero con mayor conductividad eléctrica, 0.5 eV menos en la banda prohibida, lo que hace de esta fase una buena opción para elaborar un fotocatalizador<sup>16</sup>. En la Figura 5 se representan las estructuras comunes para anatasa y rutilo. En la Figura 5 se esquematiza la formación de los planos de corte que definen a la fase magneli. Las vacancias de oxígenos en el TiO<sub>2</sub> le brinda el comportamiento tipo n, pero cuando estas vacancias aumentan en concentración (se reduce el óxido), se favorece la formación de planos de distorsión en la red cristalina del material.

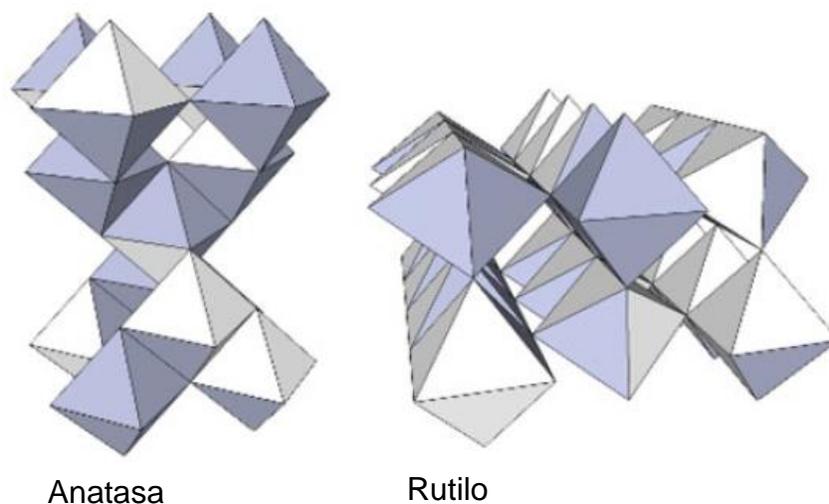


Figura 4. Estructuras del TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo<sup>17</sup>

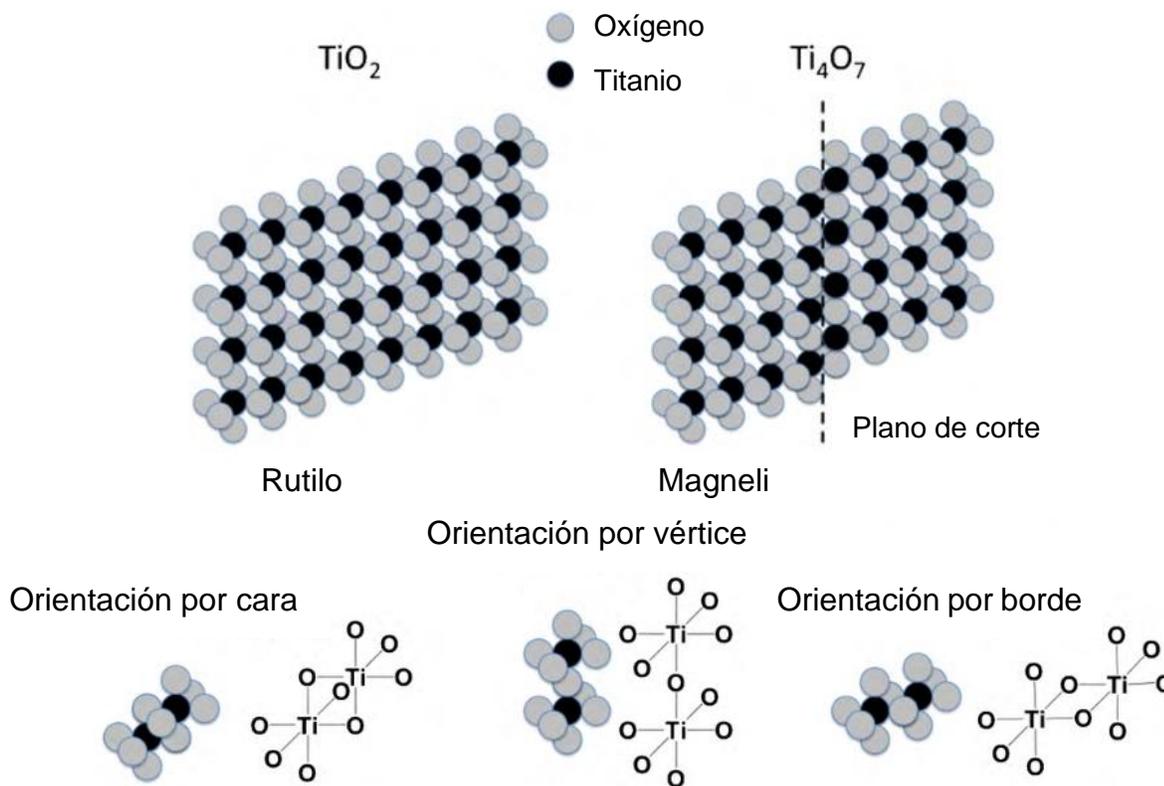


Figura 5. Plano de estructura rutilo y plano de corte en magneli y sus diferentes orientaciones entre moléculas de óxido de titanio<sup>5</sup>.

### 2.1.2. Síntesis de la fase magneli del TiO<sub>2</sub>

La síntesis de la fase magneli se hace por una reducción parcial de una red cristalina de rutilo, generalmente en atmósfera reductora y temperatura mayor a 1000°C<sup>18</sup>. La reducción del TiO<sub>2</sub> con carbón se considera una vía accesible porque reduce las variables que afectan el rendimiento comparando con la reducción con hidrógeno. En la Tabla 1 se agrupan varias condiciones reportadas en la literatura, que se han utilizado para obtener la fase magneli.

De forma general la Tabla 1 involucra variables como el medio de reacción, la temperatura, atmosfera inerte, tamaño de partícula y el tiempo<sup>19</sup>. Además, la temperatura donde comienza esta reacción de reducción es a partir de los 900°C, a mayor tiempo se obtienen mejores resultados.

Tabla 1. Condiciones experimentales para obtener la fase magneli por reducción con carbón.

Atmósfera	Fuente de Titanio	Fuente oxidante o reductora	Temperatura de reacción	Tiempo	Referencia
Ar	TiO <sub>2</sub> P-25	Resina de carbón	1500°C	45 min	20
Vacío	TiO <sub>2</sub> 98.6%	Carbón 89%	10°C/min	4 horas	21
Ar	TiO <sub>2</sub>	Polivinilpirrrolidona	950°C	30 min	22
Ar o N <sub>2</sub>	Etóxido de titanio	Carbón	900°C	-	23
H <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -rutilo	H <sub>2</sub>	1050°C	4 horas	24
-	TiO <sub>2</sub> anatasa	Carbón + CO	1200°C – 1600°C	Variable	25
Vacío	TiO <sub>2</sub> rutilo	Ti metal	1150°C	Una semana	26
Ar	TiO <sub>2</sub> rutilo nano cubierto con SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Carbón nano y fino	1060°C	2.5 horas	27
Ar	TiO <sub>2</sub> P25	Carbón 16 nm	1145-1250°C	2 horas	28
-	TiOSO <sub>4</sub>	Hidrógeno formado <i>in situ</i>	-	-	18
Nitrógeno	TiO <sub>2</sub> rutilo	Carbón	-	-	29
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> rutilo	-	950-1100°C	2.5 horas	30
N <sub>2</sub>	Oxocomplejos de Titanio	-	-	-	31
H <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	1050°C	6 horas	32
H <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	1000°C	4 horas	5
H <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	1050°C	-	33
-	TiO <sub>2</sub> rutilo	Ti polvo	1100°C	5 min	34
-	TiO <sub>2</sub> anatasa	H <sub>2</sub>	950°C	4 horas	35
Argón	TiO <sub>2</sub>	Polietilenglicol	1300°C	6 horas	36

### 2.1.3. Caracterización de las estructuras de TiO<sub>2</sub>

Las estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub> pueden identificarse con un análisis de difracción de rayos X (DRX). La estructura de anatasa presenta señales en 25.32°, 35.09°, 48.06°, 54.38° y 76.25°, para rutilo se encuentran en 27.37°, 36.02°, 41.16° y 56.53°. En el caso de la magneli se cuentan con señales características para cada fase como se muestra en la Figura 6, y se encuentran en valores de 10.39° para Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 11.01° para Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> y 11.42° para Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub><sup>19</sup>.

En la técnica RAMAN no se cuenta con señales definidas para las estructuras magneli, si se compara con las señales para las otras fases rutilo y anatasa. Se identifica una pequeña señal para magneli que a veces no es distinguible del ruido, como se muestra en la Figura 7. Esta señal se encuentra alrededor de 140-143 cm<sup>-1</sup>, se puede diferenciar y detectar cuando se usa una baja potencia en el láser<sup>37</sup>.

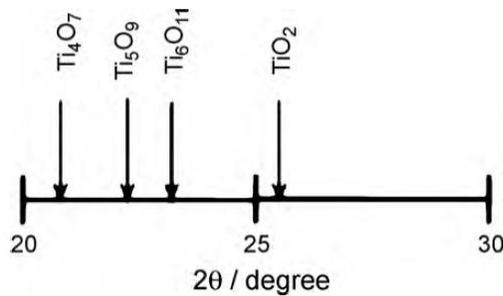


Figura 6. Señales de difracción de rayos X para cada fase magneli en el TiO<sub>2</sub>.

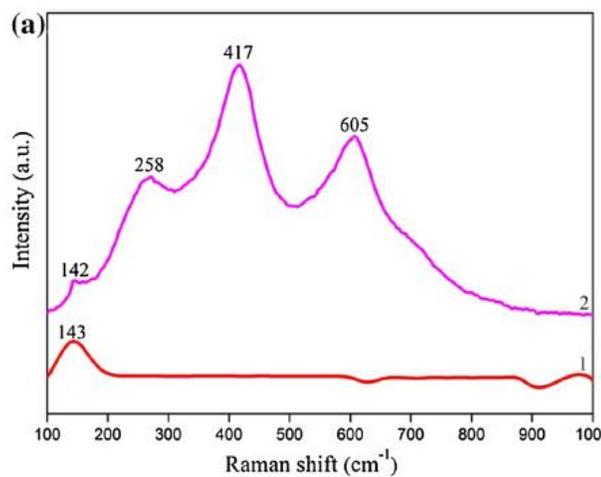


Figura 7. Señales Raman para una muestra de Magneli con filtro del 10% (1) y filtro del 50% (2)<sup>37</sup>.

## 2.2. Aplicaciones del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> es un material versátil con diversas aplicaciones, entre las que destacan los sensores de gas, esterilización de superficies, antiempañamiento, electrodos en pilas, pigmentos, cosméticos, capacitores, fotoelectrocatalisis y la energía solar<sup>38-40</sup>.

La actividad del material, en las aplicaciones de fotoelectrocatalisis y energía solar, dependen principalmente de su estructura cristalina, el área, el tamaño de partícula, la carga superficial y la separación efectiva de los pares electrón-hueco de acuerdo con el modelo de bandas<sup>13,39</sup>. La modificación de una o varias características del material pueden mejorar su desempeño. Por ejemplo, mezclarlo con otros materiales semiconductores, sensibilizar la superficie con colorantes o compuestos de coordinación, tratar las superficies térmicamente, integrar nanoestructuras y depositar metales han mostrado que pueden mejorar el comportamiento del TiO<sub>2</sub> en procesos fotocatalíticos<sup>13,38,40</sup>.

Por lo tanto, actualmente se busca modificar la capacidad de absorción de energía del TiO<sub>2</sub>, por ejemplo, luz a longitudes de onda mayores de 400 nm o bien crear trampas para los portadores de carga (como los electrones o huecos) y evitar así su recombinación.

### 2.2.1. Fotocatalizadores en fibra óptica

La actividad fotoelectroquímica del TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente revisada y aplicada. En el trabajo de Esquivel y colaboradores<sup>1</sup> se activa este material por medio de un soporte óptico, como la fibra óptica de vidrio. La investigación demuestra que la activación del fotocatalizador vía interna por la fibra óptica alcanza mayores porcentajes de eliminación de moléculas orgánicas, comparado con la activación externa con una lámpara UV. Las principales desventajas fueron el uso de una fibra óptica de vidrio de diámetro pequeño (50 micras), lo que limitaba su manipulación, y la pérdida de luz a distancias cortas por retirar el recubrimiento de la fibra óptica. Sin embargo, este sistema combinaba la fotocatalisis con el reactivo Fenton para lograr mejores porcentajes en la oxidación del colorante Naranja II. El sistema se esquematiza en la Figura 8.

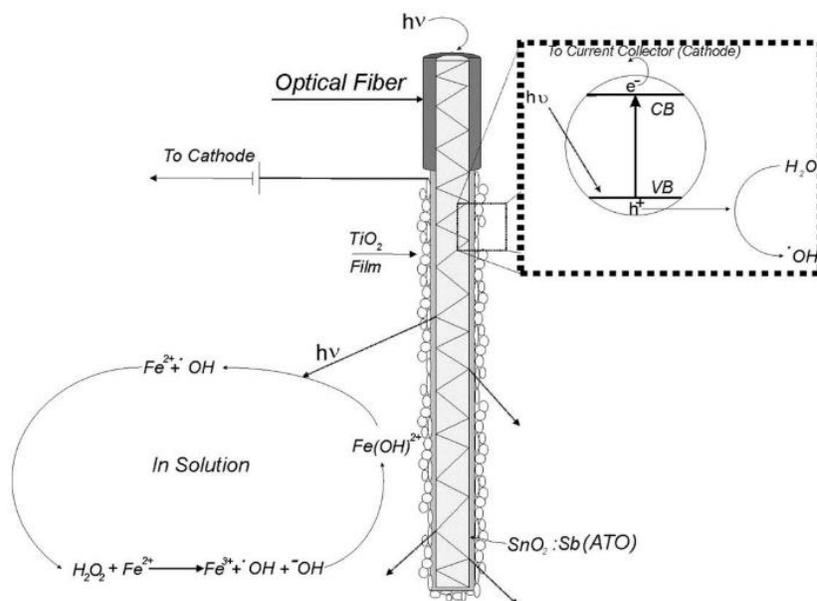


Figura 8. Fotoánodo de fibra óptica con depósitos de  $TiO_2$  acoplado al proceso Fenton<sup>1</sup>.

Por otra parte, en la investigación de Nicola y colaboradores<sup>41</sup> se utiliza también una fibra óptica, pero de material de cuarzo. En el trabajo se demuestra que hay activación del  $TiO_2$  con y sin dopajes de hierro, alcanzando porcentajes de fotooxidación superiores al 50% para el 4-clorofenol. De la misma forma, en el trabajo de Heather y colaboradores<sup>42</sup> se emplea fibra óptica de cuarzo. Sin embargo, se utilizó un LED para iluminar las fibras con depósito de  $TiO_2$ . En este caso se logró una disminución del ácido para-benzoico del 40% aproximadamente. En la propuesta de Baba y colaboradores<sup>43</sup> se utilizan fibras ópticas de Polimetil Meta Acrilato (PMMA) con una película de  $TiO_2$ . Lo que puede disminuir el costo del soporte óptico y el aumento en su resistencia mecánica. Esta configuración alcanzó velocidades de eliminación del contaminante más altas que los sistemas antes mencionados.

### 2.3. Espectrofotometría UV-visible

Una forma de seguir la fotooxidación y evaluar la eficiencia de los POA es por medio de la espectrofotometría UV-Vis. Para poder utilizar esta técnica se deben seleccionar moléculas con características que le permitan ser identificadas dentro del rango del UV al rojo en el espectro visible. Por esta razón, en muchos casos se opta por elegir moléculas de colorantes, así la evaluación es cualitativa como cuantitativa. De la misma se seleccionan colorantes con diferentes tipos de enlace para evaluar el rango del tipo de moléculas que se pueden oxidar con los POA. El rendimiento de la fotooxidación se sigue con la ecuación (10).

$$\%_{oxidación} = \left( \frac{C_i - C_t}{C_i} \right) 100\% \quad (10)$$

Donde  $C_i$  es la concentración inicial y  $C_t$  es la concentración en función de tiempo.

### 2.4. Celdas electroquímicas 3D

Actualmente, el desarrollo en materiales para las celdas electroquímicas se dirige hacia la nanotecnología. Con los materiales nanoestructurados se aumenta la superficie activa de los electrodos, ocupando un pequeño espacio y aumentando la transferencia de carga. Si se usa esta misma visión, también se han empleado celdas tipo 3D, donde el electrodo no se encuentra limitado en 2D y pueden ser más de uno, ocupando más espacio en la celda electroquímica<sup>6-10</sup>. Por tanto, la difusión y transferencia de carga podrían no ser obstáculo para mejorar las eficiencias del proceso de interés. Las primeras celdas 3D fueron aquellas en las que se utilizaban más de un electrodo conectado en paralelo, como se muestra en el ejemplo de la Figura 9. También se puede lograr lo mismo en menor espacio si se usan geometrías diferentes, por ejemplo, la Figura 10 muestra los filamentos de fibra óptica con películas de semiconductores.

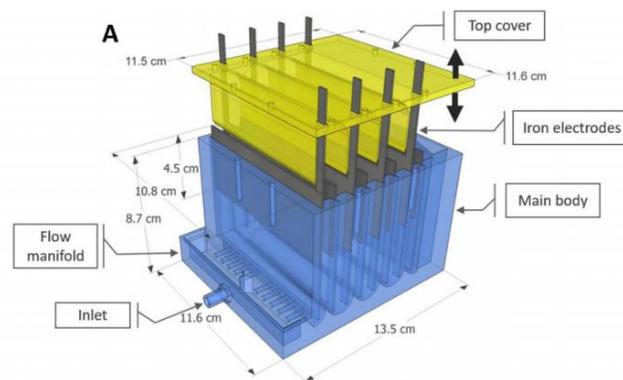


Figura 9. Celda electroquímica de flujo para síntesis de depósitos de magnetita<sup>44</sup>.

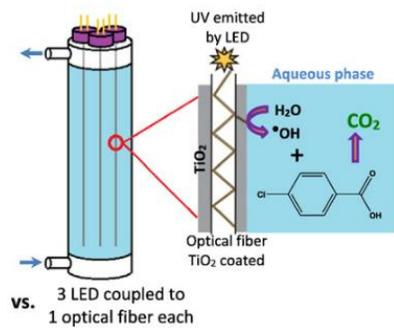


Figura 10. Celda con tres fotoánodos de fibra óptica con depósito de  $TiO_2$ <sup>42</sup>.

### 3. Justificación

Dada la importancia que tienen los procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua residual doméstica o industrial, se tiene un gran interés en producir materiales alternativos que logren la eficiencia que permita establecer un proceso, con gran poder oxidante, para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua. Por esta razón, se propone a la fase magneli del  $\text{TiO}_2$  que presenta características que la hacen atractiva para usarla en catalizadores electroquímicos, tal como conductividad comparada al grafito, planos de corte estructurales que funcionan como reservorio de electrones y estabilidad química (excepto en presencia de oxígeno a temperaturas mayores a  $300^\circ\text{C}$ ); además, si esto se combina sus propiedades de semiconductor, puede resultar como un buen material para emplearse en procesos de oxidación avanzada de fotocátalisis. Lo anterior permitirá el uso de un material novedoso del cual se espera una gran actividad oxidante para tener las bases de su comportamiento sobre la oxidación de una amplia gama de contaminantes orgánicos.

#### 4. Hipótesis

Si se utiliza la estructura anatasa combinada con fase magneli de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo sobre fibra óptica de PMMA, se mejorará el transporte de los portadores de carga hacia la interfase electrodo/electrolito, logrando una tasa de recombinación de pares electrón/hueco menor que la fase anatasa. Lo que se reflejará en una mayor cantidad de radicales hidroxilo producidos en la interfase electrón-electrolito.

#### 5. Objetivo

Elaborar fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  magneli, anatasa y la mezcla de ambos, soportados en fibra óptica de PMMA para estudiar su eficiencia en la fotooxidación de la molécula naranja de metilo, con el fin de acoplarlo al proceso Fenton en un reactor de carbón activado y flujo continuo.

##### 5.1. Objetivos particulares

Sintetizar la fase magneli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  a partir del  $\text{TiO}_2$  comercial por medio de una reducción con carbón en atmósfera inerte.

Depositar  $\text{TiO}_2$  fase magneli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  en celdas de PMMA con el fin de desarrollar una metodología para fibra óptica del mismo material.

Caracterizar las propiedades físicas del material semiconductor por técnicas de análisis como difracción de rayos X para identificar la presencia de la fase magneli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  y microscopía electrónica de barrido con el fin de observar la morfología.

Evaluar la eficiencia de fotooxidación de la fase magneli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  soportada en fibra óptica por la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible utilizando naranja de metilo como contaminante modelo.

Comparar la eficiencia de semiconductores de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, magneli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  y la mezcla de ambos.

Validar el funcionamiento de los fotoánodos en un reactor de flujo continuo con carbón activado acoplado al proceso Fenton.

## 6. Metodología

### 6.1. Síntesis fase magneli

Entre las diversas rutas de síntesis se eligió la reducción del  $\text{TiO}_2$  con carbón, porque representa un mejor control en las variables que pueden afectar la obtención de la magneli. El mecanismo de esta reacción se muestra en la Figura 11, donde el carbón se descompone en monóxido de carbono y dióxido de carbono, lo que da lugar a una reducción parcial del  $\text{TiO}_2$ <sup>45</sup>.

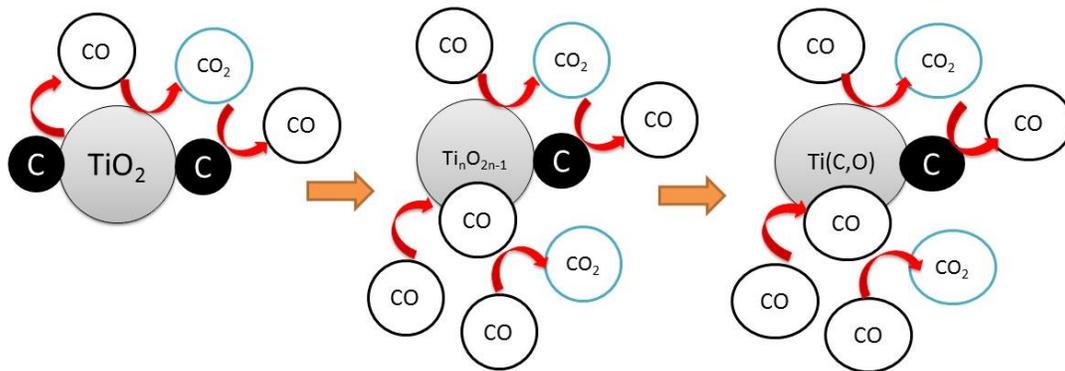


Figura 11. Mecanismo de la reducción carbotérmica<sup>45</sup>.

Con base en las distintas condiciones de reacción de la Tabla 1, se planteó un diseño de experimentos utilizando como variables la temperatura, concentración de carbón y tiempo de reacción. En la Figura 12 se esquematiza la experimentación en función de las variables y los principales problemas que pueden presentar.

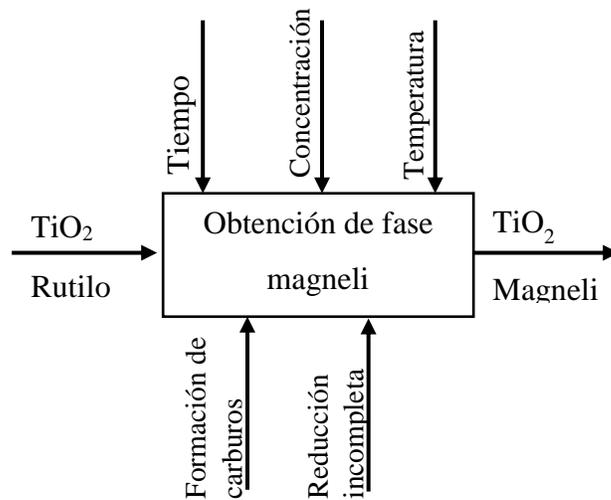


Figura 12. Características de la experimentación.

El análisis que se realiza es del tipo 2<sup>3</sup>. Para esto se establecieron los límites de cada variable con base en la revisión bibliográfica, condensada en la Tabla 1, y de las restricciones en los equipos usados dentro del laboratorio. En la Tabla 2 se resumen los límites inferiores y superiores que se usaron para cada variable. Para los límites de la proporción de carbón se tomó en cuenta la reacción (11) para obtener Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, asignando una relación de 100% y 200% .

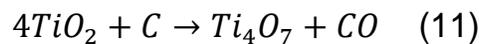


Tabla 2. Límites inferiores y superiores para las variables seleccionadas.

Etiqueta	Variable/Límites	Inferior	Superior
A	Concentración (C)	100%	150%
B	Temperatura (T)	900°C	1200°C
C	Tiempo (t)	1 hora	4 horas

La Figura 13 representa los posibles escenarios que se pueden presentar al combinar los límites de la Tabla 2. El punto (1) corresponde a la combinación de los límites inferiores, mientras que el punto abc la combinación de todos los límites superiores. Por lo que en la Tabla 3 se desglosa con detalle las condiciones a usar en cada combinación. Todas las mezclas de polvos se prensaron a 550 kg/cm<sup>2</sup>. Todas las

reducciones con carbón se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno, grafito en polvo (99.95%) y TiO<sub>2</sub> fase rutilo como materia prima.

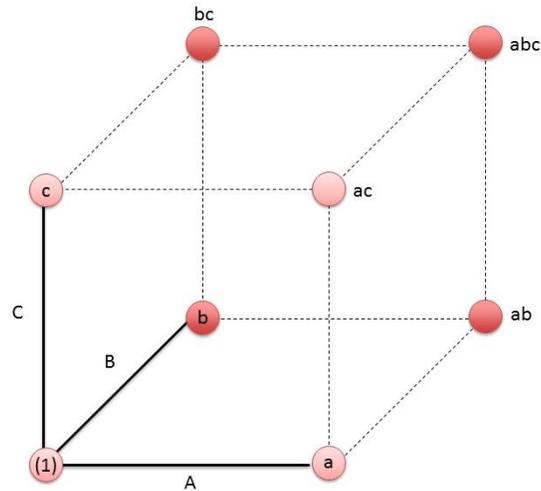


Figura 13. Representación gráfica de la combinación de límites de cada variable.

Tabla 3. Combinaciones propuestas para cada escenario.

Combinación	Carbón (g)	Temperatura	
		(°C)	Tiempo (h)
(1)	0.0396	900	1
a	0.0792	900	1
b	0.0396	1200	1
ab	0.0792	1200	1
c	0.0396	900	4
ac	0.0792	900	4
bc	0.0396	1200	4
abc	0.0792	1200	4

## **6.2. Caracterización por rayos X, espectroscopía RAMAN, microscopía electrónica de barrido y espectrofotometría de reflectancia difusa.**

Por medio de la técnica de difracción de rayos X (Bruker AXS modelo D8 Avance) se identificaron señales características de las fases anatasa, rutilo y magneli en las muestras comerciales del  $\text{TiO}_2$ . Así se tuvo un control inicial sobre los reactivos que se utilizan para la elaboración posterior de los fotoánodos. Otra técnica que permite identificar estructuras cristalinas en el  $\text{TiO}_2$  es la espectroscopía RAMAN (Thermo scientific DXR Raman microscope, láser 780nm). Las muestras comerciales también se analizaron con esta técnica, con una potencia de láser de 50% y 100%. Para observar las micromorfologías presentes en los depósitos del  $\text{TiO}_2$  sobre las celdas de PMMA se utilizó la microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de dispersión de energía de rayos X (JOEL JSM-5400L). Para la determinación del band gap para anatasa, magneli y la mezcla anatasa/magneli 1:1 (que se usaron en los diferentes depósitos), se utilizó la técnica de espectrofotometría de reflectancia difusa (Cary 5000 UV-visible NIO spectrophotometer), aplicando el modelo de Kubelka-Munk (Anexo I).

## **6.3. Pruebas de fotooxidación sobre celdas de PMMA**

Con el fin de manipular el depósito de mezclas de óxido de titanio se utilizaron celdas cúbicas de PMMA de 4.5 mL de volumen, comúnmente utilizadas para determinaciones en espectrofotómetro. Para colocar el  $\text{TiO}_2$  sobre las celdas de PMMA se utilizó un adhesivo líquido comercial a base de siliconas. La película adhesiva se preparó diluyendo 3.5 g de pegamento en 15 mL de acetona. Una vez aplicada la película adhesiva, se aplicó mecánicamente bajo presión la mezcla de los polvos de  $\text{TiO}_2$  correspondientes (anatasa, magneli y anatasa/magneli 1:1) en cada una de las 4 caras de las celdas de PMMA. Se dejaron secar por 24 horas a 30°C dentro de un horno.

Las celdas con recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , que se muestra en Figura 14, se colocaron en una celda fotoelectroquímica para evaluar su desempeño en la disminución de color por naranja de metilo en medio ácido pH 3. Las celdas de PMMA con depósito de  $\text{TiO}_2$  se utilizaron como ánodo y una barra de grafito como cátodo, electrolito de  $\text{KNO}_3$  [0.1M] y  $2.5 \times 10^{-5}$  M de naranja de metilo. Estos materiales se evaluaron bajo las siguientes condiciones: adsorción, siguiendo la disminución de colorante en función del tiempo;

fotorrespuesta, siguiendo el cambio de concentración de colorante al aplicar luz UV (lámpara de mercurio longitud de onda de 254 nm) de manera interna a la celda; fotoelectrorrespuesta, siguiendo el cambio de concentración de colorante al aplicar luz UV y polarizar con 1, 2 y 3V. Todas las medidas de concentración se realizaron con la técnica de espectrofotometría UV-vis, una curva de calibración para el colorante naranja de metilo a pH 3 (Anexo II) y por un tiempo de 60 minutos.

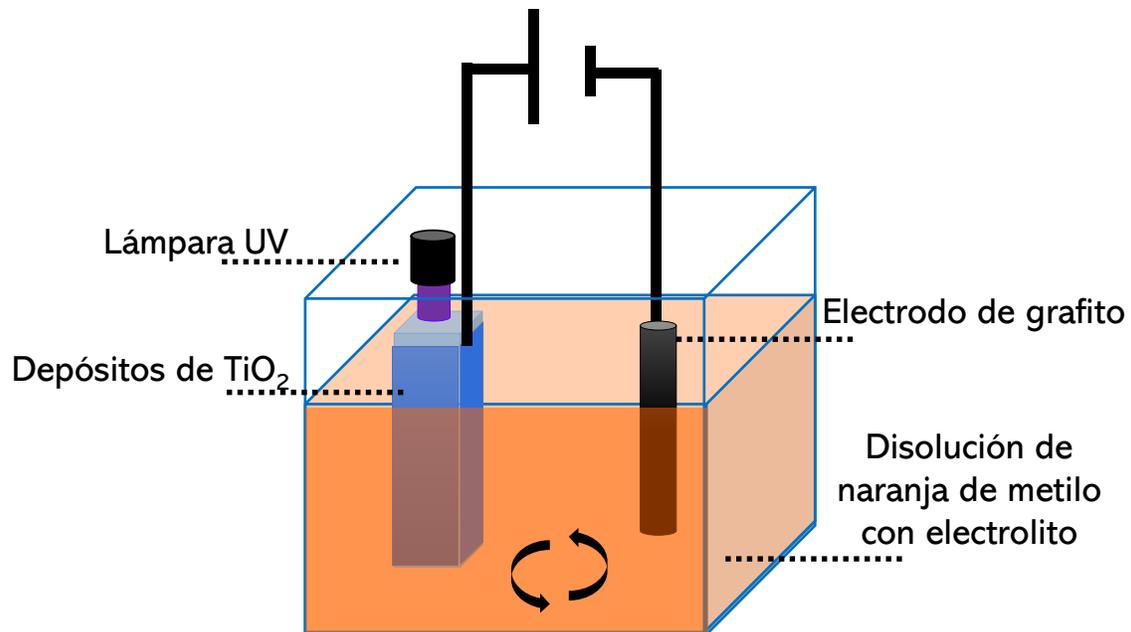


Figura 14. Esquema de la celda electroquímica de fotooxidación de naranja de metilo con los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre celda de PMMA.

#### 6.4. Pruebas de fotooxidación sobre fibras ópticas de PMMA

El mismo tipo de depósito que se aplicó en las celdas de PMMA, también se realizó en fibras ópticas de PMMA de 700  $\mu\text{m}$  de diámetro con longitud de 3 cm. Se eliminó el recubrimiento de las fibras ópticas con papel abrasivo SiC 800. Se colocó una película de adhesivo y se aplicó el TiO<sub>2</sub> anatasa, magneli y anatasa/magneli 1:1. Para mejorar la manipulación de la muestra se incrustaron 30 fibras de cada material en un cuadro 5x5 cm de fieltro de carbón. Este soporte de fibras ópticas se empleó como ánodo, una barra de grafito como cátodo, 0.1M de KNO<sub>3</sub> de electrolito y  $2.5 \times 10^{-5}$  M de naranja de metilo, como se muestra en la Figura 15. Se sumergieron 1.5 cm de fibra dentro de la disolución y con agitación constante se realizó el seguimiento del cambio de concentración del

colorante en función del tiempo. En este sistema se aplicaron 3 V con y sin luz UV para cada tipo de depósito usado. La fuente de luz UV fue un LED de 365 nm.

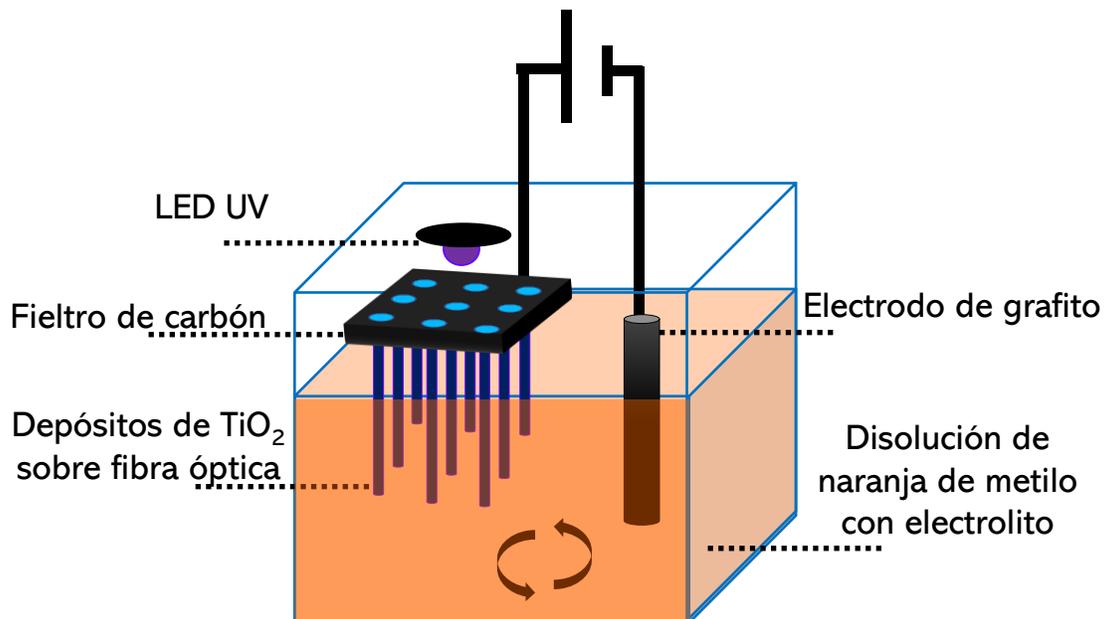


Figura 15. Esquema de la celda electroquímica de fotooxidación de naranja de metilo con los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre fibra óptica de PMMA.

### 6.5. Pruebas de fotooxidación con reactor de carbón activado y flujo continuo

Las celdas de PMMA con depósito de TiO<sub>2</sub> se usaron como ánodo, el carbón activado empacado (0.5 g/cm<sup>2</sup>) como cátodo, 0.1M de KNO<sub>3</sub> de electrolito, 5x10<sup>-5</sup> M de naranja de metilo y pH 3. El ánodo se colocó en el centro de un tubo plástico con entrada y salida ortogonal, el cátodo se empacó alrededor del ánodo. El flujo se recirculó con una bomba peristáltica a 110 mL/min y se aplicó 3 V con y sin luz UV. La variación en la concentración de naranja de metilo se siguió con espectrofotometría UV-vis a 505 nm, realizando una dilución 1:1 con agua a pH 3. La Figura 16 muestra el arreglo del reactor empacado de flujo continuo con los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>.

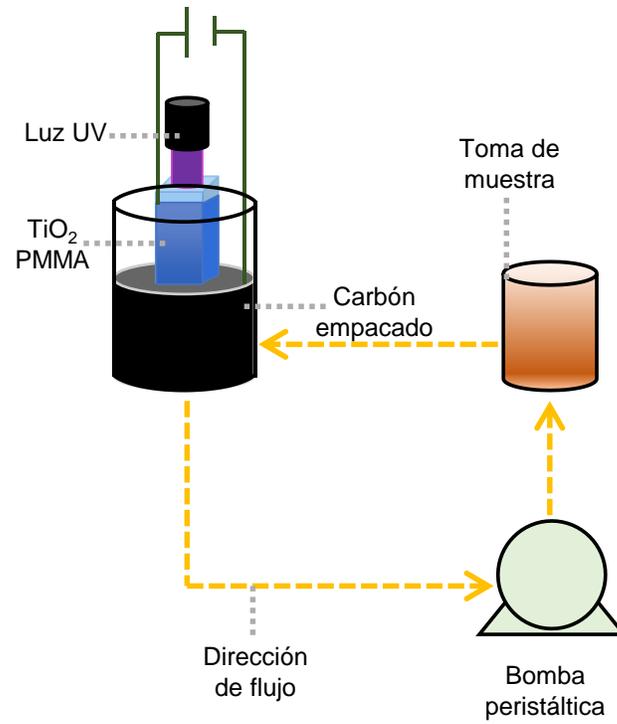


Figura 16. Reactor de flujo continuo con carbón activado empacado como cátodo y celdas de PMMA con  $\text{TiO}_2$  como ánodo.

## 7. Resultados y análisis de resultados

### 7.1. Síntesis de fase magneli

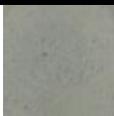
En la Tabla 4 se muestran los resultados de la carborreducción de  $\text{TiO}_2$  en el orden aleatorio en el que se realizaron las dos series. En dicha tabla se presentan valores de temperatura de reacción, tiempo y el cambio en masa. La variación en masa se determinó con los datos de la masa inicial de la muestra, que involucra la mezcla de carbón con  $\text{TiO}_2$  rutilo (proporciones detalladas en la Tabla 3), y la masa remanente al final de la reacción.

Tabla 4. Orden y condiciones experimentales para la obtención de fase magneli por carborreducción de  $\text{TiO}_2$ .

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Cantidad de carbón agregada (%)	Cambio en masa total (%)
P1bc	1100	4	3.68	1.62
P2bc	1112	4	3.72	1.45
P1abc	1100	4	7.04	2.02
P2abc	1107	4	7.02	1.64
P1a	900	1	6.99	0.08
P2a	917	1	7.03	0.06
P1ac	900	4	6.97	0.13
P2ac	915	4	6.94	0.09
P1b	1100	1	3.62	0.46
P2b	1104	1	3.63	0.41
P1c	900	4	3.61	0.05
P2c	914	4	3.59	0.24
P1ab	1100	1	6.98	0.32
P2ab	1108	1	7.04	0.42
P1o	900	1	3.67	0.07
P2o	915	1	3.58	0.08

Se presenta un mayor cambio de masa en las condiciones de mayor temperatura y tiempo. En la Tabla 5 se muestran los cambios de color para cada muestra, donde en los valores más altos de temperatura el tono es más oscuro. Por otra parte, los cambios en masa no son directamente los valores de la cantidad de carbón adicionado. Es posible que se encuentre carbón remanente en la muestra. Por lo tanto, esta técnica de carborreducción bajo las condiciones operables en el laboratorio, no fue la mejor vía para obtener  $TiO_2$  magneli por dos razones: no se elimina por completo el carbón en la mezcla de reacción, y no fue posible caracterizar por rayos X para confirmar la presencia de la fase magneli.

Tabla 5. Color de la mezcla de reacción al finalizar la reducción.

Muestra	Color	Muestra	Color
P1o		P1ab	
P1a		P1bc	
P1b		P1ac	
P1c		P1abc	

La Figura 17 representa un diagrama de Pareto con los efectos estandarizados. Este diagrama se aplica para probar la hipótesis nula que refiere al cambio de masa. En este diagrama se grafican las variables y sus interacciones en función de los efectos estandarizados calculados. Por lo que, la temperatura, el tiempo y la interacción de estos dos sobresalen del valor mínimo estimado, representado por la línea azul. Esto implica que tienen mayor influencia en el proceso estudiado, y se puede interpretar como mayor efecto en la reducción del  $TiO_2$ .

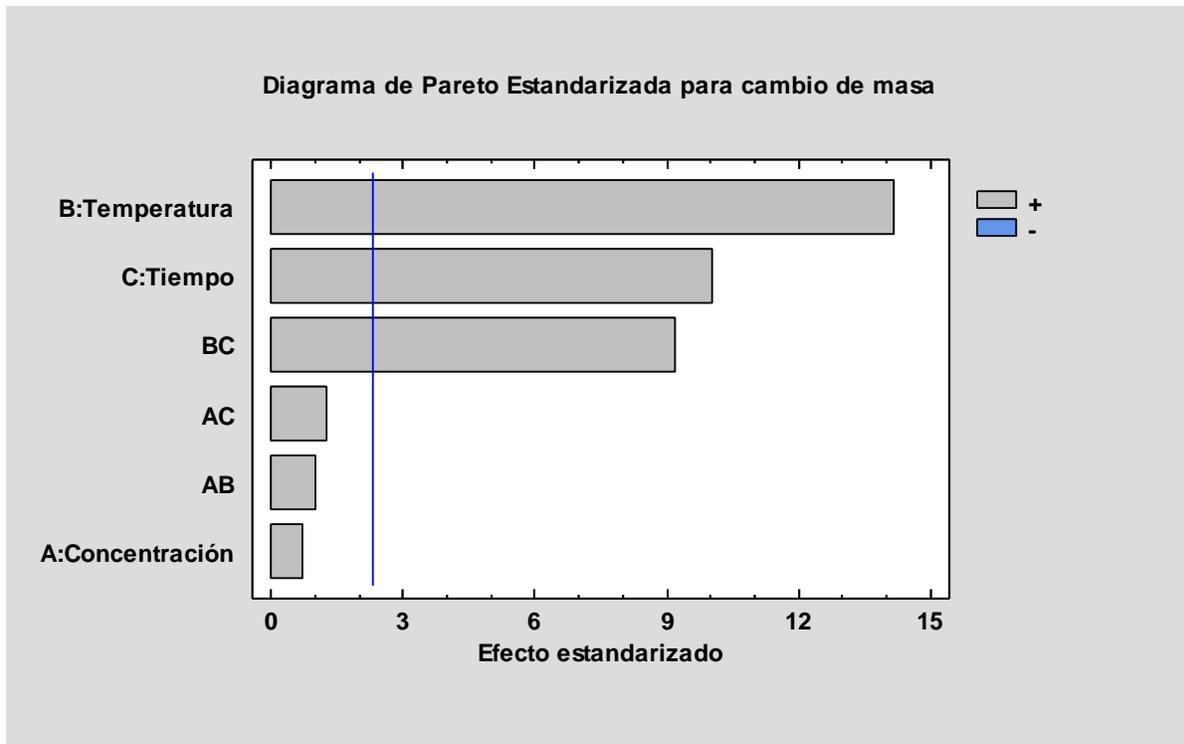


Figura 17. Diagrama de Pareto estandarizado por la respuesta de cambio en masa.

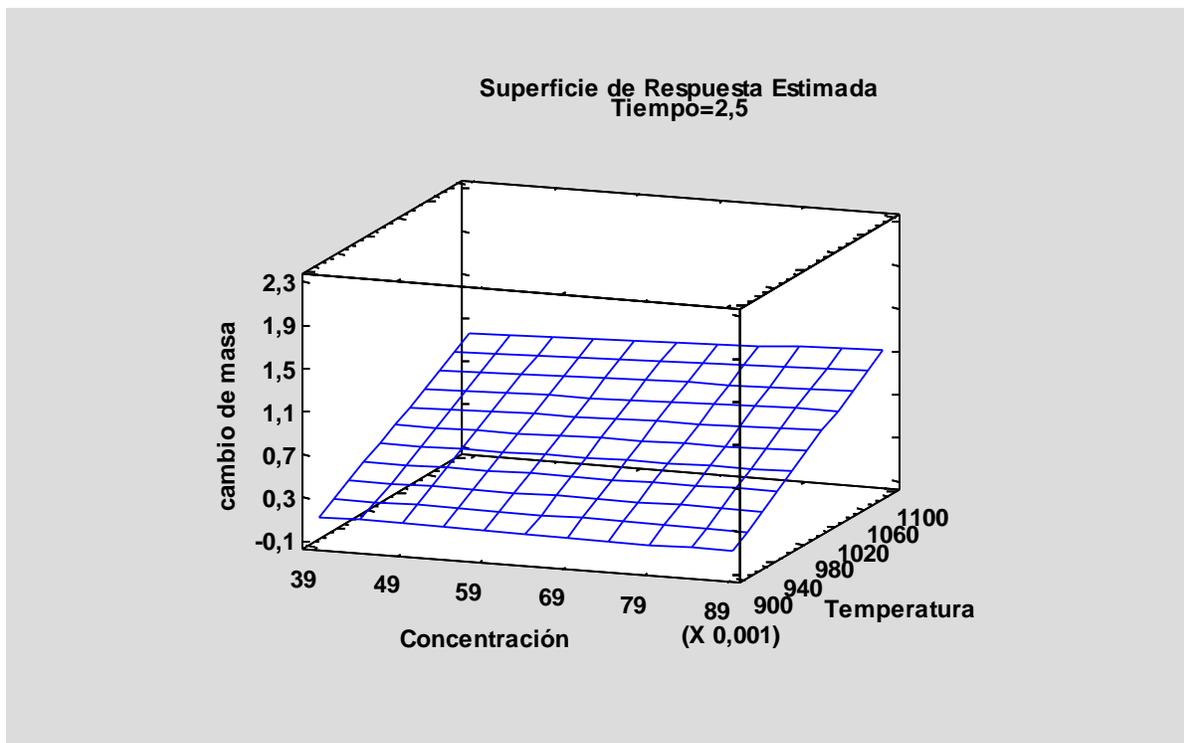


Figura 18. Superficie de respuesta estimada con base en los resultados obtenidos.

La Tabla 6 muestra los datos recolectados en el análisis de varianza para el cambio de masa en cada combinación de variables planteada. Las variables temperatura, tiempo y su interacción con valor P menor a 0.05, indican que son significativas con nivel de confianza del 95%. A partir de este análisis se calcula que 2.5 h es el tiempo donde hay un mayor cambio de pendiente para la variable de respuesta. Por lo tanto, la Figura 18 representa la superficie de respuesta entre temperatura y concentración, evaluada en 2.5 h. El efecto de la temperatura sigue predominando, en cambio la concentración no tiene efecto significativo.

Tabla 6. Análisis de varianza para la respuesta de cambio en masa.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: Concentración	0.009025	1	0.009025	0.51	0.4960
B: Temperatura	3.55322	1	3.55322	200.29	0.0000
C: Tiempo	1.78222	1	1.78222	100.46	0.0000
AB	0.018225	1	0.018225	1.03	0.3405
AC	0.027225	1	0.027225	1.53	0.2505
BC	1.50063	1	1.50063	84.59	0.0000
Bloques	0.0081	1	0.0081	0.46	0.5183
Error total	0.141925	8	0.0177406		
Total (corr.)	7.04058	15			
R <sup>2</sup>	97.9840%				
R <sup>2</sup> (ajustada)	96.2203%				
Error estándar	0.133194				
Error absoluto	0.076875				
Estadístico	2.25643				
Durbin-Watson	(P=0.6292)				
Autocorrelación residual	-0.187148				

Con base en lo anterior, en la Tabla 7 se muestran las condiciones operables con las que se obtendría mayor cambio de masa y por tanto mayor síntesis de la fase magneli. El modelo matemático que describe la relación entre las tres variables seleccionadas y los límites empleados es:

$$\text{Cambio en masa}(\%) = 1.55417 - 19.3182C - 0.00140417T - 1.90167t + 0.0170455CT + 1.38889Ct + 0.00204167Tt \quad (11)$$

Tabla 7. Condiciones óptimas operables para la obtención de TiO<sub>2</sub> magneli.

Factor	Bajo	Alto	Mejor condición
Concentración (C)	0.0396 g	0.0792 g	0.0792 g
Temperatura (T)	900°C	1100°C	1100°C
Tiempo (t)	1 hr	4 h	4 h

## 7.2. Caracterización por difracción de rayos X

La Figura 19 reúne los espectros de DRX para las estructuras anatasa, magneli y rutilo del TiO<sub>2</sub> comercial. Para la fase anatasa y rutilo existe un patrón definido y caracterizado en este análisis. Sin embargo, la magneli al ser una fase que se origina a partir de rutilo, conserva señales que se encuentran desplazadas del conjunto de rutilo. En el caso de la fase magneli, de acuerdo con otros trabajos, se puede relacionar una señal característica de la fase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> en 20.72°<sup>36,33</sup>. Por lo que cada uno de estos materiales es distinto entre sí. También es notable que la anatasa posee una pequeña proporción de rutilo, y el rutilo una pequeña proporción de anatasa.

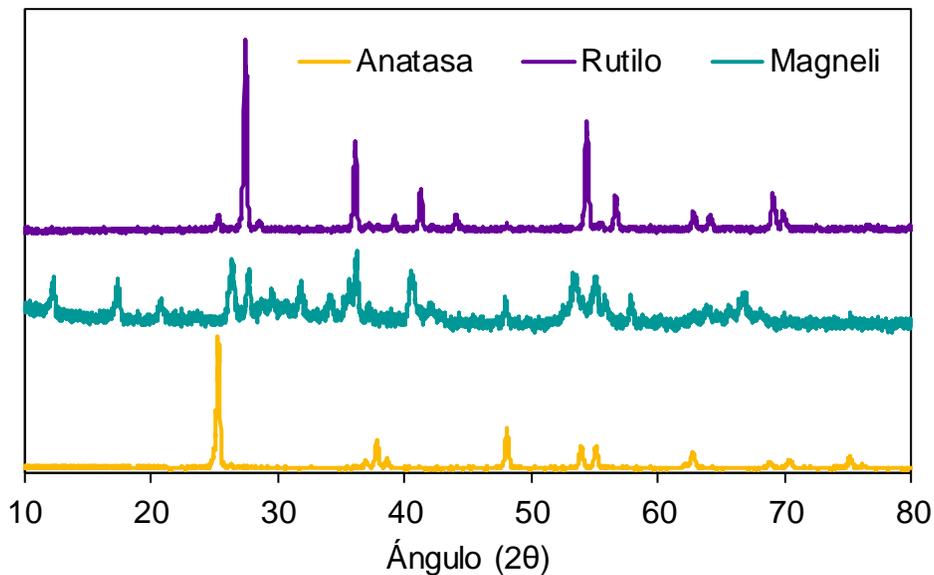


Figura 19. Difractograma para las fases del TiO<sub>2</sub> anatasa, rutilo y magneli.

### 7.3. Caracterización RAMAN

La Figura 20 muestra los espectros RAMAN de las fases cristalinas anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub>. Para la fase anatasa se encuentran señales en 150.11, 402.56, 521.68 y 644.37 cm<sup>-1</sup>; para la fase rutilo se distinguen 241.94, 455.36 y 616.37 cm<sup>-1</sup>, pero también hay pequeñas señales de la fase anatasa en 150.41 y 250.61 cm<sup>-1</sup>. Para el caso de la magneli no se observa señal alguna, sólo se presentan algunos brincos asociados al ruido del detector. Por lo que dichas señales no se pueden atribuir a la fase magneli. La señal reportada por Yao y colaboradores<sup>37</sup> se obtiene con otro tipo de láser en una señal a 143 cm<sup>-1</sup>.

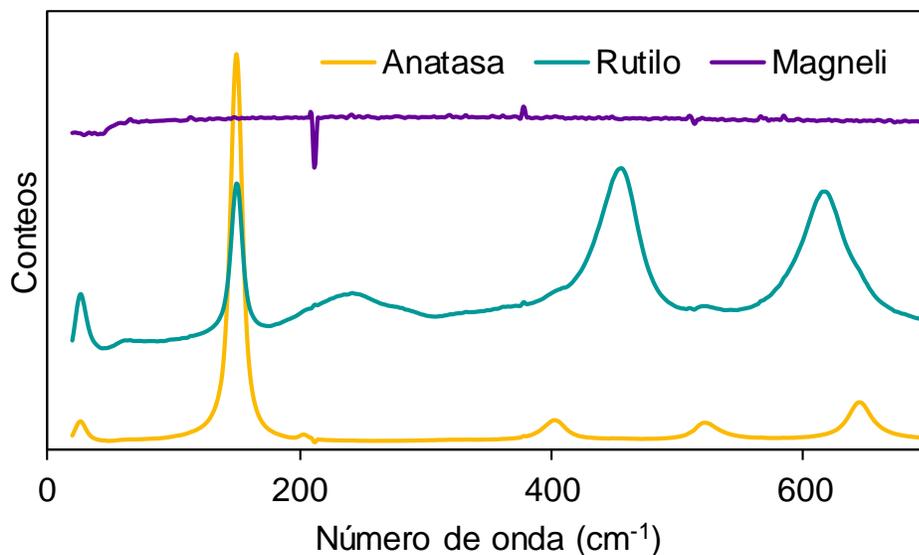


Figura 20. Espectro RAMAN de las muestras anatasa, rutilo, magneli nano y magneli micro usando filtro del 50%.

#### 7.4. Caracterización por microscopía electrónica de barrido

La Figura 21 es un conjunto de imágenes de microscopía electrónica de los depósitos de TiO<sub>2</sub> sobre PMMA, y la Figura 22 respectivo análisis por dispersión de energía por rayos X. En la Figura 21 A, que muestra el depósito de TiO<sub>2</sub> anatasa, se pueden observar grietas de 20-25  $\mu\text{m}$  de ancho y parece tener un aspecto poroso. La Figura 21 B, con depósito de TiO<sub>2</sub> magneli, no presenta grietas porque el tamaño de partícula es más pequeño y se empaqueta mejor, al igual que los depósitos con anatasa tiene un aspecto poroso. Para la Figura 21 C, con TiO<sub>2</sub> anatasa/magneli, se observan grietas menores a 10  $\mu\text{m}$  de ancho, posiblemente la magneli le proporciona más compactación. La superficie para todos los casos es rugosa y es un factor que no se puede controlar por la técnica empleada. La Figura 22 expone los estudios de dispersión de energía por rayos X, donde se detectan principalmente titanio, oxígeno y silicio en cada una de las superficies.

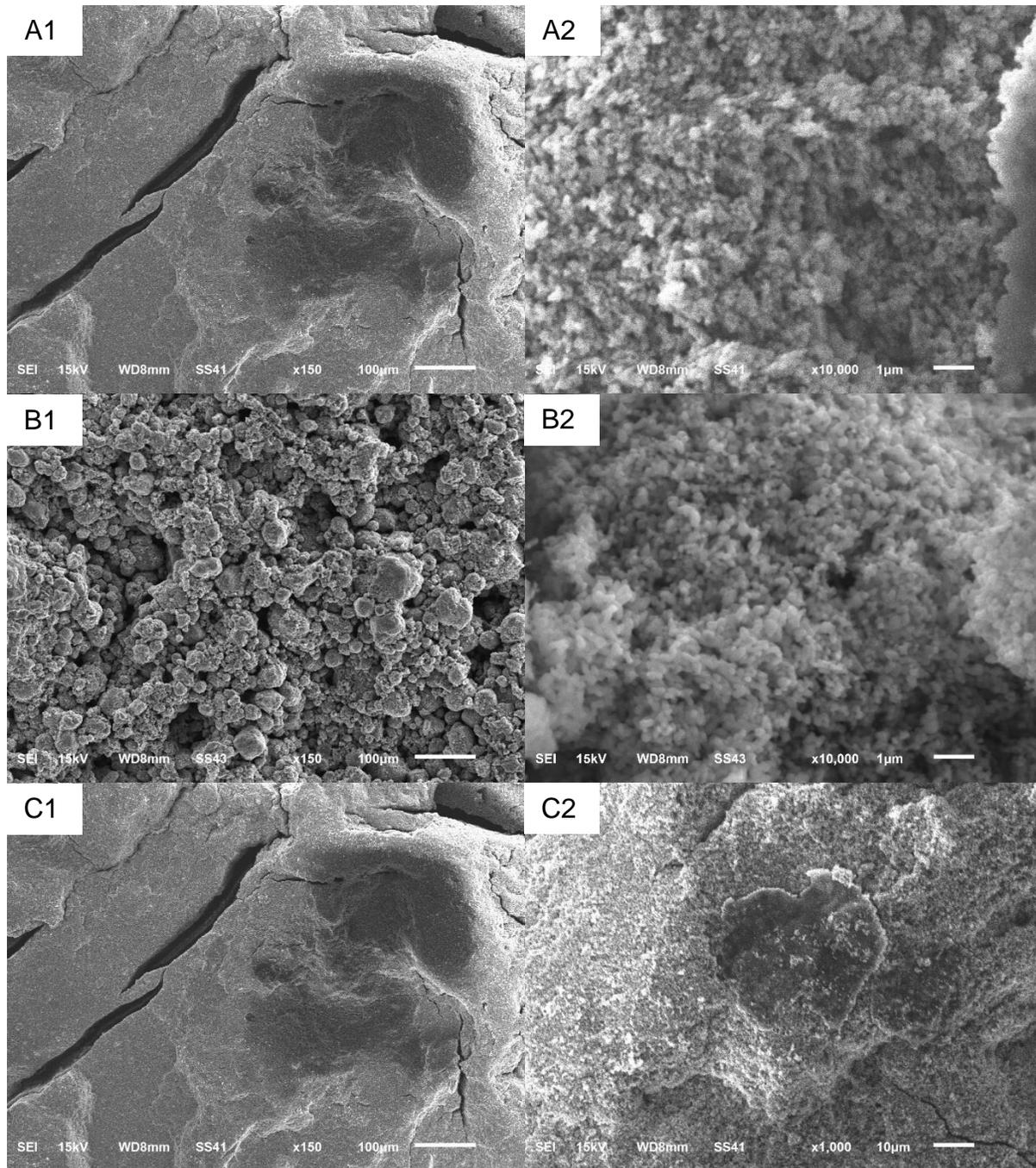


Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido a x150 y x10000 de A) anatasa, B) magneli y C) anatasa/magneli.

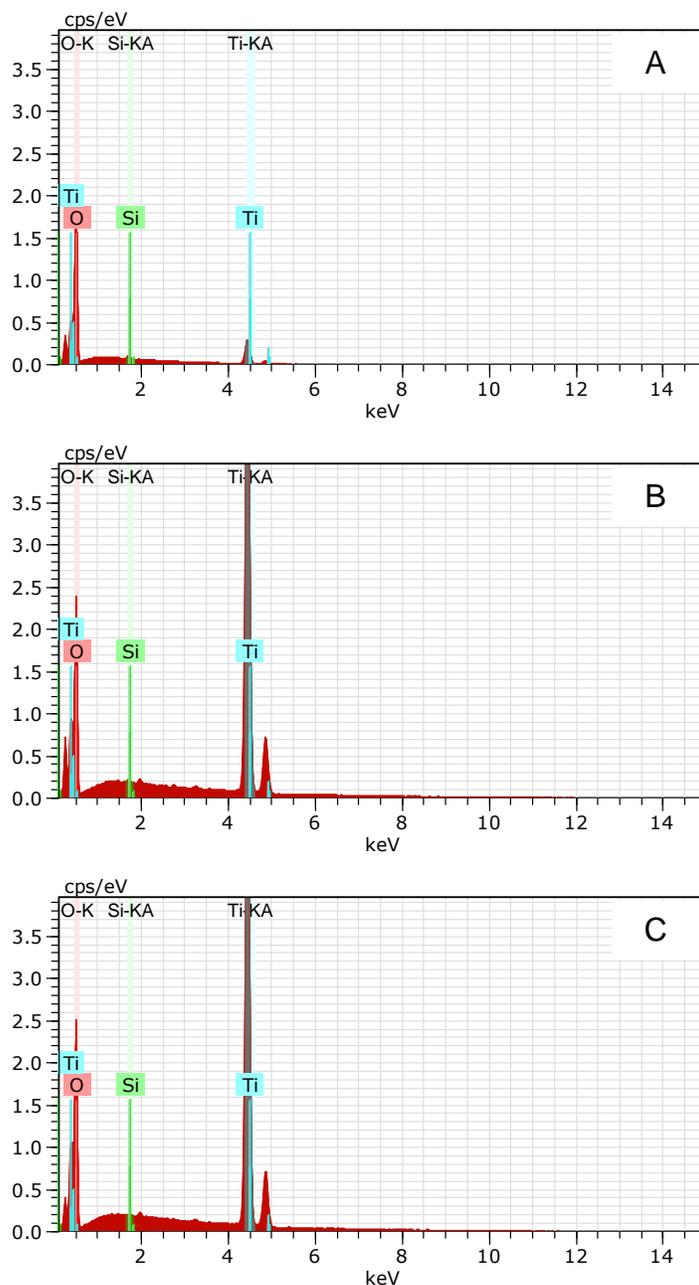


Figura 22. Análisis de energía por dispersión de rayos X de los depósitos de A) anatasa, B) magneli y C) anatasa/magneli.

### 7.5. Espectrofotometría de reflectancia difusa

La Figura 23 representa los espectros de reflectancia difusa modificados con el modelo de Kubelka-Munk para transiciones electrónicas indirectas permitidas<sup>46</sup>. Se calcularon los  $E_g$  correspondientes a los tres depósitos utilizados en las pruebas de Fotooxidación. La película con  $\text{TiO}_2$  anatasa fue la única posible de calcular el band gap con el modelo

antes mencionado, con valor de 3.24 eV. Este valor es muy cercano al conocido para esta estructura de 3.2 eV. Para el caso de la magneli no hay una banda de absorción máxima, sólo hay una banda ancha en todo el espectro de gran absorción. Este modelo no se puede ajustar para calcular el  $E_g$  asociado a la magneli, debido a que es un material con propiedades conductoras. Por lo que en la mezcla se observa la misma tendencia, siendo un comportamiento intermedio entre anatasa y magneli, donde predomina más el carácter conductor.

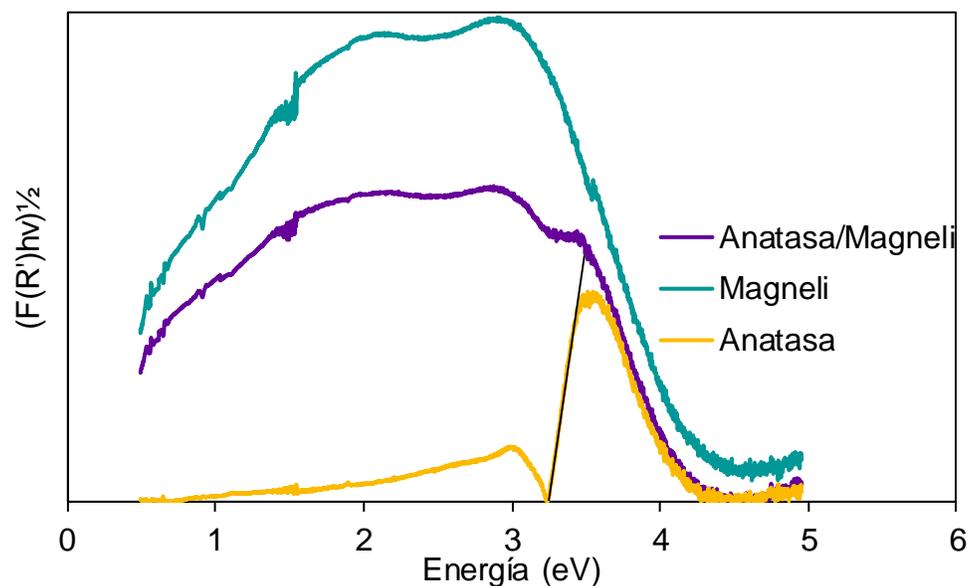


Figura 23. Espectro de reflectancia difusa ajustado al modelo de Kubelka-Munk para los depósitos de  $TiO_2$  anatasa, magneli y anatasa/magneli.

### 7.6. Evaluación de depósitos de mezclas de fases $TiO_2$ sobre material no conductor PMMA

La Tabla 8 muestra las cantidades y grosor de películas las utilizadas de  $TiO_2$  anatasa, magneli y la mezcla. Las imágenes de las celdas de PMMA con  $TiO_2$  se muestran en la Figura 24 y representan un modelo de fibra óptica a tamaño mayor. Al emplear esta celda de PMMA como una fibra óptica ideal, se puede introducir la fuente de luz UV para aumentar la intensidad de luz que llega a la película y observar fotoactividad en el material.

Tabla 8. Cantidades y grosores de película de los diferentes  $TiO_2$ .

$TiO_2$	Masa (g)	Grosor (cm)
Anatasa (A)	0.397 $\pm$ 0.151	0.020 $\pm$ 0.01
Magneli (M)	0.391 $\pm$ 0.102	0.020 $\pm$ 0.01
Anatasa/Magneli (A/M)	0.394 $\pm$ 0.112	0.020 $\pm$ 0.01



Figura 24. Celdas de PMMA con depósitos de  $TiO_2$  anatasa, magneli y anatasa/magneli.

## 7.6.1. Estudio comparativo de parámetros

### 7.6.1.1. Efecto de sorción y fotoactividad

En cada tipo de depósito se evaluó la capacidad de sorción y la fotoactividad de los materiales. La Figura 25 muestra que todas las películas adsorben menos del 2% de colorante, siendo el depósito con  $TiO_2$  anatasa el que más cantidad de naranja de metilo adsorbe. Este comportamiento es congruente con la alta porosidad de las películas de  $TiO_2$  anatasa, a diferencia de los depósitos fase magneli que muestran una mayor densidad de partículas.

Los perfiles de oxidación aumentan cuando se irradia con luz UV de 254 nm de manera interna a la celda de PMMA. El depósito de TiO<sub>2</sub> anatasa mantiene la mejor capacidad fotooxidante comparado con los demás depósitos, alcanzando porcentajes de eliminación cercanos al 20%. La mezcla TiO<sub>2</sub> anatasa/magneli de igual forma casi mantiene el mismo perfil que la anatasa, solo con 5% de diferencia. En contraste se encuentra el depósito de TiO<sub>2</sub> fase mangeli. Este material cuenta con al menos 5% de impurezas de estructura rutilo, ya que de esta estructura se deriva la magneli. Entonces la fotoactividad que decae drásticamente comparada con los otros depósitos se debe a dos razones: la estructura magneli no tiene propiedades semiconductoras y la fotoactividad se debe a las estructuras remanentes en el material como rutilo o anatasa.

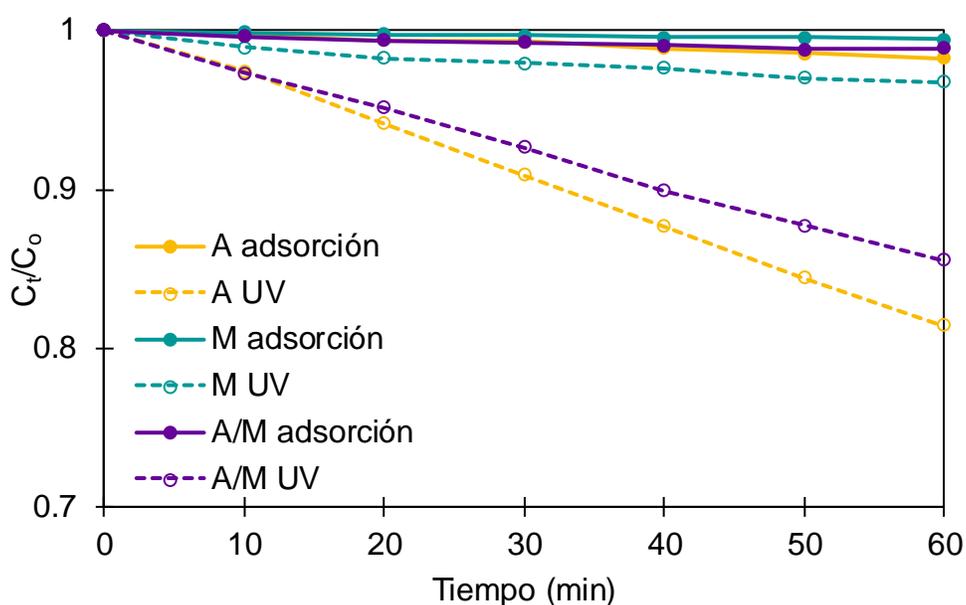


Figura 25. Disminución de naranja de metilo respecto al tiempo para los diferentes depósitos de TiO<sub>2</sub> sobre celdas de PMMA por adsorción (línea continua) y fotooxidación con lámpara UV de 254nm (línea discontinua).

#### 7.6.1.2. Efecto de la fotoactividad y polarización

Todos los depósitos de TiO<sub>2</sub> se emplearon como cátodos en una celda electroquímica con y sin luz UV. Para todos los depósitos el comportamiento es diferente comparado con el perfil de adsorción y de fotooxidación. La Figura 26 representa el perfil de fotoelectrooxidación para las películas de anatasa variando el voltaje aplicado. Al aumentar el voltaje la capacidad de oxidación de naranja de metilo aumenta. Sin

embargo, por la naturaleza del material semiconductor la oxidación anódica está imposibilitada sin activación con luz UV. Entonces, los altos porcentajes de oxidación se deben a la presencia de luz UV que activa al  $\text{TiO}_2$ , a excepción del caso con 3V sin luz, por lo que es posible que el contacto eléctrico con el depósito actuara en el proceso de electrooxidación. La sensibilidad a la luz es más marcada cuando se usan películas más delgadas, como se describe en el Anexo III.

El comportamiento es diferente en el caso de los depósitos con magneli. La Figura 27 muestra un comportamiento no diferenciado cuando hay presencia o ausencia de luz UV. Si se compara con la Figura 25, se marca una sensibilidad a la polarización eléctrica en el material y nula activación por luz UV. La Figura 28 representa el perfil de oxidación de naranja de metilo para el depósito de  $\text{TiO}_2$  anatasa/magneli. En este caso se muestran dos bandas: una cuando se iluminan con UV por la activación de la anatasa con luz UV y otra que sólo responde a la sensibilidad al voltaje de la fase magneli. Es decir, conserva las propiedades de cada material. Los más altos porcentajes de oxidación se lograron con el depósito de  $\text{TiO}_2$  anatasa/magneli.

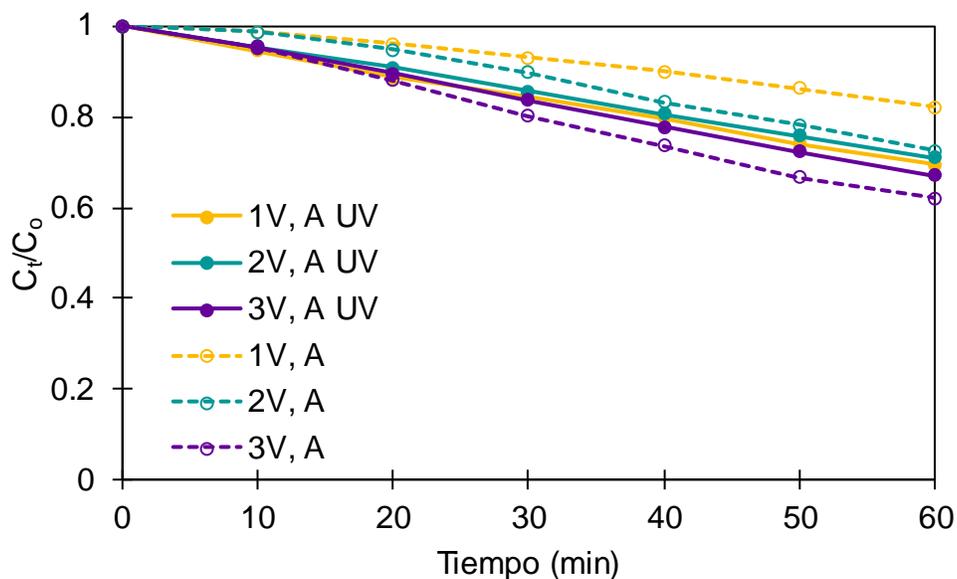


Figura 26. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

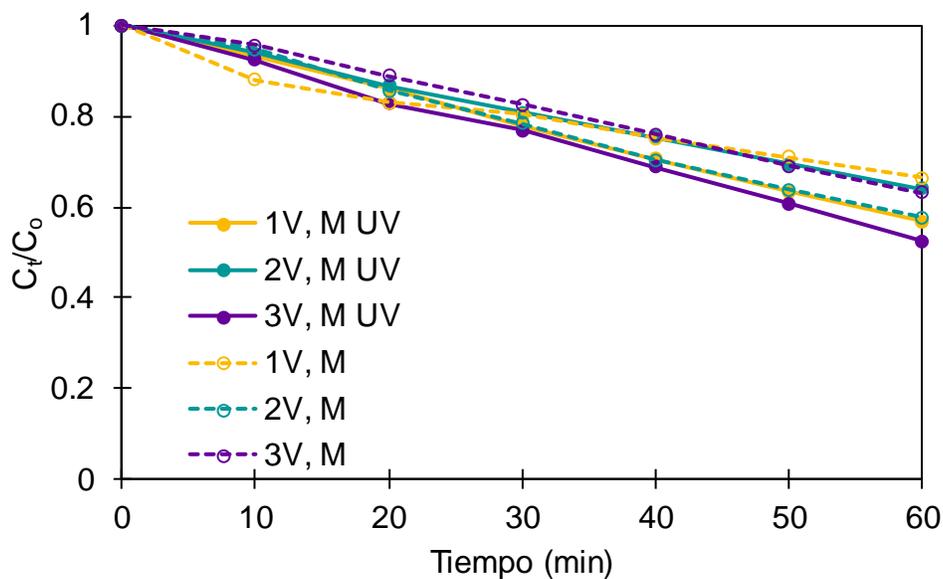


Figura 27. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

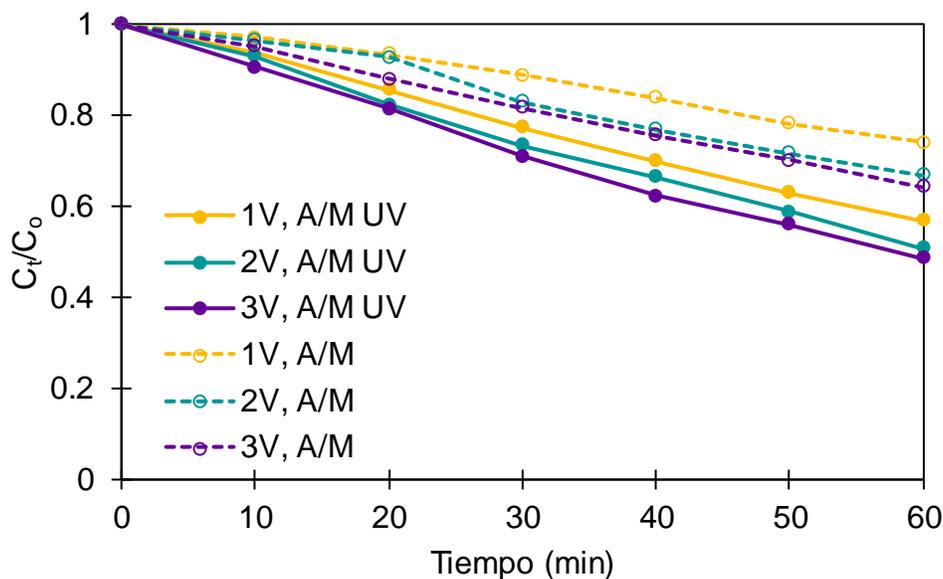


Figura 28. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa/magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

### 7.6.2. Evaluación del depósito sobre fibra óptica de PMMA

Los perfiles de oxidación de naranja de metilo para este tipo de sustrato se muestran en la Figura 30. El comportamiento es muy similar que al mostrado en la sección anterior para el voltaje de 3V. En el caso de TiO<sub>2</sub> anatasa resalta su sensibilidad a la luz UV, para magneli su activación por voltaje eléctrico y para el depósito con anatasa/magneli muestra ambas características. Así mismo, para estos depósitos se obtiene porcentajes de oxidación cercanos al 30% cuando se usa la mezcla activada por luz UV y 3V. Los depósitos tienen congruencia al extrapolar a otros sustratos como la fibra óptica, comparados con el modelo de celdas de PMMA planteado al inicio.

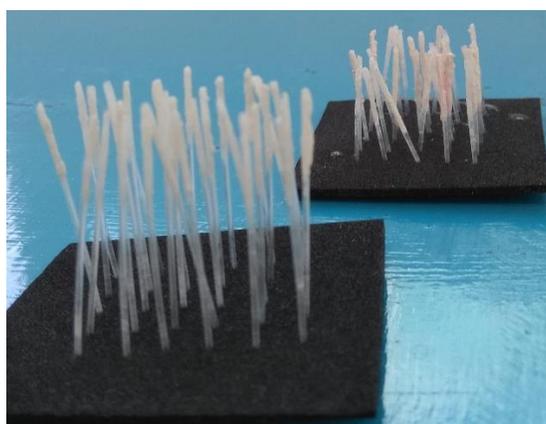


Figura 29. Arreglo de fibras ópticas con depósito de TiO<sub>2</sub> anatasa.

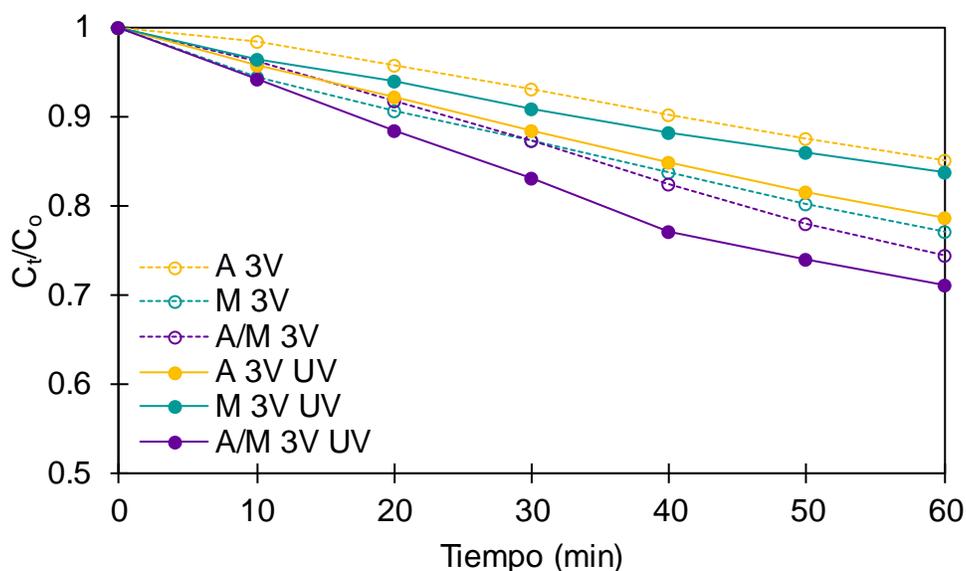


Figura 30. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli sobre fibra óptica como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 351nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

### 7.7. Validación de depósitos de $\text{TiO}_2$ en reactor electroquímico

La Figura 31 muestra los diferentes perfiles del cambio en la concentración de naranja de metilo, para los distintos sistemas usados con ánodo de PMMA con depósito de  $\text{TiO}_2$  y cátodo de carbón activado. En la Tabla 9 se detalla con números las tendencias tomadas en los y la correlación entre el número de moléculas en el medio en función del tiempo.

En los sistemas A UV, M UV y AM UV se observan un aumento en la absorbancia de la disolución, ya que a partir de los 10 minutos el porcentaje de oxidación disminuye. Esta respuesta se considera por la coexistencia de diferentes procesos involucrados en el cambio de color como: adsorción, desorción, oxidación y fotooxidación. Entonces, los procesos de sorción involucrados en el carbón activado, saturado con naranja de metilo, superan en velocidad a los procesos de fotooxidación y oxidación. La tendencia se invierte para los sistemas que incluyen el reactivo Fenton, lo que sugiere que este reactivo influye en la rapidez total de la oxidación de naranja de metilo. En la Tabla 9 se calcula la correlación entre mol de colorante en función del tiempo, para encontrar un criterio de eficiencia entre la liberación o eliminación de la molécula en el medio. Así, la pendiente de la correlación será la rapidez con la que se elimina o aumenta el naranja de metilo. Sólo los sistemas con reactivo Fenton en el medio son los que muestran una tendencia negativa, es decir, la eliminación del colorante es más rápida que todos los demás equilibrios que suceden en el reactor.

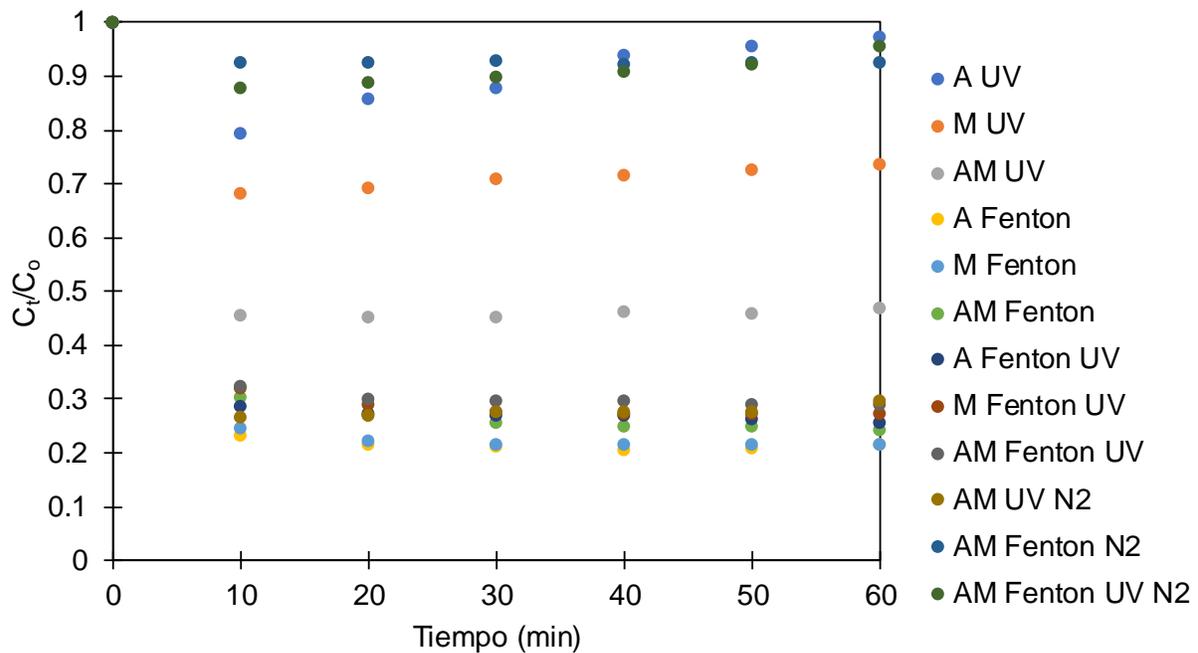


Figura 31. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de diferentes sistemas usando el reactor de carbón activado como cátodo, con 3V, saturación de oxígeno (cuando se usaba reactivo Fenton) y flujo continuo, usando como ánodo diferentes depósitos sobre PMMA: anatasa con luz UV; magneli con luz UV; anatasa/magneli con luz UV; anatasa con reactivo Fenton; magneli con reactivo Fenton; anatasa/magneli con reactivo Fenton; anatasa con reactivo fenton y luz UV; magneli con reactivo Fenton y luz UV; anatasa/magenli con reactivo Fenton y luz UV; anatasa/magneli con luz UV y nitrógeno; anatasa/magneli con reactivo Fenton y nitrógeno; y anatasa/magneli con reactivo Fenton, luz UV y nitrógeno.

Tabla 9. Valores del cambio en la absorbancia de oxidación para cada depósito y su relación con el número de moléculas en el medio en función del tiempo.

Tiempo (min)	A UV	M UV	AM UV	A Fenton	M Fenton	AM Fenton	A UV Fenton	M UV Fenton	AM UV Fenton	AM N <sub>2</sub> Fenton	AM N <sub>2</sub> UV Fenton
Oxidación de naranja de metilo (%)											
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	20.37	31.50	54.37	76.57	75.15	69.61	71.10	67.94	67.45	7.44	11.88
20	14.06	30.55	54.65	78.28	77.64	73.02	72.52	70.79	69.78	7.13	11.09
30	11.86	28.85	54.56	78.71	78.19	74.30	73.00	72.05	70.09	6.81	9.82
40	5.83	28.09	53.71	79.27	78.33	74.87	73.00	72.52	70.09	7.6	8.87
50	4.30	27.33	53.99	78.99	78.47	74.87	73.47	72.52	70.71	7.13	7.60
60	2.58	26.19	52.95	78.42	78.47	75.44	74.10	72.52	70.86	7.13	4.27
Regresión lineal en función del tiempo											
b											
Moléculas iniciales (mol x10 <sup>-6</sup> )	1.60	1.40	0.93	0.32	0.34	0.41	0.36	0.39	0.41	1.14	1.07
Log b	-5.79	-5.85	-6.02	-6.50	-6.46	-6.38	-6.44	-6.40	-6.39	-5.93	-5.96
m											
Moléculas transformadas por unidad de tiempo (mol/min x10 <sup>-10</sup> )	73.27	21.99	5.92	-4.73	-7.84	-13.98	-6.37	-10.21	-7.22	0.28	17.6
Log ABS(m)	8.13	8.65	9.22	-9.32	-9.10	-8.85	-9.19	-8.90	-9.14	0.54	8.75
R <sup>2</sup>	0.949	0.984	0.686	0.447	0.633	0.761	0.881	0.706	0.737	0.02	0.928
Normalizado con la masa (mol/ming x10 <sup>15</sup> )											
	8.43	3.16	0.70	-0.64	-0.98	-2.16	-0.87	-1.28	-1.11	0.04	2.71

El sistema AM-Fenton tiene una tendencia de eliminación de  $13.98 \times 10^{-10}$  mol/min, corresponde al mayor valor obtenido para los tres depósitos usados. Al normalizar dicho valor con la cantidad de catalizador usado, sigue predominando entre los demás depósitos con  $2.16 \times 10^{15}$  mol/gmin. Estos valores se mantienen congruentes con el sistema AM-UV-Fenton, aunque el sistema M-UV-Fenton se comporta muy similar. Es importante resaltar que la luz UV incrementa la temperatura del carbón activado en el reactor, y con ello aumenta la rapidez con la que el colorante se desorbe del carbón activado. Para la magneli aumenta ligeramente, asociado a la poca fotoactividad que le brindan las impurezas de rutilo.

El proceso Fenton depende de la reducción del oxígeno en el cátodo de carbón activado. Por lo que al usar el sistema burbujeando nitrógeno al reactor, la disponibilidad del oxígeno disminuye, y con ello la tendencia de transformación de colorante se modificó inversamente. Esto implica una mayor rapidez en la desorción de colorante del carbón activado saturado, y resalta cuando se utiliza la luz UV, pasando de  $0.04 \times 10^{15}$  a  $2.71 \times 10^{15}$  mol/gmin para los sistemas AM-N<sub>2</sub>-Fenton y AM-N<sub>2</sub>-UV-Fenton respectivamente.

Con lo anterior, es posible afirmar que el depósito de la mezcla anatasa/magneli mejoró el transporte de los portadores de carga hacia la interfase electrodo/electrolito incrementando la eficiencia de oxidación del contaminante modelo.

## 8. Conclusiones

La síntesis de  $\text{TiO}_2$  fase magneli se considera complicada bajo las condiciones permitidas en el laboratorio. La mezcla de reducción con carbón indica que persisten impurezas del mineral que pueden modificar el comportamiento del material sintetizado. Así mismo no fue posible la caracterización y determinación del tipo de fase magneli que predominaba en las muestras sintetizadas. Con los datos de la variación de masa se determinaron las condiciones operables en las que posiblemente se produzca la fase magneli. Es deseable implementar un reactor aislado y presión controlable para probar dichas condiciones, usando un gas reductor.

La caracterización por difracción de rayos X del  $\text{TiO}_2$  comercial mostró señales específicas para los depósitos de anatasa, magneli y rutilo. La señal alrededor de  $21^\circ$  se asoció con la fase  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  con base en trabajos de otros autores. Caso contrario con los análisis de espectroscopía RAMAN, ninguna señal fue observada con el láser empleado. Sólo se logró identificar las señales características para anatasa y rutilo.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron grietas en la superficie con anatasa. Mismas que disminuyen su tamaño y desaparecen cuando se agrega fase magneli. El depósito con  $\text{TiO}_2$  magneli último tiene mayor densidad de partículas, lo que resulta en menor porosidad y poca presencia de grietas.

El valor de la banda energética calculado con el modelo de Kubelka-Munk para la fase anatasa es muy cercano al valor conocido, de 3.20 eV, para este semiconductor. Dicho modelo no se ajusta con la fase magneli. Dado que es un material conductor y a pesar de contar con una ligera fotoactividad (por contener estructura rutilo remanente en el material), predomina más un carácter conductor en este modelo. Lo que se refleja en absorción de energía, pero ninguna transición electrónica.

Los depósitos con anatasa mostraron sensibilidad a la luz UV y los de magneli a la polarización eléctrica. Para el caso de los depósitos con anatasa/magneli mostraron ambos comportamientos, alcanzando mayores porcentajes de oxidación de naranja de metilo.

El modelo de fibra óptica conformado con celdas de PMMA fue útil para evaluar la actividad de los depósitos empleados. Los mismos depósitos desempeñaron

comportamiento similar sobre fibras ópticas iluminadas con un LED UV, pero no lograron las mismas eficiencias de eliminación de color.

Los depósitos evaluados en el reactor de carbón activado y flujo continuo mostraron mejor desempeño cuando se agrega el reactivo de Fenton, debido a que los equilibrios de sorción (del carbón activado saturado) son más rápidos cuando se usan los otros sistemas. Los depósitos con incorporación de fase magneli presentaron mayores coeficientes de eliminación de naranja en el reactor de flujo continuo, por lo que la magneli brindó menor resistencia eléctrica en el sistema y la reducción del oxígeno en el cátodo era facilitada.

Con base en los resultados obtenidos y la discusión de estos, existe la evidencia para afirmar que la fase magneli tiene propiedades de conducción electrónica, que en conjunto con la estructura anatasa logran mayor actividad oxidante frente a naranja de metilo. Además, fue posible cubrir con los objetivos planteados en el estudio.

## 9. Referencias

1. K. Esquivel, L. G. Arriaga, F. J. Rodríguez, L. Martínez, and L. A. Godínez, *Water Res.*, **43**, 3593–3603 (2009).
2. C. A. Mart, M. A. Rodrigo, I. Sire, and O. Scialdone, *Chem. Rev.*, **115**, 13362–13407 (2015).
3. P. R. Gogate and A. B. Pandit, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 553–597 (2004).
4. M. Sillanpää, M. C. Ncibi, and A. Matilainen, *J. Environ. Manage.*, **208**, 56–76 (2018).
5. J. R. Smith and F. C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1021–1033 (1998).
6. N. Zhong et al., *Chem. Eng. J.*, **355**, 731–739 (2019).
7. H. H. Hamzah, S. A. Shafiee, A. Abdalla, and B. A. Patel, *Electrochem. commun.*, **96**, 27–31 (2018).
8. Y. Pan et al., *Biosens. Bioelectron.*, **In Press** (2018)  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566318307358>.
9. T. S. Cheng, M. Z. M. Nasir, A. Ambrosi, and M. Pumera, *Appl. Mater. Today*, **9**, 212–219 (2017).
10. H. Suzuki, S. Araki, and H. Yamamoto, *J. Water Process Eng.*, **7**, 54–60 (2015).
11. I. Oller, S. Malato, and J. A. Sánchez-Pérez, *Sci. Total Environ.*, **409**, 4141–4166 (2011).
12. P. R. Gogate and A. B. Pandit, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501–551 (2004).
13. H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **15**, 1–20 (2013).
14. E. P. Wagner, *J. Chem. Educ.*, **93**, 1289–1298 (2016).
15. J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. L. Puma, and D. Dionysiou, *Photocatalysis Fundamentals and Perspectives*, p. 1-436, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2016).

16. M. Niu, H. Tan, D. Cheng, Z. Sun, and D. Cao, *J. Chem. Phys.*, **143** (2015).
17. D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 855–874 (2011).
18. Z. Ertekin, U. Tamer, and K. Pekmez, *Electrochim. Acta*, **163**, 77–81 (2015).
19. F. C. Walsh and R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, **55**, 6342–6351 (2010).
20. Y. Woo, H. Kang, and D. J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 719–722 (2007).
21. S. E. N. Wei, X. U. Bao-qiang, Y. Bin, and S. U. N. Hong-yan, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 185–190 (2011).
22. T. Takenuchi, J. Fukushima, Y. Hayashi, and H. Takizawa, *Catalysts*, **7**, 1–8 (2017).
23. D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, and I. Veremchuk, *ACS Nano*, **5**, 9052–9061 (2011).
24. S. You et al., *Electrochim. Acta*, **214**, 326–335 (2016).
25. J. David, G. Trolliard, and A. Mai, *Acta Mater.*, **61**, 5414–5428 (2013).
26. C. Acha and M. Monteverde, *Eur. Phys. J. B*, **34**, 421–428 (2003).
27. G. Chai, W. Huang, Q. Shi, S. Zheng, and D. Wei, *J. Alloys Compd.*, **621**, 404–410 (2015).
28. R. Koc and E. Process, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1049–1055 (1998).
29. V. Figusch and J. Púchyová, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 257–265 (1989).
30. C. Tang, D. Zhou, and Q. Zhang, *Mater. Lett.*, **79**, 42–44 (2012).
31. V. Maneeratana et al., *Adv. Mater.*, **26**, 2654–2658 (2014).
32. T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, and K. Yasuda, *Electrochem. commun.*, **7**, 183–188 (2005).
33. T. Ioroi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B321–B326 (2008).
34. Y. Lu et al., *Adv. Mater. Res.*, **415–417**, 1291–1296 (2012).
35. X. Li et al., *Electrochim. Acta*, **55**, 5891–5898 (2010).

- 
36. D. Regonini, A. C. E. Dent, C. R. Bowen, S. R. Pennock, and J. Taylor, *Mater. Lett.*, **65**, 3590–3592 (2011).
  37. S. Yao et al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **28**, 7264–7270 (2017).
  38. G. S. Pozan, M. Isleyen, and S. Gokcen, *Appl. Catal. B, Environ.*, **140–141**, 537–545 (2013).
  39. G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, *Egypt. J. FORENSIC Sci.* (2015).
  40. S.-Y. Han et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C382 (2006).
  41. N. J. Peill, L. Bourne, and M. R. Hoffmann, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **108**, 221–228 (1997).
  42. H. O’Neal Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, and P. Westerhoff, *Sci. Total Environ.*, **613–614**, 1331–1338 (2018).
  43. K. Baba, S. Bulou, P. Choquet, and N. D. Boscher, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 13733–13741 (2017).
  44. I. Lozano, C. López, N. Menendez, N. Casillas, and P. Herrasti, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H688–H697 (2018).
  45. L. Berger and S. Stolle, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **17**, 235–243 (1999).
  46. R. López and R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **61**, 1–7 (2012).
  47. A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1326–1337 (2007).
  48. A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, *Rev. Mex. Física*, **53**, 18–22 (2007).

## Anexo I

### Modelo de Kubelka-Munk

En el estudio del  $E_g$  para los semiconductores se puede utilizar la información que brinda la espectroscopía de reflectancia difusa<sup>47</sup>. Esta técnica describe el comportamiento de la transición electrónica entre bandas, representándose como un incremento de la absorbancia en una longitud de onda determinada. La parte lineal de la banda de máxima absorción, en el espectro de UV-visible, es útil para la determinación del  $E_g$  con base en el modelos de Kubelka-Munk<sup>46</sup>:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (12)$$

R es la reflectancia y F(R) es el valor proporcional del coeficiente de extinción ( $\alpha$ ). Por lo tanto, la ecuación de Kubelka-Munk modificada que se relaciona con  $E_g$  es:

$$\alpha h\nu \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (13)$$

$$F(R)h\nu \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} \approx B(h\nu - E_g) \quad (15)$$

$E_g$  es el valor de la energía prohibida en un semiconductor (eV), B es una constante de absorción, h es la constante de Planck (Js),  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente ( $s^{-1}$ ) y n es un factor que puede adaptar un valor que depende del tipo de transición electrónica: 2 para transiciones indirectas permitidas, 3 para transiciones indirectas prohibidas, 1/2 para transiciones directas permitidas y 3/2 para transiciones directas prohibidas<sup>46,48</sup>. Por lo tanto, graficando el factor izquierdo de la ecuación en función de la energía (h $\nu$ ) en eV, y extrapolando hacia las abscisas la zona recta de la banda de mayor absorción, correspondiente a la transición de banda a banda, se determina el valor de  $E_g$ .

Para el TiO<sub>2</sub> se ha determinado que n=2 es el mejor para calcular el valor de  $E_g$ <sup>46</sup>. Con este valor la función que se graficó fue:

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{2}} \approx A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

La línea que se extrapola a partir de la función 13 con una pendiente (m), ordenada al origen (b) y en función de la variable x (hv), tiene la forma:

$$y = mx - b \quad (17)$$

Por lo tanto, al despejar la ecuación para determinar  $E_g$  (intersección con las abscisas):

$$0 = mx - b \quad (18)$$

$$x = \frac{b}{m} \quad (19)$$

El valor de x representa el valor de hv, que hace la diferencia cero, en la ecuación 13. Este valor corresponde al valor de  $E_g$  en el material semiconductor que se está estudiando con el modelo.

La Figura 32 representa la gráfica de la función anterior para una muestra de  $\text{TiO}_2$  anatasa. Por extrapolación se determinó el valor de  $E_g$ , el cual tiene un valor de 3.24 eV y es muy próximo al reportado para dicha estructura.

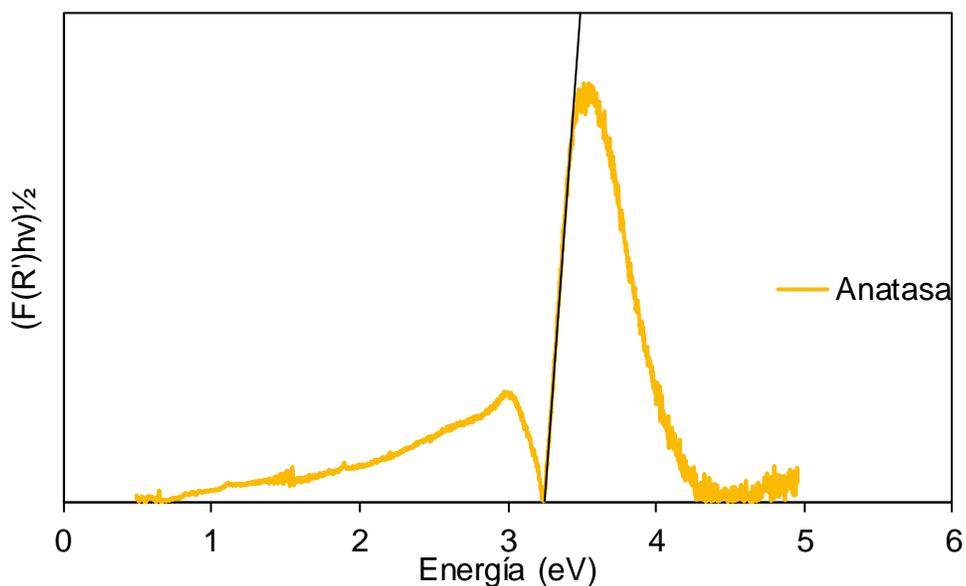


Figura 32. Gráfica del modelo de Kubelka-Munk para determinar por extrapolación  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  anatasa.

**Anexo II****Curva de calibración naranja de metilo**

Se realizó una curva de calibración para el seguimiento de la eliminación del naranja de metilo en medio acuoso. Con ayuda de la técnica de espectrofotometría (Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis), usando longitud de onda 505 nm se midió la absorbancia de una serie de disoluciones de naranja de metilo. La Figura 33 muestra la curva de calibración a pH 3 para el naranja de metilo con un coeficiente de correlación de 0.9999. La ecuación que describe esta curva es:

$$y = 37987.84x + 0.00811 \quad (20)$$

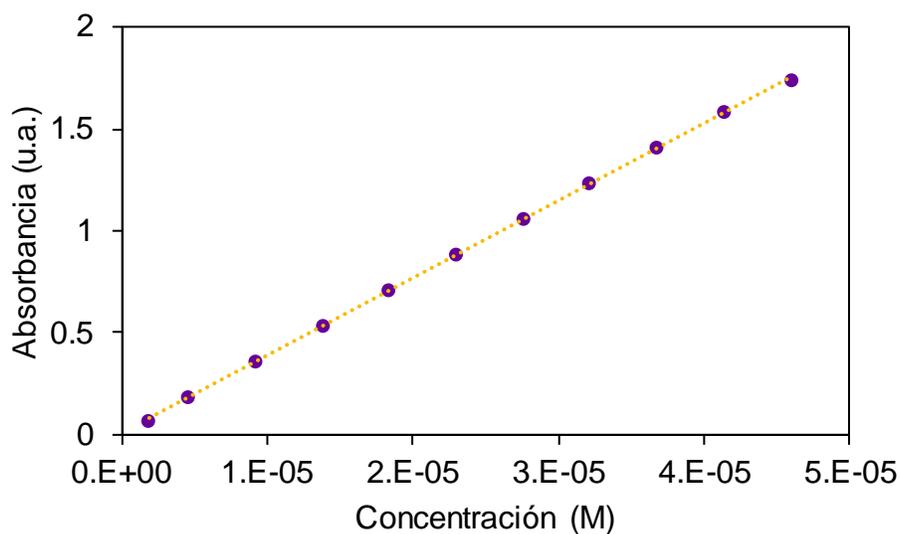


Figura 33. Curva de calibración espectrofotométrica para naranja de metilo a pH 3 y longitud de onda 505 nm.

### Anexo III

#### Estudios de fotoelectroquímicos para depósitos

Se realizaron depósitos con menor cantidad de  $\text{TiO}_2$  sobre celdas de PMMA, como complemento a los depósitos discutidos en la sección de resultados. El procedimiento es el mismo descrito en la sección 6.3 de la metodología, sólo que el adhesivo se aplica directamente y no es diluido en acetona. Las cantidades de  $\text{TiO}_2$  usado se muestran en la Tabla 10. Las Figura 34, Figura 35 y Figura 36 exponen el perfil de eliminación para los depósitos de anatasa, magneli y anatasa/magneli respectivamente. Los comportamientos son muy similares a los discutidos en la sección 7. Sin embargo, para la fase anatasa la sensibilidad a la luz UV es más diferenciada porque se muestran dos bandas: una con muy poca actividad y otra que alcanza valores cercanos al 20% de eliminación. La situación es muy similar para la fase magneli, donde se muestran dos bandas que son muy similares. Lo que se debe a la sensibilidad por la polarización eléctrica que tiene el material. La pequeña diferenciación que se presenta entre los experimentos con y sin luz es por la cantidad remanente de fase rutilo en el material. En el caso de la mezcla anatasa/magneli se conserva ambas características, porque tiene sensibilidad a la luz y a la polarización eléctrica más marcada que en los casos anteriores.

Tabla 10. Cantidades y grosores de película de los diferentes  $\text{TiO}_2$  utilizando adhesivo son acetona.

$\text{TiO}_2$	Masa (g)	Grosor (cm)
Anatasa (A)	0.095	0.010
Magneli (M)	0.152	0.010
Anatasa/Magneli (A/M)	0.177	0.010

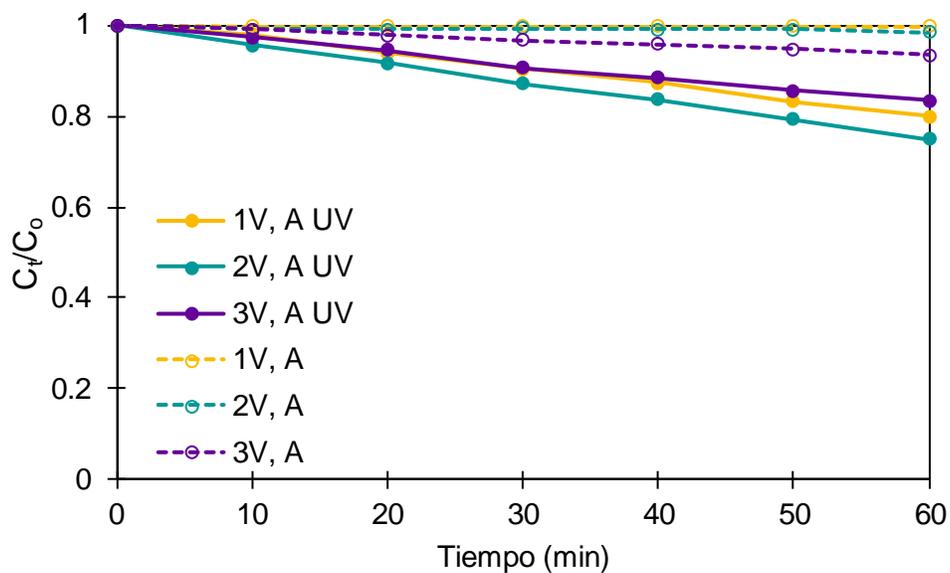


Figura 34. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

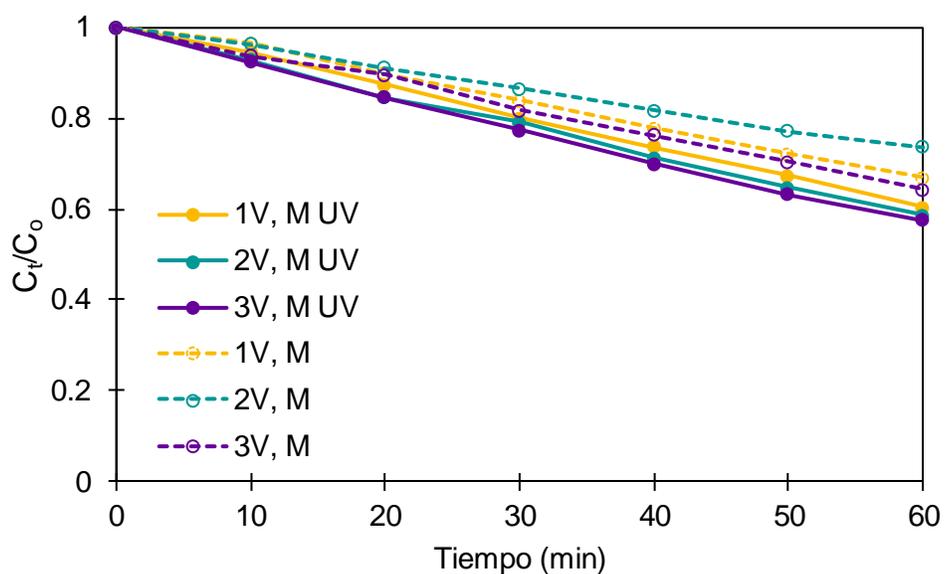


Figura 35. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).

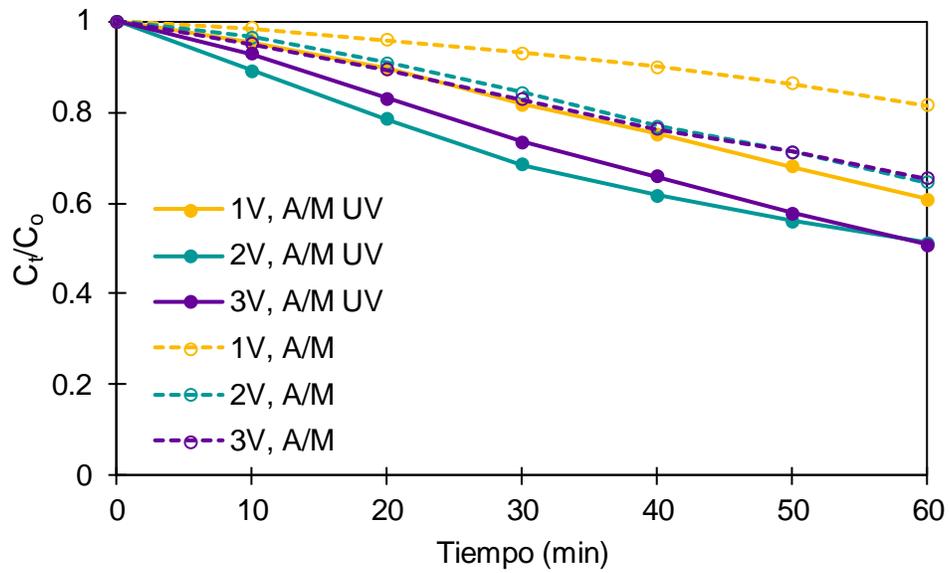


Figura 36. Disminución de naranja de metilo en función del tiempo para actividad de los depósitos de anatasa/magneli como ánodo y grafito como cátodo, usando luz UV 254nm (línea continua) y aplicando voltaje (línea discontinua).