

---

**“DESARROLLO DE UN ELECTRODO A BASE DE  
FIBRA ÓPTICA RECUBIERTO CON  $\text{TiO}_2$   
INCORPORADO EN UN REACTOR  
FOTOELECTROQUÍMICO PARA EL TRATAMIENTO  
DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON  
COLORANTES TEXTILES MEDIANTE PROCESOS  
ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA”**

PRESENTADO  
POR:

**KAREN ESQUIVEL ESCALANTE**

PARA OBTENER EL GRADO  
DE:

**MAESTRÍA EN  
ELECTROQUÍMICA**

# ÍNDICE GENERAL

## CAPÍTULO I

### “ INTRODUCCION ”

I.1. Justificación.....	2
I.2. Hipótesis.....	7
I.3. Objetivo General.....	7
I.4. Objetivos Específicos.....	8

## CAPÍTULO II

### “ ANTECEDENTES Y GENERALIDADES ”

II.1. Generalidades.....	9
II.1.1. Reactivo de Fenton.....	11
II.1.2. Proceso FotoFenton.....	12
II.1.3. Fotocatálisis; generalidades y funcionamiento de materiales semiconductores.....	13
II.1.4. Procesos $TiO_2/H_2O_2/UV$ .....	19
II.2. Técnicas electroquímicas para el tratamiento de aguas contaminadas.....	19
II.2.1. Antecedentes.....	20
II.2.2. Electro oxidación.....	22
II.2.3. Proceso ElectroFenton.....	22
II.2.3.1. Proceso Fenton – Catódico.....	22
II.2.3.2. Proceso Fenton – Ánodico.....	23
II.2.4. Proceso Fotoelectrofenton.....	24
II.2.5. FotoElectroCatálisis.....	24
II.2.5.1. Diferentes Soportes y métodos de preparación de	26

depósitos nanocristalinos semiconductores de TiO <sub>2</sub> .....	
II.2.6. Antecedentes, Generalidades y Funcionamiento de las Fibras Ópticas.....	27
II.2.7. Sistemas Fotocatalíticos acoplados a Fibras ópticas.....	34
II.2.8. Óxidos Conductores.....	37

### **CAPÍTULO III**

#### **“DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TECNICAS UTILIZADAS”**

III.1. Pretratamiento de las Fibras Ópticas.....	39
III.2. Recubrimiento Conductor a base de Oxido de estaño dopado con Antimonio.....	40
III.3. Deposito Electroforético del Dióxido de Titanio sobre fibras ópticas.....	41
III.4. Medicion de la transmisión de radiación UV mediante una Fotorresistencia para los depositos de SnO <sub>2</sub> /Sb y TiO <sub>2</sub> .....	42
III.5. Caracterización Electroquímica.....	43
III.6. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mediante Fotocatálisis.....	43
III.7. Electrogenación de Peróxido de Hidrógeno.....	44
III.8. Procesos de Oxidación Avanzada (PEOA).....	45

### **CAPÍTULO IV**

#### **“RESULTADOS Y DISCUSION”**

IV.1. Pretratamiento.....	47
IV.2. Obtención y Caracterización de depósitos de Oxido de estaño dopado con Antimonio.....	48
IV.3. Obtención y Caracterización de depósitos electroforéticos de Dióxido de Titanio.....	56

<b>IV.4. Producción electroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>70</b>
IV.4.1. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con ánodo y cátodo de tela de carbón...	70
IV.4.2. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con ánodo a base de fibras ópticas recubierto con TiO <sub>2</sub> y cátodo de tela de carbón dentro del sistema Batch.....	72
IV.4.3. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dentro del reactor Fotoelectroquímico con ánodo a base de fibras ópticas recubierto con TiO <sub>2</sub> y cátodo de tela de carbón.....	74
<b>IV.5. Funcionamiento del Fotoánodo dentro de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA).....</b>	<b>75</b>
IV.5.1. Oxidación directa del colorante Azo OG-II dentro del sistema Batch y el reactor Fotoelectroquímico.....	76
IV.5.2. Fotólisis del colorante Azo OG-II dentro del sistema Batch y el reactor Fotoelectroquímico.....	78
IV.5.3. Proceso ElectroFenton para la degradación del colorante Azo OG-II dentro del sistema Batch y el reactor Fotoelectroquímico.	80
IV.5.4. Proceso FotoElectroFenton para la degradación del colorante Azo OG-II dentro del sistema Batch y el reactor Fotoelectroquímico.....	82

**CAPÍTULO V**  
**“CONCLUSIONES”**

Conclusiones y perspectivas a futuro.....	85
<b>Referencias.....</b>	<b>87</b>

## **ANEXOS**

<b>A.1.</b> Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX).....	93
<b>A.2.</b> Difracción de rayos X (XRD).....	94
<b>A.3.</b> Perfilometría.....	96
<b>A.4.</b> Voltametría Cíclica (CV).....	97
<b>A.5.</b> Espectrofotometría UV-Visible.....	99
<b>A.6.</b> Carbono Orgánico Total (TOC).....	101

# ÍNDICE DE TABLAS

## CAPÍTULO II

### “ANTECEDENTES Y GENERALIDADES ”

<b>Tabla 2.1.</b> Diferentes Procesos de Oxidación Avanzada, fotoasistidos y no fotoasistidos.....	9
<b>Tabla 2.2.</b> Potenciales de oxidación de varias especies oxidantes...	11
<b>Tabla 2.3.</b> Reacciones involucradas en el proceso Fenton.....	12
<b>Tabla 2.4.</b> Características físicas del TiO <sub>2</sub> , Degusta P25.....	18
<b>Tabla 2.5.</b> Diferentes estudios basados en fotocatalisis acoplado a Fibras Ópticas.....	36

## CAPÍTULO IV

### “RESULTADOS Y DISCUSION”

<b>Tabla 4.1.</b> Resistencia eléctrica respecto al número de depósitos a base de SnO <sub>2</sub> /Sb.....	53
<b>Tabla 4.2.</b> Transmisión de radiación UV dentro de una fibra óptica con recubrimiento plástico respecto a la longitud.....	54
<b>Tabla 4.3.</b> Transmisión de radiación UV dentro de una fibra óptica desnuda previamente atacada con HF respecto a la longitud.....	54
<b>Tabla 4.4.</b> Transmisión de radiación UV dentro de una fibra óptica con deposito de SnO <sub>2</sub> /Sb.....	55
<b>Tabla 4.5.</b> Área real y factor de rugosidad de los electrodos a base de F.O. recubiertos con TiO <sub>2</sub> .....	69

# ÍNDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO I

### “ INTRODUCCION ”

<b>Fig.1.1.</b> Ilustración de los recursos hídricos del mundo.....	1
<b>Fig.1.2.</b> Mecanismo de generación del par hueco-electrón en una partícula de TiO <sub>2</sub> .....	3

## CAPÍTULO II

### “ ANTECEDENTES Y GENERALIDADES ”

<b>Fig.2.1.</b> Representación de las bandas de energía y generación de portadores de un semiconductor intrínseco (a), extrínseco tipo-n (b) y extrínseco tipo-p (c).....	15
<b>Fig.2.2.</b> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	17
<b>Fig.2.3.</b> Estructura Cristalográfica de la fase Anatasa del TiO <sub>2</sub> .....	18
<b>Fig.2.4.</b> Estructura Cristalina del Rutilo.....	18
<b>Fig.2.5.</b> Reacciones presentes en el proceso de Electro oxidación...	22
<b>Fig.2.6.</b> Representación esquemática del proceso FotoelectroFenton.....	24
<b>Fig.2.7.</b> Representación de los Procesos FotoElectroFenton y Fotoelectrocatalisis.....	26
<b>Fig.2.8.</b> Representación esquemática de un Electrodo Nanocristalino Semiconductor de TiO <sub>2</sub> .....	27
<b>Fig.2.9.</b> Representación de los fenómenos de reflexión y refracción.	30
<b>Fig.2.10.</b> Transmisión de la luz a través de una fibra óptica.....	31
<b>Fig.2.11.</b> Esquema de la Fibra Monomodo.....	32

<b>Fig.2.12.</b> Esquema de la Fibra Multimodo de índice gradua.....	33
<b>Fig.2.13.</b> Propagación de la luz a través de una Fibra Multimodo de índice escalonado.....	33
<b>Fig.2.14.</b> Componentes básicos de la Fibra Óptica.....	34
<b>Fig.2.15.</b> Transmisión de la radiación UV a través de una Fibra Óptica recubierta con TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Fig.2.16.</b> Principio de separación de cargas en un sistema acoplado de semiconductores.....	38

### CAPÍTULO III

#### “DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TECNICAS UTILIZADAS”

<b>Fig.3.1.</b> Depósitos semiconductores mediante la técnica de pintado.	40
<b>Fig.3.2.</b> Celda Electroforética.....	41
<b>Fig.3.3.</b> Horno tubular.....	41
<b>Fig.3.4.</b> Fotorresistencia de CdS.....	42
<b>Fig.3.5.</b> Celda Electroquímica.....	43
<b>Fig.3.6.</b> Sistema de Reacción II, acoplado con fibras ópticas.....	45

### CAPÍTULO IV

#### “RESULTADOS Y DISCUSION”

<b>Fig.4.1.</b> Imagen SEM de fibra óptica sin ataque (a) y atacada con HF (b).....	47
<b>Fig.4.2.</b> EDX de fibra óptica de sílice.....	48
<b>Fig.4.3.</b> Imagen SEM de recubrimiento de oxido de estaño (a) 750X y (b) 1500X.....	49
<b>Fig.4.4.</b> Imagen SEM deposito de SnO <sub>2</sub> /Sb con rampa de temperatura controlada. 1500X.....	49

<b>Fig.4.5.</b> EDX de deposito de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO).....	50
<b>Fig.4.6.</b> Difractograma de rayos X de depósitos de SnO <sub>2</sub> /Sb.....	51
<b>Fig.4.7.</b> Grafica típica del Perfilómetro.....	52
<b>Fig.4.8.</b> Voltamograma del ATO en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y atmósfera inerte.....	56
<b>Fig.4.9.</b> Imágenes de SEM de los diferentes depósitos de TiO <sub>2</sub> .....	58
<b>Fig.4.10.</b> EDX de los depósitos de TiO <sub>2</sub> sobre la fibra óptica.....	58
<b>Fig.4.11.</b> Difractograma de las fases Anatasa y Rutilo, dentro del depósito de TiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Fig.4.12.</b> Espesor del depósito de acuerdo al número de recubrimientos de TiO <sub>2</sub> (a) e Imagen de F.O. rec. TiO <sub>2</sub> (b).....	61
<b>Fig.4.13.</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en presencia de O <sub>2</sub> (a) y Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en ausencia O <sub>2</sub> (b).....	63
<b>Fig.4.14.</b> Comportamiento de la Fotorresistencia de acuerdo al número de depósitos de TiO <sub>2</sub> ; $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; $W = 21 \text{ W/cm}^2$ (a) y Comportamiento de la Fotorresistencia de acuerdo al número de depósitos de TiO <sub>2</sub> ; $\lambda = 365 \text{ nm}$ ; $W = 0.75 \mu\text{W/cm}^2$ (b).....	65
<b>Fig.4.15.</b> Ajuste para el modelo de la ley de Beer. $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; $W = 21 \text{ W/cm}^2$ (a) y Ajuste para el modelo de la ley de Beer. $\lambda = 365 \text{ nm}$ ; $W = 0.75 \mu\text{W/cm}^2$ (b).....	67
<b>Fig.4.16.</b> Voltamograma del perfil del TiO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M; atmósfera inerte; $v = 50 \text{ mV/s}$ .....	68
<b>Fig.4.17.</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de 1 hr. De polarización (a) y Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de 3 hrs. De polarización (b).....	71
<b>Fig.4.18.</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de 1 hr. Con ánodo a base de TiO <sub>2</sub> /F.O y cátodo de carbón sin iluminación (a) y Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de 3 hr. Con ánodo a base de TiO <sub>2</sub> /F.O y cátodo de carbón sin iluminación (b).....	72
<b>Fig.4.19.</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de 3 hr. Con ánodo a base de TiO <sub>2</sub> /F.O y cátodo de carbón con iluminación interior. $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; $W = 21 \text{ W/cm}^2$ .....	73

<b>Fig.4.20.</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dentro del reactor fotoelectroquímico.	74
<b>Fig.4.21.</b> Estructura química del colorante azo Anaranjado II.....	75
<b>Fig.4.22.</b> Espectro de absorción UV-VIS del colorante azo OG-II en disolución acuosa (15 ppm).....	76
<b>Fig.4.23.</b> Espectro de absorción UV-VIS del colorante Azo OG-II durante el proceso de oxidación directa dentro del Reactor Fotoelectroquímico.....	77
<b>Fig.4.24.</b> Remoción de carbono orgánico total de la disolución del colorante Azo OG-II durante el proceso de oxidación directa, dentro del sistema batch (a) y del reactor (b).....	78
<b>Fig.4.25.</b> Espectro de absorción UV-VIS del colorante Azo OG-II durante el proceso de Fotólisis dentro del Reactor Fotoelectroquímico.....	79
<b>Fig.4.26.</b> Remoción de carbono orgánico total de la disolución del colorante Azo OG-II durante el proceso de Fotólisis (iluminación interna), dentro del sistema batch (a) y del reactor (b).....	80
<b>Fig.4.27.</b> Espectro de absorción UV-VIS del colorante Azo OG-II durante el proceso de ElectroFenton dentro del Reactor Fotoelectroquímico.....	81
<b>Fig.4.28.</b> Remoción de carbono orgánico total de la disolución del colorante Azo OG-II durante el proceso ElectroFenton, dentro del sistema batch (a) y del reactor (b).....	82
<b>Fig.4.29. (a).</b> Remoción de carbono orgánico total con los diferentes PEOA con el sistema Batch.....	83
<b>Fig.4.29. (b).</b> Remoción de carbono orgánico total con los diferentes PEOA con el Reactor S.R.II-F.O.....	84

## ANEXOS

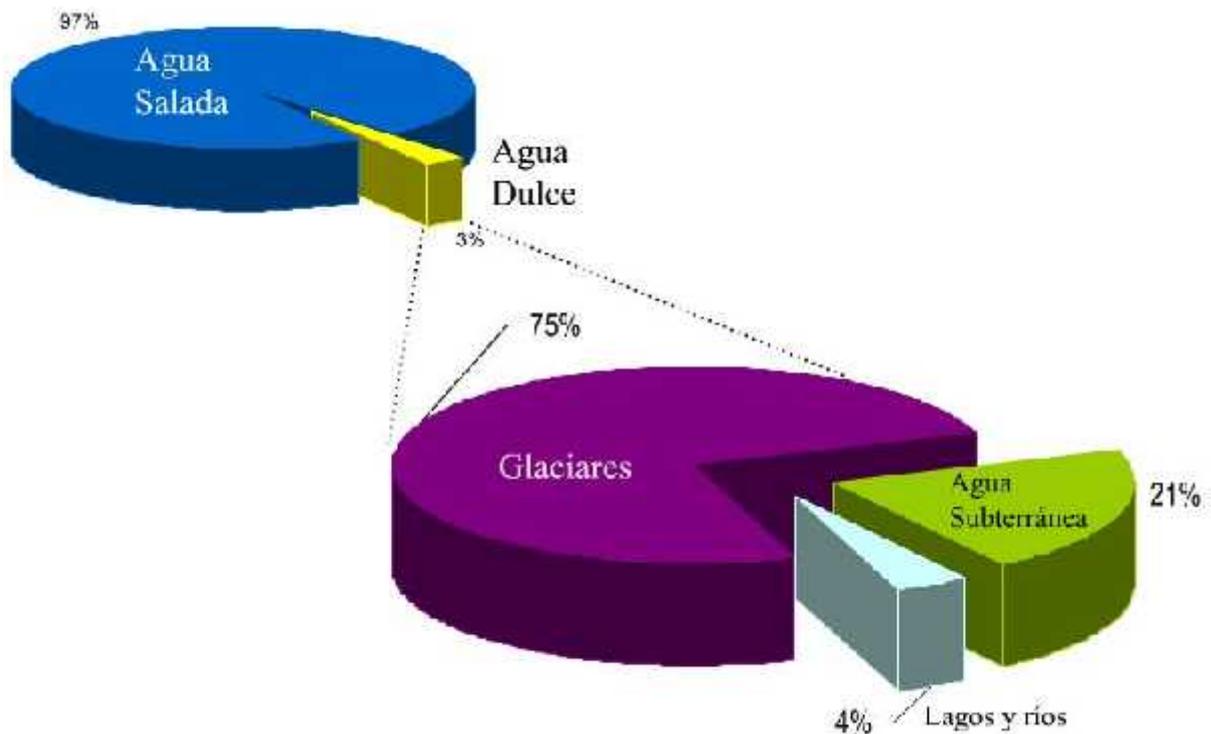
<b>Fig. A.1.1.</b> Tipos de Espectros (EDX).....	94
--	----

<b>Fig. A.2.1.</b> Dispersion de Rayos X.....	95
<b>Fig. A.2.2.</b> Patrones de difracción: (a) Material monocristalino, (b) material policristalino y (c) material amorfo.....	95
<b>Fig. A.3.1.</b> Perfilómetro.....	97
<b>Fig. A.4.1.</b> Señal de excitación CV.....	97
<b>Fig. A.4.2.</b> Perfil de la especie $K_3Fe(CN)_6$ sobre un electrodo de platino...	98
<b>Fig. A.6.1. 1</b> Analizador de Carbón Orgánico Total Shimadzu TOC-V <sub>CSN</sub> ..	102

# Capítulo I

## Introducción.

Con el rápido desarrollo de la industria y el incremento de la población tanto en las ciudades como en las zonas rurales, una gran variedad de contaminantes, especialmente contaminantes orgánicos como pesticidas, fungicidas, fertilizantes, son descargados en aguas superficiales y subterráneas sin un adecuado tratamiento previo, provocando así un serio problema de contaminación.



**Fig. 1.1** Ilustración de los recursos hídricos del mundo [1].

Los compuestos orgánicos son removidos del agua generalmente por medio de tratamientos a base de carbono granular o carbono activado por medio de sistemas empacados, nanofiltración y procesos fisicoquímicos.

Como los resultados obtenidos con los procesos mencionados anteriormente no son satisfactorios [2], es decir los contaminantes son sólo removidos, quedando residuos para almacenar.

Muchos grupos de investigación alrededor del mundo han explorado, nuevas propuestas para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas.

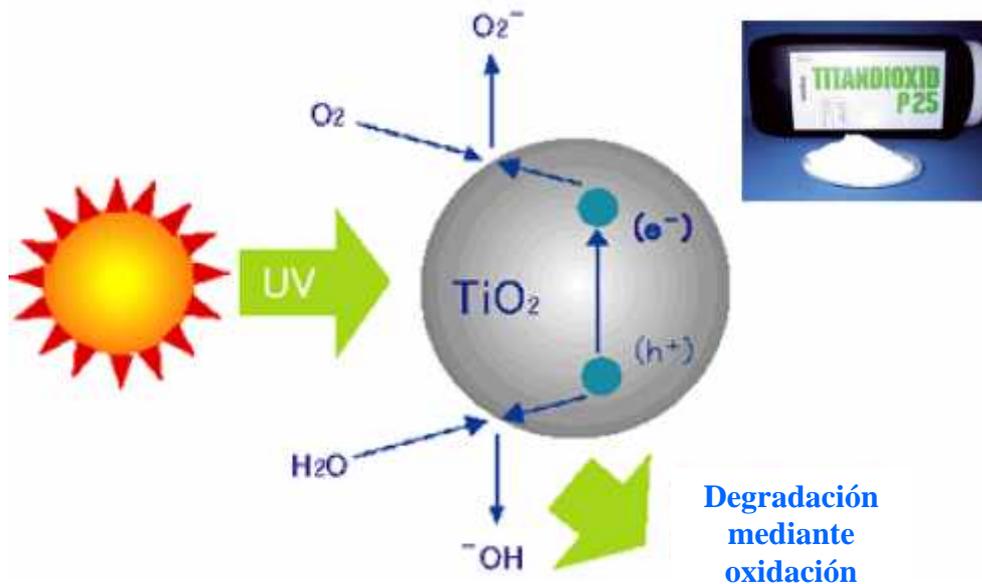
En este contexto, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (POA), han sido identificados como una opción atractiva para el tratamiento de efluentes contaminados [3].

Este tipo de procesos ofrecen varias ventajas, principalmente la posibilidad de lograr la total eliminación de los contaminantes orgánicos, los cuales son transformados a dióxido de carbón, agua y ácidos minerales como productos finales [4].

### **I.1 Justificación.**

Estudios sobre contaminación y degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes [5-10], indican que para una degradación foto catalítica, una opción viable es el  $\text{TiO}_2$ , se obtiene una decoloración (en caso de efluentes contaminados por colorantes textiles) y mineralización completa. Este tipo de sistemas constan del fotocatalizador y una fuente de radiación UV ( $<400\text{nm}$ ).

En la Figura 1.2 se muestra el proceso de separación de cargas dentro de una partícula de  $\text{TiO}_2$ , cuando se hace incidir un haz de luz UV con la longitud de onda entre 200 y 400 nm. Un electrón ( $e^-$ ) es promovido de la banda de valencia (BV) directamente a la banda de conducción (BC), quedando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Los pares hueco-electrón que al separarse no alcanzan a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la película [11-14].



**Fig. 1.2** Mecanismo de generación del par hueco-electrón en una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

Diferentes tipos de reactores han sido desarrollados empleando dióxido de titanio y con propósito de la degradación de contaminantes orgánicos como pesticidas, herbicidas, fármacos, colorantes textiles, por mencionar algunos [15].

Los reactores de para la degradación de compuestos orgánicos pueden ser clasificados en dos categorías [16]:

■ *Reactor en suspensión: Utilizan el  $\text{TiO}_2$  en forma de suspensión.*

Cuentan con un área activa de  $\text{TiO}_2$  relativamente alta para la transferencia de masa; siempre y cuando el sistema se encuentre en constante agitación. Las áreas superficiales dentro de estos reactores se encuentran en el rango de 50-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . Uno de los inconvenientes de estos sistemas es el filtrado posterior que se requiere, esto para recuperar el material y dejar limpio el efluente; la desventaja asociada constituye un reto al intentar escalar el proceso, por la dificultad de filtrar partículas nanométricas.

De acuerdo al sistema de iluminación en estos reactores, se requieren lámparas de gran potencia o más de una de menor potencia colocadas de manera estratégica para asegurar una buena área de iluminación, en este caso existe una amplia investigación sobre el diseño para eficientar parámetros tanto de transferencia de masa, así como el aprovechamiento de la radiación UV [17].

■ *Reactores de TiO<sub>2</sub> soportado: Utilizan el fotocatalizador fijado en alguna superficie.*

Este tipo de reactores cuentan con una limitante con respecto a la transferencia de masa, por lo que se propone que este tipo de reactores sean de flujo continuo y con recirculación. Este hecho conlleva a otra dificultad que es la pérdida de actividad catalítica debido a la pérdida de material por erosión debido al impacto del flujo hacia la superficie del mismo.

El área disponible de TiO<sub>2</sub> para llevar a cabo la reacción se ve también reducida y en consecuencia, la reacción se ve limitada sólo al espacio de la interfase sólido-líquido.

Con respecto a las ventajas que ofrece este tipo de sistemas, se puede destacar un uso más eficiente del sistema de iluminación, ya que sólo se requiere una lámpara y de una potencia mucho menor en comparación a la de los reactores en suspensión; el material del reactor tiene que ser transparente a la radiación UV si la iluminación es externa e interna y en el caso exclusivo cuando la iluminación es interna (reactor anular), las paredes del reactor tienen que tener un terminado espejo para reflejarla [18].

Por otro lado no requiere de un filtrado posterior y el material puede estar fijado a más de una superficie. Dependiendo de la superficie, los depósitos pueden realizarse ya sea por inmersión del soporte, el crecimiento sobre el sustrato (sol-gel), hasta por electroforesis cuando los materiales de soporte son conductores [19].

De acuerdo a la iluminación, se propone mejorar el sistema con el uso de fibras ópticas, ya que cuando se tiene soportado el TiO<sub>2</sub> sólo se ilumina una cara del fotocatalizador, en cambio si la luz se hace pasar a través de fibras ópticas se tiene un área de iluminación mayor y un mayor aprovechamiento de la misma.

Este tipo de arreglos ha sido aplicado a sistemas fotocatalíticos para la degradación de compuestos como pesticidas, herbicidas, colorantes y compuestos orgánicos simples como acetonas y ácidos orgánicos [20-22].

Por lo anterior, resulta interesante aplicar el concepto del uso de fibras ópticas dentro de un sistema electroquímico para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes contaminados [23-25].

El uso del sistema electroquímico acoplado a fibras ópticas, dentro de este trabajo se enfocó a la degradación de un colorante, el cual a gran escala proviene de los procesos industriales de teñido y terminado textil, que genera grandes volúmenes de aguas de proceso y son considerados uno de los más grandes contaminantes industriales. El tratamiento de estos efluentes es difícil e ineficiente con procesos biológicos y sólo resulta con el 15% de los colorantes descargados al ambiente [26].

Dentro de las 700,000 toneladas producidas a nivel mundial de colorantes y pigmentos, los colorantes tipo "Azo" constituyen el 50% [27-28]. Este tipo de colorantes se caracterizan por el doble enlace nitrógeno-nitrógeno (-N=N-), asociado con sistemas aromáticos y grupos -OH, -SO<sub>3</sub> y por su alta estabilidad fotolítica [29].

Recientemente, los procesos avanzados de oxidación (POA) han sido explorados como respuesta para el tratamiento de los efluentes contaminados con compuestos orgánicos de matriz compleja tal, es el caso de los colorantes azo.

Todos estos procesos operan a través de la generación de radicales libres ( OH), una especie altamente oxidante que puede atacar a la mayoría de las especies orgánicas presentes en efluentes contaminados [30].

La generación de radicales libres se lleva a cabo por diferentes medios, ya sean químicos, fotocatalíticos y en combinación con procesos eléctricos.

El reactivo más utilizado para la producción de radicales libres hidroxilo, es el Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dentro de los POA una de las aplicaciones principales del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es como uno de los reactivos para llevar a cabo la reacción de Fenton, que consiste en una mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de hierro (II) (Fe<sup>2+</sup>), que en condiciones ácidas con presentan la generación de radicales libres •OH.

Al acoplar los POA con sistemas electroquímicos y fotoelectrocatalíticos se tiene una mayor eficiencia de remoción y una ventaja de la producción *in situ*, del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), mediante la reducción de oxígeno vía 2 electrones.

A partir de la generación de los reactivos *in situ* y del uso de energía eléctrica nace lo que se conoce como “Procesos Avanzados Electroquímicos de Oxidación” (PEOA), que incluyen a los POA acoplados a energía eléctrica [31-32].

Retomando las ventajas que ofrece un reactor de TiO<sub>2</sub> soportado y las ventajas de utilizar un sistema electroquímico, nace la idea de fijar el TiO<sub>2</sub>, sobre *fibras ópticas* e incorporar este electrodo dentro de un reactor fotoelectroquímico de placas paralelas con geometría cilíndrica y con régimen continuo con recirculación, permitiendo resolver los problemas relacionados con el transporte de masa e iluminación del sistema: por lo tanto se obtiene un sistema eficiente respecto a la degradación de contaminantes de matriz compleja [33].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de un nuevo electrodo semiconductor a base de fibra óptica, así como la caracterización del mismo y su aplicación dentro de los procesos avanzados electroquímicos de oxidación para la destrucción de un compuesto orgánico modelo, el colorante Azo Anaranjado II.

En el Capítulo II, se presenta una revisión de los antecedentes de los reactores fotocatalíticos a base de fibra óptica que se han desarrollado hasta el momento, así como una revisión bibliográfica de los procesos avanzados de oxidación más utilizados en el tratamiento de efluentes.

En el Capítulo III se muestran las metodologías y técnicas empleadas en el desarrollo de este trabajo.

En el Capítulo IV se tiene el análisis y discusión de los resultados obtenidos tanto en el ensamble del electrodo como de la eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa.

En el Capítulo V se presentan las conclusiones del trabajo, recomendaciones y propuestas a futuro.

## **I.2 Hipótesis.**

Es posible la construcción de un nuevo electrodo a base de fibras ópticas, el cual permitirá un mejor aprovechamiento de radiación UV, aumento del área electroactiva y de manera global mejorará la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos presentes en agua.

## **I.3 Objetivo General.**

Preparar y caracterizar fibra óptica recubierta con  $\text{TiO}_2$  la cual se iluminara con luz UV y funcionará como fotoánodo, así como evaluar su efecto sobre la eficiencia de remoción de colorantes presentes en soluciones acuosas.

## **I.4 Objetivos Específicos.**

- ◆ Implementar la metodología para la preparación de electrodos a base de fibra óptica.
- ◆ Preparación de recubrimientos de anclaje a base de estaño dopado con antimonio, los cuales se incorporaran en las fibras ópticas para poder tener un electrodo semiconductor.
- ◆ Obtención de electrodos nanocristalinos semiconductores de  $\text{TiO}_2$  sobre fibras ópticas de sílice mediante la técnica de electroforesis.
- ◆ Adaptación del sistema de fibras ópticas a un reactor fotoelectroquímico cilíndrico. Realizar pruebas de oxidación de compuestos orgánicos en efluentes acuosos para evaluar la eficiencia del fotoánodo dentro del reactor fotoelectroquímico, a través de determinaciones de espectroscopia de absorción en la región ultravioleta-visible (UV-vis) y determinaciones de carbono orgánico total (COT).

# Capítulo II

## Antecedentes.

En el capítulo anterior, se menciono que los Procesos Avanzados de Oxidación (POA) han sido identificados como una opción atractiva para el tratamiento de agua, particularmente en los casos donde los contaminantes son especies difíciles de oxidar o remover utilizando tecnologías convencionales, tales como procesos biológicos y fisicoquímicos.

## II.1 Generalidades.

Los POA y PEOA involucran la generación y uso de especies transitorias las cuales son radicales libres hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), son especies extraordinariamente reactivas, los cuales atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas. Estos procesos avanzados de oxidación, se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, dependiente si son procesos fotoasistidos o no, lo anterior se muestra en la Tabla 1:

<i>Procesos Fotoquímicos</i>	<i>Procesos No Fotoquímicos</i>
● Fotólisis del agua	● Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^*$ )
● UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	● Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )
● UV/ $\text{O}_3$	● Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
● Foto-Fenton	● Oxidación Electroquímica
● Fotocatálisis heterogénea	● Descarga electrohidráulica–ultrasonido.

**Tabla 2.1** Diferentes Procesos avanzados de oxidación, fotoasistidos y no fotoasistidos [34].

La producción de radicales hidroxilo se lleva a cabo *in situ*, ya sean por medios químicos o electroquímicos, en caso de éste último, ocurre primero la producción electroquímica de peróxido de hidrógeno para después con adición de hierro se tengan presentes los radicales hidroxilo.

En medio ácido, este oxidante ( $H_2O_2$ ) se puede electro generar mediante la reducción del oxígeno gaseoso vía dos electrones [35]:



Con respecto a este compuesto, es posible mencionar que es químicamente amigable con el medio ambiente, no genera residuos peligrosos ya que su generación es a partir de oxígeno y agua [36]. El  $H_2O_2$  ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de compuestos orgánicos, en los procesos para blanquear la pulpa de papel y en el tratamiento de aguas residuales.

Los radicales hidroxilo pueden también obtenerse al someter el peróxido de hidrógeno a radiación UV, este se rompe homolíticamente, obteniéndose así los radicales libres que descomponen de manera eficiente los compuestos orgánicos en solución acuosa.



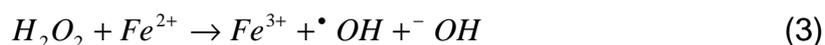
Es de suma importancia señalar que los radicales libres hidroxilo son especies altamente oxidantes, con un potencial de oxidación de 2.8 V vs ENH. A modo de comparación, en la Tabla 2 se muestran los potenciales red/ox de los oxidantes comúnmente usados en el tratamiento de aguas residuales.

<i>Oxidante</i>	<i>E (V) vs. ENH</i>
$\cdot OH$	2.8
$\cdot O$	2.42
O <sub>3</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
Ion Permanganato	1.67
Cl <sub>2</sub>	1.36
O <sub>2</sub>	1.23

**Tabla 2.2** Potenciales de oxidación de varias especies oxidantes [37].

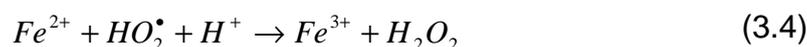
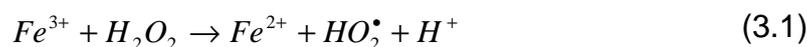
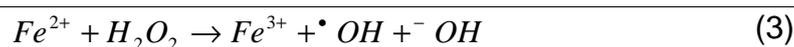
### II.1.1. Reactivo de Fenton.

Dentro de los POA que utilizan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el reactivo de Fenton es uno de los más populares, el cual ha sido probado exitosamente en efluentes acuosos, provenientes de diferentes fuentes [38]. Cuando se adicionan iones de Fe<sup>2+</sup> en la solución, en presencia del peróxido de hidrógeno, se da lugar a la formación de radicales libres  $\cdot OH$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta ecuación comúnmente identificada como la reacción de Fenton, después de que Fenton (1894) fue el primero quien describió el proceso general, actualmente es conocida como la reacción Haber-Weiss (1934), quienes desarrollaron el proceso como se muestra en la Tabla 2.3.

Varias reacciones pueden ocurrir a partir de la reacción principal (3); Estas reacciones muestran que el ion Fe (II) actúa como catalizador; sin embargo, la reducción de Fe (III) es generalmente más lenta que la oxidación de Fe (II). Las especies de hierro que predominan en estos sistemas son en forma de Fe (III).



**Tabla 2.3** Reacciones involucradas en el proceso Fenton [39].

Una ventaja importante del reactivo de Fenton, es el bajo costo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de las sales de hierro.

Este proceso es eficiente sólo en el rango de pH de 2-4 y usualmente es más eficiente a un pH de 2.8. Sin embargo se ha encontrado que adicionando ciertos ligandos orgánicos que pueden complejar el Fe (III) es posible llevar a cabo este proceso a valores de pH más altos [40].

Con el uso del proceso de Fenton se puede llegar a una completa mineralización de algunos compuestos orgánicos, convertirlos en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e iones inorgánicos. Sin embargo para evitar que los costos se eleven por la continua adición de reactivos, sólo se tienen degradaciones parciales. La degradación parcial reduce la toxicidad del contaminante e incrementa su biodegradabilidad.

### II.1.2. Proceso FotoFenton.

Una variante del tratamiento con el reactivo de Fenton, consiste en el proceso foto-Fenton, en el cual el sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fenton (Fe<sup>2+</sup>) es iluminado con luz UV. Bajo estas condiciones además de las reacciones (1 y 3), se llevaran a cabo las reacciones (4-6). Por lo tanto se ve incrementada la concentración de radicales hidroxilo y en consecuencia también el poder oxidante de la solución [41].



La radiación UV adecuada para este proceso debe de tener una longitud de onda entre el rango de 180-400 nm, que abarca la región UV y una porción de luz visible.

En este proceso, el hierro entra en un ciclo de estados de oxidación de 2<sup>+</sup> y 3<sup>+</sup>. La producción de radicales libres  $\bullet OH$  es determinada por la disponibilidad de radiación de energía adecuada y de igual manera por la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En teoría, por la combinación de las reacciones (3) y (4), dos moles de  $\bullet OH$  deberían producirse por cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido.

### II.1.3. Fotocatálisis; generalidades y funcionamiento de materiales semiconductores.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido semiconductor [42].

Entre todos los materiales que han sido explorados para la fotocatálisis, el TiO<sub>2</sub> (semiconductor), se ha destacado por su bajo costo y su baja toxicidad. [43-44].

Los semiconductores son elementos o sustancias químicas cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante. Para un semiconductor los valores de conductividad oscilan entre 10<sup>3</sup> – 10<sup>-9</sup> ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, en comparación con los valores de 10<sup>7</sup> para los buenos conductores y 10<sup>-17</sup> para los buenos aislantes [45].

Los semiconductores de interés son sólidos como ya ha sido mencionado, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita.

El traslape de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, lo que resulta en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos "permitidos", cada uno de estos intervalos es una "banda de energía prohibida" o *band gap*.

Para fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *band gap* son la banda de valencia (VB), de menor energía, y la banda de conducción (CB), de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles vacíos más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) [46].

Dependiendo de la naturaleza de las especies eléctricas que generan la conductividad del material, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos.

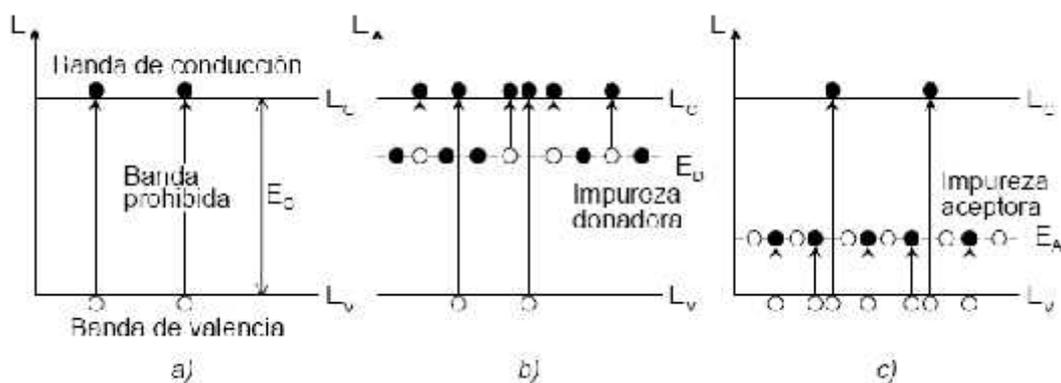
Los semiconductores intrínsecos son aquéllos en los que los pares se crean por energía térmica. Para que predomine la conducción intrínseca es necesario que el conductor sea muy puro y que su estructura cristalina sea perfecta.

Los semiconductores extrínsecos son los que ven alterada su conductividad eléctrica por la adición de impurezas adecuadas que aumentan la cantidad de portadores de un tipo de carga, efecto que se suma al de conducción por agitación térmica (Figura 2.1.a).

Los niveles energéticos extra que aparecen actúan de puente para los portadores libres, de forma que se requiere un aporte energético más pequeño en comparación con el que se necesita cuando no existen los niveles de impurezas.

Dependiendo de cuáles son las especies portadoras de carga en el semiconductor se clasifican de la siguiente forma: un semiconductor es tipo-n cuando predominan los electrones como portadores de carga libres, y de tipo-p si los portadores libres mayoritarios son los huecos.

Las impurezas, que mejoran la conductividad, en un semiconductor tipo-n son las que aportan niveles donadores de electrones y en uno tipo-p los que añaden estados aceptores de electrones (Figura 2.1.b y c).



**Fig. 2.1** Representación de las bandas de energía y generación de portadores de un semiconductor intrínseco (a), extrínseco tipo-n (b) y extrínseco tipo-p (c).

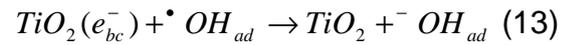
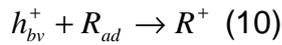
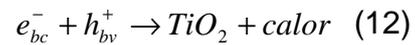
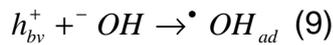
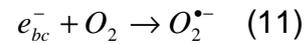
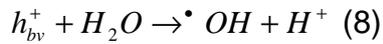
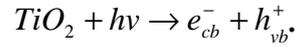
Los trabajos sobre las reacciones fotoelectroquímicas en electrodos semiconductores se han enfocado al  $TiO_2$  como se ha mencionado, por ser un material con propiedades altamente fotocatalíticas, foto estable, biológica y químicamente inerte.

Cuando las nanopartículas de  $TiO_2$  se encuentran sujetas a radiación electromagnética con una longitud de onda adecuada, un electrón es promovido de la banda de valencia directamente a la banda de conducción del semiconductor como se indica en la siguiente reacción:



El proceso es seguido por la formación de radicales extremadamente reactivos ( $\bullet OH$ ) en la superficie del semiconductor a partir de la reacción con agua y por la oxidación directa de alguna especie contaminante [47-49].

A partir de la ecuación (7) se tiene:



El proceso de formación de radicales hidroxilo, es descrito de una manera gráfica en la Figura 2.2 [50]:

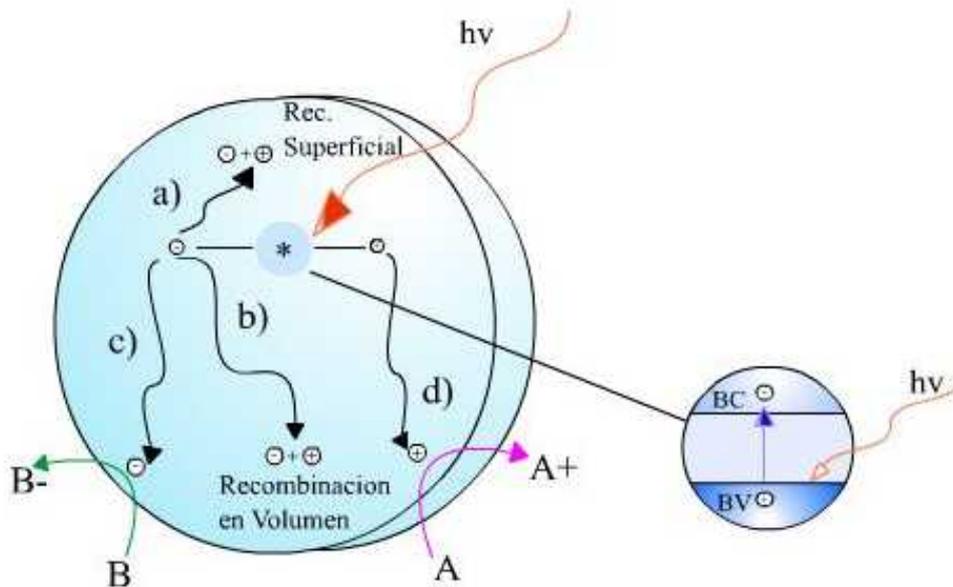


Fig. 2.2 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación

Los procesos c) y d) ocurren cuando se crean pares electrón-hueco cuyo tiempo de vida media es del orden de los nanosegundos; en este lapso deben de migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

El dióxido de titanio presenta tres estructuras cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brokita (ortogonal), donde la anatasa es más activa que el rutilo en reacciones oxidativas fotocatalíticas. La siguiente Figura 2.3, detalla la unidad de cristalización que presenta el rutilo. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti [51].



Fig. 2.3 Estructura Cristalográfica de la fase Anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

La estructura cristalográfica de la anatasa (Figura 2.3) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la del rutilo (Figura 2.4), ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del  $\text{TiO}_2$  tetragonal.

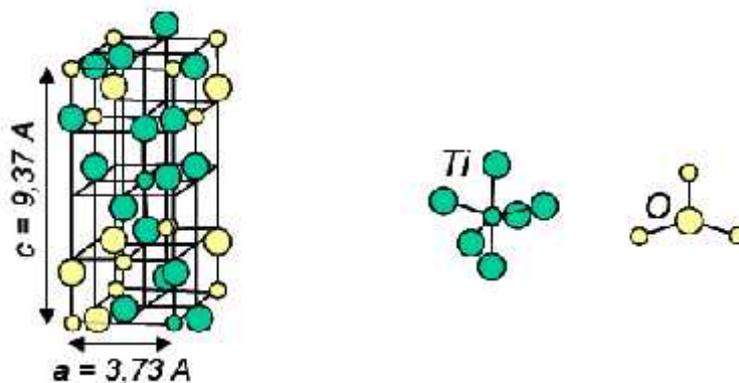


Fig. 2.4 Estructura Cristalina del Rutilo

En la Tabla 2.4 se resumen las características físicas principales del dióxido de titanio nanoparticulado comercial P25 fabricado por Degussa.

TiO <sub>2</sub> , Degussa P25	
Energía de band gap	$E_G = 3.2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3.5 g/cm <sup>3</sup>
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50+/-15) m <sup>2</sup> /g
Índice de refracción (rutilo/anatasa)	3.87/2, 5.3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20 – 40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30

Tabla 2.4 Características físicas del TiO<sub>2</sub>, Degusta P25 [51].

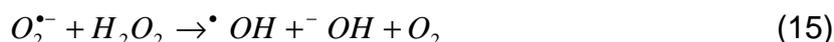
#### II.1.4. Proceso TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Al irradiar con luz UV el dióxido de titanio en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se incrementa la velocidad de reacción de generación de radicales hidroxilo en comparación cuando el aceptor de electrones es el oxígeno presente en el medio, por lo tanto se refleja en la eficiencia de remoción de contaminantes [52].

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene dos funciones dentro del sistema:

- 1) Aceptar los electrones foto generados en la BC del semiconductor, promoviendo la separación de carga y formando a la vez radicales libres  $\cdot OH$ .
- 2) Reaccionar con los intermediarios de reacción que no han sido degradados.

Las reacciones son las siguientes:



Un exceso de peróxido de hidrógeno en el sistema, puede reaccionar con el  $TiO_2$  formando peroxi-complejos así como atrapador de radicales libres hidroxilo. Por lo anterior se debe de contar con una concentración adecuada de  $H_2O_2$  intentando reducir estos efectos.

## II.2. Técnicas electroquímicas para el tratamiento de aguas contaminadas.

El tratamiento electroquímico de aguas residuales es una tecnología basada en una etapa de electrolisis, esta puede ser directa o indirecta.

La electrolisis directa implica tanto reacciones anódicas como catódicas. Los tipos de electrolisis indirecta son los procesos de electrocoagulación, electrofloculación y electroflotación.

### II.2.1. Antecedentes.

Las técnicas electroquímicas de tratamiento de agua, permiten tanto la eliminación como la regeneración de especies y utilizan como "materia prima" un reactivo limpio: *el electrón*.

En el caso de la electrólisis directa anódica, se produce la oxidación de los compuestos orgánicos o inorgánicos. Esta oxidación puede producirse directamente como una transferencia de electrones en la superficie del electrodo o por la generación de un agente oxidante *in-situ*. En el caso de la electrolisis directa catódica, se relaciona con la reducción de metales presentes en aguas residuales; la eficiencia del proceso de reducción estará en función del material empleado como cátodo así como de la geometría del reactor [53].

Las técnicas electroquímicas empleadas para el tratamiento de contaminantes industriales muestran un buen grado de competencia con otros métodos de tratamiento (biológicos, fotoquímicos, por solo mencionar algunos).

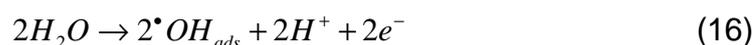
Algunas de estas ventajas de estos sistemas son:

- ☉ Compatibilidad ambiental: si se diseña adecuadamente el proceso electroquímico es posible convertir los compuestos de matriz compleja en productos de bajo, o nulo, impacto ambiental.
- ☉ Versatilidad: es posible utilizar un mismo sistema de tratamiento para eliminar distintos compuestos sin mayores cambios en los diseños y en los electrodos empleados.
- ☉ Eficiencia de energía: si se controlan las reacciones competitivas (empleando electrodos con adecuada actividad catalítica), es posible lograr altas eficiencias en la energía eléctrica empleada.
- ☉ Seguridad: inherente al tratamiento electroquímico es la seguridad con que puede utilizarse el mismo, desde el momento que no es necesario almacenar ni utilizar reactivos tóxicos, ya que en la mayoría de los casos este se genera en el mismo sitio del tratamiento.
- ☉ Costo: si bien el tipo de instalación requerida implica una importante inversión económica, y un considerable uso de energía eléctrica; con el uso continuado del sistema es posible amortizar el mismo. [54].

### II.2.2. Electro oxidación.

En la actualidad, el tratamiento de compuestos orgánicos peligrosos presentes en agua mediante el uso de procesos de oxidación electroquímica o incineración electroquímica, ha resultado ser una técnica que ofrece prometedores resultados para este tipo de aplicaciones. Varios tipos de compuestos aromáticos tales como fenoles, hidrocarburos poliaromáticos, y algunos colorantes han sido sometidos a este tipo de procesos mostrando eficiencias de remoción muy altas.

En este proceso, los compuestos orgánicos que se encuentran presentes en los efluentes contaminados son degradados principalmente por la reacción con radicales hidroxilo que se generan sobre la superficie del electrodo debido a la oxidación del agua [55].



Generalmente este tipo de procesos se pueden efectuar en celdas con división de los compartimientos anódico y catódico. El material del electrodo para su uso como ánodo puede ser Pt, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub> [56-57]. Actualmente, se ha encontrado que la eficiencia de estos procesos se ve favorecida sobre películas delgadas de diamante dopado con boro, ya que las reacciones que involucran la transferencia electrónica, se activan en la región del potencial de oxidación del agua, mientras que en los electrodos de diamante, los procesos se efectúan en las regiones de potencial del electrolito soporte [58]. En la Figura 2.5 se puede observar como se llevan a cabo las reacciones mencionadas.

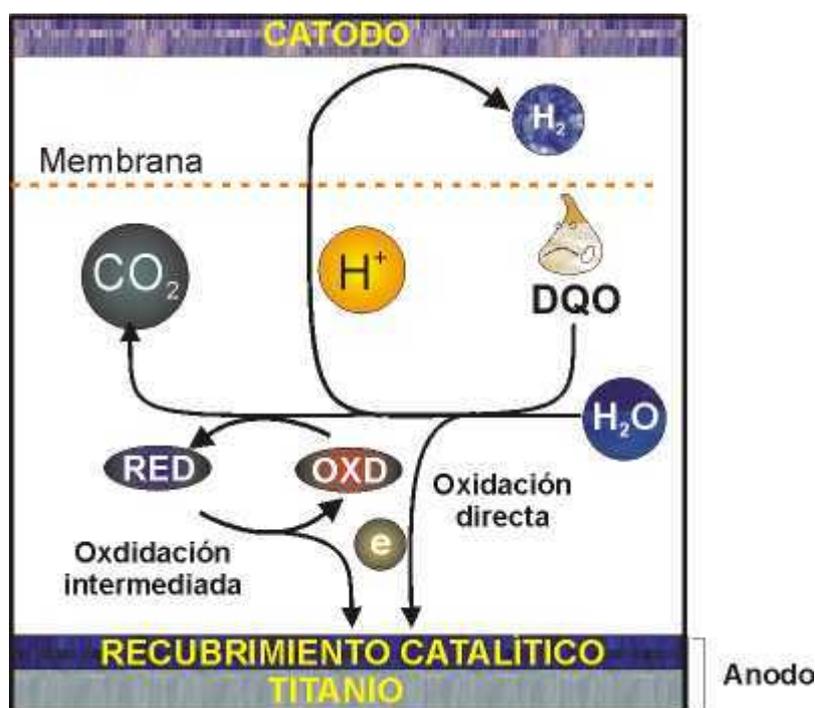


Fig. 2.5 Reacciones presentes en el proceso de Electro oxidación.

### II.2.3 Proceso Electro-Fenton.

Existen dos principales tipos de procesos de Fenton que involucran la producción electroquímica in situ de los reactivos correspondientes. Estos difieren en la forma en la que el hierro es introducido al sistema. En el proceso Fenton-catódico, el hierro es adicionado en forma de sal, como Fe (II) o Fe (III) o mediante la reducción de Fe (III) sobre el cátodo; en cambio en el proceso Fenton-anódico, la fuente de hierro es un ánodo de sacrificio de hierro [59].

#### II.2.3.1. Proceso Fenton-catódico.

En este proceso existe la posibilidad de la producción de los reactivos in situ tanto del Fe (II) y el  $H_2O_2$ . La fuente de Fe (II) puede ser directa por adición o puede ser producida mediante la reducción de Fe (III) sobre el cátodo. La fuente de  $H_2O_2$  es por la reducción de  $O_2$  gaseoso vía dos electrones, en el cátodo, como ya fue antes explicado.

La reducción del Fe (III) y O<sub>2</sub> puede suceder de manera simultánea y a velocidades comparables sobre el cátodo. Como el Fe (II) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> están en producción continua, es posible mejorar la eficiencia de degradación del contaminante, llegando así a su completa mineralización en vez de una parcial degradación como en los sistemas convencionales de la reacción de Fenton.

La celda electroquímica no tiene divisiones, donde el ánodo es de un material inerte como platino, titanio platinizado, TiO<sub>2</sub> o electrodos dimensionalmente estables (DSA por sus siglas en inglés). El cátodo debe de contener carbón, puede ser desde papel toray a base de carbón, tela de grafito, grafito, carbón reticulado (Vulcan), carbón vítreo, fieltro de carbón, sólo por mencionar algunos [60].

### **II.2.3.2. Proceso Fenton-anódico.**

La fuente de hierro en este proceso es un ánodo de sacrificio de Fe metálico. Este sistema consta de dos celdas con una conexión exterior eléctrica de puente salino y un cátodo a base de grafito. El tratamiento Fenton-anódico presenta varias ventajas sobre los procesos clásicos de Fenton [61].

- 1) Las condiciones de pH son ácidas (2-3) en comparación con el proceso Fenton-catódico, el cual ocurre a pH neutro, de aquí la alta eficiencia. El pH del efluente puede ser neutralizado por la mezcla de las soluciones de las medias celdas.
- 2) Ya que la especie Fe (II) es producida por electrólisis controlada utilizando un ánodo de sacrificio de hierro, no existe la necesidad de manejar sales de hierro Fe<sup>2+</sup>, las cuales son higroscópicas y fácilmente oxidables, así como las sales de Fe<sup>3+</sup> que son altamente corrosivas y oxidantes.

### **II.2.4 Proceso Fotoelectro-Fenton.**

Este proceso es una variante del proceso Electro-Fenton; se sigue el mismo principio de la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vía reducción de oxígeno, ahora incluyendo además de las sales de hierro, la presencia de radiación UV.

La Figura 2.6 muestra el mecanismo de formación de radicales libres  $OH^\bullet$  mediante el proceso Fotoelectro-Fenton.

De igual forma, como en el proceso foto-Fenton que se discutió en la sección II.1.2., la acción de la luz UV ocasiona el aumento de la regeneración del  $Fe^{2+}$ , es decir la radiación UV provoca la fotólisis de los complejos hidroxil-ferrosos formados durante el proceso EF por lo tanto se tiene un aumento en la concentración de los radicales  $OH^\bullet$  y por lo tanto la descomposición de los compuestos orgánicos se ve incrementada [62].

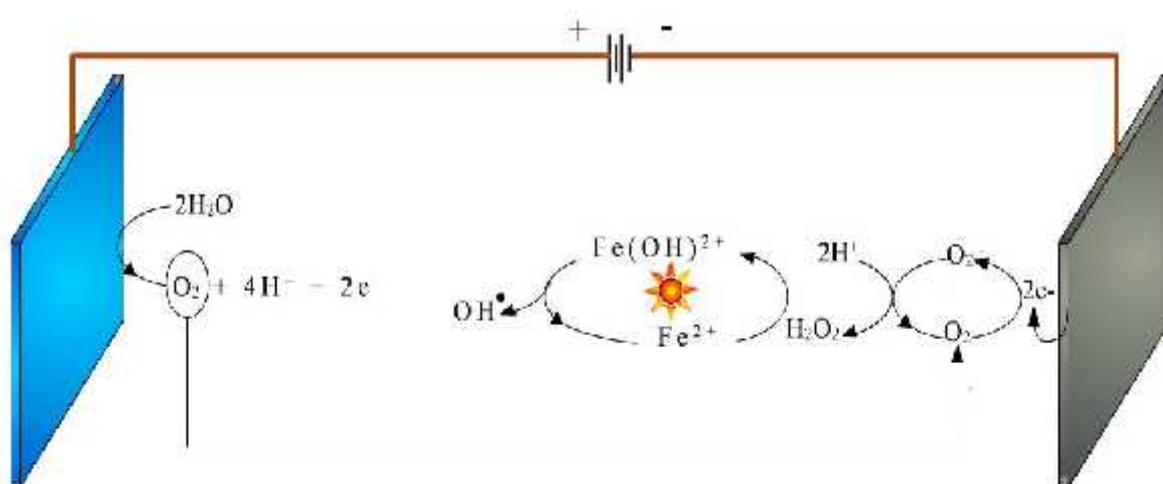


Fig. 2.6 Representación esquemática del proceso Fotoelectro-Fenton.

### II.2.5 FotoElectroCatálisis.

La fotocatalisis con  $TiO_2$  es empleada desde hace más de 50 años. La aplicación más reciente del dióxido de titanio es para la degradación de compuestos orgánicos de matriz compleja, presentes en efluentes contaminados.

El mecanismo de funcionamiento de la partícula de  $TiO_2$  fue presentado en la sección II.2.3, por lo que sólo se recordara que si el semiconductor es expuesto a una radiación UV con la longitud de onda adecuada, un electrón ( $e^-$ ) es excitado de la banda de valencia hacia la banda de conducción y deja un déficit de electrones, un hueco positivo ( $h^+$ ) en la banda de valencia.

El electrón migra hacia la superficie del  $\text{TiO}_2$ , donde reacciona, por ejemplo, con el oxígeno o  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbido para formar  $\text{O}^{2-}$  y  $\cdot\text{OH}$  respectivamente. Los huecos también migran a la superficie del óxido, donde oxidan el agua a radicales libres hidroxilo [63].

Sin embargo, existe una desventaja asociada al proceso fotocatalítico, la mayoría de los par hueco-electrón se recombinan antes de llegar a la superficie de la partícula, por consecuencia mucha de la radiación UV absorbida no genera  $\cdot\text{OH}$  y es transformada en calor, el cual provoca el aumento de la temperatura en el catalizador.

La recombinación ocurre tanto en superficie como en el seno del  $\text{TiO}_2$  [64]. Para evitar la recombinación de cargas e incrementar el aprovechamiento de la luz UV, la opción a seguir es el imponer un potencial positivo sobre la película de  $\text{TiO}_2$ .

Cualquier hueco generado en el seno de la partícula, puede ser transportado eficientemente a la superficie para la producción de radicales libres hidroxilo. El electrón migra por el contacto, donde la diferencia de potencial entre el  $\text{TiO}_2$  y el cátodo lo conducen hacia el circuito exterior y hacia el contra electrodo, donde la reacción que se lleva a cabo en ese electrodo es usualmente la reducción de  $\text{O}_2$  [65-67]. Las reacciones se presentan de manera esquemática en la Figura 2.7.

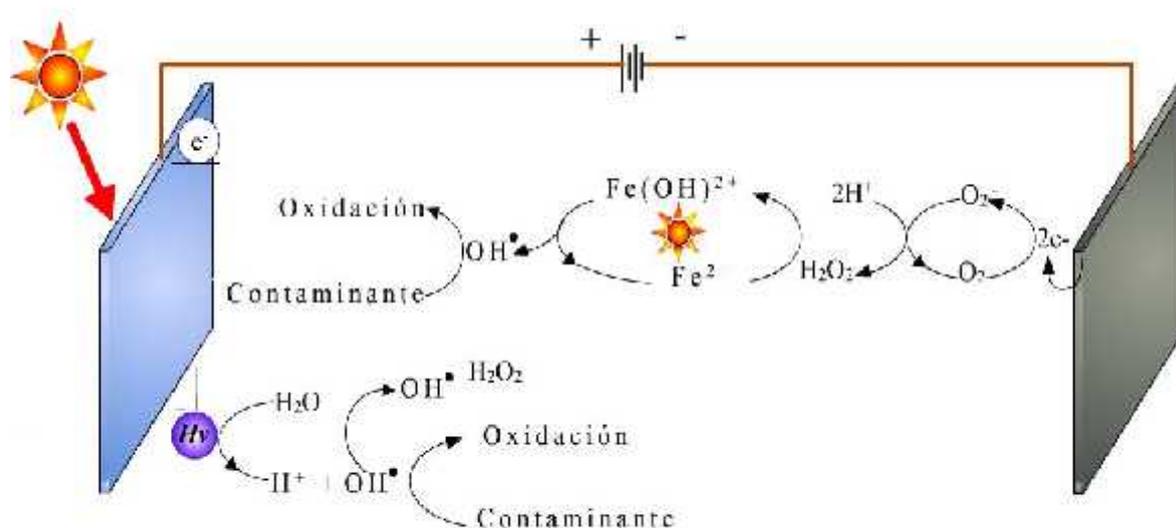


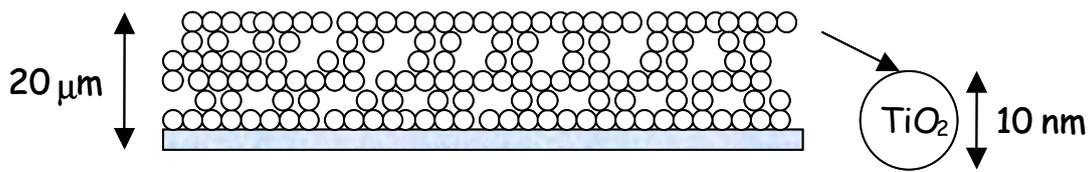
Fig. 2.7 Representación de los Procesos Fotoelectro-Fenton y Fotoelectrocatalisis.

### **II.2.5.1 Diferentes Soportes y métodos de preparación de depósitos nanocrystalinos semiconductores de TiO<sub>2</sub>.**

Los soportes utilizados para depósitos de TiO<sub>2</sub>, van desde fibras, placas, tubos y camas de vidrio, ITO, arena, sílica gel, trozos de cuarzo, fibra óptica, titanio y acero inoxidable, todos teniendo como característica una superficie rugosa [68].

En los trabajos reportados hasta el momento se mencionan diferentes tipos de depósitos, los cuales son [69]:

- ④ Inmersión, la ventaja de este proceso es el fácil anclaje del TiO<sub>2</sub> sobre superficies de formas complejas y de gran área.
- ④ Sol – gel, a partir de precursores alcóxidos se hace crecer las partículas directamente sobre el sustrato.
- ④ Oxidación electroquímica del metal, en este caso específicamente se trabaja con titanio para poder formar una capa de óxido en la superficie.
- ④ Térmica, funciona de igual manera que la oxidación electroquímica, la diferencia consiste en el crecimiento de la capa de óxido, que se lleva a cabo por el calentamiento del metal.
- ④ Electroforesis, consiste en aplicar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, todo a temperatura ambiente. Con esta técnica se puede controlar fácilmente el espesor de la película, esto se puede hacer con el control del tiempo de aplicación de la diferencia de potencial entre los electrodos. En la Figura 2.8 se puede observar como se deposita el TiO<sub>2</sub> mediante este método, así como el tamaño del depósito y de la partícula de dióxido de titanio [70].



**Fig. 2.8** Representación esquemática de un Electrodo Nanocristalino Semiconductor de  $\text{TiO}_2$ .

- ⊕ Spray acoplado a plasma.
- ⊕ Depósito por aerosol.
- ⊕ Sputtering.
- ⊕ Depósitos por fase líquida.

Una vez que se presentaron las limitantes de un sistema de iluminación de un reactor fotocatalítico nace probar el concepto de preparar los depósitos nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica electroforética sobre fibra óptica y posteriormente ensamblar un electrodo para su aplicación dentro de los procesos avanzados electroquímicos de oxidación.

### II.2.6 Antecedentes, Generalidades y Funcionamiento de las Fibras Ópticas.

La fibra óptica es un delgado hilo de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) fundido que conduce la luz más no la electricidad y su vida útil es ilimitada.

La historia de la comunicación por la fibra óptica es relativamente corta. En 1977, se instaló un sistema de prueba en Inglaterra; dos años después, se producían ya cantidades importantes de pedidos de este material.

Antes, en 1959, como consecuencia de los estudios en física enfocados a la óptica, se descubrió un nuevo uso de la luz, a la que se denominó rayo láser, que fue aplicado a las telecomunicaciones con el fin de que los mensajes se transmitieran a velocidades inusitadas y con amplia cobertura [71].

Sin embargo esta utilización del láser era muy limitada debido a que no existían los conductos y canales adecuados para transmitir las ondas electromagnéticas provocadas por la lluvia de fotones originados en la fuente denominada láser.

Fue entonces cuando los científicos y técnicos especializados en óptica dirigieron sus esfuerzos a la producción de un ducto o canal, conocido hoy como la fibra óptica. En 1966 surgió la propuesta de utilizar una guía óptica para la comunicación.

Esta forma de usar la luz como portadora de información se puede explicar de la siguiente manera: Se trata en realidad de una onda electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, con la única diferencia que la longitud de las ondas es del orden de micrómetros en lugar de metros o centímetros.

Un sistema de Fibras Ópticas se compone de tres elementos [72]:

### ● Generador de Luz

Dirige el flujo luminoso por una fuente de luz puntual, para concentrarlo al máximo en la entrada de las fibras ópticas. Existen tres tipos de generadores,

- 1) Equipados con lámpara de halógeno de baja presión con reflector dicróico (50-75 W), diseñados para instalaciones sencillas.
- 2) Generadores que disponen de una lámpara de halógeno (100-150 W) y un tren óptico de lentes de vidrio, de modo similar a los proyectores.
- 3) Incorporan una lámpara de halogenuros metálicos de arco corto (150-200 W) y un tren óptico de lentes. Estas lámparas ofrecen mayor eficiencia luminosa y por ello, se les utiliza en la iluminación ornamental de edificios.

### ● Fibra Óptica

También llamados guías de luz, suelen unirse por uno de los extremos (en terminal común que se conecta al generador) para formar un conjunto, llamado “arreglo” (bundle, por su nombre en inglés). Se caracteriza por la calidad de transmisión, sea en “capacidad” (cantidad de luz a transportar) como en “longitud” (longitud de los cables).

### ● Salida Óptica o Terminales

Cada tipo de fibra presenta un ángulo de apertura fijo, la luz se distribuye según dicho ángulo en el extremo de la fibra. Las salidas ópticas modifican el ángulo de emisión de la luz, concentrando o ampliando el haz mediante lentes u otros dispositivos.

El problema técnico que se había de resolver para el avance de la fibra óptica residía en las fibras mismas, que absorbían luz que dificultaba el proceso. Para la comunicación práctica, la fibra óptica debe transmitir señales luminosas a través de muchos kilómetros.

El vidrio ordinario tiene un haz luminoso de pocos metros. Se han desarrollado nuevos vidrios muy puros con transparencias mucho mayores que la del vidrio ordinario. Estos vidrios empezaron a producirse a principios de los setenta.

Antes de explicar directamente que es la fibra óptica, es conveniente resaltar ciertos aspectos básicos de óptica.

La luz en el vacío se mueve a una velocidad de aproximadamente de 300,000 Km/s, sin embargo, cuando se propaga por cualquier otro medio, la velocidad es menor. Así, cuando la luz pasa de propagarse por un cierto medio a propagarse por otro, su velocidad cambia, sufriendo además efectos de reflexión (la luz rebota en el cambio de medio, como la luz reflejada en los cristales) y de refracción (la luz, además de cambiar el módulo de su velocidad, cambia de dirección de propagación, por eso vemos una cuchara como doblada cuando está en un vaso de agua, la dirección de donde nos viene la luz en la parte que está en el aire no es la misma que la que está sumergida en el agua) [73-74].

Dependiendo de la velocidad con que se propague la luz en un medio o material, se le asigna un Índice de Refracción "n", un número deducido de dividir la velocidad de la luz en el vacío entre la velocidad de la luz en dicho medio. Los efectos de reflexión y refracción que se dan en la frontera entre dos medios dependen de sus Índices de Refracción.

La ley que rige estos fenómenos es conocida como la Ley de Snell que se presenta a continuación:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (17)$$

De una manera más esquemática se presentan los fenómenos de reflexión y refracción en la Figura 2.9, esto sucede cuando el índice de refracción del medio 1 es mayor que el del medio 2 [75].

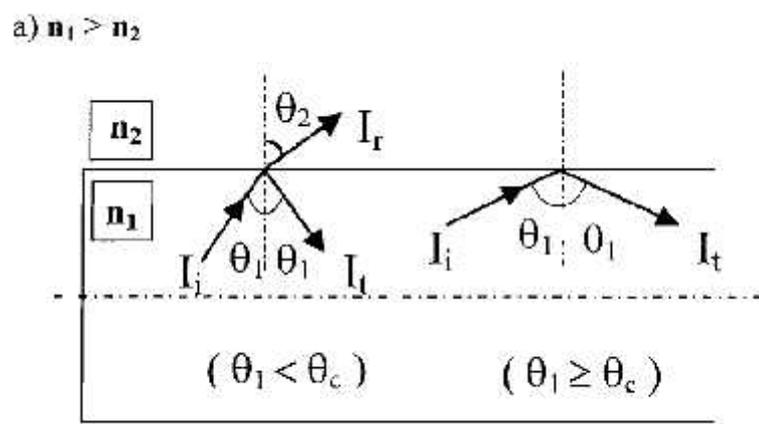


Fig. 2.9 Representación de los fenómenos de reflexión y refracción, respectivamente.

Los circuitos de fibra óptica son filamentos de vidrio (compuestos de cristales naturales) o plástico (cristales artificiales), del espesor de un cabello humano (entre 10 y 300 o hasta 1000 micras de diámetro). Llevan mensajes en forma de haces de luz que realmente pasan a través de ellos de un extremo a otro, donde quiera que el filamento vaya (incluyendo curvas y esquinas) sin interrupción.

El principio en que se basa la transmisión de luz por la fibra es la reflexión interna total; la luz que viaja por el centro o núcleo de la fibra incide sobre la superficie externa con un ángulo mayor que el ángulo crítico, de forma que toda la luz se refleja sin pérdidas hacia el interior de la fibra. Así, la luz puede transmitirse a larga distancia reflejándose un número muy grande de veces.

Para evitar pérdidas por dispersión de luz debida a impurezas de la superficie de la fibra, el núcleo de la fibra óptica está recubierto por una capa de vidrio con un índice de refracción mucho menor; las reflexiones se producen en la superficie que separa la fibra de vidrio y el recubrimiento. Este funcionamiento se puede observar claramente en la Figura 2.10 [76].

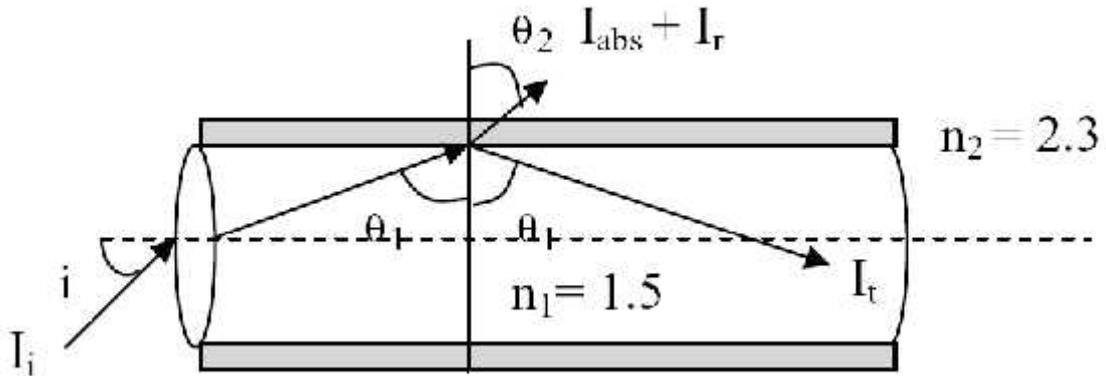


Fig. 2.10 Transmisión de la luz a través de una fibra óptica.

Existen varias clasificaciones de los diferentes tipos de fibras ópticas, una es de acuerdo a como transportan la luz dentro de ella:

- Fibra Monomodo (Monomode)

Potencialmente, esta es la fibra que ofrece la mayor capacidad de transporte de información. Tiene una banda de paso del orden de los 100 GHz/km. Los mayores flujos se consiguen con esta fibra, pero también es la más compleja de implantar.

La Figura 2.11 muestra que sólo pueden ser transmitidos los rayos que tienen una trayectoria que sigue el eje de la fibra, por lo que se ha ganado el nombre de "monomodo" (modo de propagación, o camino del haz luminoso, único). Son fibras que tienen el diámetro del núcleo en el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de las señales ópticas que transmiten, es decir, de unos 5 a 8 mm.

Si el núcleo está constituido de un material cuyo índice de refracción es muy diferente al de la cubierta, entonces se habla de fibras monomodo de índice escalonado. Los elevados flujos que se pueden alcanzar constituyen la principal ventaja de las fibras monomodo, ya que sus pequeñas dimensiones implican un manejo delicado y entrañan dificultades de conexión que aún se dominan mal.

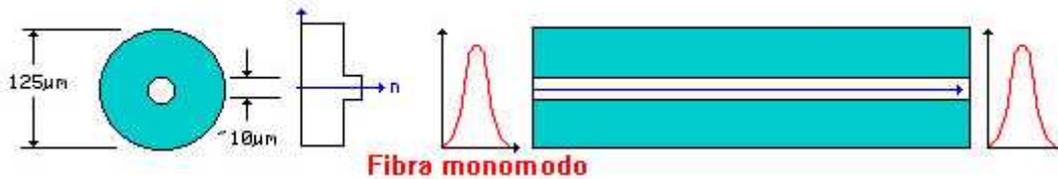


Fig. 2.11 Esquema de la Fibra Monomodo.

● Fibra Multimodo de Índice gradiente gradual (Multimode)

El principio de funcionamiento de las fibras multimodo de índice de gradiente gradual, se basa en que el índice de refracción en el interior del núcleo no es único y decrece cuando se desplaza del núcleo hacia la cubierta. Los rayos luminosos se encuentran enfocados hacia el eje de la fibra, como se puede ver en la Figura 2.12.

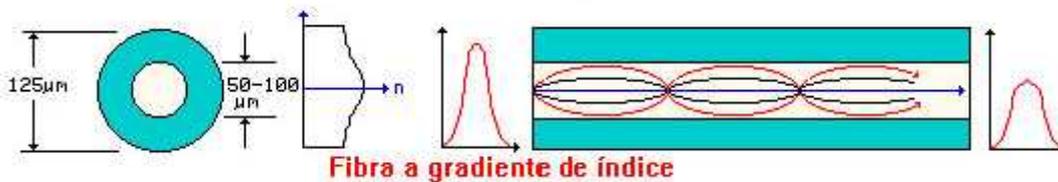
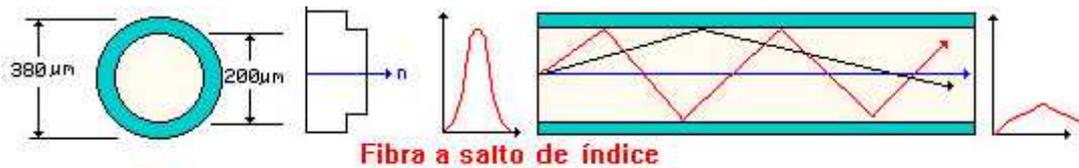


Fig. 2.12 Esquema de la Fibra Multimodo de índice gradual.

Estas fibras permiten reducir la dispersión entre los diferentes modos de propagación a través del núcleo de la fibra.

● Fibra Multimodo de Índice escalonado

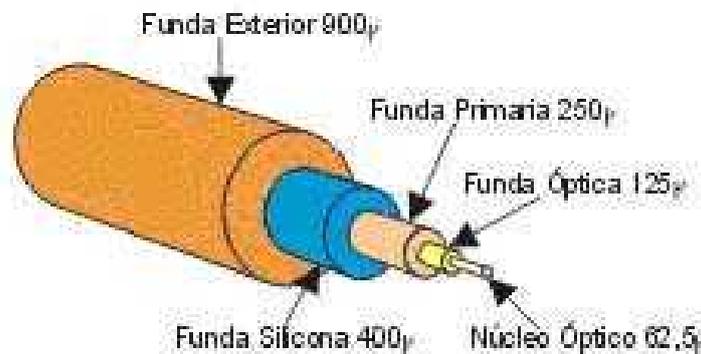
Las fibras multimodo de índice escalonado están fabricadas a base de vidrio, el núcleo está constituido por un material uniforme cuyo índice de refracción es claramente superior al de la cubierta que lo rodea. El paso desde el núcleo hasta la cubierta conlleva por tanto una variación brutal del índice, de ahí su nombre de índice escalonado. En la Figura 2.13 se puede apreciar de mejor forma como ocurre la propagación de la luz.



**Fig. 2.13** Propagación de la luz a través de una Fibra Multimodo de índice escalonado.

Los componentes principales de la fibra óptica son los siguientes (Figura 2.14) [77]:

- ⊕ El Núcleo: de sílice, cuarzo fundido o plástico - en el cual se propagan las ondas ópticas.
- ⊕ La Funda Óptica: generalmente de los mismos materiales que el núcleo pero con aditivos que confinan las ondas ópticas en el núcleo.
- ⊕ El revestimiento de protección: por lo general esta fabricado en plástico y asegura la protección mecánica de la fibra.

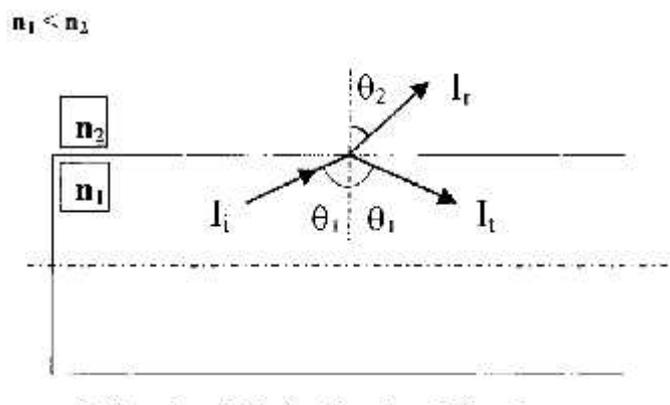


**Fig. 2.14** Componentes básicos de la Fibra Óptica.

## II.2.7 Sistemas Fotocatalíticos acoplados a Fibras ópticas.

Algunos estudios desarrollados en las últimas dos décadas han mostrado que las fibras ópticas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  pueden usarse en procesos de oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos presentes tanto en agua como en aire [78-80].

En estos sistemas la radiación UV es propagada a través de las fibras ópticas, que a su vez activa el recubrimiento de dióxido de titanio; siguiendo el principio de la ley de Snell, como se puede apreciar en la Figura 2.15, donde se muestra que si el índice de refracción del medio 2 es mayor que el del medio 1, ocurre el fenómeno de reflexión (fracción de luz ( $I_r$ ) que activa el  $\text{TiO}_2$ ) y una parte de la radiación UV es transmitida ( $I_t$ ), continuando su camino a lo largo de la fibra.



**Fig. 2.15** Transmisión de la radiación UV a través de una Fibra Óptica recubierta con  $\text{TiO}_2$ .

Este concepto ha sido explorado en un esfuerzo para superar algunas de las desventajas prácticas del uso del  $\text{TiO}_2$  soportado, como son la pobre área activa utilizada y el poco aprovechamiento de la luz UV [81].

Sin embargo existen varios problemas asociados al uso de este material de soporte, como es la limitante de la longitud de la fibra óptica, el espesor del recubrimiento fotocatalítico y la desactivación del  $\text{TiO}_2$  por el calentamiento [82].

Entre los años 1977 y 1980, Ollis y Marinangeli [23-25] fueron los primeros en realizar estudios a nivel teórico en esta materia. Sus conclusiones no fueron muy optimistas por los problemas ya mencionados; a pesar de estos hechos, reactores a base de fibras ópticas se han desarrollado con resultados prometedores [83-85].

De forma resumida se muestran en la Tabla 2.5 los diversos trabajos desarrollados hasta el momento sobre el uso de fibras ópticas en sistemas fotocatalíticos.

<i>Fecha</i>	<i>Autor</i>	<i>Fase</i>	<i>Tipo de Fibra</i>	<i>Molécula Degradada</i>
1980	Marinangeli		Sílice	Estudio Teórico sobre el funcionamiento de la F.O. rec. TiO <sub>2</sub>
1995	Nicola J. Peill	Líquido	Cuarzo	4 Clorofenol
1996	Nicola J. Peill	Líquido	Cuarzo	4 Cloro fenol / Oxalato / PCP
1997	Nicola J. Peill	Líquido	Cuarzo	4 Cloro fenol
1999	Lawrence W. Miller	Líquido	Sílice	Ac. Fórmico
1999	Lawrence W. Miller		Tubo de vidrio	Estudio de transmisión de la luz
2001	Wonyong Choi	Gas	Cuarzo	Acetona
2002	Joon-Chui Lee	Líquido	Tubo de vidrio	Paraquat (Herbicida)
2003	Hyunku Joo	Líquido	Plástico	Tricloroetileno
2003	Wen Wang	Gas	Sílice	Benceno
2003	Wen Wang		Sílice	Estudio de transmisión de la luz
2004	Anne Danion	Líquido	Sílice	Ac. Hidroxibutanodioico
2004	Anne Danion	Líquido	Sílice	Ac. Hidroxibutanodioico
2004	Jong-Min Lee	Líquido	Tubo de vidrio	Bifenol-A
2005	Jeffrey C. S. Wu	Gas	Cuarzo	CO <sub>2</sub>
2005	Hongfei Lin	Líquido	Cuarzo	1,2-diclorobenceno/Fenantreno
2006	Anne Danion	Líquido	Sílice	Fenamidona
2006	Nobuaki Hegishi	Líquido	Tubo de vidrio	Tolueno / Fenol

**Tabla 2.5** Diferentes estudios basados en fotocátalisis acoplado a Fibras Ópticas.

La gran parte de estos sistemas, se basan en el depósito del TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel, ya que como se ha discutido, la fibra óptica no es conductora de la electricidad, por lo que se requiere que el anclaje del dióxido de titanio sea directamente sobre el sustrato y por consecuencia, no se ha explorado el acoplamiento de estos sistemas a procesos electroquímicos de tratamiento de efluentes contaminados [86].

Al tener en cuenta esta limitante, se propone el uso de óxidos conductores para hacer conductora de electricidad la fibra óptica y poder hacer depósitos electroforéticos de  $\text{TiO}_2$  sobre ella y poder acoplarla a sistemas de reacción electroquímicos.

### **II.2.8 Óxidos Conductores.**

Una vez que se cuenta con la fibra óptica, como ya se mencionó, es necesario hacerla conductora de la electricidad mediante óxidos semiconductores sintetizados mediante spray-pirólisis.

Los óxidos semiconductores son películas delgadas ópticamente transparentes y eléctricamente conductoras que se encuentran dentro de varias aplicaciones como celdas solares, dispositivos electroquímicos, vidrio conductor y vidrio que soporta altas temperaturas [87].

Una combinación de transparencia y conductividad puede lograrse con diferentes tipos de materiales, un ejemplo pueden ser películas extremadamente delgadas de algunos metales, especialmente de Ag, Au o Cu. Su transmitancia luminosa es superior al 50% para una película sencilla.

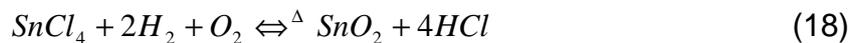
Una segunda categoría de este tipo de materiales, se encuentra entre los óxidos semiconductores de band gap amplio. El primer material que se observó con estas características fue el óxido de cadmio el cual fue reportado en el año 1951 [88].

Un comportamiento similar fue reportado 5 años más tarde para el óxido de indio, de acuerdo a la investigación una década posterior se obtuvieron películas de Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y el óxido de indio dopado ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , conocido por sus siglas en inglés como ITO), con excelentes propiedades ópticas y eléctricas.

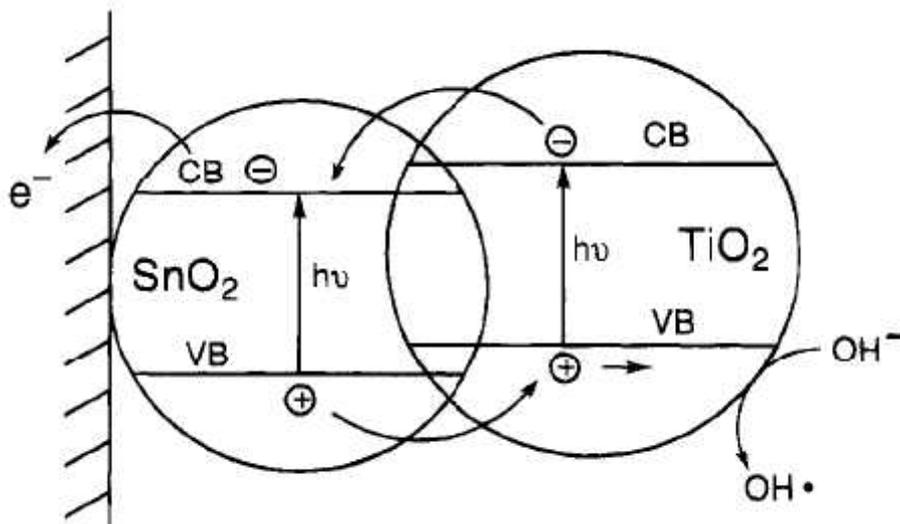
Junto al ITO, óxidos de estaño y cinc siguen siendo los materiales más estudiados dentro de los óxidos conductores. Sin embargo una gran variedad de alternativas han sido exploradas, las cuales incluyen,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{GaInO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , así como los diferentes métodos de depósito [89-94].

El óxido conductor, el cual se sintetizó para su uso en este trabajo fue el óxido de estaño dopado con antimonio ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , ATO por su nombre en inglés), ya que en la síntesis de este compuesto no es necesario una atmósfera inerte y lo económico del proceso [95].

La técnica de síntesis/deposición es por brushing-pirólisis, este método consiste en el depósito de la película con un tratamiento térmico posterior en atmósfera de aire donde se lleva a cabo la siguiente reacción [96]:



Además el uso del depósito a base de estaño dopado con antimonio se basó en las propiedades que se obtendrán al realizar el depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre éste, como es mencionado por Vinodgopal y colaboradores (1995) [97], donde muestra el principio de separación de cargas en un sistema acoplado de semiconductores  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .



**Fig. 2.16** Principio de separación de cargas en un sistema acoplado de semiconductores.

En la Figura 2.16 se esquematiza el mecanismo de separación de las cargas cuando es iluminado con radiación UV un sistema acoplado como se mencionó anteriormente. El band gap del  $\text{SnO}_2$  es de 3.5 eV ó 0.3 eV más alto que el  $\text{TiO}_2$ , por lo que para su activación, requiere radiación con longitud de onda más corta.

# Capítulo III

## **Desarrollo Experimental y Técnicas empleadas.**

En este capítulo se describen las diferentes técnicas tanto analíticas como electroquímicas, utilizadas en este trabajo, así como el tratamiento y preparación de las muestras para el desarrollo del electrodo a base de fibras ópticas. De igual manera se describen los materiales y reactivos empleados.

### **III.1 Pretratamiento de las Fibras Ópticas.**

Para tener una buena adherencia de los recubrimientos de anclaje a base de estaño dopado con antimonio sobre la fibra óptica de sílice (F.O., P600-12-UV/VIS. OceanOptics, Inc.), se realizó un ataque químico sobre toda la superficie de la fibra óptica con ácido Fluorhídrico (HF, 48.0-51.0 %, J.T. Baker).

Antes de comenzar la limpieza de la fibra, se calcinó el recubrimiento protector de poliamida a una temperatura de 400 °C durante 3 horas [98], posteriormente se hace una limpieza con agua deionizada, el siguiente paso consiste en sumergir las fibras ópticas de manera alternada en baños de ácido fluorhídrico y agua deionizada en intervalos de 1 minuto, todo esto en un lapso de 5 minutos. Para tener evidencia de la presencia de poros sobre la superficie se obtuvieron imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

### **III.2 Recubrimiento Conductor a base de Óxido de estaño dopado con Antimonio.**

Se preparó una solución 0.6 M de Cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_4$ , 98% Strem Chemicals) dopándola con Antimonio ( $\text{SbCl}_3$ , 99%-Sb Strem Chemicals), en una relación del 2% con respecto al dopante.

Se disuelve en Baño Maria el cloruro de estaño con metanol a una temperatura aproximadamente de 90 °C durante 30 minutos, una vez que este completamente disuelto se agrega el cloruro de antimonio previamente disuelto en ácido clorhídrico (HCl, 36.5-38.0 % J.T. Baker).

Una vez que la solución esta preparada, los depósitos se realizan de manera manual con ayuda de un pincel de cerda fina (técnica de brushing). Cuando se tiene el depósito se somete a una pirólisis térmica a 450 °C durante 10 minutos, esto para promover la formación de las especies oxidadas tanto del estaño como del antimonio. Esto permite obtener depósitos con buenas propiedades de conductividad eléctrica y transparencia óptica.

Los depósitos fueron caracterizados por SEM, Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX. Anexo 1), Difracción de rayos X (XRD. Anexo 2), Perfilometría (Anexo 3) y Voltametría Cíclica (CV. Anexo 4).

### **III.3 Depósito Electroforético del Dióxido de Titanio sobre fibras ópticas.**

Los recubrimientos de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ , Degusta P25, 80% anatasa, 20% rutilo, con un diámetro promedio de 20 nm) sobre las fibras ópticas se realizaron mediante proceso electroforético, que consiste en aplicar una diferencia de potencial de 4 V entre el cátodo (fibras ópticas) y el ánodo (placa de acero inoxidable), todo a temperatura ambiente. El proceso se probó a 60 segundos de depósito.

Las fibras a recubrir fueron inmersas en 250 ml de una suspensión coloidal (0.5 g de polvo de  $\text{TiO}_2$  en 5% v/v de 2- Propanol). Las dimensiones de la celda permiten una separación de los electrodos de 2 cm.

Después de tener el depósito electroforético, se deja secar por 30 minutos a temperatura ambiente para su posterior sinterización a una temperatura de 450 °C por 30 minutos en atmósfera de aire (Tube furnace, model 21100).



**Fig. 3.1** Celda Electroforética.



**Fig. 3.2** Horno tubular.

La caracterización de los recubrimientos fue hecha mediante SEM, XRD, perfilometría, transmisión de radiación UV mediante una fotorresistencia, producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante fotocatalisis y Voltamperometría cíclica.

#### **III.4 Medición de la transmisión de radiación UV mediante una Fotorresistencia para los depósitos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ y $\text{TiO}_2$ .**

Al iluminar internamente la fibra óptica, ocurre el fenómeno tanto de refracción como de reflexión (mencionado en la sección II.2.7). La fracción de radiación UV refractada en la fibra óptica es por una parte absorbida por el material  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ,  $\text{TiO}_2$  y otra parte disipada al vacío (aire), este fenómeno se puede observar claramente con las mediciones de transmisión de radiación UV mediante una fotorresistencia de un semiconductor sensible a la luz (CdS), este tipo de dispositivos de muestra en la Figura 3.3.



**Fig. 3.3** Fotorresistencia de CdS.

Al conectar la fotorresistencia a un multímetro (Fluke 45) se registran valores de resistencia con respecto a la cantidad de luz que puede detectar la fotorresistencia. El principio de este funcionamiento se describe con la siguiente relación:

$$\text{Resistencia ( } \Omega \text{ )} \propto \text{luz}^{-1} \quad (19)$$

Las mediciones se llevan a cabo en un cuarto oscuro, debido a la sensibilidad del dispositivo, las terminales de la fotorresistencia son conectadas a las terminales del multímetro; la cabeza de la fotorresistencia es colocada directamente sobre la fuente de iluminación para registrar los valores de resistencia de acuerdo a la ecuación (19).

### **III.5 Caracterización Electroquímica.**

En los recubrimientos de anclaje (Sn/Sb), la caracterización electroquímica consistió en observar la respuesta que estos presentaban mediante la técnica de Voltametría Cíclica (CV), donde se utilizó como electrolito soporte Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% J.T. Baker) 0.5 M, como electrodo de trabajo, las fibras ópticas recubiertas con óxido de estaño dopado con antimonio, el electrodo auxiliar fue tela de carbono (Electrochem Inc.) y electrodo de referencia  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , todo esto en atmósfera inerte. Se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB Mod. PGSTAT30.

Para las pruebas electroquímicas del  $\text{TiO}_2$  soportado en las fibras, se montó el mismo sistema descrito anteriormente. Con estas pruebas se obtuvo el área electroactiva del electrodo.

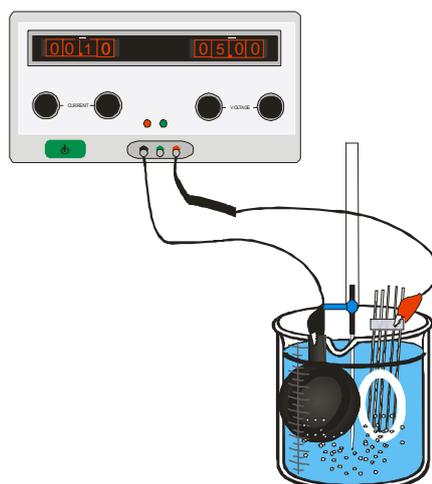


Fig. 3.4 Celda Electroquímica.

### III.6 Producción Fotocatalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En esta prueba se coloca el electrodo a base de fibra óptica dentro de un volumen de 400 ml de buffer de sulfatos ajustado a pH = 3, previamente saturado con O<sub>2</sub>, a continuación se lleva a cabo la iluminación del electrodo tanto interna como externamente con una lámpara de luz UV de mercurio a baja presión (UVP inc.) a una longitud de onda ( ) de 254nm y potencia de 21W/cm<sup>2</sup>. Para observar si existía alguna diferencia en el tipo de iluminación, se toman muestras para su titulación de acuerdo al método de cuantificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado durante las electrólisis se determinó por el método de titulaciones con oxisulfato de titanio (IV) (Oxisulfato de titanio (IV), 99.99%, ca. 15wt. % solución de ácido sulfúrico diluido, ALDRICH), que se basa en la medida de la intensidad del color del complejo que se forma entre el peróxido de hidrógeno y el reactivo a una longitud de onda de 406 nm [99].

La generación de peróxido en un semiconductor, en este caso TiO<sub>2</sub>, se hace de acuerdo a las siguientes reacciones (23 y 24) [100]:





La reacción es una reacción parásita, ya que es la única forma de cuantificar que es lo que sucede cuando se tiene diferente tipo de iluminación sobre el semiconductor.

### III.7 Electro generación de Peróxido de Hidrógeno.

La producción del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), se lleva a cabo mediante la reducción de oxígeno disuelto en la solución, vía dos electrones, sobre el electrodo de trabajo a base de tela de grafito con un área geométrica de  $69 \text{ cm}^2$  (Electrochem, Inc), como contra electrodo se tiene la fibra óptica recubierta con  $TiO_2$  con un área geométrica de  $8 \text{ cm}^2$ . El electrolito soporte utilizado es buffer de sulfatos ( $Na_2SO_4$  Karal, 7039) ajustado a  $pH = 3$  con ácido sulfúrico concentrado. El sistema es controlado galvanostáticamente por una fuente de poder GW Model:GPR-1820HD.

Las muestras del  $H_2O_2$  electro generado son tomadas del sistema de reacción acoplado con el electrodo de fibra óptica (SR-II, F.O), este se muestra en la Figura 3.5. El dispositivo consta de tres cámaras individuales de 9 cm. de longitud y 5.5 cm. de diámetro interior. El material con el que se construyó el reactor es acrílico. Para el sistema se probó una corriente de 0.1 A y flujo de 80 L/h. El bombeo de las disoluciones se realizó con ayuda de una bomba de diafragma Shurflo, mod. 2088-594-154.



Fig. 3.5 Sistema de Reacción II, acoplado con fibras ópticas.

### **III.8 Procesos Avanzados Electroquímicos de Oxidación (PEOA).**

Una vez que se tiene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en la disolución, se llevan a cabo 3 diferentes PEOA y un control que se nombrara Oxidación directa, para probar la degradación de compuestos orgánicos.

El compuesto con el que se realizaron los ensayos es el compuesto tipo, Anaranjado II (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S, ALDRICH), primero se llevo a cabo la oxidación directa utilizando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro generado y en durante toda la prueba de degradación del compuesto se tiene la presencia de energía eléctrica. El siguiente proceso probado es la Fotólisis, proceso foto asistido, donde la iluminación se llevo a cabo una lámpara de luz UV de mercurio a baja presión (UVP inc.) a una longitud de onda (  $\lambda$  ) de 254 nm y potencia de 21 W/cm<sup>2</sup>.

Otro proceso utilizado es con el Reactivo de Fenton y su variable foto asistida (FotoFenton), basados en agregar cantidades catalíticas de iones de Fe<sup>2+</sup> en forma de sulfato de hierro (II) (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, J.T. Baker) con una concentración de 0.2 mM. De igual manera que en la fotólisis la iluminación se realizo con la misma lámpara de luz UV de mercurio a baja presión.

Para todos los PEOA se prepararon disoluciones acuosas de 15 ppm del contaminante modelo. La remoción del color se evalúa determinando la absorbancia de del colorante a una longitud de onda de 487 nm, esta prueba se llevo a cabo con espectrofotómetro UV-VIS con automuestreador (Agilent Technologies. Anexo 5). La disminución del carbón orgánico total se siguió con el equipo Shimadzu TOC-VCSN (Anexo 6).

# Anexos

## A. 1 Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX).

Algunas veces, esta técnica es también conocida como EDS o EDAX. Es una técnica utilizada para identificación de la composición elemental de una muestra o área de interés sobre la misma muestra. El sistema de análisis funciona de forma integrada con un microscopio de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés).

Durante el análisis, la muestra es bombardeada con un haz de electrones dentro del microscopio electrónico. En el bombardeo, los electrones colisionan con los electrones de los átomos que constituyen la muestra. Un espacio vacante por un electrón desplazado de niveles internos, eventualmente es ocupado por un electrón de mayor energía de niveles exteriores. Para ser capaz de hacer la transferencia, el electrón externo, debe ceder algo de su energía mediante la emisión de un rayo X.

La cantidad de energía liberada por la transferencia del electrón, depende de cual nivel es transferido, así como del nivel a donde se transferirá.

Dependiendo de que elemento, el átomo libera un rayo X con la cantidad de energía específica de acuerdo al elemento en cuestión. De acuerdo a la medición de esta energía, es posible establecer los elementos que se encuentran en la muestra.

El resultado de este análisis se puede presentar en forma de espectro EDX (o también conocido como microanálisis), este se puede observar en la figura A.1.1.

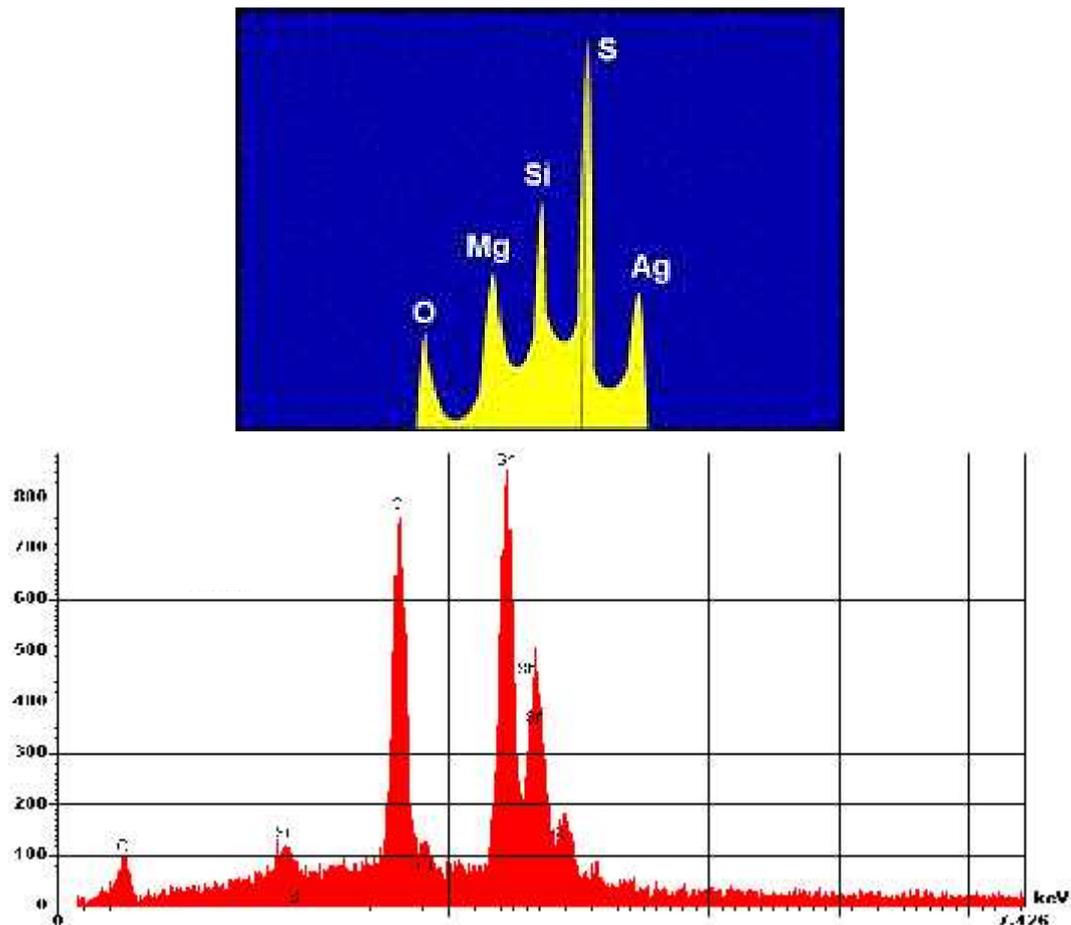


Fig. A.1.1. Tipos de espectros (EDX).

El espectro es una gráfica que relaciona la frecuencia con la que es recibido un rayo X para cada nivel de energía. Cada una de estas señales, es única para cada átomo, por lo tanto corresponde a un sólo elemento. Entre mas grande la señal, mas cantidad de ese elemento esta presente en la muestra.

## A. 2 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (figura A.2.1).

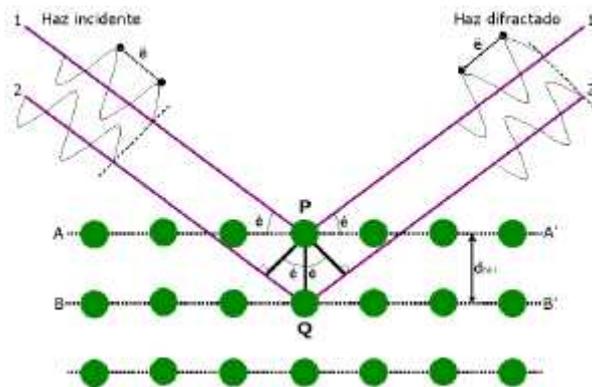


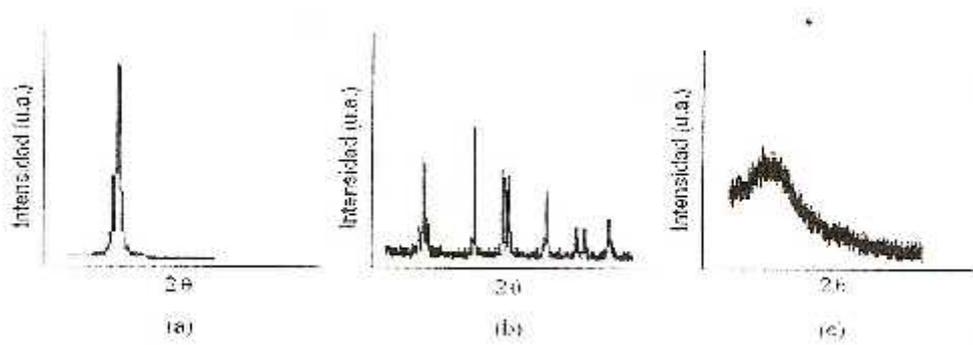
Fig. A.2.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos x tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la *Ley de Bragg*, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Esta ley se presenta a continuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen } \theta \quad (1)$$

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Un patrón de difracción de rayos X se obtiene de hacer un barrido del ángulo de  $2\theta$  y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un sólo pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad (material monocristalino), con más de un pico el material es policristalino, mientras que un pico muy ancho, indica que el material es amorfo, como se puede observar en la figura A.2.2.



**Fig. A.2.2** Patrones de difracción: (a) Material monocristalino, (b) material policristalino y (c) material amorfo.

Las muestras deben ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

### **A. 3 Perfilometría**

Existen innumerables aplicaciones para las cuales es necesario conocer la topografía de la superficie de un objeto y determinar así la forma microscópica que éste presenta.. Este análisis puede formar parte, por ejemplo, de un procedimiento de control de calidad.

Los perfilómetros confocales permiten medir la altura de superficies con textura muy variable (desde superficies muy rugosas hasta superficies pulidas) barriendo la muestra verticalmente por etapas de manera que cada punto de la superficie pasa a través del foco.

La altura de la superficie en cada punto se obtiene detectando la posición del valor máximo de la respuesta axial. Debido a que solamente se iluminan a la vez uno o unos pocos puntos de la superficie, es necesario efectuar un barrido en el plano con el fin de construir la respuesta axial, es decir, la imagen confocal, en cada etapa vertical para todos los puntos contenidos dentro del campo de visión del objetivo utilizado.

Ejemplos de este tipo de perfilómetro se describen, un dispositivo óptico que utiliza una trayectoria de haz confocal con una matriz de fuentes de luz y una matriz de detectores. La matriz de iluminación se proyecta en un plano focal que se encuentra en la superficie del objeto o cerca de la misma. La radiación que se refleja en el plano focal se dirige directamente, a través de un divisor de haz, sobre la superficie receptora de un dispositivo CCD. La representación de la matriz de iluminación en la superficie receptora se realiza de tal manera que las zonas sensibles a la luz del receptor actúan como diafragmas confocales.

Las señales de los elementos del detector que reciben solamente la luz que se dispersa fuera del plano focal no se tienen en cuenta, o se hace de manera independiente, en la evaluación. En la figura A.3.1 muestra un ejemplo de un perfilómetro.



**Fig. A.3.1** Perfilómetro.

#### **A. 4 Voltametría Cíclica (CV)**

Técnica que se caracteriza por la señal que se observa una vez que se aplica al electrodo de trabajo un potencial; las condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución, la señal resultante es de forma triangular (figura A.4.1).

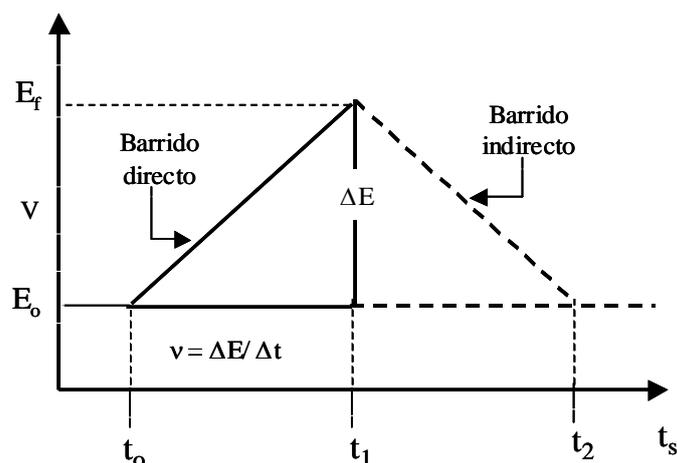


Fig. A.4.1 Señal de excitación CV.

El potencial se varia linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , este ciclo puede ser repetido cuantas veces se requiera. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llama *potencial de inversion*. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un ensayo dado, es aquel en el que tienen lugar los procesos de oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies.

En la figura A.4.2 se puede observar la variación de corriente cuando una disolución de 6nM en  $K_3Fe(CN)_6$  y 1M en  $KNO_3$  se somete a la señal de excitación que anteriormente se ha descrito (el electrodo de trabajo usado para esta experiencia es un microelectrodo estacionario de platino y el electrodo de referencia es de calomelanos saturado).

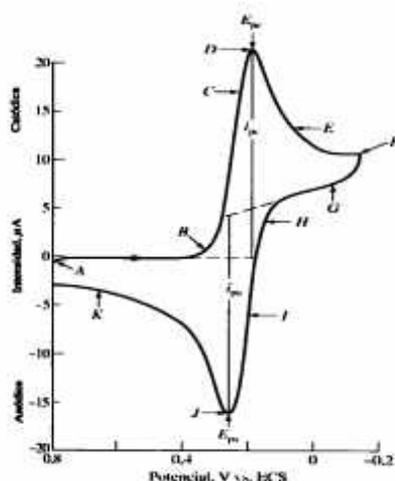


Fig. A.4.2 Perfil de la especie  $K_3Fe(CN)_6$  sobre un electrodo de platino.

Esta técnica es usada, principalmente, como herramienta para análisis cualitativo. Y los parámetros principales que permiten la identificación del analito son: el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), la corriente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) y la corriente de pico anódico ( $I_{pa}$ ). (Todos estos puntos están especificados en la figura A.4.2).

Otro uso de esta técnica es el estudio de los mecanismos y cinéticas de los procesos de óxido/reducción. A menudo, los voltamperogramas revelan la presencia de intermedios en las reacciones de óxido/reducción.

### **A. 5 Espectrofotometría UV-Visible**

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

Todas las sustancias pueden absorber energía radiante, aun el vidrio que parece ser completamente transparente, absorbe longitud de ondas que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del infrarrojo.

La absorción de las radiaciones ultravioleta, visibles e infrarrojas depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida; la energía radiante no puede producir ningún efecto sin ser absorbida.

El color de las sustancias se debe a que éstas absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y sólo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida.

La espectrofotometría usa haces del espectro electromagnético y usa radiaciones del campo UV de 80 a 400 nm principalmente de 200 a 400 nm y usa haces de luz visible de 400 a 800 nm , por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta visible del espectro.

En esta técnica se tiene una ley importante, conocida como la ecuación de Lambert-Beer:

$$I/I_0 = 10^{-klc} \quad (2)$$

Donde  $I$  es el rango de luz captado por el tubo de fotocolorimetría,  $I_0$  es el rango de luz que sale del tubo de fotocolorimetría y que va a llegar a la celda fotoeléctrica donde es captada y medida y transformada en unidades de absorbencia o de densidad óptica,  $k$  es la capacidad de captación del haz del campo electromagnético  $l$  es la longitud del tubo de fotocolorimetría en cm, y  $c$  es la concentración de la muestra ya ubicada en el tubo de fotocolorimetría.

La ecuación simplificada de la ley de Lambert-Beer comprende a la *mínima* ecuación que relaciona la concentración, la absorbencia de la muestra y el factor de calibración. El factor de calibración relaciona la concentración y la absorbencia de los estándares.

Un espectrofotómetro típico posee cuatro componentes básicos:

- 1) Una fuente de radiación, que tiene intensidad constante en el rango de longitud de onda que cubre (usualmente es lámpara de tungsteno para luz visible y deuterio para ultravioleta).
- 2) Un compartimiento para la muestra.
- 3) Un monocromador, que separa la banda de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimiento de la muestra.
- 4) Un fotodetector, que mide cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

En general, los espectrofotómetros miden en % de transmitancia (T) y absorbancia (A). El porcentaje de transmitancia se refiere a la cantidad de radiación que pasa a través de la muestra y alcanza el detector. Una solución no absorbente, mostrará una lectura de 100% de transmitancia en un espectrofotómetro calibrado.

Las unidades de absorbancia van de 0 a 2. La absorbancia se relaciona con la transmitancia como:

$$A = -\log \frac{1}{T} \quad (3)$$

### **A. 6 Carbono Orgánico Total (COT)**

Esta técnica, desde hace tiempo se ha utilizado en los procesos de purificación para medir la calidad del agua para beber mediante el contenido de carbono.

El carbono orgánico total en aguas subterráneas y superficiales, proviene de fuentes naturales y sintéticas, como ácidos húmicos y fúlvicos, aminas, detergentes, pesticidas, fertilizantes, herbicidas, químicos de origen industrial y colorantes textiles.

En 1970 los análisis de COT surgieron como una alternativa a las técnicas clásicas como la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO).

Para entender el proceso de análisis, se presenta la siguiente terminología:

-  Carbono total (TC): todo el carbón presente en la muestra, incluye tanto el orgánico como el inorgánico.
-  Carbono Inorgánico (IC): carbonatos, bicarbonatos, dióxido de carbono disuelto.
-  Carbono Orgánico Total (COT): material derivado de vegetación en descomposición, crecimiento bacteriológico, actividad metabólica de organismos vivos o la oxidación de la materia mediante compuestos químicos.

El funcionamiento del equipo esta basado en el método de combustión de las muestras en presencia de un catalizador de platino soportado sobre esferas de alúmina, y el análisis del gas resultante ( $\text{CO}_2$ ) mediante un detector de infrarrojos no dispersivo, ampliamente utilizado en las mediciones de  $\text{CO}_2$ . La señal analógica de salida del detector de infrarrojos genera un perfil y el procesador calcula su área. El área de ese perfil es proporcional a la concentración del TC o IC de la muestra.

En la figura A.6.1 se muestra una fotografía del analizador de carbón orgánico total empleado en este trabajo.



**Fig. A.6.1** Analizador de Carbón Orgánico Total Shimadzu COT-V<sub>CSN</sub>.

## Referencias

- [1].- J. M. Peralta-Hernández, Salvador Mejía, Luis A. Godínez, Yunny Meas-Vong. *Application of Analytical Chemistry in Environmental Research*. Ed. Research Signpost. (2005); 101-130. ISBN: 8130800578. Estadísticas del Agua 2007.
- [2].- Didier Robert, Sixto Malato. *The Science of the Total Environment* 29 (2002) 85.
- [3].- Nader M, Al-Bastak. *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 935.
- [4].- Alam G. Trovó, Willian C. Paterlini, Raquel F. Pupo Nogueira. *Journal of Hazardous Materials* 137:3 (2006) 1577.
- [5].- Delphine Vialaton and Claire Richard. *Aquat. Sci.* 64 (2002) 207–215.
- [6].- I. Oller, W. Gernjak, M.I. Maldonado, L.A. Perez-Estrada, J.A. Sanchez-Perez, S. Malato. *Journal of Hazardous Materials*. 138:3 (2006) 507.
- [7].- Gianluca Li Puma and Po Lock Yue. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 3238.
- [8].- M.D. Nikolaki, D. Malamis, S.G. Pouloupoulos, C.J. Philippopoulos. *Journal of Hazardous Materials*. 137:2 (2006) 1189.
- [9].- Junghoryuand Wonyong Choi. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7034.
- [10].- May S.M. Chan, Rod J. Lynch. *Environ. Chem. Lett.* 1 (2004) 157.
- [11].- C. Tang, V. Chen. *Water Research* 38 (2004) 2775.
- [12].- F. Campus, P. Bonhoöte, M. Gratzel, S. Heinen, L. Walder. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 56 (1999) 281.
- [13].- J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 120.

---

[14].- Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, Andrej Ghicov, Patrik Schmuki. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1133.

[15].- Teruhisa Ohno, Zenta Miyamoto, Kazumoto Nishijima, Hidekazu Kanemitsu, Feng Xueyuan. *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 62.

[16].- Ganesh Balasubramanian, Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidan, Isabelle Baudin, Jean-Michel Lainé. *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 73.

[17].- B. Serrano, H. de Lasa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4705.

[18].- A. D. Belapurkar, P. Sherkhane, S. P. Kale. *Current Science*, Vol. 91, no. 1 (2006) 73.

[19].- Susann Meyer, Roger Gorges, Günter Kreisel. *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 3319.

[20].- Anne Danion , Jean Disdier , Chantal Guillard , Fethi Abdelmalek, Nicole Jaffrezic-Renault. *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 213.

[21].- Anne Danion, Claire Bordes, Jean Disdier, Jean-Yves Gauvrit, Chantal Guillard, Pierre Lantéri, Nicole Jaffrezic-Renault. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 161.

[22].- Anne Danion, Jean Disdier, Chantal Guillard, Olivier Paise, Nicole Jaffrezic-Renault. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 274.

[23].- Richard E. Marinangeli, David F. Ollis. *AIChE* Vol. 23 no. 4 (1977) 415.

[24].- Richard E. Marinangeli, David F. Ollis. *AIChE* Vol. 26 no. 6 (1980) 1000.

[25].- Richard E. Marinangeli, David F. Ollis. *AIChE* Vol. 28 no. 6 (1982) 945.

- [26].- J.M. Peralta-Hernández, Yunny Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado, Luis A. Godínez. *Water Research* 40 (2006) 1754.
- [27].- Niyaz Mohammad Mahmoodia, Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee. *Journal of Hazardous Materials B* 133 (2006) 113
- [28].- William Kostedtiv, Jackdrewiega, David W., Mazy, C.K., Seung-Woolee, Wolfgangasigmund, Chang-Yuwu, Paul Chadik. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8052.
- [29].- I.K. Konstantinou and T.A. Albanis. *Applied. Catalysis. B. Environmental.* 49 (2004) 1.
- [30].- Parsons, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.* (2004), IWA publishing.
- [31].- J.M. Peralta-Hernández, Yunny Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado, Luis A. Godínez. *Dyes and Pigments* 76:3 (2008) 656.
- [32].- Sylwia Mozia, Maria Tomaszewska, Antoni W. Morawski. *Dyes and Pigments* 212:1-3 (2007) 141.
- [33].- Jeffrey C.S. Wu, Hung-Ming Lin, Chao-Ling Lai. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 194.
- [34].- Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. (2001), *Red Cyted VIII-G*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, Capitulo 1.
- [35].- Enric Brillas, Miguel Angel Banos, Sergi Camps, Conchita Arias, Pere-Lluís Cabot, Jose Antonio Garrido, Rosa Maria Rodriguez. *New. J. Chem*, 28 (2004) 314.

---

[36].- P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernanrd, A. Ramabaud. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 877.

[37] Blanco Galvez, J., Malato Rodriguez, S., Estrada Gasca, C.A., Bandala, E.R., Gelover, S., Leal, T. *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. (2001), *Red Cyted VIII-G*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, Capitulo 3.

[38].- Yang Deng, James D. Englehardt. *Water Research* 40 (2006) 3683.

[39].- W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave. *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 462.

[40].- M.E. Balmer, B. Sultzberger. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2418.

[41].- Sara Amélia O. Galvão, André L.N. Mota, Douglas N. Silva, José Ermírio F. Moraes, Cláudio A.O. Nascimento, Osvaldo Chiavone-Filho. *Science of the Total Environment* 367:1 (2006) 42.

[42].- A. Bozzi, I. Guasaquillo, J. Kiwi. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 203.

[43].- Hung-Yee Shu, Hung-Jung Fan, Ming-Chin Chang, Wen-Pin Hsieh. *Journal of Hazardous Materials B* 129 (2006) 73.

[44].- Jong-Min Lee, Moon-Sun Kim, Byung-Woo Kim. *Water Research* 38 (2004) 3605.

[45].- Ladislav Kavan, Katerina Kratochvilová, Michael Grätzel. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 395 (1995) 91.

[46].- Kohei Uosaki, Michio Koinuma, Shen Ye. *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*. (1999) 737.

- [47].- Kissinger, P. T., Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 638.
- [48].- Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1.
- [49].- Mills, A., Le Hunte, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1.
- [50].- Parmon, V. N. *Catalysis Today* 39 (1997) 137.
- [51].- Pilar Fernandez Ibáñez, F. Javier De las Nieves López, Sizto Malato Rodríguez. Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. CIEMAT.
- [52].- P. Janos, H. Buchtová, M. Rýznarvá. *Water Research* 37 (2003) 4938.
- [53].- K.Rajeshwar, J.G.Ibañez, G.M.Swain, *J. of Appl. Electrochem.* 24 (1994)1077.
- [54].- S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter. *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 99.
- [55].- Marco A. Quiroz Gabriel Gójon Z. Electro oxidación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Puebla, México.
- [56].- Ch. Comninellis, C. Pulgarin. *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 703.
- [57].- Ch. Comninellis, C. Pulgarin. *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 335.
- [58].- B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. de Battistia. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1991) 970.
- [59].- E. Brillas, J. C. Calpe, J. Casado. *Water Research* 34 (2000) 2253.

- 
- [60].- J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G.W. Reade, F.C. Walsh. *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 203.
- [61].- Z. Quiang, J-H. Chang, C.P. Huang. *Water Research* 36 (2002) 85.
- [62].- E. Guiverach. N. Oturan, M.A. Oturan. *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 165.
- [63].- Mika Helin, Qinghong Jiang, Hanna Ketamo, Markus Hakansson, Anna-Maria Spehar, Sakari Kulmala, Timo Ala-Kleme. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 725.
- [64].- Eunyong Bae, Wonyong Choi. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 147.
- [65].- J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago. *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 337.
- [66].- Robin Morand, Christian Lopez, Milena Koudelka-Hep, Piotr Kedzierzawski, Jan Augustynski. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7218.
- [67].- Junshui Chen, Meichuan Liu, Li Zhang, Jidong Zhang, Litong Jin. *Water Research* 37 (2003) 3815.
- [68].- Jianguo Yuu, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao. *Thin Solid Films.* 379 (2000) 7.
- [69].- J.A. Byrne B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B. McKinney, M. Rouse. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 25.
- [70].- J. Manríquez, Luis A. Godínez. *Thin Solid Films* 515 (2007) 3402.
- [71].- ByoungHo Lee. *Optical Fiber Technology* 9 (2003) 57.
- [72].- Thorlabs Inc. [www.thorlabs.com](http://www.thorlabs.com)
- [73].- Lawrence W. Miller, M. Isabel Tejedor, Bryce P. Nelson, Marc A. Anderson. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8490.

- [74].- O.A. Jaramillo, L.G. Arriaga, P.J. Sebastian, A.M. Fernandez, J.A. del Rio. *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 23 no. 11 (1998) 985.
- [75].- Douglas A. Skoog, James J. Leary. *Análisis Instrumental*. 4 ed. (1994) 76.
- [76].- Wen Wang, Young Ku. *Chemosphere* 50 (2003) 999.
- [77].- Fibremex. [www.fibremex.com](http://www.fibremex.com)
- [78].- Wonyong Choi, Joung Yun Ko, Hyunwoong Park, Jong Shik Chung. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 209.
- [79].- Wen Wang, Young Ku. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 47.
- [80].- Charles V. Rice, Daniel Raftery. *Chem. Commun.* (1999) 895.
- [81].- Lawrence W. Miller, Isabel Tejedor-Tejedor, Marca Anderson. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2070.
- [82].- Nicola J. Peill, Michael R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2974.
- [83].- Nicola J. Peill, Michael R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2806.
- [84].- Nicola J. Peill, Michael R. Hoffmann. *Journal of Solar Energy Engineering* 119 (1997) 229.
- [85].- Nicola J. Peill, Lisa Bourne, Michael R. Hoffmann. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 221.
- [86].- Ren-De Sun, Akira Nakajima, Itaru Watanabe, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 111.
- [87].- C.G. Granqvist, A. Hultaker. *Thin Solid Films* 411 (2002) 1.

- 
- [88].- Aicheng Chen, Stephanie Nigro. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13341.
- [89].- B. Bessaïs, N. Mliki, R. Bennaceur. *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993) 116.
- [90].- B. Thangaraju. *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [91].- Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler. *Journal of Electroceramics* 14 (2005) 103.
- [92].- C. R. Chenthamarakshan, Yong Ming, Krishnan Rajeshwar. *Chem. Mater.* 12 (2000) 3538.
- [93].- Carmem L.P.S. Zanta, Pierre-Alan Michaud, Ch. Comninellis, Adalgisar de Andrade, Julien F.C. Boodts. *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 1211.
- [94].- E. Elangovan, K. Ramamurthi. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5 (2) (2003) 45
- [95].- E. Elangovan, K. Ramamurthi. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5(2), (2003) 415.
- [96].- C.G. Fonstad, A. Linz, R.H. Rediker. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science.* 1969. 116(9).1269.
- [97].- K. Vinodgopal, Prashant V. Kamat. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 841.
- [98].- K. Esquivel, J.M. Peralta-Hernández, F.J. Rodríguez, Luis A. Godínez. Desarrollo de electrodos a base de fibra optica para el tratamiento de aguas contaminadas, mediante PEOA. *Memorias en Extenso. Tercer Encuentro de Química Inorgánica.* 2007. Guanajuato, Gto. Memorias en extenso EQI 2007. C-17. p. 103.
- [99].- Enric Brillas, M.A. Baños, J.A. Garrido. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1697.

[100].- R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky. *Catalysis Today*. 53 (1999) 131.

[101].- Esquivel, K., Peralta-Hernández, J.M., Rodríguez, F.J., Godínez, L.A. Desarrollo de electrodos a base de fibra óptica recubiertos con TiO<sub>2</sub> para su aplicación dentro de los PEOA. Memorias en extenso. *Simposium Nacional de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental*. 2007. Aguascalientes, Ags. ISBN139789689214014.

[102].- L. Yangming, S. Zhemin, C. Xuejun, J. Junpin, W. Wenhua. P. *Water SA*. 32 (2006) 205.

[103].- Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, Germa Garcia-Belmonte, Juan Bisquert. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 758.

[104].- J.M. Peralta-Hernandez. Tesis para obtener el grado de doctor. CIDETEQ, S.C. (2007).