

Universidad de Costa Rica

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Estudio de la capacidad fotocatalítica de películas delgadas de dióxido de titanio generadas a partir de titanio metálico soportadas en placas de titanio metálico y vidrio conductor (FTO)

Tesis para optar por el título de

Licenciada en Química

Yorleni Corrales González

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San José, Marzo 2018

Universidad de Costa Rica

Escuela de Química

Hoja de aprobación de Tesis

Estudio de la capacidad fotocatalítica de películas delgadas de dióxido de titanio generadas a partir de titanio metálico soportadas en placas de titanio metálico y vidrio conductor (FTO)

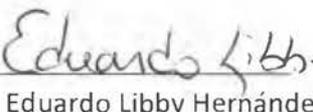
Comisión de trabajos finales de graduación de la escuela de química de la Universidad de Costa Rica:



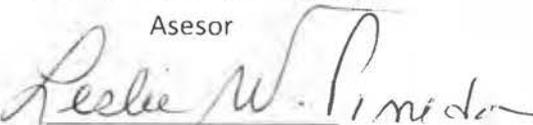
Javier Trejos Zelaya
Decano de facultad de Ciencias
Presidente del Tribunal



Dra. Grettel Valle Bourrouet
Directora de Tesis



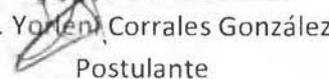
Dr. Eduardo Libby Hernández
Asesor



Dr. Leslie W. Pineda Cedeño
Asesor



Dr. Cristian Campos Fernández
Director Escuela de Química



B.Q. Yonlen Corrales González
Postulante

Defensa pública San Pedro de Montes de Oca, Marzo 2018

Agradecimientos

Agradezco a Dios, a mis padres Carmen Luz González Castillo y Gerardo Corrales Aguilar y a mis hermanos, por todo su apoyo y comprensión durante todos mis años de estudio y mi vida en general.

Mi especial agradecimiento a la profesora Grettel Valle por su paciencia, dirección y consejo en la elaboración de este proyecto de tesis.

También a los profesores Jean Sanabria y Julio Mata por su ayuda en el esclarecimiento de datos.

Por último, agradezco a todas esas personas, amigos y profesores que de una u otra forma contribuyeron grandemente en mi vida como estudiante de la UCR y especialmente en la realización de esta investigación.

*Dedico este logro
a mis padres,
mi mayor apoyo
y ejemplo.*

Índice General

Portada.....	i
Tribunal.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Índice General.....	v
Índice de figuras.....	vii
Índice de cuadros.....	xiii
Acrónimos.....	xv
Resumen.....	xvi
1. Introducción.....	1
1.1. Clasificación de los materiales según sus capacidades conductoras.....	1
1.2. Propiedades fotocatalizadoras del dióxido de titanio.....	4
1.3. Aplicaciones de la fotocatalisis en degradación.....	7
1.4. Obtención del dióxido de titanio en películas delgadas.....	8
2. Objetivos.....	12
2.1. Objetivo principal.....	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. Métodos experimentales.....	13
3.1. Materiales y equipo.....	13
3.2. Obtención de películas delgadas de TiO ₂	13

3.2.1. Películas delgadas en soporte de titanio metálico.....	14
3.2.2. Películas delgadas en soporte de vidrio conductor (FTO).....	14
3.3. Caracterización de las películas delgadas de TiO ₂	15
3.4. Utilización de las placas con TiO ₂ en procesos de fotodegradación.....	15
3.5. Pruebas electroquímicas realizadas con las placas de titanio metálico y vidrio conductor.....	16
3.6. Análisis de infrarrojo realizado a las placas de vidrio conductor y titanio metálico.....	17
4. Resultados y discusión.....	18
4.1. Placas y su caracterización inicial.....	18
4.2. Pruebas de degradación fotocatalítica.....	26
4.3. Pruebas electroquímicas.....	32
4.4. Pruebas de análisis infrarrojo hechas a las placas de vidrio conductor y titanio metálico.....	42
4.5. Caracterización final de placas.....	48
5. Conclusiones y recomendaciones.....	54
6. Bibliografía.....	56
Anexo I.....	59

Índice de figuras

Figura 1 Diagrama de la diferencia de en la banda prohibida en los conductores, semiconductores y aislantes.....	2
Figura 2 Modelo del semiconductor a temperaturas altas.....	2
Figura 3 Relación entre las energías de bandas prohibidas de varios semiconductores, además se observa el potencial redox de una especie aceptora de electrones (A/A^-) y una donadora de electrones (D/D^+), y su relación con el potencial del par redox $H^+/ \frac{1}{2} H_2$	3
Figura 4 Estructuras de a) anatasa, b) rutilo, c) brokita.....	5
Figura 5 Diagrama de la hidroxilación del agua en la superficie del TiO_2 gracias a la quimisorción disociativa.....	6
Figura 6 Esquema de las reducciones y oxidaciones llevadas a cabo en la superficie del dióxido de titanio por medio de la irradiación de luz UV.....	6
Figura 7 Tabla de colores según el voltaje utilizado durante el anodizado, a mayor voltaje, mayor grosor de la capa de óxido.....	9
Figura 8 (a). Formación de una capa de óxido sobre el metal, (b). Formación de poros en la superficie, (c) crecimiento de los nanotubos, (d y e) crecimiento de nuevos nanotubos dentro de los ya formados.....	9
Figura 9 Sistema de deposición de metales al vacío.....	10
Figura 10 (a) formación de los núcleos iniciales. (b) formación de la capa uniforme final.....	11
Figura 11 Placa de vidrio conductor GV-YCG-095 con película de 1400Å de titanio metálico después de realizar la oxidación con temperatura.....	18
Figura 12 (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 a un acercamiento de 5.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 a un acercamiento de 10.0µm.....	18
Figura 13 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-095.....	19

Figura 14 Placa de vidrio conductor GV-YCG-096 con película de 1400Å de titanio metálico después de realizar la oxidación con temperatura.....	20
Figura 15 (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 a un acercamiento de 2.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 a un acercamiento de 10.0µm.....	20
Figura 16 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-096.....	20
Figura 17 Placa GV-YCG-097, placa de titanio metálico anodizada en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 2 horas y 21 minutos.....	21
Figura 18 (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-097 a un acercamiento de 1.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-097 a un acercamiento de 3.00µm.....	22
Figura 19 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-097.....	22
Figura 20 Placa GV-YCG-101, titanio metálico anodizado en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 7 horas y 32 minutos.....	23
Figura 21 (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 a un acercamiento de 1.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 a un acercamiento de 2.00µm.....	23
Figura 22 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-101.....	24
Figura 23 Placa GV-YCG-102, titanio metálico anodizado en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 9 horas y 13 minutos.....	24
Figura 24 (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 a un acercamiento de 2.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 a un acercamiento de 1.00µm.....	25
Figura 25 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-102.....	24
Figura 26 Curva de calibración para el azul de metileno, absorbancia en función de la concentración de las muestras.....	26
Figura 27 Curva de calibración para la rodamina B, absorbancia en función de la concentración de las muestras.....	26

Figura 28 Curvas de fotodegradación con tiempo de muestra de rodamina B, llevada a cabo bajo irradiación con lámpara de luz UV. Curva azul sin placas, curva roja placas de vidrio conductor usadas GV-YCG-095 y GV-YCG-096, curva verde placas de titanio metálico anodizadas usadas GV-YCG-101 y GV-YCG-102.....	27
Figura 29 Curvas de fotodegradación con tiempo de muestra de azul de metileno, llevada a cabo bajo irradiación con lámpara de luz UV. Curva azul sin placas, curva roja placas de vidrio conductor, usadas GV-YCG-095 y GV-YCG-096, curva verde placas de titanio metálico anodizadas, usadas GV-YCG-101 y GV-YCG-102.....	28
Figura 30 Análisis cinéticos de la fotodegradación con tiempo de la rodamina B.....	29
Figura 31 Análisis cinéticos de la fotodegradación con tiempo del azul de metileno.....	29
Figura 32 Blanco, disolución de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo de grafito, contra electrodo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	35
Figura 33 Análisis de disolución de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, utilizando KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	36
Figura 34 Blanco, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	37
Figura 35 Disolución de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	37
Figura 36 Blanco, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico anodizado), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	38
Figura 37 Disolución de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico	

anodizado), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	39
Figura 38 Análisis de disolución de rodamina B con KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	40
Figura 39 Disolución de Rodamina B con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-084 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	40
Figura 40 Disolución de Rodamina B con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-078 (titanio metálico), contra electrodo placa GV-YCG-084 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	41
Figura 41 Análisis de disolución de azul de metileno con KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	42
Figura 42 Disolución de azul de metileno con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	43
Figura 43 Disolución de azul de metileno con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	43
Figura 44 Espectro de infrarrojo del azul de metileno.....	44
Figura 45 Estructura molecular del azul de metileno.....	45
Figura 46 Espectro de infrarrojo de la rodamina B.....	45
Figura 47 Estructura molecular de la rodamina B.....	46
Figura 48 Espectro IR de la superficie de la placa de titanio metálico.....	47

Figura 49 Espectro IR para el análisis de azul de metileno con la placa GV-YCG-049 (vidrio conductor con TiO ₂), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.....	47
Figura 50 Espectro IR para el análisis de azul de metileno con la placa GV-YCG-101 (titanio metálico con TiO ₂), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.....	48
Figura 51 Espectro IR para el análisis de rodamina B con la placa GV-YCG-050 (vidrio conductor con TiO ₂), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.....	48
Figura 52 Espectro IR para el análisis de rodamina B con la placa GV-YCG-102 (titanio metálico con TiO ₂), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.....	49
Figura 53 Espectro infrarrojo de azul de metileno.....	50
Figura 54 Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.....	51
Figura 55 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-095 después de usarse.....	51
Figura 56 Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.....	52
Figura 57 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-096 después de usarse.....	52
Figura 58 Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.....	53

Figura 59 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-101 después de usarse.....	54
Figura 60 Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.....	55
Figura 61 Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-102 después de usarse.....	55

Índice de cuadros

Cuadro I Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-095.....	19
Cuadro II Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-096.....	21
Cuadro III Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-097.....	22
Cuadro IV Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-101.....	24
Cuadro V Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-102.....	25
Cuadro VI Pendientes de las rectas para la fotodegradación con tiempo de la rodamina B.....	30
Cuadro VII Pendientes de las rectas para la fotodegradación con tiempo de la rodamina B.....	30
Cuadro VIII Resultados de absorbancia para las pruebas con irradiación de luz solar y lámpara UV en fotodegradación de Rodamina B.....	32
Cuadro IX Resultados de absorbancia para las pruebas al sol y lámpara UV en fotodegradación de azul de metileno.....	33
Cuadro X Asignación de bandas características del espectro IR del azul de metileno.....	45
Cuadro XI Asignación de bandas características del espectro IR de la rodamina B.....	46
Cuadro XII Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-095 después de usarse.....	51
Cuadro XIII Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-096 después de usarse.....	53
Cuadro XIV Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-101 después de usarse.....	54

Cuadro XV Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-102 después de usarse.....	55
Cuadro XVI Datos de radiación global proporcionados por el IMN entre los días 12 de enero y 20 de abril del 2016.....	62

Acrónimos

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CIGEFI	Centro de Investigaciones Geofísicas
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
FTO	Vidrio conductor de óxido de estaño dopados con flúor
GV-YCG	Codificación para las placas, viene acompañado del número de la placa en orden de oxidación.
IR	Infrarrojo
SEM	Microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés
UCR	Universidad de Costa Rica
UV	Ultravioleta

Resumen

La importancia en la degradación de contaminantes reside en la conservación del ecosistema, especialmente en la última década se han visto los resultados de la contaminación causada por el hombre, de ahí viene la importancia de las diferentes investigaciones para purificar el aire y el agua.

En esta investigación se utilizaron placas de titanio metálico y vidrio conductor dopado con estaño (FTO) como soportes para la obtención del semiconductor dióxido de titanio (TiO_2) a partir de la oxidación de titanio metálico por anodizado de las placas de metal y por oxidación con temperaturas de 400°C en películas delgadas de titanio sobre la placa de vidrio conductor, estas placas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y por dispersión de energía de rayos X (EDX), obteniéndose la evidencia de la presencia del dióxido de titanio en las superficies de las diferentes placas realizadas.

Estas placas después de caracterizarse, fueron usadas para pruebas electroquímicas con voltamperometría cíclica y de fotocatalisis para la fotodegradación de azul de metileno y de rodamina B con el dióxido de titanio de la superficie de las placas como fotocatalizador, se utilizó espectroscopia ultravioleta para monitorear el avance de la degradación, en estas pruebas se observó que las placas con las que se obtuvo una mayor degradación del contaminante orgánico fueron las de TiO_2 soportado en titanio metálico, ya que en las pruebas electroquímicas y las pruebas de fotodegradación se tuvo una mayor disminución de la concentración del contaminante cuando se utilizaron estas placas, en comparación con las placas de vidrio conductor.

1. Introducción

La contaminación ambiental continúa siendo un problema a solucionar, contaminación sónica, contaminación por gases de efecto invernadero que agravan el calentamiento global y la contaminación de las fuentes de agua, el cual es uno de los problemas más graves al ser esta de necesidad fundamental para la vida.

Diferentes tipos de industrias producen como desecho de sus procesos, aguas contaminadas con compuestos orgánicos, por ejemplo con tintes sintéticos, que son tóxicos para diferentes organismos.^{1,2} Por lo que el tratamiento de residuos se vuelve de gran importancia ambiental, muchos tintes textiles son resistentes a los tratamientos convencionales de decoloración, otros tratamientos alternativos son caros y algunos no dan buenos resultados, de ahí la importancia de buscar nuevas técnicas para el tratamiento de estos contaminantes.^{3,2}

Las investigaciones para contrarrestar esta problemática han tomado un gran auge, pues se deben desarrollar nuevos métodos para poder disminuir la contaminación generada por las acciones industriales, estudios recientes muestran que la oxidación fotocatalítica es un método muy útil para la purificación de aguas residuales.⁴ Con la fotocatalisis se pueden degradar contaminantes orgánicos y microorganismos, hasta obtener dióxido de carbono, agua y ácidos minerales.⁵

El principio de este mecanismo de oxidación es la alteración de las propiedades redox de la superficie de un semiconductor por la absorción de fotones de energía igual o superior a la banda prohibida de este,⁶ por lo que conocer las propiedades de los diferentes semiconductores se vuelve de importancia para poder seleccionar el mejor dependiendo del tratamiento oxidativo deseado.

1.1 Clasificación de los materiales según sus capacidades conductoras

Los materiales pueden clasificarse según su conductividad en conductores, semiconductores o aislantes. Según la teoría de bandas su diferencia radica en la distancia entre la banda de valencia y la de conducción.⁷

Así, como se muestra en la figura 1, los conductores no poseen una separación entre las bandas de conducción y valencia, mientras que los semiconductores y los aislantes sí la poseen, sin embargo la brecha de separación (banda prohibida) es mayor en los aislantes que en los samiconductores.

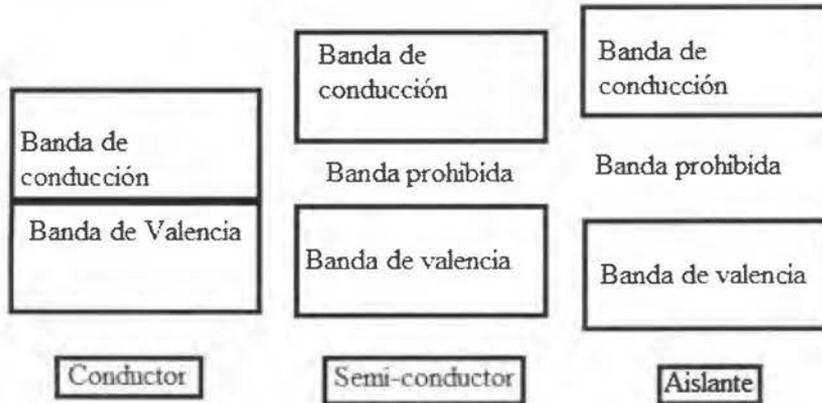


Figura 1. Diagrama de la diferencia de en la banda prohibida en los conductores, semiconductores y aislantes.

Igualmente la amplitud de la banda prohibida varía dependiendo del tipo de semiconductor que se esté utilizando. Los semiconductores tienen la característica de que a muy bajas temperaturas (cerca del cero absoluto 0K) se comportan como aislantes, pero a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas algunos electrones de la banda de valencia pueden excitarse a través de la banda prohibida y así transformarse en electrones de conducción en la banda de conducción, los huecos vacíos que quedan en la banda de valencia pueden ayudar en la conducción, pues se comportan como huecos positivos. Un aumento de temperatura le da la energía necesaria a los electrones para excitarse, por lo que entre mayor sea la temperatura mayor será la cantidad de electrones excitados en la banda de conducción.⁷ En la figura 2 se observa una representación de esta excitación electrónica y las cargas positivas corresponden a los huecos positivos en la banda de valencia del semiconductor.

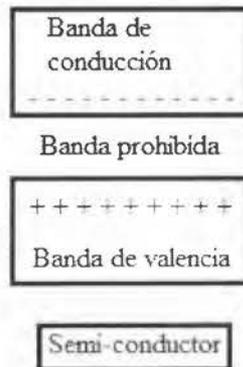


Figura 2. Modelo del semiconductor a temperaturas altas.

La separación de cargas se puede obtener cuando un semiconductor es irradiado con una energía igual o mayor a su energía de banda prohibida, así, sus electrones se pueden promover de la banda de valencia a la de conducción, en un semiconductor tipo n, los electrones migran hacia adentro del semiconductor, mientras los huecos van a la superficie, mientras que en un semiconductor tipo p, son los electrones los que quedan en la superficie y los huecos migran hacia adentro, las cargas opuestas migran hacia lados opuestos y se obtiene la separación de cargas.⁸

Los electrones y los huecos al llevar a cabo la migración hacia lados opuestos pueden recombinarse y emitir la energía que se había absorbido o pueden reaccionar con aceptores de electrones o donadores de electrones presentes en el medio de reacción.^{8,9}

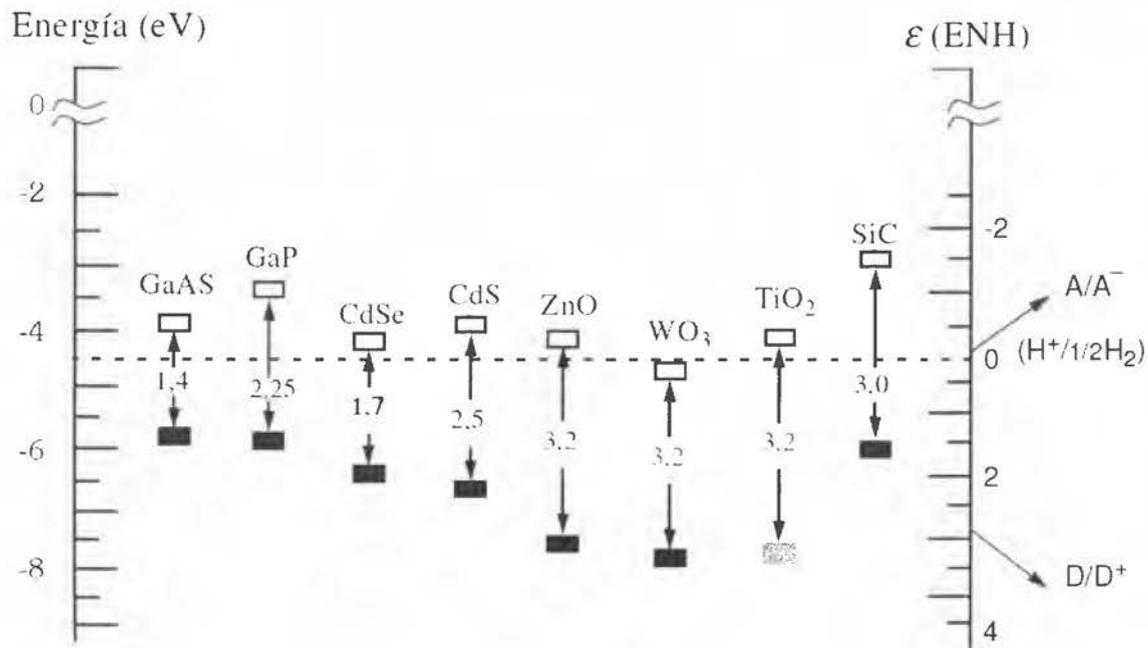


Figura 3. Relación entre las energías de bandas prohibidas de varios semiconductores, además se observa el potencial redox de una especie aceptora de electrones (A/A^-) y una donadora de electrones (D/D^+), y su relación con el potencial del par redox $H^+/1/2H_2$.⁹

En la figura 3 se observa una comparación entre las bandas de valencia de diferentes semiconductores, se puede observar cómo el dióxido de titanio, el trióxido de wolframio y el óxido de zinc a pesar de tener la misma magnitud de su ancho de banda, o sea, tienen igual energía, sin embargo los valores de los potenciales en que pueden donar o aceptar electrones cambian, por lo que pueden ser usados en diferentes procesos, dependiendo de los potenciales redox de las especies que se quieran oxidar o reducir. En la figura también se tienen los potenciales redox de una especie aceptora (A) y una donadora (D) cualquiera.⁹

Si se tiene una partícula de dióxido de titanio y las especies A y D, representadas en la figura anterior, se encuentran en contacto con ella, algunos electrones excitados que no se hayan recombinado pueden intercambiar cargas con especies del medio de reacción. Para que esta transferencia de cargas pueda producirse, se necesita que la banda prohibida del semiconductor coincida adecuadamente con los potenciales redox de las especies. Así, si la banda de conducción tiene una energía mayor que la correspondiente al potencial redox de la especie A, se puede tener la reducción de la especie neutra $A \rightarrow A^-$. Mientras que si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de la especie D, se produce la oxidación de $D \rightarrow D^+$.⁹

Por lo tanto de la figura 3 se puede extraer que un semiconductor como el dióxido de titanio o el trióxido de wolframio pueden oxidar a la especie D, mientras que el fosforo de galio no podría. En el caso de la reducción, el carburo de silicio llevaría a cabo el proceso, pero el trióxido de wolframio no, la escogencia del semiconductor que se use en el análisis depende del potencial que se necesite para realizar la oxidación o reducción del material, además de otras propiedades y condiciones del semiconductor, como su estabilidad y precio en el mercado.

El dióxido de titanio es un material semiconductor muy utilizado en la fotocatalisis, no solo por su banda prohibida de 3.2eV que es muy similar a la de otros semiconductores, como se observa en la figura 3, y que permite hacer oxidaciones de diferentes compuestos, sino también porque posee características que lo hacen mejor candidato que otros semiconductores, por ejemplo: su bajo costo, no es contaminante, tiene estabilidad química y térmica además de buenas propiedades electrónicas,¹⁰ debido a estas propiedades es que se utiliza en esta investigación como el semiconductor para realizar las pruebas fotocatalíticas.

1.2 Propiedades fotocatalizadoras del dióxido de titanio

El Titanio es un metal resistente a la corrosión, es un metal abundante en la tierra, tiene alta dureza y es ligero, posee gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, en la industria mecánica, química, naval y aeroespacial.¹¹

El dióxido de titanio entre las características que lo hacen un buen candidato para ser usado en fotocatalisis están, su bajo costo y toxicidad, además de su estabilidad térmica y química.¹²

Existe en tres formas polimorfas la anatasa, el rutilo y la brokita, en estas tres formas los átomos de titanio están coordinados a seis átomos de oxígeno y se forma TiO_6 octaédrico, en la figura 4 se observan las estructuras de las tres formas posibles del dióxido de titanio, de estas el rutilo es la forma más estable, sin embargo por tratamiento térmico se puede transformar en anatasa.¹² Las formas de anatasa y rutilo son las más

utilizadas en fotocatalisis, ambas son tetragonales y contienen doce y seis átomos respectivamente por cada celda unitaria en el cristal, el octaedro en ambas fases está ligeramente distorsionado, sin embargo la distorsión es mayor en la anatasa,⁹ además de que se ha observado que la anatasa posee la mayor eficiencia en fotocatalisis de todas las estructuras del dióxido de titanio.¹³

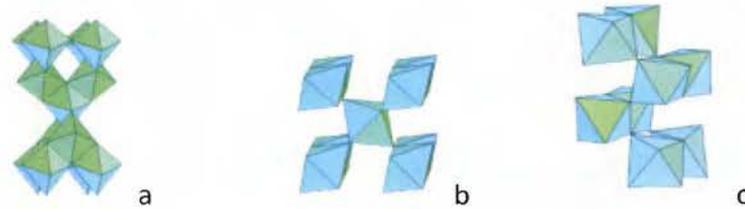


Figura 4. Estructuras de a) anatasa, b) rutilo, c) brokita.¹⁴

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo n, la banda prohibida de la anatasa es de 3.2 eV, la del rutilo 3.0 eV y la de la brokita es cercana a 3.2 eV.^{12,9,13}

En realidad esta banda prohibida es grande y se puede considerar como un aislante, sin embargo por razones termodinámicas, tiene una estructura que es deficiente en oxígenos y esto provoca que se formen estados localizados cerca de la banda de conducción por lo que tiene características de semiconductor.⁹

Para que la superficie del semiconductor de dióxido de titanio se active y pueda ser utilizada como fotocatalizador debe ser irradiada con fotones de igual o mayor energía que su banda prohibida (la cual es de 3.2eV para la anatasa) y esto se logra con luz ultravioleta de longitudes de onda menores o igual a 387nm.¹² Para el TiO₂ esta banda se considera que es amplia por eso solo puede ser activada en el UV, sea luz natural (solar) o artificial (por lámparas UV).¹⁵

La absorción energética lo que hace es excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción y deja un hueco positivo en la banda de valencia, cuando esto sucede el TiO₂ actuaría como el semiconductor, al reaccionar con el agua del medio se obtendrían radicales hidroxilo^{12,16,13}, a través de la hidroxilación mediante un proceso de quimisorción disociativa del agua, que se muestra en el siguiente diagrama.⁹

Hidroxilación

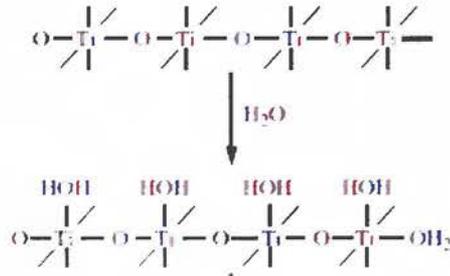


Figura 5. Diagrama de la hidroxilación del agua en la superficie del TiO_2 gracias a la quimisorción disociativa.⁹

Aparte de los radicales hidroxilo generados por la reacción de los huecos positivos con el agua del medio gracias a la quimisorción disociativa, con los electrones en la banda de conducción pueden reaccionar moléculas de oxígeno del medio y así se obtienen radicales superóxido, ambos tipos de radicales reaccionan con los contaminantes orgánicos mediante las siguientes reacciones generales.^{12,16,13,17}

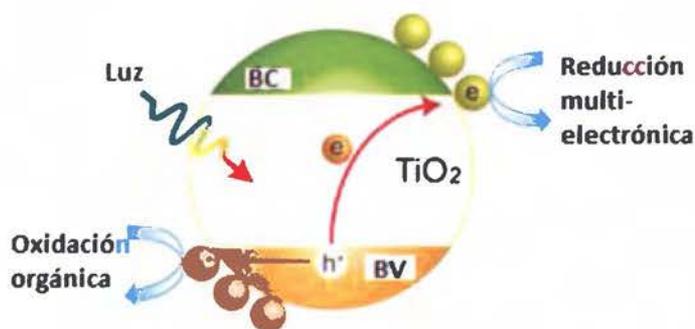
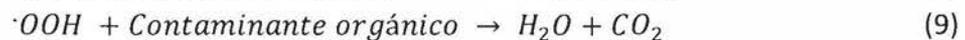
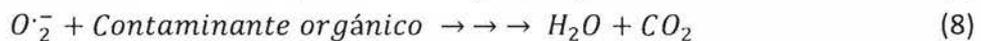
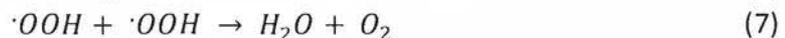
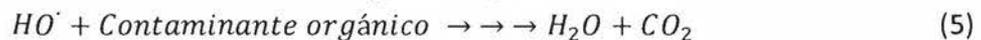


Figura 6. Esquema de las reducciones y oxidaciones llevadas a cabo en la superficie del dióxido de titanio por medio de la irradiación de luz UV.¹⁵

En el dibujo de la figura 6 se observa la excitación del electrón a la banda de conducción del dióxido de titanio y la formación del agujero positivo en la banda de valencia, gracias a la energía suministrada por la radiación de la luz sobre la superficie del semiconductor.¹⁷

1.3 Aplicaciones de la fotocatalisis en degradación

El principio de la tecnología aplicada en la fotocatalisis es la utilización de las propiedades oxidativas de las superficies de los semiconductores, mediante la absorción de fotones que tengan energía mayor o igual que la brecha de banda energética o banda prohibida (diferencia energética entre la banda de valencia y la de conducción) del semiconductor. Este proceso es llamado fotoexcitación que promueve reacciones mediante la transferencia de cargas a través del semiconductor y el medio de reacción. El resultado es la reacción de oxidación de los contaminantes del disolvente catalizado por el semiconductor irradiado y la obtención de la mineralización total de dichos contaminantes.^{6,9}

Los pasos del mecanismo general del procedimiento de la fotocatalisis inician con (1) la generación de los portadores de carga mediante la absorción de fotones (electrones libres en la banda de conducción y positivos libres en la banda de valencia), (2) luego se obtiene la reducción del oxígeno gracias a los electrones fotogenerados, (3) como tercer paso se tiene la captura de los huecos producidos y la recombinación de las cargas, el siguiente paso es la oxidación de la materia orgánica por los huecos libres en la superficie del semiconductor, además de la presencia de reacciones extra.⁶

Los huecos positivos en la banda de valencia pueden oxidar OH^- del agua en la superficie del semiconductor y producir radicales $\cdot\text{OH}$, oxidantes muy poderosos, el oxígeno adsorbido en las partículas del semiconductor puede reaccionar con los electrones de la banda de conducción y producir radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), el superóxido reacciona con H^+ y produce radicales hidropéroxido ($\cdot\text{OOH}$), los radicales hidroxilo, los superóxido y los hidropéroxido oxidan los contaminantes orgánicos produciendo la mineralización total de dichas sustancias en CO_2 y H_2O .^{12,13}

La recombinación inmediata de los portadores de carga generados mediante la irradiación, es uno de los mayores problemas que se tienen al utilizar los semiconductores en la fotocatalisis, ya que cuando ocurre, el electrón excitado a la banda de conducción, regresa inmediatamente a la banda de valencia y se combina con el hueco positivo que se había generado, esto sin haber sido partícipe de reacciones de degradación de los contaminantes orgánicos presentes.¹²

La recombinación se puede deber a impurezas o defectos de la superficie del cristal, dopar el cristal con diferentes iones está reportado que promueve la separación del par electrón – hueco y así se reduce la recombinación.^{12,9}

1.4 Obtención del dióxido de titanio en películas delgadas

El dióxido de titanio es uno de los sustratos más ampliamente estudiados ya que tiene muchas aplicaciones en fotoquímica, catálisis, fotoelectrólisis entre otras, esto debido a que, como se mencionó anteriormente, posee gran estabilidad, gran actividad fotocatalítica, posee alto poder oxidativo y es relativamente barato.^{4,18,19} Además, es muy estable bajo condiciones de trabajo difíciles como por ejemplo diferentes valores de pH (ya sean condiciones muy ácidas o muy básicas).^{20,21}

El dióxido de titanio se puede utilizar en fotoelectroquímica para aplicaciones en celdas solares, también, como catalizador en la descomposición de agua para la obtención de hidrógeno y oxígeno gaseosos, en la degradación de contaminantes orgánicos en aire en medio acuoso.^{20,21} Al usarse en matrices acuosas algunas veces es difícil de separar de la muestra, otra opción es usarlo como películas delgadas de TiO₂ inmovilizado sobre diferentes tipos de soportes,²² se pueden usar diferentes tipos de soportes para el semiconductor, como vidrios conductores o placas de metal en el caso de que se necesite que el soporte sea conductor, si no se pueden usar materiales que no sean conductores como vidrios de portaobjetos, láminas plásticas, etc. El dióxido de titanio se inmoviliza sobre el soporte por diferentes procedimientos, por ejemplo anodizado o por evaporación térmica del metal para su posterior oxidación.

La anodización es un proceso electroquímico que se utiliza para obtener una capa de óxido metálico sobre la superficie del metal.¹⁹ Esta capa de óxido es muy útil ya que protege la pieza de metal contra la corrosión atmosférica en casos como el aluminio o el titanio, si la anodización se hace bajo una disolución que contenga sulfatos y se van variando los voltajes se pueden obtener diferentes grosores de las capas de óxido que debido a la reflexión de la luz se verán con diferentes coloraciones que se pueden apreciar en la figura 7, entre mayor es el voltaje utilizado mayor es el grosor de la capa obtenida^{23,24}, esta característica se puede aprovechar en decoración por los atractivos colores.¹¹



Figura 7. Tabla de colores según el voltaje utilizado durante el anodizado, a mayor voltaje, mayor grosor de la capa de óxido.²³

El proceso de anodizado es barato, sencillo, utiliza reactivos ordinarios, se puede hacer a temperatura ambiente y origina coberturas de óxido muy estables.¹¹

En una anodización bajo disolución de fluoruro de amonio controlando el voltaje y el tiempo se pueden obtener nanoestructuras de TiO_2 . Se ha observado que los nanotubos poseen una mayor superficie activa, en comparación con las nanopartículas que poseen una menor superficie de exposición,²⁵ este detalle es importante para cuando se quiere utilizar el TiO_2 en la degradación de compuestos orgánicos por fotocatalisis ya que entre mayor superficie de contacto se puede degradar más cantidad de componente orgánico en menor tiempo.

Cuando se anodiza la superficie metálica para obtener nanotubos el crecimiento de estos se puede describir con un modelo de crecimiento, como el descrito por J. Zhao en 2005; donde primero se forma una capa de óxido sobre el metal (a), luego comienzan a formarse poros en la superficie (b), el espesor de la película de óxido que se va formando es más gruesa en la pared del poro que en el fondo (c), así la intensidad del campo eléctrico es mayor en la parte inferior que en las paredes por esta razón el Ti se consume en una mayor proporción en la parte de abajo y resulta en el crecimiento del poro (d), algunas veces la corrosión continúa en el fondo de un nanotubo ya formado (e),¹⁹ este proceso se ilustra en la figura siguiente.

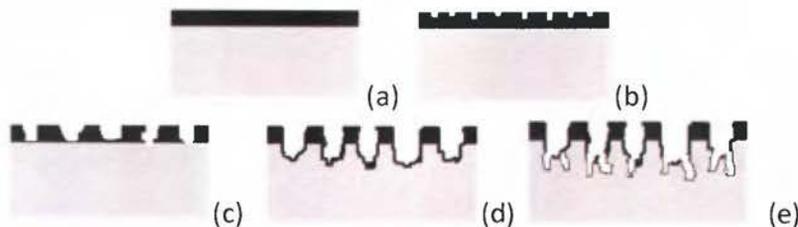


Figura 8. (a). Formación de una capa de óxido sobre el metal, (b). Formación de poros en la superficie, (c) crecimiento de los nanotubos, (d y e) crecimiento de nuevos nanotubos dentro de los ya formados.

Como se mencionó, las películas delgadas de dióxido de titanio se pueden obtener sobre diferentes soportes, un soporte muy usado por su gran aplicación en la construcción de celdas solares, son los vidrios conductores, entre ellos el FTO (vidrio de óxido de estaño dopado con flúor).

Para la obtención de las capas delgadas sobre el soporte de vidrio se tienen varias técnicas, como la electroforesis donde se adhiere la capa de TiO_2 a la superficie partiendo de una disolución de sol – gel del óxido.^{18,26}

Otra forma es colocar inicialmente una capa delgada del metal y oxidarla en un segundo paso. Una forma usual de colocar la capa de titanio metálico sobre el soporte de vidrio es por medio de vapor del metal.²⁷

A estos dos procesos se les llama de deposición física por disolventes (sol-gel) y deposición química con vapor, respectivamente. En este último se tiene la evaporación térmica del metal, esta evaporación se lleva a cabo evaporando el metal en una cámara de vacío por debajo de los $1,3 \times 10^{-4} \text{Pa}$, dentro de la cual las partículas del vapor de metal se condensa sobre el sustrato seleccionado (FTO por ejemplo), a este proceso también se le conoce como deposición al vacío.²⁸

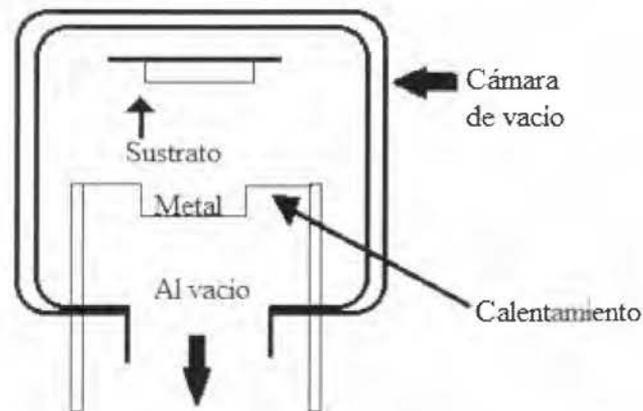


Figura 9. Sistema de deposición de metales al vacío.

En la figura 9 se observa un diagrama del funcionamiento de la deposición al vacío, el calentamiento que se necesita para producir el vapor necesario para la deposición del metal se puede lograr por medio de un haz de electrones o por calentamiento de resistencias. El sustrato se coloca de cara a la muestra metálica, para que el vapor al sublimarse se adhiera a una cara del soporte.

Cualquier proceso de deposición se lleva a cabo por medio de tres pasos, primero se genera la especie, ion, molécula o átomo a depositar, después, se transporta esta

especie al soporte a través de un medio y por último se da la condensación de la especie, formándose un sólido depositado.²⁸

La formación de la capa delgada del metal se da por un proceso de nucleación. En el que se cree que inicialmente se forman núcleos llamados también islas, estas islas van creciendo y aglomerándose, de manera que al aumentar de tamaño los poros entre ellas se van cerrando, llegando así a obtener una capa continua del metal sobre la superficie del sustrato.²⁸

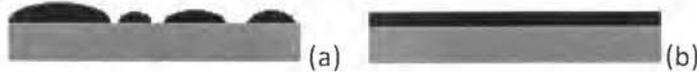


Figura 10. (a) formación de los núcleos iniciales. (b) formación de la capa uniforme final.

Después de obtener las capas delgadas de titanio metálico sobre el vidrio conductor se puede realizar un anodizado a la capa delgada y así obtener el TiO_2 sobre el sustrato, otra opción es llevar a cabo un tratamiento térmico para así oxidar la película de metal con la presencia del oxígeno del aire, para este tratamiento se utilizan temperaturas de entre 400 y 500°C ,²⁹ no se aconsejan temperaturas mayores ya que se han reportado casos en los que al llevar a cabo calentamientos cercanos al punto de fusión del vidrio se producen impurezas en la superficie de la capa derivadas de dicho tratamiento térmico.³⁰

2. Objetivos

2.1 Objetivo general:

Generar películas delgadas de dióxido de titanio a partir de titanio metálico, oxidadas por alta temperatura y anodizado, para su posterior caracterización y utilización en degradación con fotocatalisis.

2.2 Objetivos secundarios:

- Utilizar diferentes soportes para las películas de Ti metálico, como lo son vidrio conductor y placas metálicas de titanio.
- Generar óxido de titanio sobre las películas de titanio metálico por anodizado y oxidación a alta temperatura.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de las películas de TiO_2 obtenidas en los soportes utilizados.
- Determinar la funcionalidad de las películas TiO_2 obtenidas como catalizador en la degradación fotocatalítica de azul de metileno y de rodamina B.

3. Métodos experimentales

3.1 Materiales y equipos

Para los análisis de ultravioleta se utilizó un espectrofotómetro UV – visible marca Shimadzu, modelo UV – 1700 pharmaSpec.

Para las voltamperometrías cíclicas se utilizó un potenciostato marca Metrohm, modelo AutoLab PGSTAT10.

Para las caracterizaciones se utilizó un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), marca Hitachi, modelo S-3700N, además del análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

Las películas delgadas de titanio metálico se obtuvieron mediante un equipo de deposición metálica al vacío, marca Thermionics.

Láminas de titanio metálico utilizadas fueron de marca Aldrich [®] de 0,25mm de grosor, con 99,7% de pureza, lote MKBL7534V.

Para los soportes de vidrio conductor se utilizaron láminas de óxido de estaño dopadas con flúor (FTO).

Lámpara ultra violeta utilizada, marca Sankyo, modelo G15T8, con una longitud de onda de 253,7nm.

Equipo de espectroscopia infrarrojo: marca Bruker, modelo Alpha, con módulo FRONT-REFL.

3.2 Obtención de películas delgadas de TiO₂

Para la obtención de las películas delgadas de TiO₂ sobre los diferentes soportes, primeramente se debía asegurar que la superficie donde se depositaría el titanio metálico estaba realmente limpia por lo que se realizó el lavado de las superficies, para así eliminar las impurezas que puedan interferir con la experimentación, el protocolo de lavado utilizado con los soportes de vidrio conductor y los de titanio metálico es el siguiente:

Paso 1. Se colocan las placas durante 5 minutos en jabón marca Alconox, se dejan reposar y se llevan al baño ultrasónico durante 10 minutos en el agua jabonosa.

Paso 2. Al terminar el tiempo en el baño ultrasónico se enjuagan las placas con agua destilada y se sumergen en acetona y se colocan nuevamente en el baño ultrasónico por 10 minutos.

Paso 3. Luego, las muestras se sumergen esta vez en isopropanol y se llevan al baño ultrasónico por 10 minutos más.

Paso 4. Finalmente se sumergen en metanol y se colocan durante 10 minutos en el baño ultrasónico, pasado este período se dejan secar al aire y así, se logra tener las placas limpias y sin manchas.

Después de realizado el lavado de las superficies se procedió a depositar la capa de titanio metálico en el caso del vidrio conductor y a oxidar la superficie en el caso de las placas de titanio metálico.

3.2.1. Películas delgadas en soporte de titanio metálico

Se contaba con placas de titanio metálico delgadas y gruesas, para ambos tipos se realizó el mismo procedimiento de lavado.

El anodizado realizado con las placas de titanio metálico fue llevado a cabo en una mezcla electrolítica de fluoruro de amonio en etilenglicol a una concentración de 1,11g/mL, esto porque la literatura reporta mejores resultados en este medio de anodizado, de hecho se reporta la obtención de nanotubos de dióxido de titanio.^{2,31,32} Se utiliza como cátodo (electrodo negativo) un trozo de acero inoxidable, como ánodo se coloca la placa de titanio metálico a oxidar, igualmente la placa de acero inoxidable es de un tamaño mayor que la lámina de titanio metálico ya que así se asegura una mejor movilidad de los iones, se deja una distancia de 2cm entre los electrodos. Para este anodizado se usa un voltaje de 30V durante un promedio de 2 horas, después de la anodización las placas se lavaron con agua destilada y se dejaron secar al aire.

Este sistema se intentó utilizar con los soportes de vidrio conductor que tenían películas delgadas de titanio metálico, para anodizar dichas películas delgadas y obtener dióxido de titanio, pero se observó que la película se desprendía al estar sumergida en la disolución.

3.2.2. Películas delgadas en soporte de vidrio conductor (FTO)

Se utilizó FTO (vidrio conductor dopado con flúor) para realizar las pruebas. Con el equipo de la figura 8 se realizó la sublimación del titanio metálico que se adhirió a la superficie conductora del vidrio. Esta película de titanio metálico se conseguía con grosores cercanos a los 1400Å.

Cuando se tienen las placas de FTO limpias y con la película de titanio metálico adherida se procede a realizar la oxidación. Este procedimiento consiste en calentar la placa con la película delgada a una temperatura de 400°C durante un tiempo prolongado hasta obtener la oxidación parcial o total de la película delgada de titanio. Este método tiene la ventaja de que como solo se calienta la pieza, no se corre el riesgo de que se disuelva o se arranque la película, como sucedió en pruebas de anodizado que se llevaron

a cabo con disolución de fluoruro de amonio en etilenglicol a diferentes voltajes. Los tiempos de calentamiento variaron dependiendo del grado de oxidación que se quería alcanzar con la placa, esto debido a que cuando la oxidación no es completa la coloración de la placa varía. Inicialmente la placa se ve plateada por ser la película delgada de titanio metálico, cuando se comienza a calentar este color va variando de plateado, dorado, morado, azul y finalmente se vuelve transparente cuando la oxidación es completa y toda la película delgada de Ti se vuelve TiO_2 . Los calentamientos fueron variados, pero se observó que se necesitaban varios días de calentamiento para que se hiciera la oxidación, por ejemplo algunas placas necesitaron un calentamiento de hasta 14 días para lograr una oxidación satisfactoria.

3.3. Caracterización de las películas delgadas de TiO_2

Las placas obtenidas fueron caracterizadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), además con este mismo equipo se le realizó análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX), esto para estar seguros de que en la superficie se encontrara el TiO_2

Cada placa utilizada se caracteriza dos veces, la primera es después de realizar la oxidación sobre la superficie de la placa para obtener la película delgada de TiO_2 , en las placas de vidrio conductor se caracteriza después de realizar el calentamiento y en las de titanio metálico se caracteriza después de hacer la anodización.

Luego, se lleva a cabo una segunda caracterización de las placas, mediante los mismos métodos anteriores, pero esta vez después de haber sido usadas en las diferentes pruebas de fotodegradación y electroquímica, con el fin de observar cómo se ve afectada la resistencia de la capa de dióxido de titanio.

3.4. Utilización de las placas con TiO_2 en procesos de fotodegradación

Para realizar la fotodegradación, se utilizaron disoluciones de rodamina B y de azul de metileno en concentraciones de 10^{-5} mol/L, la degradación se monitoreó utilizando ultravioleta-visible, con este se siguió el decaimiento de la absorbancia, las longitudes de onda donde se observó la reducción de la banda de absorción fueron para la rodamina B 554nm y para el azul de metileno 664nm, estas longitudes de onda son similares a las reportadas en la literatura para estas sustancias, 633nm para el azul de metileno y 554nm para la rodamina B.⁴

Se utilizaron cajas Petri para contener la disolución y sumergir en ellas las placas con TiO_2 a utilizar. Se realizaron pruebas de degradación utilizando irradiación de luz solar y de lámpara ultravioleta, además se utilizaron cajas Petri con la disolución y sin placas

que se les dio el mismo trato que a la disolución con placas, esto con el fin de utilizarlas como patrón de comparación. Se comparan además análisis de fotodegradación hechos con las películas delgadas de dióxido de titanio sobre vidrio conductor y las placas de titanio metálico anodizadas.

También se realizó análisis de fotodegradación con tiempo, se colocó en cajas Petri disolución de azul de metileno y en otras de rodamina B y se monitoreó la degradación con UV-Vis. Cada hora aproximadamente, se sacaba una alícuota del medio de reacción y se analizaba por UV, dicha alícuota era devuelta al medio después de realizado el UV. Estas pruebas de monitoreo de tiempo se irradiaron con una lámpara de luz UV.

Para las fotodegradaciones al sol se colocaron las cajas Petri dentro de un baño de agua que se cambiaba con regularidad para tener el análisis a una temperatura constante y este baño se colocaba al sol en días soleados de verano entre las 11:00am y las 2:00pm, se monitoreó el avance de la degradación con pruebas de absorción UV, que se realizaron antes de colocar la disolución al sol y después de estar en el sol.

Se hicieron curvas de calibración de azul de metileno y de rodamina B para poder averiguar la concentración de las muestras después de la degradación, estas curvas tenían concentraciones entre $(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-6}$ mol/L y $(5,85 \pm 0,02) \times 10^{-5}$ mol/L en el caso del azul de metileno y para la rodamina B con concentraciones entre: $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-6}$ mol/L y $(3,62 \pm 0,02) \times 10^{-5}$ mol/L.

3.5. Pruebas electroquímicas realizadas con las películas de titanio metálico y vidrio conductor:

Se realizaron diferentes pruebas electroquímicas para examinar la utilidad de las placas como electrodos en el proceso de electroquímica y también en degradación electroquímica de la rodamina B y el azul de metileno.

Al probar las placas de vidrio conductor y de titanio metálico en su utilidad como electrodos se utilizó una disolución de ferricianuro de potasio (Fe^{3+}) y ferrocianuro de potasio (Fe^{2+}), ya que es un patrón conocido para las pruebas electroquímicas, el electrolito soporte usado fue de cloruro de sodio al 0,1mol/L,.

Para la prueba inicial se usó la disolución del par redox de hierro con los electrodos de carbono como electrodo de trabajo, platino como contraelectrodo y plata – cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia.

La segunda prueba se hizo con la disolución de hierro pero cambiando los electrodos, se usó una placa de titanio metálico oxidada o de vidrio conductos con TiO_2 como electrodo de trabajo, para el contraelectrodo se usó una placa de titanio metálico sin oxidar y el electrodo de referencia fue el Ag/AgCl.

En las pruebas de degradación de contaminantes se usaron como electrodos placa de titanio metálico oxidada o de vidrio conductos con TiO_2 como electrodo de trabajo, para el contraelectrodo se usó una placa de titanio metálico sin oxidar y el electrodo de referencia de Ag/AgCl , lo que se cambió en esta prueba fue la disolución ya que era del compuesto orgánico a degradar con electrolito soporte.

3.6. Análisis de infrarrojo realizado a las placas de vidrio conductor y titanio metálico:

Se realizó prueba de infrarrojo, la cual consistió en colocar muestra de la sustancia orgánica (azul de metileno o rodamina B) sobre la superficie de la placa y se dejó secar de manera que se evaporara el disolvente (solo en esta prueba se usó etanol como disolvente). Se midió el espectro IR antes de colocar la placa bajo la luz de la lámpara UV y después de irradiadas se hizo el espectro a cada hora de irradiación para un total de 3 horas de duración del análisis.

Además, se realizó un blanco de las placas para asegurarse que lo observado fuese de la oxidación del compuesto orgánico y no de la superficie de la placa.

4. Resultados y discusión

4.1 Placas y su caracterización inicial:

Cuando las placas se tenían ya oxidadas, después de realizar el anodizado en las placas de titanio metálico y de llevar a cabo el calentamiento en las placas de vidrio con película delgada de titanio metálico, se realizó la caracterización de las superficies de cada placa a utilizar, toda placa hecha y utilizada debía tener su código de numeración para ser identificada con facilidad.

Para la caracterización de las placas oxidadas se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) la cual es una técnica útil en el estudio de sólidos catalíticos, esta consiste en un barrido de la superficie con electrones primarios de baja energía, entre 200eV y 30keV, estos no penetran profundamente el sólido³³ por lo que permite vislumbrar la superficie de las capas delgadas de TiO₂ generadas sobre las placas de vidrio conductor y titanio metálico.

La placa GV-YCG-095 es una placa de vidrio conductor a la que se le adhirió una película de 1400Å de titanio y se calentó en mufla durante 480 horas a 400°C.



Figura 11. Placa de vidrio conductor GV-YCG-095 con película de 1400Å de titanio metálico después de realizar la oxidación con temperatura.

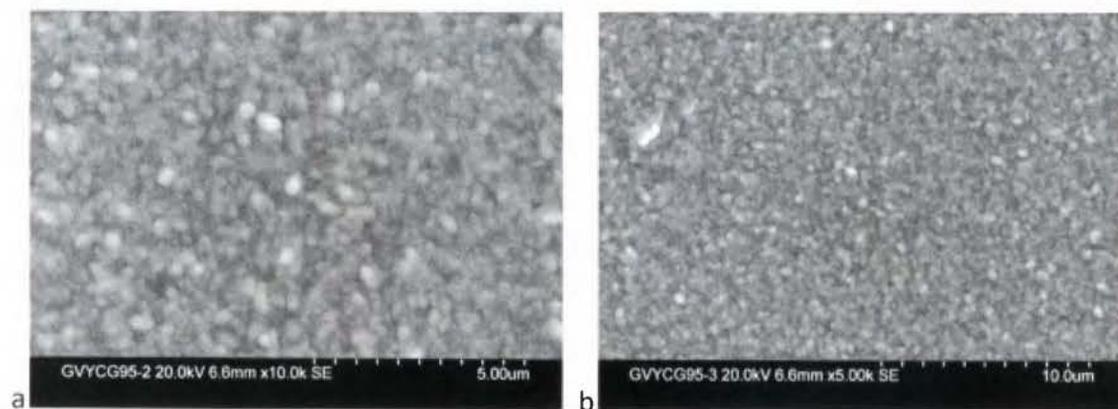


Figura 12. (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 a un acercamiento de 5.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 a un acercamiento de 10.0µm.

La placa se muestra en la figura 11 y las imágenes de la caracterización están en la figura 12 donde se puede observar los gránulos de TiO_2 en la superficie de la película delgada, estos poseen un diámetro cercano a los 500nm, al realizar el análisis de EDX de la superficie mostrado en la figura 13 y el cuadro I se encuentra Ti y O, aparte del estaño característico del vidrio conductor, además la relación molar entre los componentes encontrados es de 2:1 siendo mayor la proporción de oxígeno, lo que muestra que la oxidación se ha llevado a cabo.

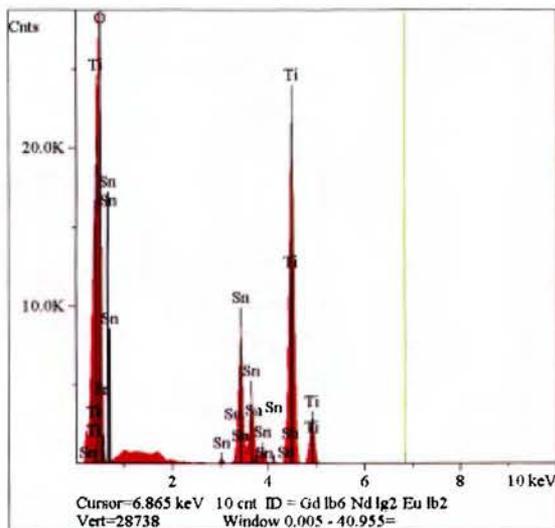


Figura 13. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-095.

Cuadro I. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-095.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	K α	763,07	1,89
Ti	K α	2813,85	0,877
Sn	L α	968,20	0,233

Otra placa de vidrio conductor utilizada fue la GV-YCG-096 esta placa también poseía una película delgada de titanio metálico con un grosor de 1400Å, se colocó en la mufla a 400°C durante un periodo de 480 horas, se observa en las imágenes de SEM de esta placa, mostradas en la figura 15, los gránulos de TiO_2 en la superficie de la placa con un diámetro aproximado de 600nm, se observan también estructuras similares a agujas que corresponden a otras formaciones de TiO_2 , estas con un largo aproximado de 700nm, se llega a la conclusión de que ambas formaciones son de dióxido de titanio ya que el análisis de EDX mostrado en la figura 16 no arroja datos de la presencia de ningún otro

componente aparte de titanio, oxígeno y el estaño de la superficie. Otro dato que corrobora la presencia del dióxido de titanio es la relación molar presentada en el cuadro II donde el oxígeno está en mayor cantidad que el titanio y el estaño.



Figura 14. Placa de vidrio conductor GV-YCG-096 con película de 1400Å de titanio metálico después de realizar la oxidación con temperatura.

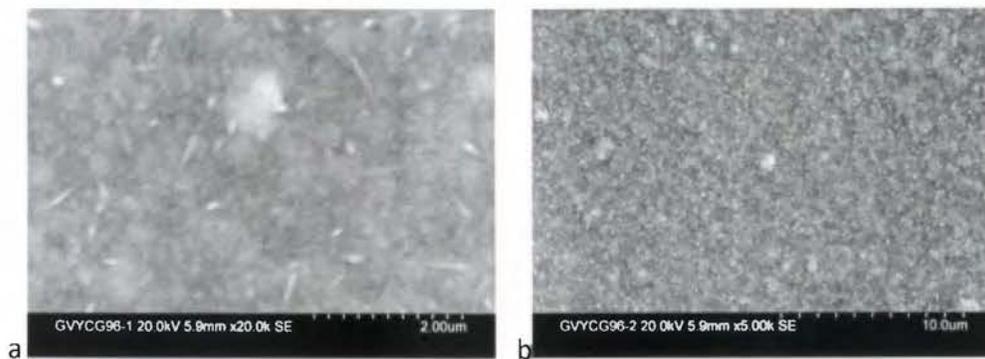


Figura 15. (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 a un acercamiento de 2.00µm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 a un acercamiento de 10.0µm.

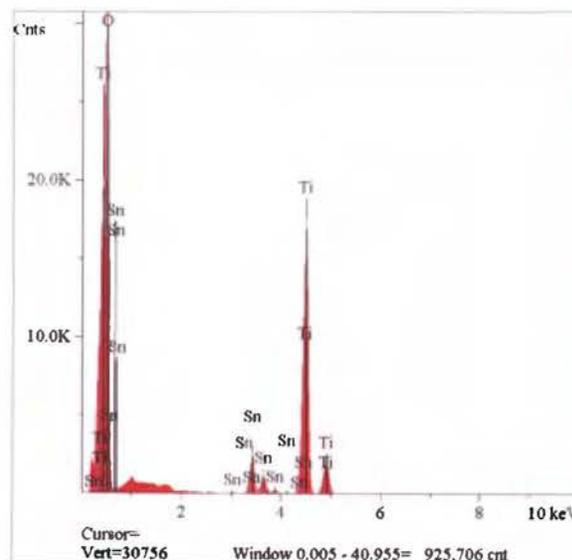


Figura 16. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-096.

Cuadro II. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-096.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	K α	884,86	2,849
Ti	K α	2215,35	0,939
Sn	L α	293,05	0,0796

Entre las placas de titanio metálico, se encuentra la GV-YCG-097 que se anodizó en disolución de etilenglicol con NH₄F a 30V y 0,5A; durante: 2 horas y 21 minutos, en la superficie de esta placa se observan, en la caracterización por SEM, nanotubos de dióxido de titanio con diámetros cercanos a los 100nm como se muestra en la figura 18, además en el análisis de EDX de la figura 19 y el cuadro III la superficie solo posee titanio y oxígeno, sin embargo las proporciones en la relación molar están muy similares, esto se debe a que como la placa es de titanio metálico y el grosor de la oxidación probablemente es pequeña, se tiene mayor cantidad de este en la superficie analizada.

Cuando la oxidación por temperatura es completa, la capa delgada de dióxido de titanio se vuelve transparente, en las figuras 11 y 14 no se observa este fenómeno y no se logra debido a que el calentamiento no es uniforme ya que las resistencias de la mufla de calentamiento están a los lados del equipo por lo que el calentamiento comienza desde los extremos y por convección va hacia el centro de la placa, lo que produce que en el centro se tenga un calentamiento menor que en las orillas, es por esto que en las placas se aprecia una coloración distinta en la superficie.



Figura 17. Placa GV-YCG-097, placa de titanio metálico anodizada en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 2 horas y 21 minutos.

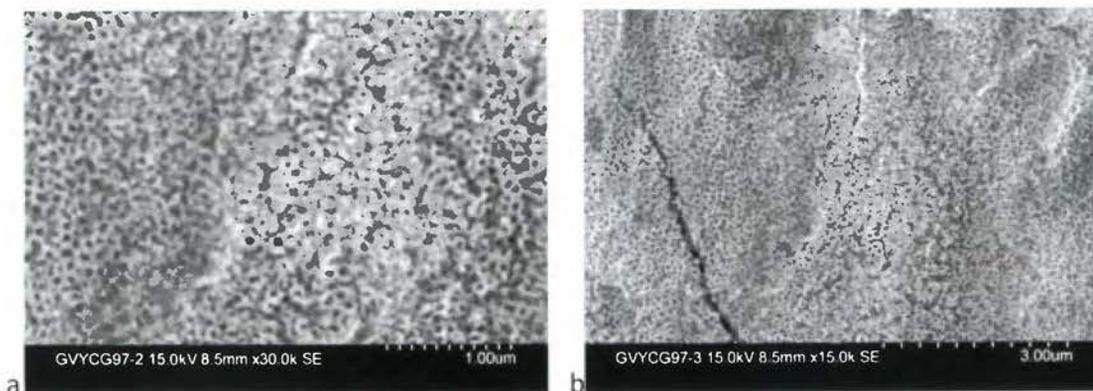


Figura 18. (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-097 a un acercamiento de 1.00μm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-097 a un acercamiento de 3.00μm.

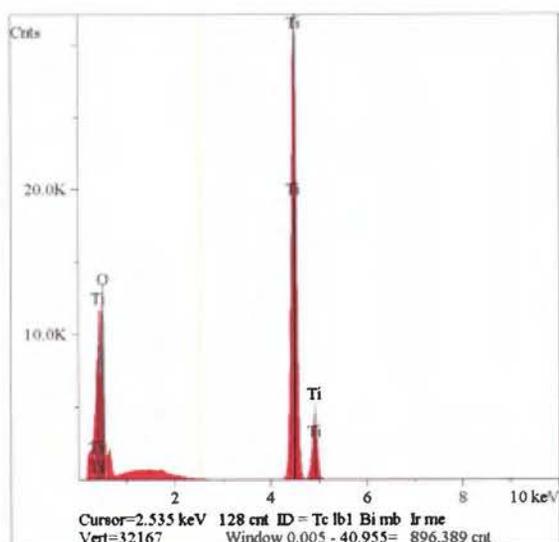


Figura19. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-097.

Cuadro III. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-097.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	Kα	358,44	1,07
Ti	Kα	7436,09	1,73

Otras placas analizadas fueron la GV-YCG-101 (figura 20) y la GV-YCG-102 (figura 23), estas placas son de titanio metálico que se colocaron para su anodización en disolución de etilenglicol con NH_4F a 30V y 0,5A durante 7h 32min y 9h 13min respectivamente. En las imágenes de SEM de las figuras 21 y 24 de estas placas se hizo el acercamiento similar a la GV-YCG-097 pero en este caso la superficie se ve diferente, pues

no se observan los nanotubos como en la placa 97, esto se puede deber a que la placas 101 y 102 estuvieron mucho más tiempo en el sistema de anodización y esto hizo que se saturara la superficie de más TiO_2 , además si se observa con detenimiento se puede observar en la superficie de ambas placas una ligera porosidad que coincide con la presencia de nanotubos bajo la superficie saturada, en el análisis de EDX mostrado en la figura 22 para la placa GV-YCG-101 y la 25 para la placa GV-YCG-102 se obtuvo solo titanio y oxígeno en la superficie, sin embargo en los cuadros IV y V se ve que las proporciones molares para estas placas son mayores en titanio que en oxígeno, esto, al igual que en la placa GV-YCG-097, se debe a que la superficie más profunda es de titanio y la capa de óxido es superficial.



Figura 20. Placa GV-YCG-101, titanio metálico anodizado en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 7 horas y 32 minutos.

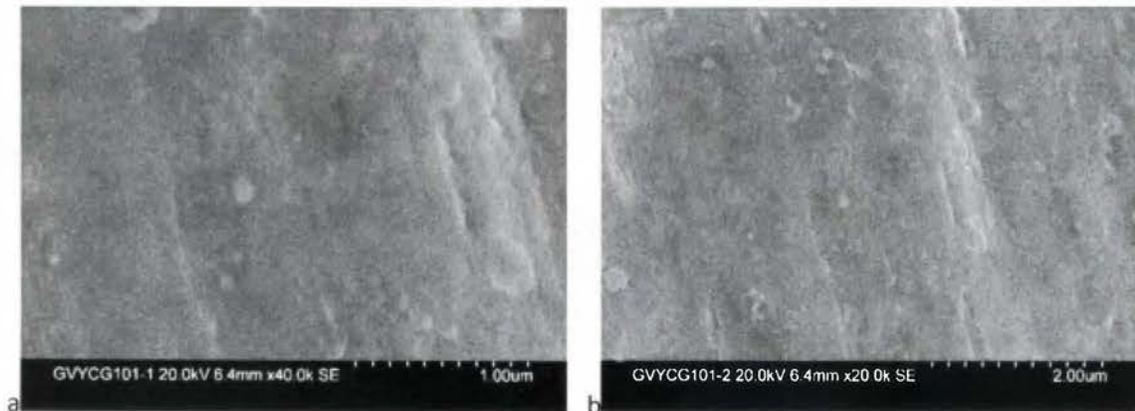


Figura 21. (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 a un acercamiento de $1.00\mu m$, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 a un acercamiento de $2.00\mu m$.

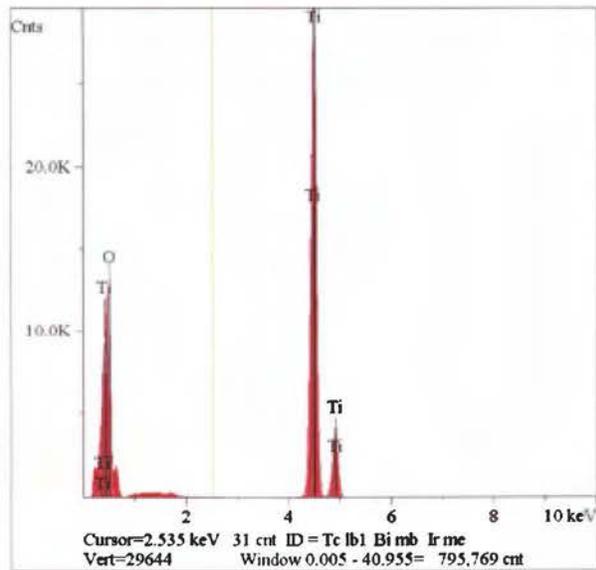


Figura 22. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-101.

Cuadro IV. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-101.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	K α	453,12	1,33
Ti	K α	6860,86	1,64



Figura 23. Placa GV-YCG-102, titanio metálico anodizado en fluoruro de amonio en etilenglicol a 30V durante 9 horas y 13 minutos.

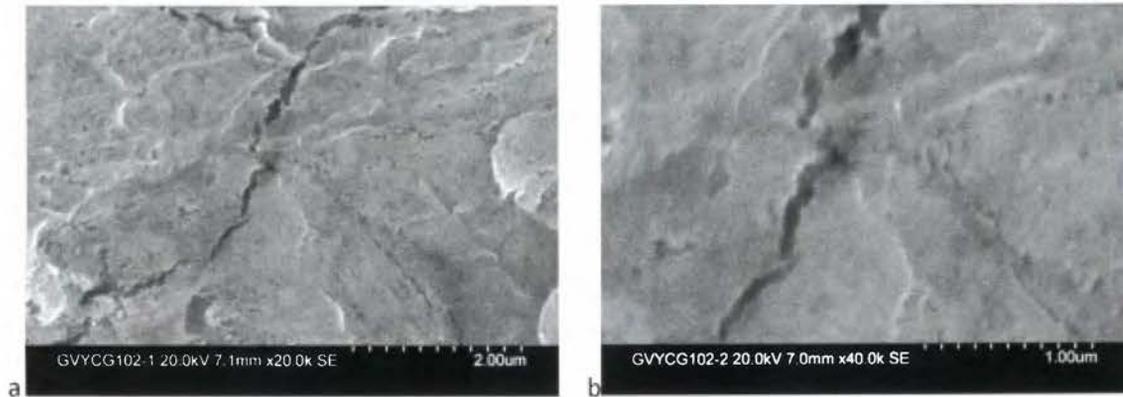


Figura 24. (a) Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 a un acercamiento de 2.00μm, (b) Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 a un acercamiento de 1.00μm.

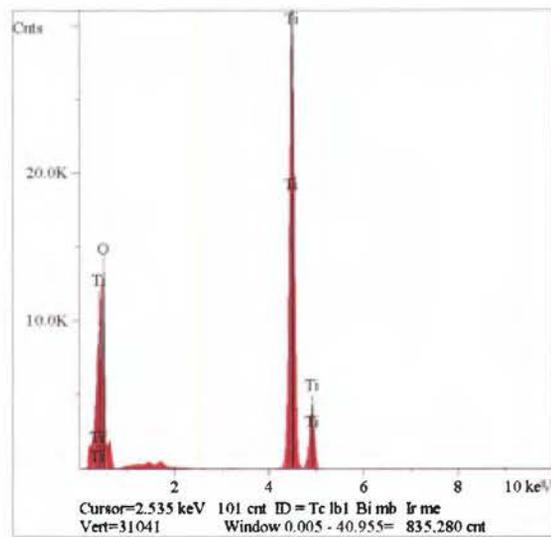


Figura 25. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-102.

Cuadro V. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-102.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Concentración
O	Kα	474,44	1,33
Ti	Kα	7200,96	1,64

4.2 Pruebas de degradación fotocatalítica:

Para las pruebas de fotodegradación, se parte de una concentración conocida y se monitorea la degradación con un espectrofotómetro en el rango del ultravioleta, por lo que para poder hacer la observación de la variación de la concentración con respecto a la absorbancia en el UV se realizaron curvas de calibración de las sustancias orgánicas seleccionadas, la curva de calibración para el azul de metileno se muestra en la figura 26 y la curva para la rodamina B está en la figura 27.

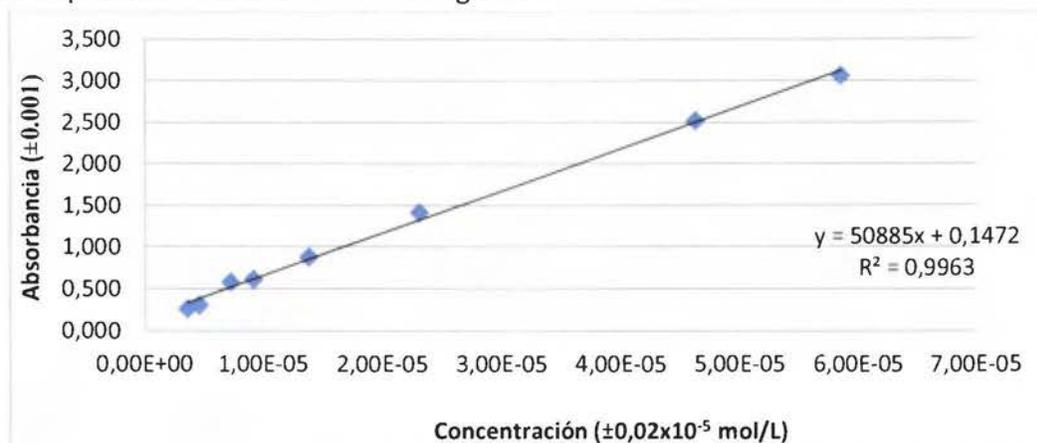


Figura 26. Curva de calibración para el azul de metileno, absorbancia en función de la concentración de las muestras.

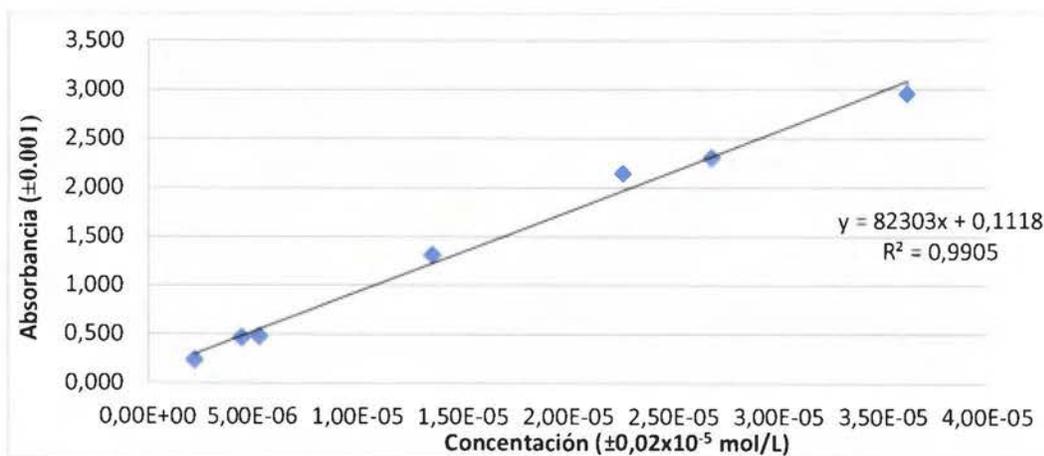


Figura 27. Curva de calibración para la rodamina B, absorbancia en función de la concentración de las muestras.

Con las gráficas de las curvas de calibración se pudieron interpolar los datos obtenidos de los espectros UV para así poder conocer la concentración resultante de las

muestras antes y después de llevar a cabo las irradiaciones de luz ya fuera con luz solar o con la lámpara UV.

En el gráfico de la figura 28 se observa la fotodegradación de la rodamina B con monitoreo por tiempo

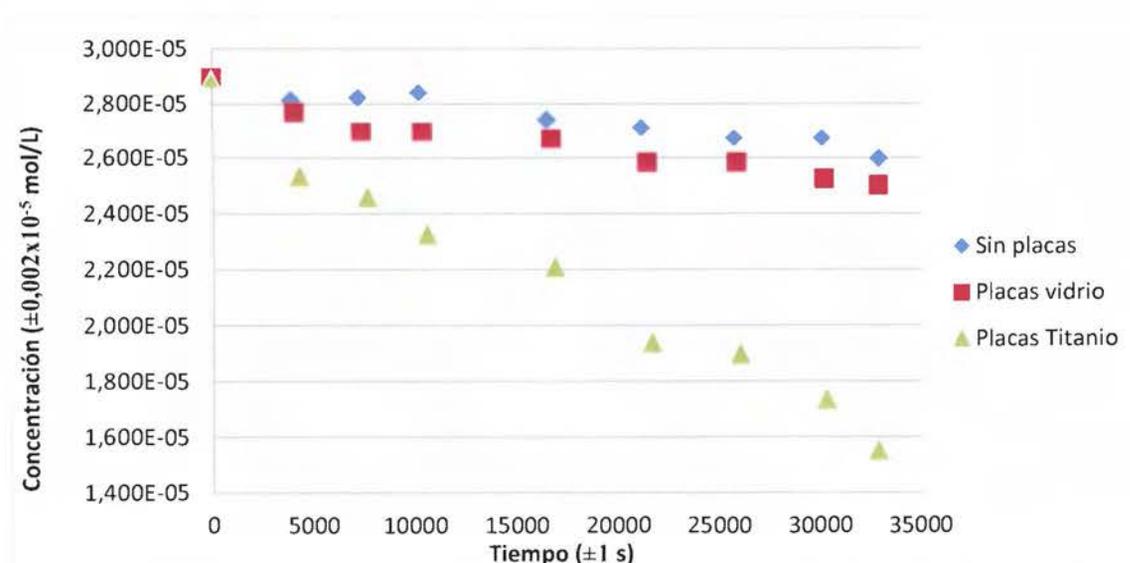


Figura 28. Curvas de fotodegradación con tiempo de muestra de rodamina B, llevada a cabo bajo irradiación con lámpara de luz UV. Curva azul sin placas, curva roja placas de vidrio conductor usadas GV-YCG-095 y GV-YCG-096, curva verde placas de titanio metálico anodizadas usadas GV-YCG-101 y GV-YCG-102.

En el gráfico de la figura 28, la curva azul representa la degradación de la rodamina B a la que no se le colocó ninguna placa durante el tiempo en el que estuvo bajo la irradiación UV, se observa como es la curva que tiene la menor degradación, seguida de la curva roja a la que se le colocaron placas de vidrio conductor oxidadas por temperatura, sin embargo en la curva verde es en la que se observa la degradación más evidente, esta se logró sumergiendo las placas de titanio metálico anodizadas, por lo que se logra ver que al comparar las placas de vidrio conductor y de titanio anodizado, son estas últimas las que dan mejores resultados en la fotodegradación de rodamina B.

Para la degradación de azul de metileno se hizo un análisis similar y se obtuvo las curvas de la figura 29, en la curva azul no se utilizaron placas, mientras que en la curva roja se usaron placas de vidrio conductor y en la verde se usaron placas de titanio metálico anodizadas. Al igual que en el caso con la rodamina B, la mayor fotodegradación se consiguió con las placas anodizadas en la superficie de titanio metálico.

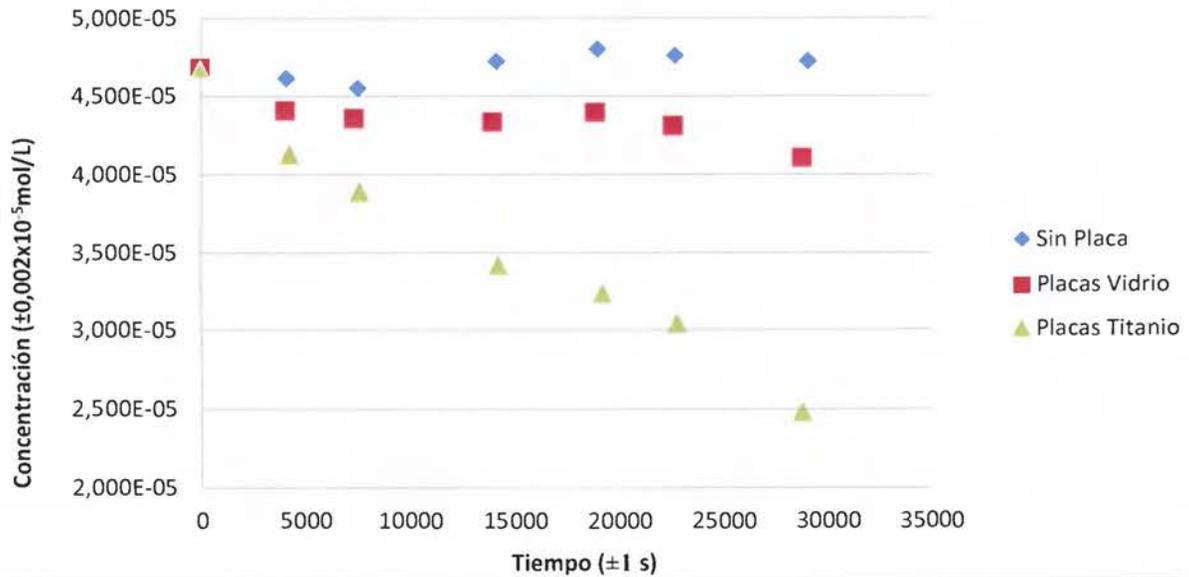


Figura 29. Curvas de fotodegradación con tiempo de muestra de azul de metileno, llevada a cabo bajo irradiación con lámpara de luz UV. Curva azul sin placas, curva roja placas de vidrio conductor, usadas GV-YCG-095 y GV-YCG-096, curva verde placas de titanio metálico anodizadas, usadas GV-YCG-101 y GV-YCG-102.

La mayor degradación obtenida con las placas metálicas puede deberse a que, como se observó en la caracterización, fueron las únicas placas que dieron evidencia de tener nanotubos sobre su superficie, lo que daría una mayor superficie de contacto con el componente a degradar y así obtener una mejor degradación.

Al hacer el análisis cinético de la degradación de la rodamina B y el azul de metileno con las placas de titanio metálico anodizadas, en las cuales se observó la mayor degradación, se obtiene que la cinética es de pseudo primer orden, como se ve en las gráficas de las figuras 30 y 31 respectivamente.

Las constantes de velocidad de los procesos se obtienen de las pendientes de las rectas para cada prueba, ya sea en el análisis sin utilizar placas o en los análisis utilizando las placas con TiO_2 , estas se muestran en el cuadro VI para los análisis de rodamina B y el azul de metileno.

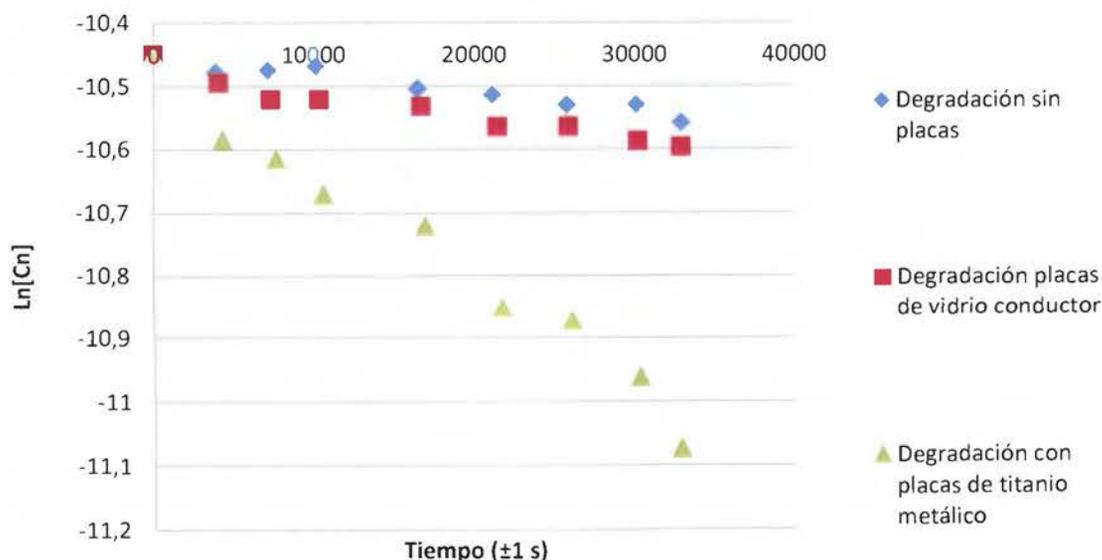


Figura 30. Análisis cinéticos de la fotodegradación con tiempo de la rodamina B.

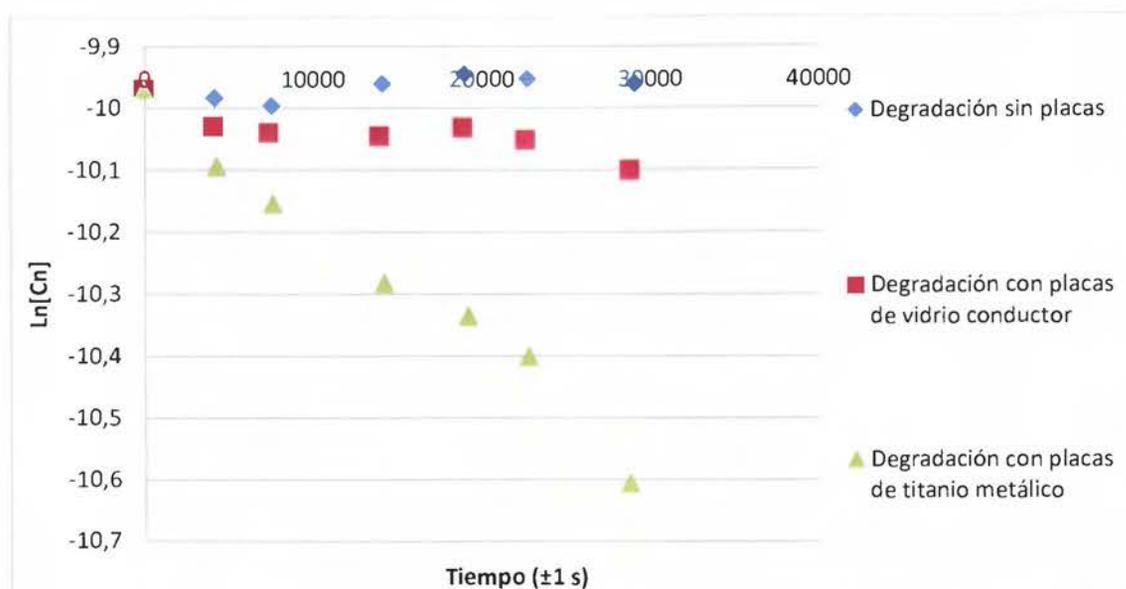


Figura 31. Análisis cinéticos de la fotodegradación con tiempo del azul de metileno.

Recordar que la rapidez de una reacción es la cantidad de producto que se genera por unidad de tiempo al llevarse a cabo el avance de la reacción, la rapidez depende de la concentración de reactivo en el medio,³⁴ en el caso de estudio se referiría a la rapidez con la que se degrada el componente orgánico.

En las reacciones de pseudo-primer orden se tiene que solo la concentración de uno de los componentes en la reacción cambia con forme avanza la reacción, la

concentración de los demás componentes debe permanecer constante en el tiempo, por lo que se dice que se posee una concentración muy alta de estos para que no cambie.³⁵

Sin embargo, con la degradación de compuestos orgánicos por fotocatalisis el pseudo – primer orden se refiere a que es de primer orden con respecto a la naturaleza química de la sustancia orgánica para la facilidad o dificultad en la degradación, además es de primer orden también con respecto al fotocatalizador, el cual se expresa en área de contacto del mismo con el componente orgánico, esto se observa en el cuadro VII donde se ha relacionado la constante de velocidad con respecto al área de las placas usadas como soporte para el fotocatalizador.

Cuadro VI. Pendientes de las rectas para la fotodegradación con tiempo de la rodamina B y el azul de metileno.

Rodamina B			Azul de metileno		
Prueba	Constante de velocidad (s ⁻¹)	Correlación de Pearson (r)	Prueba	Constante de velocidad (s ⁻¹)	Correlación de Pearson (r)
Degradación sin placas	(2,9±0,3)x10 ⁻⁶	0,96	Degradación sin placas	Reacción no significativa	0,62
Degradación con placas de Vidrio conductor	3,8±0,4)x10 ⁻⁶	0,96	Degradación con placas de Vidrio conductor	(2±1)x10 ⁻⁶ Reacción no significativa	0,719
Degradación con placas de titanio metálico	(1,6±0,1)x10 ⁻⁵	0,98	Degradación con placas de titanio metálico	(2,0±0,1)x10 ⁻⁵	0,98

Cuadro VII. Relación de la constante de velocidad con respecto al área de semiconductor usada en las pruebas para degradación de rodamina B y azul de metileno.

Rodamina B		Azul de metileno	
Prueba	Constante de velocidad por área (cm ⁻² s ⁻¹)	Prueba	Constante de velocidad por área (cm ⁻² s ⁻¹)
Degradación con placas de Vidrio conductor	(6,3±0,6)x10 ⁻⁷	Degradación con placas de Vidrio conductor	(3±2)x10 ⁻⁷ Reacción no significativa
Degradación con placas de titanio metálico	(1,07±0,07)x10 ⁻⁶	Degradación con placas de titanio metálico	(1,33±0,07)x10 ⁻⁶

Como se muestra en el cuadro VII los datos de la constante de velocidad por área indican que la mayor degradación se obtiene cuando se tienen las placas de soporte de titanio metálico, sin embargo otro aspecto importante que se puede notar es en el caso del azul de metileno, donde la degradación es despreciable con vidrio conductor, ya que la incertidumbre de los datos es muy alta, además la correlación entre las variables es baja ya que el coeficiente de correlación de Pearson es bajo para los datos (ver cuadro VI). Este aspecto del azul de metileno puede quedar más claro al analizar las absorptividades molares máximas las cuales son: $8,91 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para el azul de metileno y $7,24 \times 10^4$ para la rodamina B³⁶, estos datos indican que el azul de metileno posee una mayor absorción de la radiación UV, una mayor absorción de energía ya que su absorptividad es mayor por lo que la reacción fotocatalizada es más susceptible, de hecho al calcular la relación entre las absorptividades molares máximas y la relación entre las constantes de velocidad de las degradaciones de los componentes orgánicos usando el titanio metálico como soporte para el TiO_2 , se tiene que ambas relaciones son de 1,2 siendo mayor la de azul de metileno, por lo que este absorbe la radiación 1,2 veces mejor que la rodamina B y se degrada 1,2 veces con mayor rapidez que la rodamina B. Sin embargo el azul de metileno necesita la presencia del catalizador para que la degradación se lleve a cabo, pero el fotocatalizador de vidrio conductor no dio buenos resultados ya que, como se observó anteriormente la reacción se considera despreciable al tener un coeficiente de Pearson tan bajo.

Otro análisis de fotodegradación realizado fue en el que se comparó la degradación obtenida irradiando las muestras orgánicas con luz de lámpara UV o con luz solar, los resultados se muestran en los cuadros VIII y IX.

Cuadro VIII. Resultados de absorbancia para las pruebas con irradiación de luz solar y lámpara UV en fotodegradación de Rodamina B.

Tipo de análisis	Absorbancia final con placas metálicas	Absorbancia final con placas de vidrio	Absorbancia final sin placas	Absorbancia de disolución inicial
Prueba 1				
Placas	GV-YCG-102	GV-YCG-093		
Absorbancia después de lámpara UV	0.669	1.803	1.938	2.613
Prueba 2				
Placas	GV-YCG-102	GV-YCG-093		
Absorbancia después de radiación con luz solar	1.304	2.260	2.358	2.571
Prueba 3				
Placas	GV-YCG-101	GV-YCG-096		
Absorbancia después de lámpara UV	1.382	1.841	1.852	2.451
Prueba 4				
Placas	GV-YCG-101 GV-YCG-102	GV-YCG-095 GV-YCG-096		
Absorbancia después de radiación con luz solar	2.358	2.581	2.624	2.683

Cuadro IX. Resultados de absorbancia para las pruebas al sol y lámpara UV en fotodegradación de azul de metileno.

Tipo de análisis	Absorbancia final con placas metálicas	Absorbancia final con placas de vidrio	Absorbancia final sin placas	Absorbancia de disolución inicial
Prueba 1				
Placas	GV-YCG-098	GV-YCG-095		
Absorbancia después de lámpara UV	1.498	2.060	2.169	2.533
Prueba 2				
Placas	GV-YCG-098	GV-YCG-095		
Absorbancia después de lámpara UV	1.989	2.370	2.552	2.552
Prueba 3				
Placas	GV-YCG-102	GV-YCG-093		
Absorbancia después de lámpara UV	1.334	1.933	2.088	2.358
Prueba 4				
Placas	GV-YCG-101 GV-YCG-102	GV-YCG-095 GV-YCG-096		
Absorbancia después de lámpara UV	0.959	1.943	2.280	2.515
Prueba 5				
Placas	GV-YCG-101 GV-YCG-102	GV-YCG-095 GV-YCG-096		
Absorbancia después de radiación con luz solar	1.625	1.677	1.804	2.451

En los VIII y IX se observa que la absorbancia disminuye más cuando se irradia con la lámpara UV que con la luz solar, esto puede deberse a que con la lámpara se da una irradiación más uniforme y directa que con la luz solar, además hay que recordar que la energía ultravioleta es la que activa la banda prohibida del semiconductor (TiO_2) y esta es parte del espectro solar, sin embargo esta parte del espectro solar es pequeña,⁵ solo un 4% de toda la irradiación solar, las pruebas realizadas con radiación solar se hicieron entre los días 12 de enero al 20 de abril del 2016, con horario entre las 11:00am y 2:00 pm para intentar aprovechar la irradiación más directa del sol, en el anexo I se muestra la radiación solar global en MJ/m^2 tomado desde la estación meteorológica ubicada en el Centro de Investigaciones Geofísicas (CIGEFI) dentro de las instalaciones de la Universidad de Costa

Rica (UCR) en San Pedro ya que es la estación meteorológica más cercana a la Escuela de Química de la UCR donde se realizaron las mediciones de este trabajo, esta información fue facilitada por el instituto meteorológico nacional (IMN). Con la información expuesta en el anexo se puede corroborar que efectivamente en las horas en que se realizó la exposición de las muestras al sol (entre las 11:00 am y 2:00pm) es cuando se tiene una mayor irradiación solar, por ejemplo el día 2 de febrero, se tuvo una irradiación de 2,9 MJ/m² a las 10:00 am, 3,4MJ/m² a las 11:00am y 2:pm y a la 1:00pm la mayor irradiación con 3,7MJ/m², luego el valor vuelve a bajar. Algo importante a considerar es que la información corresponde a la irradiación total del sol, por lo que solo el 4% de ese dato corresponde a luz UV.

En algunos estudios encontrados en la literatura consultada se intenta aumentar la fotorespuesta del TiO₂ para que la luz visible, que es menos energética pero más abundante, se pueda aprovechar también,²¹ sin embargo, ese no es el caso en la investigación aquí realizada.

Otro aspecto que se puede notar es que cuando se usan placas de Ti metálico anodizado se tiene una mayor disminución de la absorbancia inicial, que en el caso que se usen placas de vidrio conductor oxidadas con temperatura o en el caso en que se irradia la muestra sin colocar ninguna placa en el medio. Por ende, se obtuvo que con la placa de titanio metálico se logró una mayor fotodegradación del componente orgánico en estudio.

4.3 Pruebas electroquímicas:

Con las placas oxidadas se realizaron análisis de voltamperometría cíclica, usando las placas como electrodos de trabajo y cloruro de potasio como electrolito soporte en concentración de 0,1mol/L, para conocer la eficiencia de los electrodos y compararlos con electrodos de grafito y platino.

Los valores límites de voltaje en la voltamperometría cíclica se seleccionan dependiendo de la descomposición de la solución electrolítica, ya sea del disolvente o del electrolito soporte y en el caso de las disoluciones acuosas se selecciona dependiendo de los valores de voltaje para la evolución de oxígeno e hidrógeno³⁷, es por esta razón que los análisis se hicieron en valores de voltaje que no sobrepasen los 3V o los -3V.

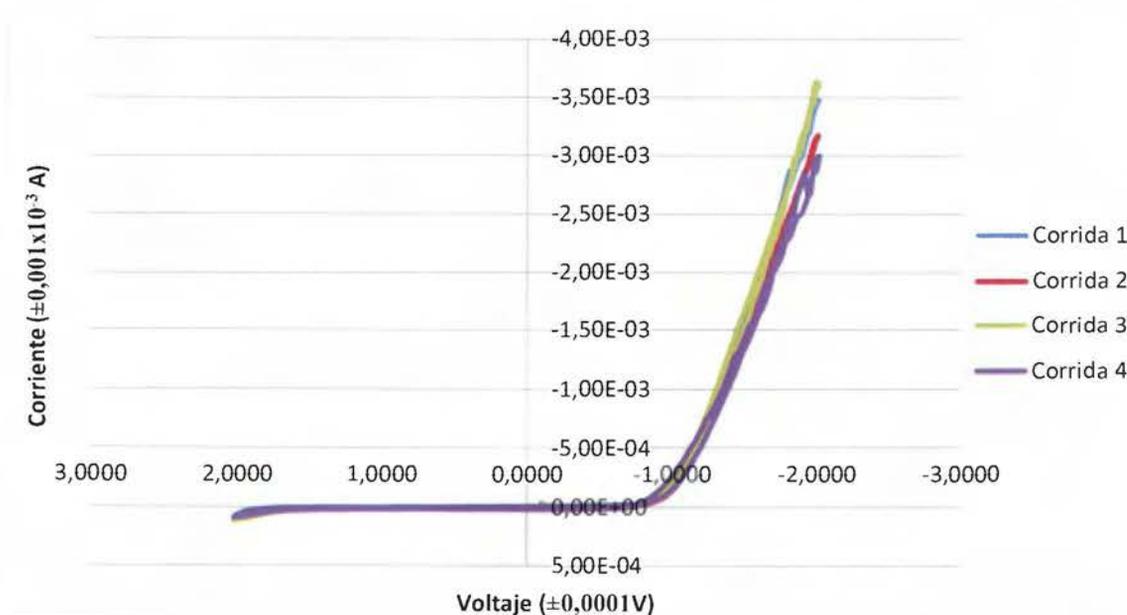


Figura 32. Blanco, disolución de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo de grafito, contra electrodo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 32 se hizo corrida de voltamperometría cíclica con solo el electrolito soporte en el medio de reacción y no se observa evidencia de que haya ni una oxidación, ni una reducción en el medio en las 4 corridas realizadas, en esta figura la evolución de hidrógeno se obtiene a un voltaje de -2V y en 2V se comienza a ver un aumento de la corriente donde se encontraría la oxidación del agua.

En el gráfico de la figura 33 se ve la forma característica de la oxidación y reducción del proceso reversible para el sistema ferricianuro – ferrocianuro de potasio obtenido con electrodo de plata - cloruro de plata como referencia, grafito como electrodo de trabajo y platino como contra electrodo, este voltamperograma se usó como patrón para comparar los obtenidos cuando se utilizaron las placas oxidadas como electrodos de trabajo. En él la diferencia entre los potenciales catódico y anódico es de $\Delta E = 90 \text{ mV}$, lo cual está un poco alejado del valor que debería tener al ser un sistema reversible (60 mV), sin embargo esto puede deberse a fallas en la superficie del electrodo o a un mal contacto entre los lagartos que no permitía el correcto paso de la corriente.

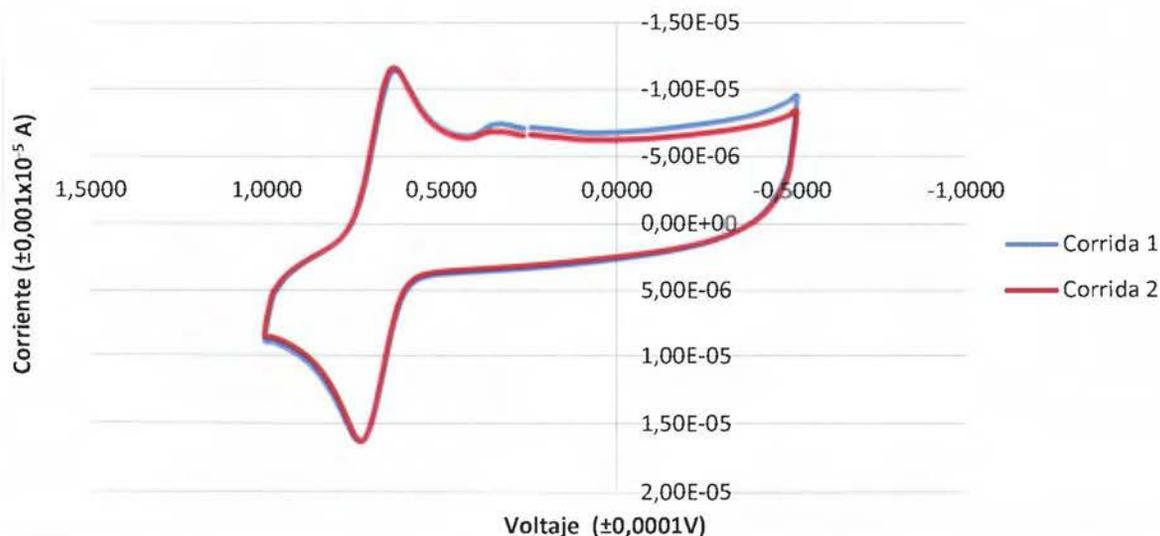


Figura 33. Análisis de disolución de ferricianuro de potasio/ferrocianuro de potasio, utilizando KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 34 que es la prueba de electroquímica hecha como blanco para la placa de vidrio conductor con TiO_2 como electrodo de trabajo y una placa de Ti metálico sin oxidar como contraelectrodo, solo se tiene al electrolito soporte en el medio y no se observan ni oxidaciones, ni reducciones durante las corridas hechas. Si se comparan las figuras 32 y 34, se puede notar cómo en la figura 34 hay un cambio en el potencial de evolución de oxígeno del agua, ya que este se da alrededor de 1V, mientras que en el blanco de electrodo de carbono se obtenía cerca de 2V, por lo que este electrodo podría ser útil si lo que se quiere es una disminución de voltajes para poder obtener la electrólisis del agua y la producción de oxígeno.

Es importante mencionar que para todas las pruebas realizadas en voltamperometría, el electrodo de referencia fue de plata – cloruro de plata.

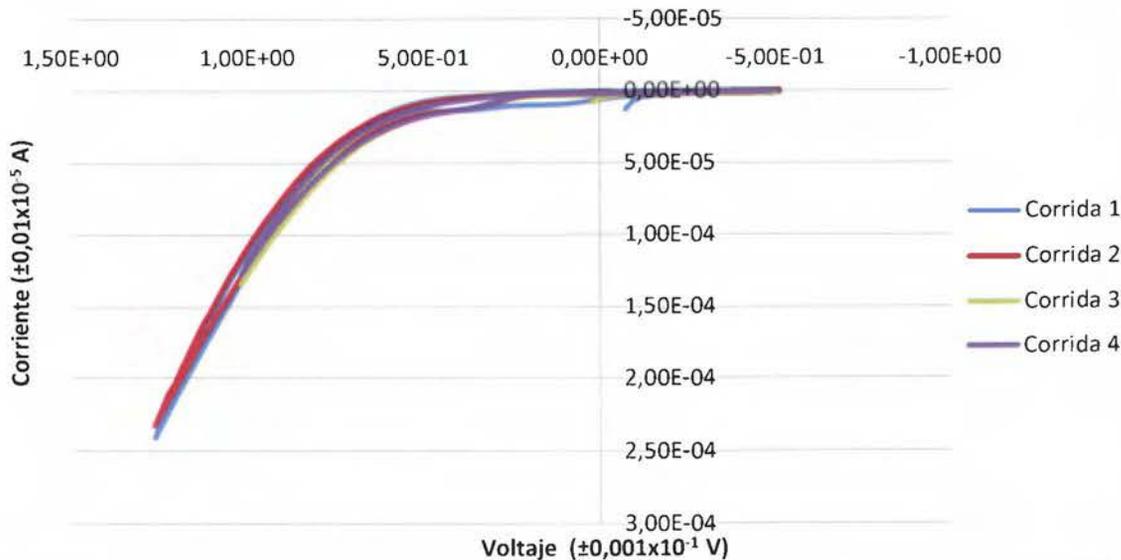


Figura 34. Blanco, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

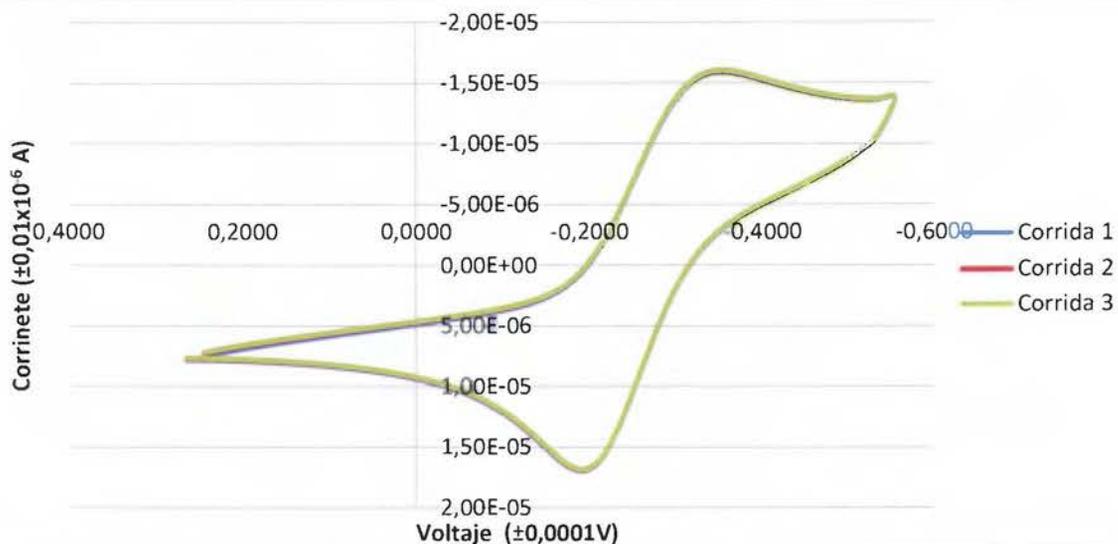


Figura 35. Disolución de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 35 también se puede observar la forma característica del voltamperograma del proceso reversible de la oxidación y reducción del sistema ferricianuro – ferrocianuro de potasio, la diferencia con el grafico de la figura 33 está en

que los voltajes en los que se obtienen los picos son diferentes ya que en el caso donde se usa la placa de vidrio conductor como electrodo de trabajo hay un corrimiento de los picos anódico y catódico hacia los datos negativos del voltaje, esto es consecuencia de usar un electrodo distinto. En este caso se tiene que la diferencia entre el pico anódico y catódico es mayor, se tiene un $\Delta E = 145\text{mV}$ por lo que se está alejando de la reversibilidad y se puede decir que se convierte en un sistema cuasi-reversible, esto se debe a la naturaleza química del electrodo, se observan este tipo de resultados debido a que se usa un electrodo de un material distinto.

Si se observan las figuras 33 y 35, en la 35 hay un corrimiento de los picos anódico y catódico hacia el lado negativo de los potenciales, esto es porque cada electrodo posee un rango de potenciales de trabajo que son distintos debido a las características específicas del material.

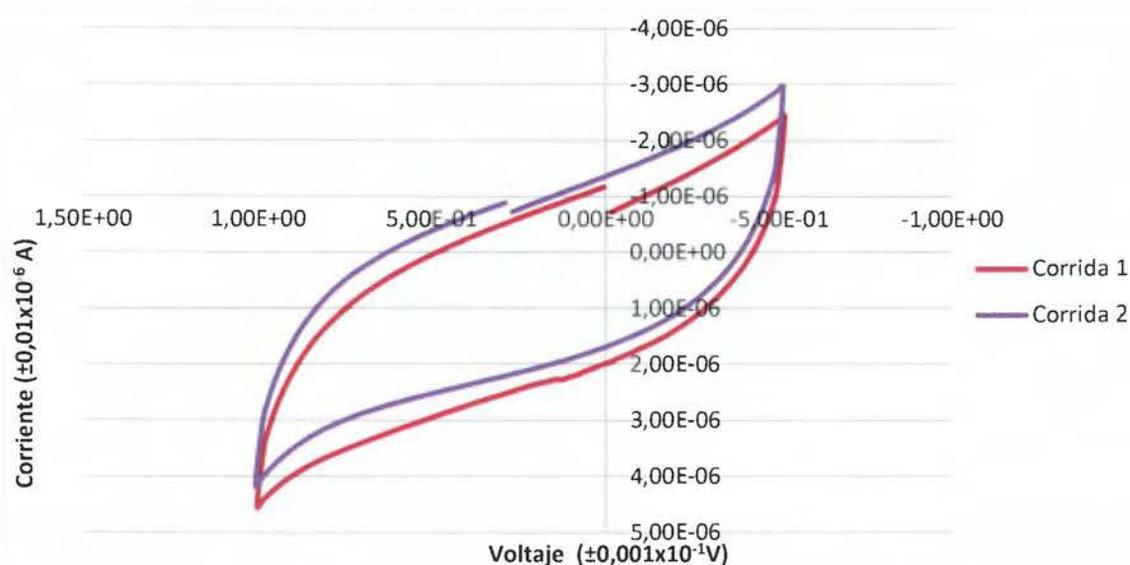


Figura 36. Blanco, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico anodizado), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

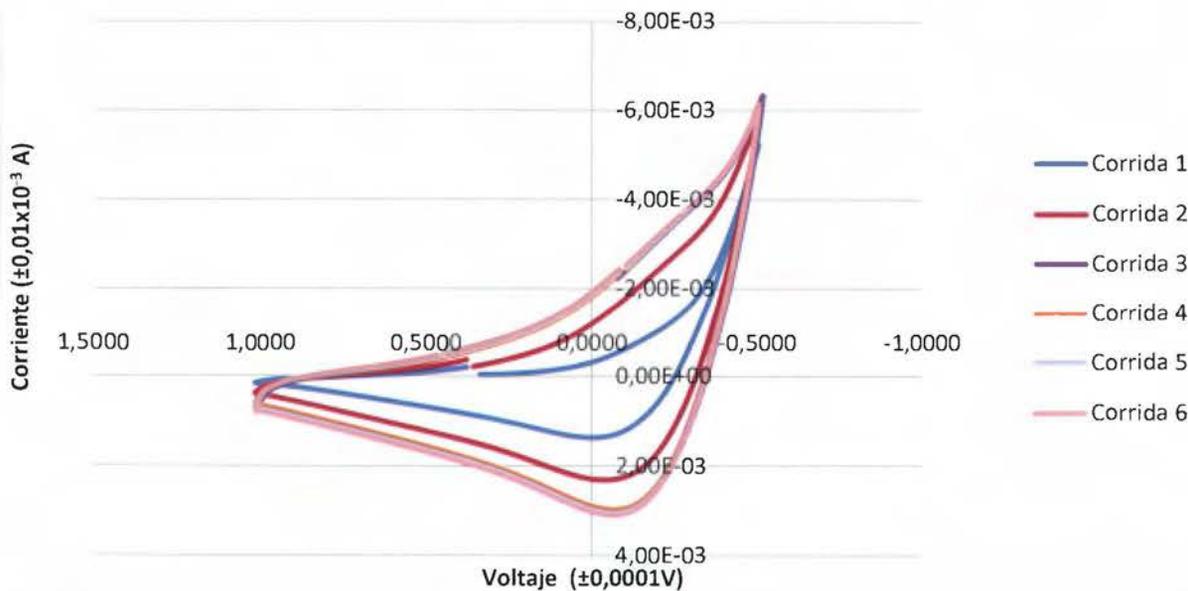


Figura 37. Disolución de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico anodizado), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La figura 36 corresponde a una placa con soporte metálico anodizado como electrodo de trabajo y una sin anodizar para contra electrodo, se aprecia un ensanchamiento de la banda de los ciclos, lo que podría confundirse con una evidencia de una oxidación – reducción, sin embargo en el medio solo está presente el electrolito soporte y la diferencia entre las corrientes de los supuestos picos anódico y catódico es muy pequeña por lo que se considera que este comportamiento es debido a ruido instrumental y no a la disolución o los electrodos que se están analizando, por lo tanto no se estarían observando reacciones redox en el medio.

En la figura 37 se tenían los mismos electrodos del voltamperograma anterior, pero esta vez con disolución de ferricianuro, ferrocianuro de potasio, no se observa la forma característica de la corrida para este par redox, sino se ve solo un pico de oxidación que va aumentando en corridas consecutivas ya que la curva de la corrida 1 es más pequeña que la de la corrida 6.

Para las pruebas de degradación de los componentes orgánico, inicialmente se utilizaron, como electrodo de trabajo el electrodo de carbón, el contra electrodo de platino y el electrodo de referencia el de plata – cloruro de plata, con ellos se obtiene un voltamperograma de referencia de la degradación electroquímica de los componentes orgánicos.

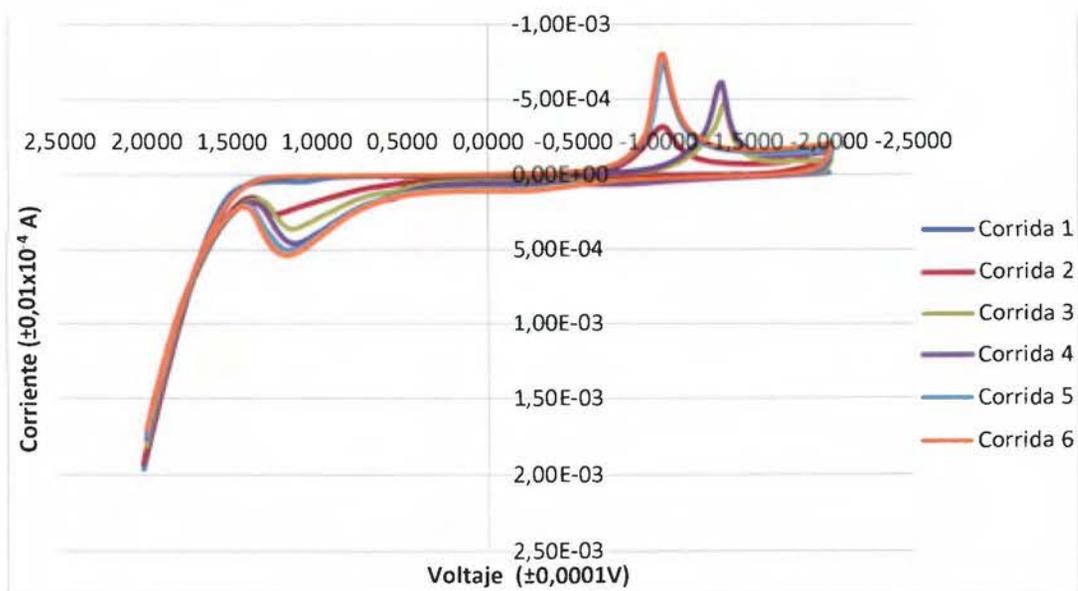


Figura 38. Análisis de disolución de rodamina B con KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

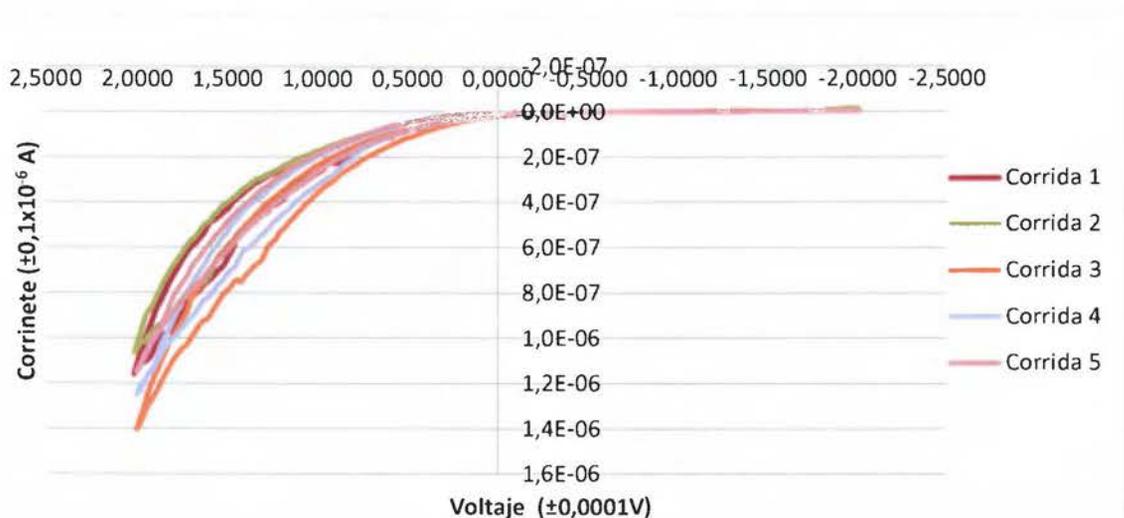


Figura 39. Disolución de Rodamina B con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-084 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 38 se tiene una oxidación y una reducción en el medio debida a la rodamina B al utilizar el electrodo de carbón como electrodo de trabajo.

Para el análisis con las placas oxidadas, se cambiaron los electrodos de trabajo y el contra electrodo, utilizando como electrodo de trabajo una placa de vidrio conductor con TiO_2 o una de titanio anodizado y como contra electrodo se usó una placa de titanio sin anodizado previo.

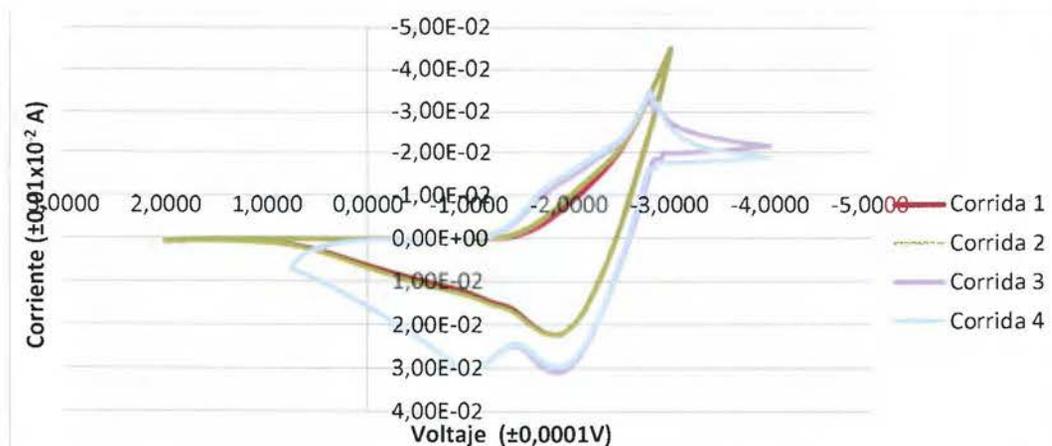


Figura 40. Disolución de Rodamina B con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-078 (titanio metálico), contra electrodo placa GV-YCG-084 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 39 se muestra cómo al tener la placa de vidrio conductor no se observa una oxidación, ni una reducción claras en el gráfico, lo que se aprecia es un cambio en el potencial de evolución de oxígeno del agua, que en este caso es cercano a los 2V a diferencia con la figura 34 donde se mostraba el voltamperograma del blanco de los electrodos de vidrio y el voltaje necesario para la obtención de oxígeno era cercano a 1V, por lo que se puede decir que la presencia del componente orgánico ayuda a inhibir la evolución de oxígeno cuando se tiene un electrodo de vidrio conductor con TiO_2 como electrodo de trabajo.

Mientras que en el caso de usar la placa de titanio metálico anodizada como electrodo de trabajo de la figura 40 se ve que en las corridas 1 y 2 la forma del gráfico es similar al de la figura 37, sin embargo en este nuevo caso, en las corridas 3 y 4 se ve la aparición de un nuevo pico de oxidación y uno de reducción, por lo que en este caso con la rodamina B, se inicia con una oxidación y las especies resultantes generan una nueva oxidación y reducción.

En el caso de las pruebas de degradación de azul de metileno, igualmente que con el caso de la rodamina B se inició haciendo el voltamperograma con el electrodo de carbón como electrodo de trabajo y el de platino como contra electrodo, el gráfico de referencia resultante se muestra a continuación, allí se ven dos reducciones y una oxidación de las moléculas de azul de metileno.

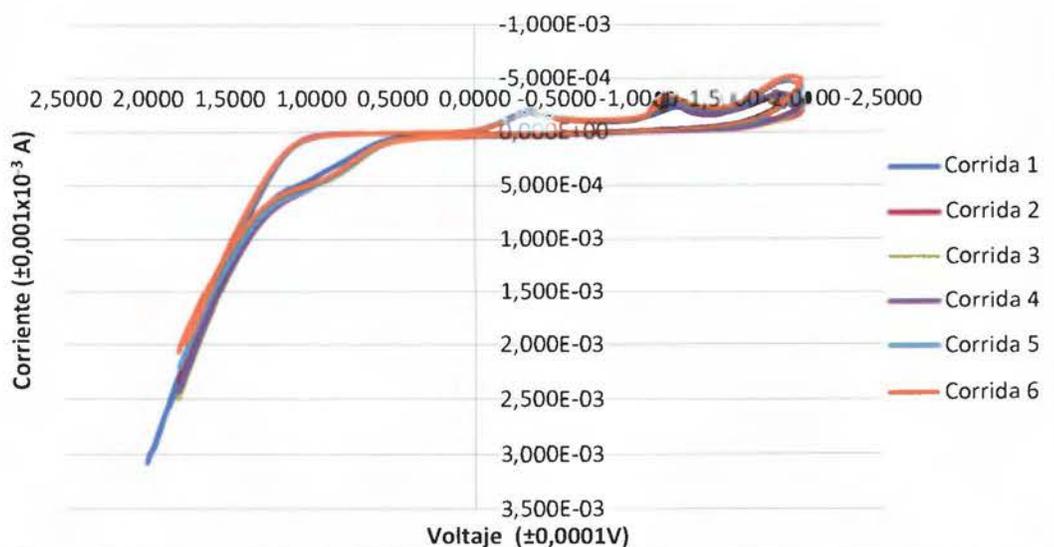


Figura 41. Análisis de disolución de azul de metileno con KCl (0,1mol/L) como electrolito soporte, grafito como electrodo de trabajo, platino como contra electrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Luego, se cambiaron los electrodos para hacer pruebas con las placas de vidrio conductor o titanio metálico oxidados como electrodos de trabajo y una placa de titanio sin oxidar como contra electrodo, los resultados se muestran en las gráficas de las figuras 42 y 43, donde en el caso en que se usó la placa de vidrio conductor (figura 43) no se aprecian picos ni de oxidación, ni de reducción, sin embargo al igual que en la figura 39 donde se analizó la rodamina B, se ve una inhibición de la producción de oxígeno al compararla con el blanco de la figura 34.

En la figura 42 se muestra el voltamperograma de las corridas realizadas con una placa de titanio metálico oxidada como electrodo de trabajo, en este caso se observa el pico de oxidación característico que se mostró en los análisis anteriores cuando el electrodo de soporte de titanio metálico está en presencia de material orgánico.

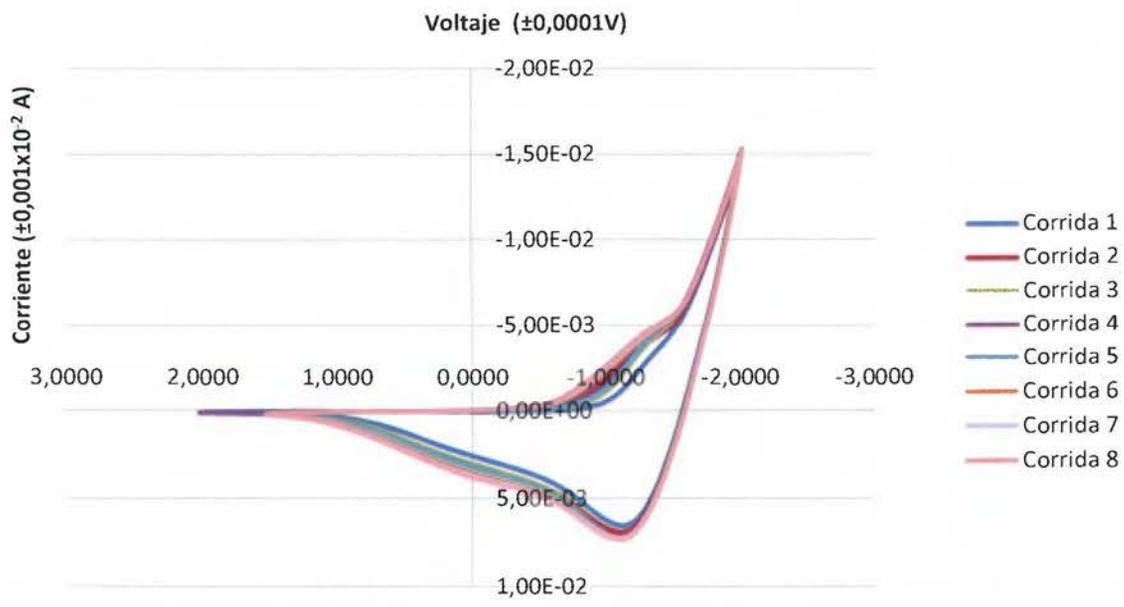


Figura 42. Disolución de azul de metileno con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-080 (titanio metálico), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

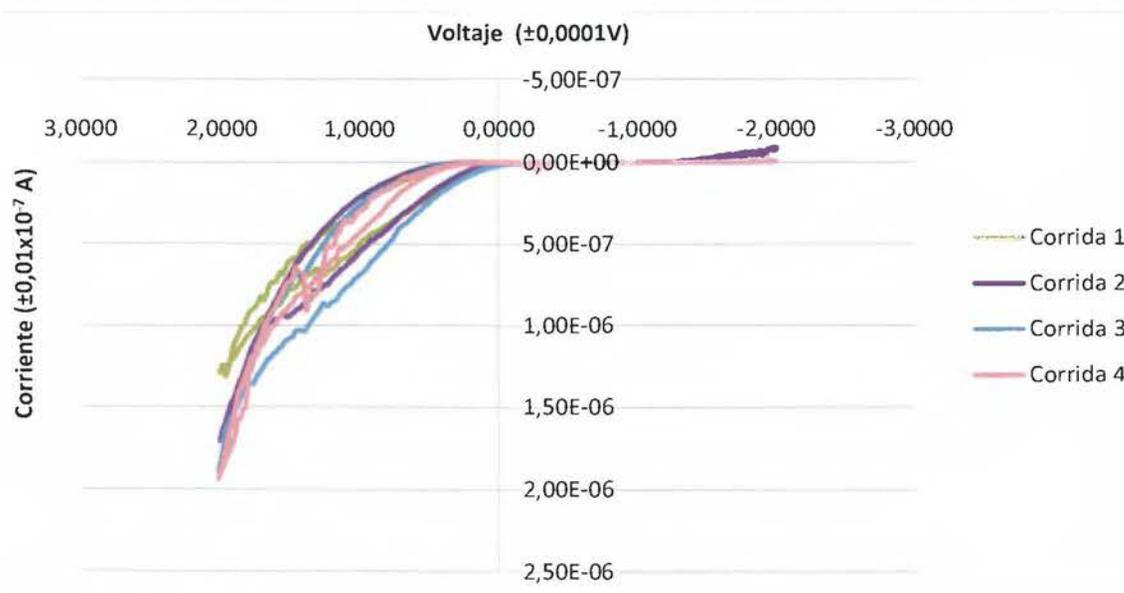


Figura 43. Disolución de azul de metileno con electrolito soporte de KCl (0,1mol/L), electrodo de trabajo placa GV-YCG-096 (vidrio conductor), contra electrodo placa GV-YCG-085 (placa de titanio sin anodizado previo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

A manera de un análisis general de los resultados de las pruebas electroquímicas se tiene que en el caso del sistema ferricianuro y ferrocianuro de potasio se obtuvo

buenos resultados con las placas de vidrio conductor como electrodo de trabajo pues se logró ver los picos anódico y catódico característicos del par redox, mientras que en el caso de la degradación de los componentes orgánicos no se obtuvo la forma del voltamperograma deseado, por lo que usando estas placas como electrodos de trabajo no se puede visualizar la degradación de los componentes orgánicos por electroquímica. En el caso de las placas de titanio metálico oxidadas, mientras que en el blanco no se observan picos, en todos los casos donde hay compuesto orgánico presente, se tiene un pico de oxidación por lo que sí se tiene evidencia de que la placa está haciendo una oxidación de las moléculas orgánicas en el medio.

4.4 Pruebas de análisis infrarrojo hechas a las placas de vidrio conductor y titanio metálico.

Para esta prueba se utilizó las placas GV-YCG-049 (vidrio conductor) y la GV-YCG-101 (titanio metálico) para el azul de metileno y las placas GV-YCG-050 (vidrio conductor) y la GV-YCG-102 (titanio metálico) para el caso de la rodamina B.

A continuación se tienen los espectros infrarrojos (IR) de la rodamina B y del azul de metileno puros (sólidos).

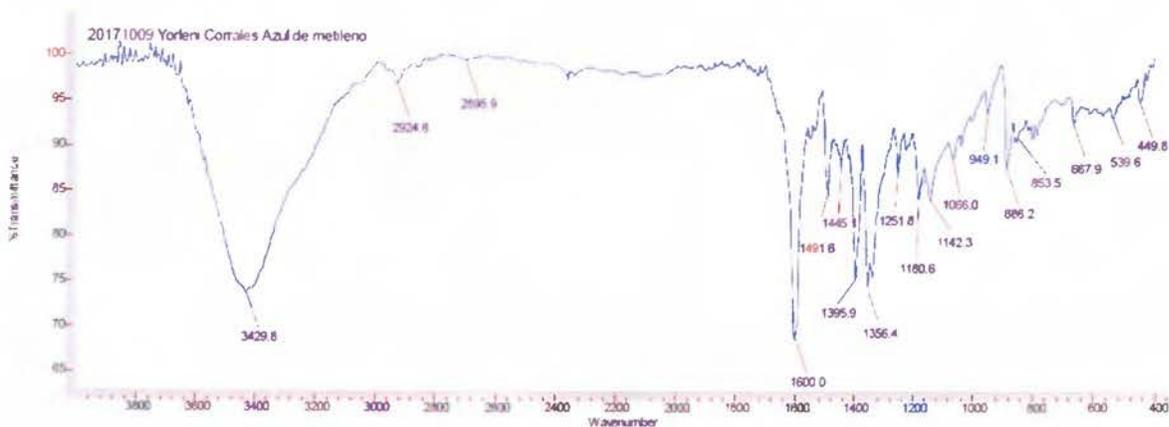


Figura 44. Espectro de infrarrojo del azul de metileno.

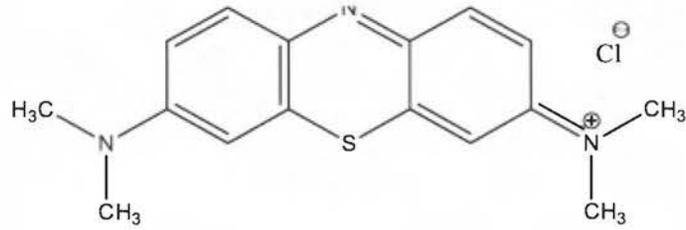


Figura 45. Estructura molecular del azul de metileno.

Cuadro X. Asignación de bandas características del espectro IR del azul de metileno.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3429,6	O – H (contaminación H ₂ O)
2924,6	C – H
1600,0	Anillo aromático
1395,9	Anillo aromático
1356,4	CH ₃

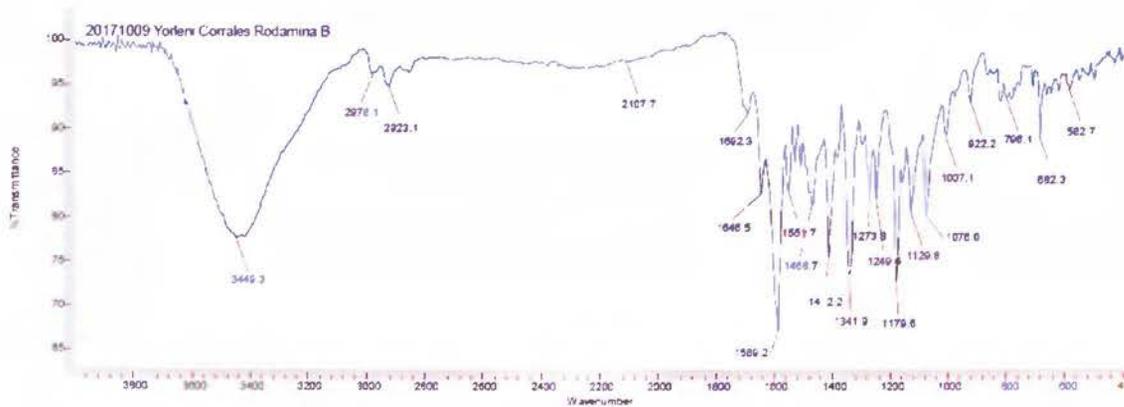


Figura 46. Espectro de infrarrojo de la rodamina B.

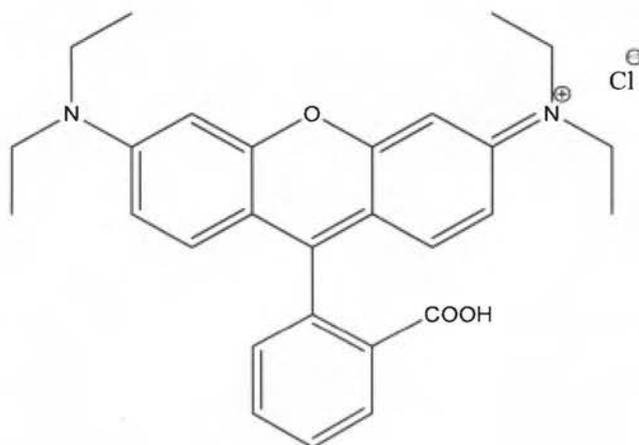


Figura 47. Estructura molecular de la rodamina B.

Cuadro XI. Asignación de bandas características del espectro IR de la rodamina B.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3449,3	O – H
2978,1 y 2923,1	C – H
1692,3	C = O
1645,5	C = N
1589,2	Anillo aromático
1412,2	C – H
1341,9	C – O
1179,6	C – O

Para esta prueba se hizo una medición de las placas sin TiO₂ para usarlas como patrones, sin embargo para la placa de vidrio conductor, al ser transparente, el equipo no detectó la superficie por lo que daba un error, para el caso de la placa de titanio metálico, el espectro se muestra en la figura 48 donde no se aprecia ninguna banda de transmitancia referente a grupos funcionales.

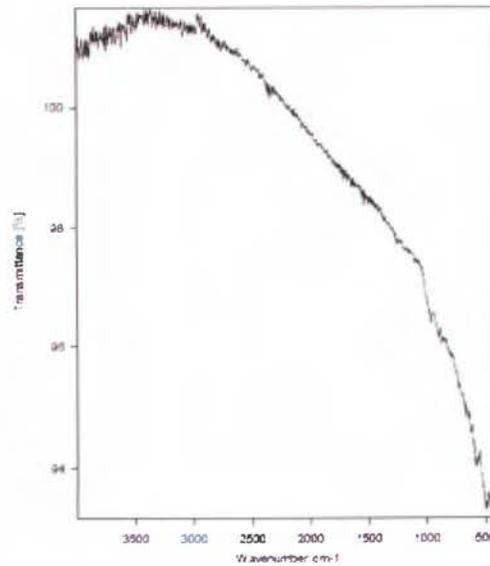


Figura 48. Espectro IR de la superficie de la placa de titanio metálico.

Las figuras siguientes corresponden a los espectros obtenidos en el análisis del azul de metileno y rodamina B con las placas de vidrio conductor y titanio metálico usadas para llevar a cabo las pruebas.

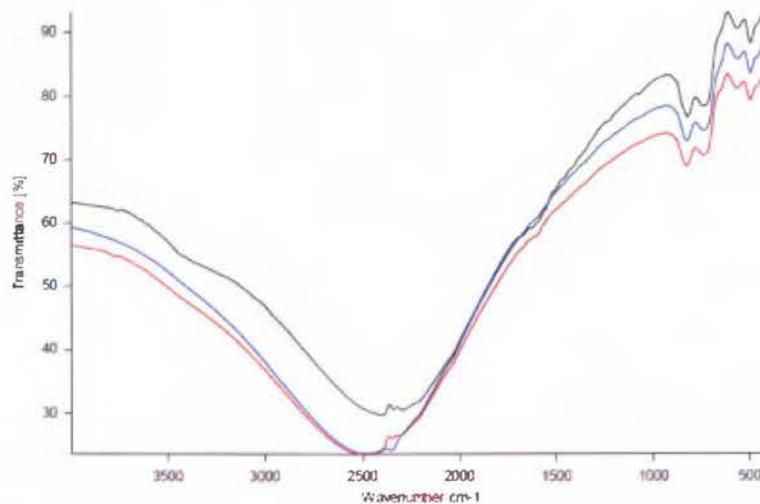


Figura 49. Espectro IR para el análisis de azul de metileno con la placa GV-YCG-049 (vidrio conductor con TiO_2), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.

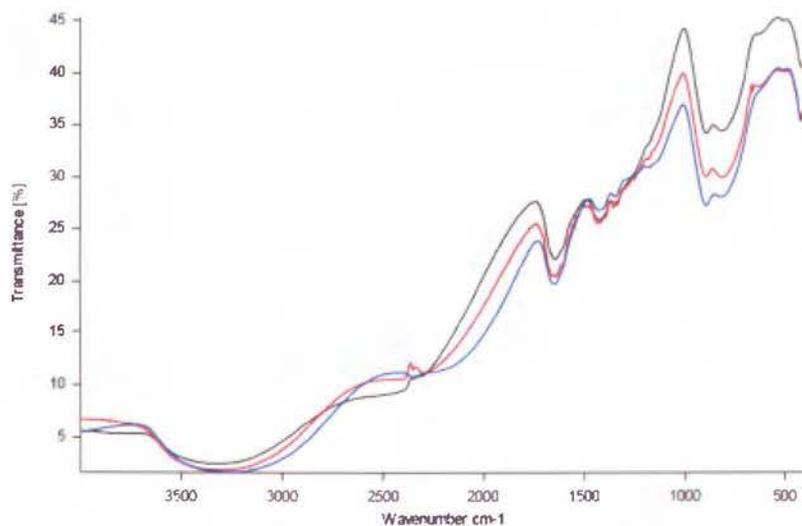


Figura 50. Espectro IR para el análisis de azul de metileno con la placa GV-YCG-101 (titanio metálico con TiO_2), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación UV, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.

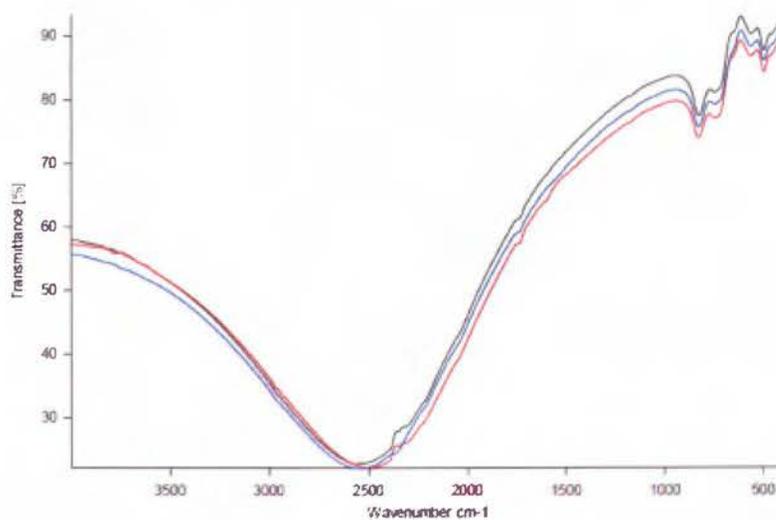


Figura 51. Espectro IR para el análisis de rodamina B con la placa GV-YCG-050 (vidrio conductor con TiO_2), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación UV, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.

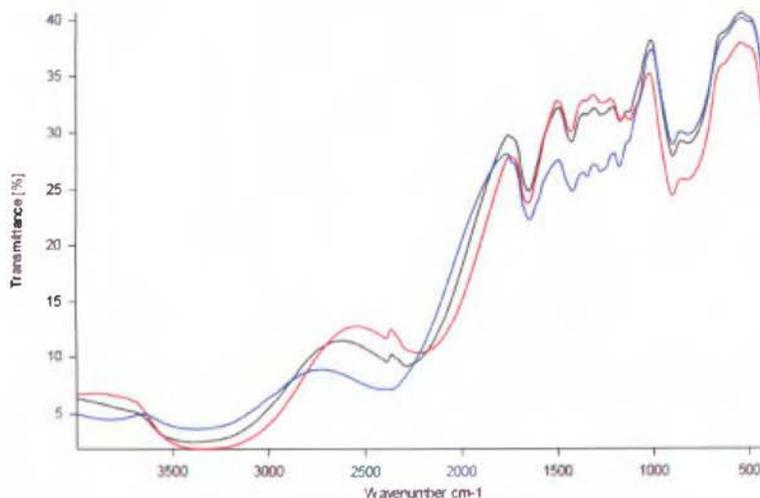


Figura 52. Espectro IR para el análisis de rodamina B con la placa GV-YCG-102 (titanio metálico con TiO_2), la curva azul corresponde al espectro inicial (antes de la irradiación UV), curva roja después de 60 minutos de irradiación UV, curva negra después de 120 minutos de irradiación UV.

En las figuras 49 y 50 se pueden observar los espectros IR para el azul de metileno usando soportes de vidrio conductor y titanio metálicos respectivamente, mientras que en las figuras 51 y 52 se muestran los espectros para la rodamina B usando vidrio conductor como soporte y titanio metálico respectivamente.

De estas cuatro figuras se puede extraer la siguiente información, los espectros con vidrio conductor son muy similares entre sí y los de titanio metálico también tienen una estructura similar entre ellos, se puede ver en las figuras 49 y 51 que se tiene una banda ancha alrededor de 2500 cm^{-1} y 3 bandas entre 1000 y 500 cm^{-1} . Mientras que entre las figuras 50 y 52 se tiene una banda ancha alrededor de 3250 cm^{-1} y bandas en 1600 , un conjunto de ellas entre 1500 y 1100 , además de dos bandas más entre 1000 y 500 cm^{-1} , donde estas últimas bandas tienen la misma forma que las bandas en ese mismo número de onda de las muestras soportadas en vidrio conductor.

Así, se podría decir que las bandas anchas a 3250 cm^{-1} en las muestras de titanio metálico y las de 2500 cm^{-1} en las de vidrio conductor se pueden deber a contaminación de enlaces O – H de disolvente que no se haya evaporado completamente o de moléculas de agua presentes en la atmósfera.

En el estudio hecho por Xiao y colaboradores se presenta un análisis IR del azul de metileno y se hace la siguiente asignación de bandas: banda a 1599 cm^{-1} estiramiento de anillo, 1395 cm^{-1} estiramiento C – N y a 1339 cm^{-1} corresponde a deformaciones de CH_3 , el espectro se puede apreciar en la figura 53.³⁸

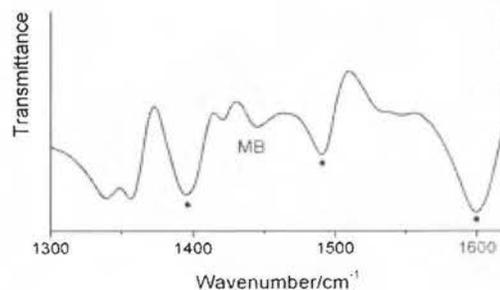


Figura 53. Espectro infrarrojo de azul de metileno.³⁸

Tomando en consideración lo reportado por Xiao y comparando dicha información con los espectros infrarrojos para el azul de metileno y la rodamina B en soporte metálico, se observa que existe una coincidencia en la sección del espectro mostrado en la publicación de dicho autor, además tomando en consideración que las estructuras de la rodamina B y el azul de metileno tienen ciertas similitudes, por ejemplo los anillos aromáticos, la presencia de grupos CH₃ y de enlaces C – N, estas observaciones también se pueden aplicar a la rodamina B, sin embargo en los casos donde se utilizó el soporte de vidrio conductor no se observan todas las bandas descritas.

Otro aspecto que se deseaba estudiar con el infrarrojo era la disminución de la intensidad de las bandas debido a la degradación que se llevaba a cabo sobre la superficie del semiconductor, la secuencia de colores para ver la disminución de las intensidades debería ser: espectro azul más intenso y espectro negro menos intenso, sin embargo, este aspecto solo se observó en la figura 50 de la degradación de azul de metileno con TiO₂ soportado en el titanio metálico, en los otros espectros esta disminución de las bandas no se aprecia, ya que en los otros espectros la banda más intensa es la de color rojo (la medida intermedia), esto puede deberse a la ubicación de la superficie de la placa a la hora de realizar la medición.

4.5 Caracterización final de placas

Por último, se realizó la caracterización de las placas de vidrio conductor y de titanio metálico oxidadas cuando ya habían sido usadas en los diferentes análisis antes expuestos, así, se logran los siguientes datos.

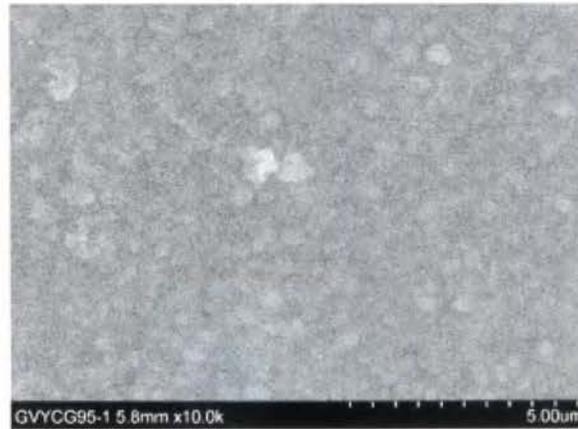


Figura 54. Imagen SEM de la placa GV-YCG-095 después de usarse a un acercamiento de 5.00μm.

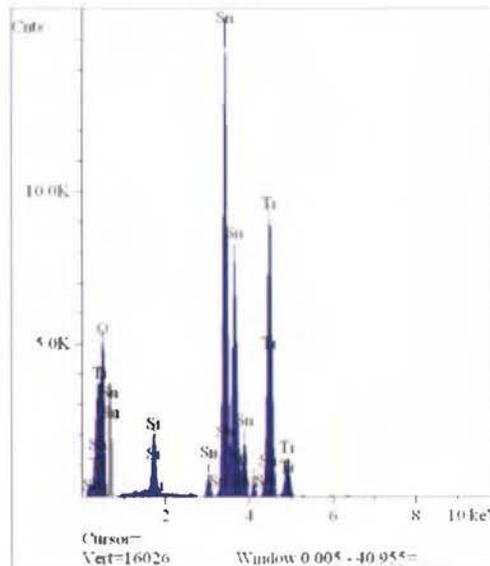


Figura 55. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-095 después de usarse.

Cuadro XII. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-095 después de usarse.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	Kα	129,87	0,666
Si	Kα	235,65	0,0891
Ti	Kα	1298,15	0,432
Sn	Lα	1878,84	0,557

En la figura 54 se observan las nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie del vidrio conductor de la placa, además en el análisis de EDX del cuadro XII se tiene presente el dióxido de titanio, además del estaño y el silicio de la superficie del soporte, pero al comparar con el EDX inicial mostrado en el cuadro I se ve que las concentraciones de Ti y O disminuyeron después de utilizar la placa en las diferentes pruebas, además de que en dicho cuadro el silicio del vidrio no aparece, este aparece después de usar la placa, esto se puede deber a que al disminuir la concentración de dióxido de titanio en la superficie dejó el silicio al descubierto.



Figura 56. Imagen SEM de la placa GV-YCG-096 después de usarse a un acercamiento de $5.00\mu\text{m}$.

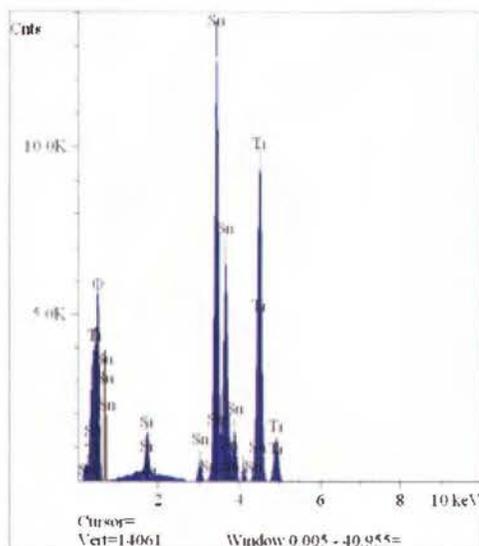


Figura 57. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-096 después de usarse.

Cuadro XIII. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-096 después de usarse.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	K α	149,56	0,842
Si	K α	173,30	0,0711
Ti	K α	1351,42	0,486
Sn	L α	1621,84	0,516

En la placa GV-YCG-096 también se ve el dióxido de titanio en la superficie después de haber sido utilizada, esto se tiene en la figura 56, al comparar esta con la figura 15 se mantienen los nanogranos, además, al igual que en el caso de la placa GV-YCG-95 se disminuyeron las concentraciones de Ti y de O, además de que se tiene la presencia del Si que antes de usar la placa no se veía.



Figura 58. Imagen SEM de la placa GV-YCG-101 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.

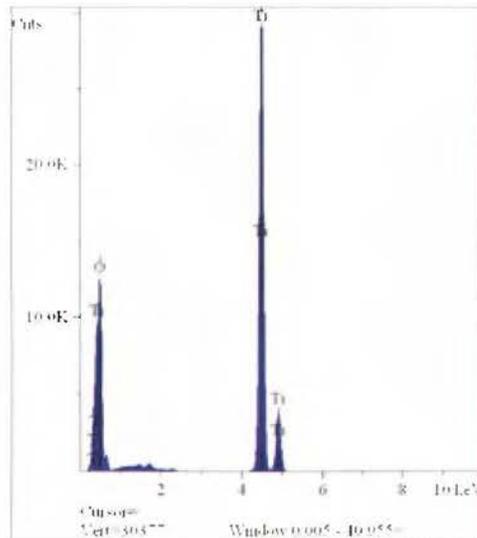


Figura 59. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-101 después de usarse.

Cuadro XIV. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-101 después de usarse.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Relación molar
O	K α	481,49	1,89
Ti	K α	4276,17	1,455

Con la placa GV-YCG-101 se pueden comparar las imágenes de SEM antes y después de usarse, que se representan en las figuras 21 y 58 respectivamente, en estas imágenes se puede ver cómo hay un resquebrajamiento de la superficie del dióxido de titanio que está soportado sobre la placa de titanio metálico, además de que en la figura 58 se comienzan a notar los nanotubos de la superficie saturada en TiO₂, con el caso del EDX se observa que hubo una disminución de la cantidad de Ti visible en el análisis y un aumento en la concentración de oxígeno, esto puede deberse a que se haya oxidado un poco más la placa durante las pruebas de electroquímica que se llevaron a cabo.



Figura 60. Imagen SEM de la placa GV-YCG-102 después de usarse a un acercamiento de 5.00µm.

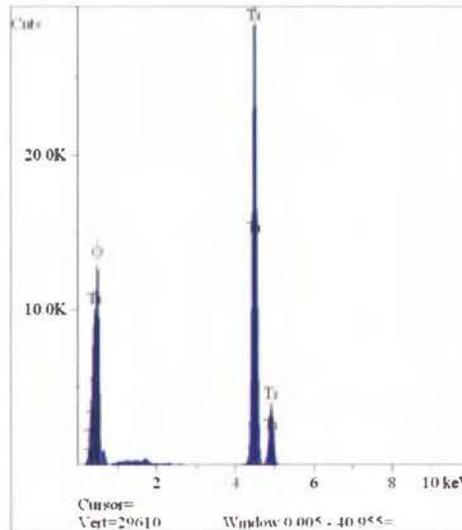


Figura 61. Gráfico de la evaluación por EDX para la placa GV-YCG-102 después de usarse.

Cuadro XV. Reporte de análisis de EDX sobre la superficie de la placa GV-YCG-102 después de usarse.

Elemento	Línea	Intensidad (c/s)	Concentración
O	K α	502,88	1,96
Ti	K α	4178,34	1,43

La placa GV-YCG-102 muestra un aumento de las grietas en el TiO₂ de la superficie, en el análisis de EDX, al igual que con la placa GV-YCG-101 se tiene un aumento de la

concentración de oxígeno e igualmente puede deberse a una oxidación de la superficie por la electroquímica, en esta placa también se comienzan a notar nanotubos en la superficie después de haber sido utilizada.

5. Conclusiones y recomendaciones:

- Para la generación de TiO_2 a partir de titanio metálico se obtienen buenos resultados con el anodizado para las placas de titanio metálico y no así con las películas delgadas de titanio en el vidrio conductor ya que al hacer el anodizado se pierde la película de titanio.
- Al realizar la oxidación por calentamiento de las películas delgadas de titanio en el vidrio conductor, si el calentamiento no es uniforme en toda la superficie, la oxidación generada tampoco es uniforme, ya que se tiene un calentamiento de las orillas de la placa hacia el centro, esto queda en evidencia al ver los cambios de coloración de las placas.
- En las pruebas electroquímicas para la utilización de las placas como electrodos, a pesar de que las placas de vidrio conductor muestran el voltamperograma típico del par redox de hierro, no generan resultados al analizar la degradación de los componentes orgánicos.
- Por otro lado, las placas de titanio metálico oxidadas sí presentan datos que pueden relacionarse con la oxidación del material orgánico, ya que la banda de oxidación observada en los análisis con estos electrodos, no está presente si la materia orgánica no se encuentra en el medio de reacción.
- La fotodegradación de los componentes orgánicos fue mayor cuando se utilizó el semiconductor soportado sobre titanio metálico esto ya que la presencia de nanotubos de dióxido de titanio sobre la superficie genera un mejor rendimiento de la fotocatalisis, pues aumenta la superficie de contacto entre el fotocatalizador y la muestra.
- Con respecto a los análisis de infrarrojo, estos no generan datos concluyentes, pues las intensidades de las bandas deberían disminuir al irradiar las placas por periodos largos de tiempo, y esto no fue observado, las bandas no disminuyeron de forma apreciable.
- Así, finalmente se puede concluir que el mejor soporte para el semiconductor según las pruebas realizadas, es el titanio metálico ya que se pueden obtener nanotubos mediante anodizado, el cual es fácil de hacer y estos al aumentar la superficie de contacto, aumentan la proporción de compuesto orgánico que se puede degradar.
- Se recomienda realizar más pruebas en el análisis de infrarrojo para tener seguridad de si hay o no una disminución de las bandas, esto, mediante un análisis de más cantidad de horas de irradiación con luz UV.

- Además, con las pruebas realizadas se determinó que el titanio metálico da buenos resultados como soporte para los nanotubos de TiO_2 , por lo que se recomienda el desarrollo de más investigación sobre este tema con el fin de la elaboración de un método de tratamiento para contaminantes orgánicos.

6. Bibliografía

1. Breault, T. & Bartlett, B. Composition Dependence of (TiO₂):(Nb, N)-x Compounds on the Rate of Photocatalytic Methylene Blue Dye Degradation. *J. Phys. Chem. C* **117**, 8611–8618 (2013).
2. Sohn, Y. S., Smith, Y. R., Misra, M. & (Ravi) Subramanian, V. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 372–378 (2008).
3. Li, J., Liu, S., He, Y. & Wang, J. Adsorption and degradation of the cationic dyes over Co doped amorphous mesoporous titania-silica catalyst under UV and visible light irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* **115**, 416–425 (2008).
4. Zhang, H., Zong, R., Zhao, J. & Zhu, Y. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3803–3807 (2008).
5. Xu, C., Rangaiah, G. P. & Zhao, X. S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 14641–14649 (2014).
6. Valencia, S., Cataño, F., Rios, L., Restrepo, G. & Marín, J. A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: Case of non-specific adsorption considering back reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 300–304 (2011).
7. McKelvey, J. *Física del estado sólido y de semiconductores*. (Limusa, 1976).
8. Augugliaro, V., Loddo, V., Pligiliaro, M., Palmisano, G. & Palmisano, L. *Clean by Light Irradiation*. (RSC Publishing, 2010).
9. Tuesta, E. G. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *Reviuni 8* **8**, 21–45 (2004).
10. Li, W., Wu, Z., Wang, J., Elzatahry, A. A. & Zhao, D. A Perspective on Mesoporous TiO₂ Materials. *Chem. Mater.* **26**, 287–298 (2014).
11. Sharma, A. K. Anodizing titanium for space applications. *Thin Solid Films* **208**, 48–54 (1992).
12. Pelaez, M., Nolan, N. & Seery, M. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331–349 (2012).
13. Joo, H.-C., Lim, Y.-J., Kim, M.-J., Kwon, H.-B. & Han, J.-H. Characterization on titanium surfaces and its effect on photocatalytic bactericidal activity. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 741–746 (2010).
14. Pureti. Pureti. Available at: <http://www.pureti.es/dioxido-de-titanio/>.
15. Liu, M. *et al.* Enhanced photoactivity with nanocluster-grafted titanium dioxide photocatalysts. *ACS Nano* **8**, 7229–7238 (2014).
16. Lu, Z.-X. *et al.* Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films. *Langmuir* **19**, 8765–8768 (2003).
17. Rajeshwar, K. & Ibanez, J. G. Electrochemical Aspects of Photocatalysis: Application to Detoxification and Disinfection Scenarios. *J. Chem. Educ.* **72**, 1044 (1995).
18. Acevedo-Peña, P. & Vásquez, G. Electrochemical Characterization of TiO₂ Films

- Formed by Cathodic EDP in Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **11**, C377–C386 (2009).
19. Zhao, J. & Wang, X. Fabrication of titanium oxide nanotube by anodic oxidation. *Solid State Commun.* 705–710 (2005).
 20. Xu, N. *et al.* Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 373–379 (1999).
 21. Lindgren, T. *et al.* Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709–5716 (2003).
 22. Bilmes, S., Candal, R. & Arancibia, A. *Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea*. (Comisión nacional de energía atómica, unidad de actividad química, 2001).
 23. Pifer, I. dentales. Implantes dentales pifer. (2017). Available at: <https://www.implantesdentalespifer.es/implantes-dentales-de-titanio-biocompatibilidad-y-anodizado/>.
 24. Anodime. Anodime. (2012). Available at: http://anodime.com/es/procesos_es.html.
 25. Sadek, A. & Zheng, H. Anodization of Ti Thin Films Deposition on ITO. *Langmuir* **25**, 509–514 (2009).
 26. Premchand, Y. & Djenizian, T. Fabrication of self-organized TiO₂ nanotubes from columnar titanium thin films sputtered on semiconductor surfaces. *Electrochem. commun.* **8**, 1840–1844 (2006).
 27. Boccaccini, A. R. & Karapappas, P. TiO₂ coating on silicon carbide and carbon fiber substrates by electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci.* **39**, 851–859 (2004).
 28. Wasa, K. & Kitabatake, M. *Thin Film Materials Thechnology*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
 29. Jerkiewicz, G. & Zhao, B. Discovery of Reversible Switching of Coloration of Passive Layers on Titanium. *Chem. Mater* **20**, 1877–1880 (2008).
 30. Fernández, A. & Lassaletta, G. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal.* **7**, 49–63 (1995).
 31. Yu, J. & Wang, B. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Appl. Catal. B Environ.* **94**, 295–302 (2010).
 32. Macak, J. M. & Schmuki, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim. Acta* **52**, 1258–1264 (2006).
 33. Garibay, V., Mendoza, C., Esparza, J. & Lucio, C. *Caracterización de catalizadores*. (2015).
 34. Yurkanis, P. *Química Orgánica*. (Pearson, 2008).
 35. Atkins, P. & de Paula, J. *Química Física*. (Editorial Médica Panamericana S.A., 2008).
 36. LIDE, R. *Handbook of Chemistry and Physics*. (2006).
 37. Holze, R. *Experimental Electrochemistry*. (WILEY-VCH, 2009).
 38. Xiao, M., Wang, L., Wu, Y., Huang, X. & Dang, Z. Electrochemical study of methylene blue/titanate nanotubes nanocomposite and its layer-by-layer assembly multilayer

films. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1159–1166 (2008).

Anexo I

Cuadro XVI. Datos de radiación global proporcionados por el IMN entre los días 12 de enero y 20 de abril del 2016.

Fecha			Radiación Global (MJ/m ²)							
Año	Mes	Día	09:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
2016	1	12	1,6	1,7	2,3	3,0	2,5	1,5	1,0	0,8
2016	1	13	2,1	2,8	3,3	3,5	3,0	1,8	2,5	1,4
2016	1	14	2,0	2,7	3,3	3,0	3,2	2,6	2,4	1,2
2016	1	15	2,1	2,8	3,3	3,5	3,4	3,1	2,5	1,6
2016	1	16	2,1	2,8	3,3	3,4	3,3	3,2	2,5	1,7
2016	1	17	2,1	2,8	3,3	3,5	3,4	3,1	2,0	1,4
2016	1	18	0,9	1,0	0,9	1,9	2,7	2,9	2,3	1,8
2016	1	19	1,5	1,6	1,6	0,8	1,3	1,6	1,1	1,1
2016	1	20	2,0	2,7	3,3	3,5	3,5	2,7	2,3	0,8
2016	1	21	1,2	1,0	0,5	2,6	1,6	1,1	0,7	0,5
2016	1	22	2,1	2,8	3,3	3,5	3,5	3,2	2,3	0,6
2016	1	23	2,1	2,9	2,8	2,7	3,7	2,2	1,8	0,7
2016	1	24	0,6	0,9	0,7	0,8	0,8	0,6	0,4	0,4
2016	1	25	0,7	0,6	0,7	0,7	0,5	0,4	0,3	0,4
2016	1	26	0,8	1,1	1,2	1,5	1,9	1,7	1,8	1,3
2016	1	27	2,1	2,8	3,4	3,6	3,5	3,2	2,6	1,3
2016	1	28	2,2	2,4	3,0	3,6	3,5	3,3	1,6	1,1
2016	1	29	1,8	1,5	0,7	0,9	1,3	2,0	2,0	0,8
2016	1	30	1,8	2,5	3,3	3,6	3,5	3,3	2,7	1,4
2016	1	31	1,0	2,4	2,9	2,4	2,5	2,5	2,4	1,9
2016	2	1	1,4	2,5	3,5	3,7	3,7	3,4	2,8	2,0
2016	2	2	2,2	2,9	3,4	3,0	3,7	3,4	1,8	0,5
2016	2	3	1,7	2,3	2,5	2,8	3,1	2,6	2,5	1,7
2016	2	4	2,1	2,9	3,4	2,1	3,0	1,2	1,1	1,3
2016	2	5	1,3	1,0	0,8	0,9	1,7	1,7	1,9	0,9
2016	2	6	2,2	3,0	3,5	3,7	3,7	3,4	2,5	1,5
2016	2	7	1,7	0,6	0,6	0,8	0,9	0,8	0,9	0,5
2016	2	8	2,1	2,9	3,5	3,7	3,7	3,3	2,8	1,8
2016	2	9	0,5	0,7	1,2	2,5	3,3	1,9	1,0	0,8
2016	2	10	1,4	2,2	2,9	2,9	2,2	1,1	1,0	0,7
2016	2	11	1,0	1,8	2,2	1,3	0,9	1,7	0,9	0,6
2016	2	12	0,7	0,7	0,9	1,2	1,3	0,8	0,5	0,3
2016	2	13	2,2	2,8	2,8	2,8	1,7	1,9	2,7	1,4
2016	2	14	2,1	3,0	3,4	3,7	3,4	3,5	2,8	2,0
2016	2	15	2,2	3,0	3,6	3,8	3,7	3,4	2,9	2,0

2016	2	16	2,2	2,2	2,5	3,8	3,8	3,5	2,9	2,1
2016	2	17	2,4	2,0	2,9	3,6	3,7	3,5	1,9	0,6
2016	2	18	1,9	1,1	1,5	2,0	1,4	1,5	0,7	0,7
2016	2	19	2,3	2,5	1,3	1,3	1,2	1,9	1,9	1,9
2016	2	20	2,3	3,1	3,6	3,9	3,8	2,9	2,4	1,2
2016	2	21	2,3	3,1	3,6	3,8	3,8	3,5	2,9	1,8
2016	2	22	2,3	3,1	3,6	3,8	3,8	3,5	2,6	2,0
2016	2	23	2,3	3,1	3,6	3,8	3,7	3,5	1,5	0,8
2016	2	24	2,3	3,1	3,6	3,8	3,8	2,5	2,7	1,9
2016	2	25	1,0	0,8	0,9	3,0	3,7	3,1	2,4	1,6
2016	2	26	0,4	0,9	1,0	1,6	1,1	1,0	0,8	0,7
2016	2	27	2,3	3,1	3,6	3,9	3,5	3,6	3,0	2,1
2016	2	28	0,8	0,8	1,2	2,4	2,6	2,1	1,2	0,8
2016	2	29	2,3	3,1	3,5	3,9	3,8	3,5	2,4	1,6
2016	3	1	1,5	2,7	3,6	3,6	3,8	3,5	2,8	1,0
2016	3	2	2,2	3,0	3,6	3,9	3,8	3,5	2,6	0,9
2016	3	3	2,2	1,3	1,6	3,4	3,7	3,4	2,9	2,1
2016	3	4	2,3	3,1	3,7	3,9	3,8	2,6	0,8	0,4
2016	3	5	1,8	2,3	3,4	3,9	3,8	3,4	2,2	2,0
2016	3	6	2,3	2,6	1,5	2,1	3,8	3,7	2,6	1,0
2016	3	7	1,5	3,1	3,6	3,5	3,4	3,2	1,9	0,9
2016	3	8	2,3	1,9	3,0	3,1	3,7	3,5	2,9	1,9
2016	3	9	2,4	3,2	3,7	3,8	3,9	3,5	2,9	1,8
2016	3	10	2,4	3,2	3,7	3,9	3,8	3,5	2,9	2,1
2016	3	11	2,5	3,2	3,6	3,9	3,8	3,7	3,0	2,2
2016	3	12	1,8	1,0	1,1	1,6	3,5	3,2	2,6	1,7
2016	3	13	1,2	1,7	3,1	4,0	4,0	3,4	1,5	0,3
2016	3	14	2,4	3,2	3,7	3,9	3,9	3,6	2,9	2,1
2016	3	15	2,5	3,3	3,8	4,0	3,9	3,6	3,0	2,1
2016	3	16	2,5	3,2	3,7	4,0	3,9	3,5	3,0	1,8
2016	3	17	2,3	3,2	3,5	2,7	3,2	3,5	2,9	1,6
2016	3	18	2,2	3,2	3,5	3,7	3,7	3,4	2,3	1,6
2016	3	19	2,4	3,2	3,6	3,9	3,9	3,2	2,6	1,4
2016	3	20	1,2	1,8	2,4	3,7	3,8	3,4	2,9	1,9
2016	3	21	2,3	2,6	1,5	2,4	1,4	1,0	0,7	0,8
2016	3	22	1,7	1,8	1,1	2,0	1,0	1,3	1,4	1,8
2016	3	23	0,6	0,9	1,5	1,3	1,9	2,4	2,4	1,5
2016	3	24	2,5	3,3	3,8	3,8	3,9	3,6	3,0	1,8
2016	3	25	2,6	3,3	3,8	4,0	3,9	3,4	2,9	1,5
2016	3	26	1,4	1,2	2,7	3,3	3,6	3,1	2,7	1,5
2016	3	27	2,0	1,4	3,6	3,8	3,4	2,3	1,6	0,7

2016	3	28	1,6	3,4	3,9	4,0	3,9	3,4	3,0	1,0
2016	3	29	1,9	0,8	1,1	3,0	4,0	3,6	2,9	1,7
2016	3	30	2,6	3,3	3,8	4,0	3,9	3,5	2,8	1,5
2016	3	31	2,5	2,6	3,8	3,9	3,9	3,6	3,0	1,3
2016	4	1	2,5	2,5	3,7	3,9	3,6	1,7	1,1	1,8
2016	4	2	2,5	2,9	2,5	3,9	3,6	3,0	1,9	2,2
2016	4	3	1,2	0,8	2,0	3,0	3,8	2,7	2,9	2,1
2016	4	4	1,3	2,8	2,3	2,1	3,0	2,2	2,8	0,8
2016	4	5	1,2	0,7	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4	1,4
2016	4	6	2,6	3,4	3,9	3,8	3,9	3,6	2,4	1,2
2016	4	7	2,5	3,4	3,8	4,0	3,9	3,6	3,1	2,1
2016	4	8	1,5	2,7	3,8	4,0	3,8	3,3	2,5	0,9
2016	4	9	1,1	1,2	2,4	3,9	3,9	3,5	2,9	2,0
2016	4	10	1,5	1,2	1,1	1,8	1,5	2,4	1,9	1,6
2016	4	11	2,7	3,4	3,8	3,9	3,7	3,5	2,6	2,0
2016	4	12	2,7	2,5	1,9	4,1	4,0	3,6	2,9	2,1
2016	4	13	2,7	3,4	3,9	4,0	3,9	3,6	1,2	0,2
2016	4	14	2,6	2,2	3,9	4,0	4,1	3,6	2,2	1,1
2016	4	15	2,6	3,0	3,5	2,9	3,9	3,7	2,4	1,2
2016	4	16	2,3	3,0	3,1	3,3	3,3	3,8	2,3	0,6
2016	4	17	2,5	3,3	3,8	3,8	3,8	3,0	0,5	0,7
2016	4	18	2,1	0,9	2,5	2,4	2,3	1,6	0,6	0,2
2016	4	19	1,4	1,4	1,4	3,1	2,6	3,2	2,2	1,2
2016	4	20	2,3	3,0	3,4	2,9	2,8	2,0	0,6	0,8