



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

### DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO CON DIÓXIDO DE TITANIO

#### T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

#### INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

**GÉNESIS VILLEGAS SUÁREZ**



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA  
**VOCAL:** NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO  
**SECRETARIO:** ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA  
**1ER. SUPLENTE:** JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO  
**2° SUPLENTE:** GEMA LUZ ANDRACA AYALA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM**

### **ASESOR DEL TEMA:**

---

Dra. Alma Concepción Chávez Mejía

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dr. Francisco José Torner Morales

### **SUSTENTANTE:**

---

Génesis Villegas Suárez

## CONTENIDO

---

<b>RESUMEN</b> .....	6
<b>I. ANTECEDENTES</b> .....	8
1.1. Tecnologías de tratamiento de agua residual .....	8
1.2. Fotocatálisis heterogénea .....	13
1.3. Dióxido de titanio.....	16
1.4. Fotocatalizador.....	19
1.4.1. <i>Estructura de semiconductores</i> .....	19
1.4.2. <i>Absorción de luz</i> .....	21
1.5. Degradación de contaminantes.....	23
1.6. Anodización de dióxido de titanio .....	26
1.6.1. <i>Oxidación electrolítica de plasma</i> .....	28
1.7. Azul de metileno.....	32
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	35
2.1. Objetivo General.....	35
2.2. Objetivos particulares .....	35
<b>III. HIPÓTESIS</b> .....	35
<b>IV. METODOLOGÍA</b> .....	36
4.1. Síntesis del catalizador .....	36
4.1.1. <i>Catalizador de bajo voltaje</i> .....	36
4.1.2. <i>Catalizadores de alto voltaje</i> .....	38
4.2. Pruebas de degradación del azul de metileno .....	40
4.2.1. <i>Pruebas de actividad fotocatalítica</i> .....	41
4.2.2. <i>Pruebas de pérdida de actividad catalítica</i> .....	42
4.2.3. <i>Efecto de la concentración del catalizador</i> .....	42
4.3 Caracterización del catalizador.....	43

4.3.1. <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	43
4.3.1. <i>Difracción de Rayos X</i> .....	44
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	47
5.1. Síntesis del catalizador .....	47
5.2. Pruebas de degradación del azul de metileno .....	48
5.2.1. <i>Pruebas de actividad fotocatalítica</i> .....	48
5.2.2. <i>Pruebas de pérdida de actividad catalítica</i> .....	53
5.2.3. <i>Efecto de la concentración del catalizador</i> .....	57
5.3 Caracterización del catalizador .....	60
5.3.1 <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	60
5.3.2 <i>Difracción de rayos X</i> .....	67
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	72
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	74
<b>ANEXO</b> .....	75
Azul de metileno .....	75
Pérdida de actividad catalítica .....	78
Análisis elemental (EDS) .....	80
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	82

Los procesos de oxidación avanzada (POA), empleados para el tratamiento de agua residual, han mostrado ser efectivos en la destrucción de contaminantes refractarios; estos procesos consisten en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta la mineralización de los contaminantes en CO<sub>2</sub>, agua y aniones inorgánicos menos contaminantes. Estos procesos se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo (OH•), agentes altamente oxidantes y con baja selectividad, por lo que pueden ser empleados para tratar mezclas complejas de contaminantes. Dentro de los POA, se encuentra la fotocatalisis heterogénea, en la que se emplea comúnmente dióxido de titanio como catalizador, el cual puede ser sintetizado mediante diferentes técnicas, entre las que se encuentran la anodización y la oxidación electrolítica de plasma.

El propósito de este trabajo fue sintetizar y caracterizar catalizadores de dióxido de titanio inmovilizado en placas, obtenidos mediante las técnicas de anodización y oxidación electrolítica de plasma (ASD).

En la primera etapa, se llevó a cabo la síntesis de 7 diferentes catalizadores, basados en los métodos propuestos por Carrera (1996), Brunella *et al.* (2007) y Diamanti *et al.* (2011). Para la anodización se empleó una solución electrolítica de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y una diferencia de potencial de 10 V; mientras que para los catalizadores sintetizados por ASD se emplearon dos diferentes soluciones electrolíticas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y se aplicaron las siguientes diferencias de potencial: 90 V, 100 V y 120 V.

En la segunda etapa se llevaron a cabo pruebas para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, mediante la degradación del azul de metileno, irradiando la muestra durante 7 h con luz UV; además se evaluó la pérdida de la actividad catalítica tras 70 h de uso. Para los catalizadores en los que se obtuvo la mayor actividad, se llevó a cabo una caracterización superficial, en una tercera etapa, mediante difracción de rayos X, análisis elemental y microscopía electrónica de barrido.

En los resultados se obtuvo que los catalizadores sintetizados por el método de ASD tienen una mayor actividad catalítica, además de una superficie porosa y una capa depositada de dióxido de titanio de mayor grosor. Se encontró que solo en estos catalizadores se obtuvo dióxido de titanio en su fase anatasa.

Se eligió al catalizador sintetizado por la técnica ASD en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.5 M a 120 V (catalizador 3B), como el catalizador óptimo, con el cual se logró una degradación del AM del 57% en un tiempo de reacción de 7 h.

# I. ANTECEDENTES

## 1.1. Tecnologías de tratamiento de agua residual

En México, de acuerdo a datos reportados por CONAGUA (2013), se descargan 229.7 m<sup>3</sup>/s de agua residual municipal y 209.84 m<sup>3</sup>/s de agua no municipal, de las cuales solo se tratan el 43.5% y 28.9% respectivamente; por lo que actualmente hay una creciente demanda de tecnologías de tratamiento de agua para remover compuestos recalcitrantes, tóxicos y no-biodegradables, que sean más efectivas, económicas y ecológicas. Dentro de las tecnologías más ocupadas se encuentran los procesos de lodos activados, adsorción con carbón activado y procesos de oxidación química con ozono y cloro. Las principales tecnologías utilizadas en el país se muestran en la Figura 1.

El proceso de lodos activados es el proceso biológico para tratamiento de agua residual más común. Algunas desventajas que presenta son tiempos de reacción lenta, ineficiencia para degradar contaminantes en bajas concentraciones, la disposición final de los lodos y la dificultad para controlar la temperatura y pH.

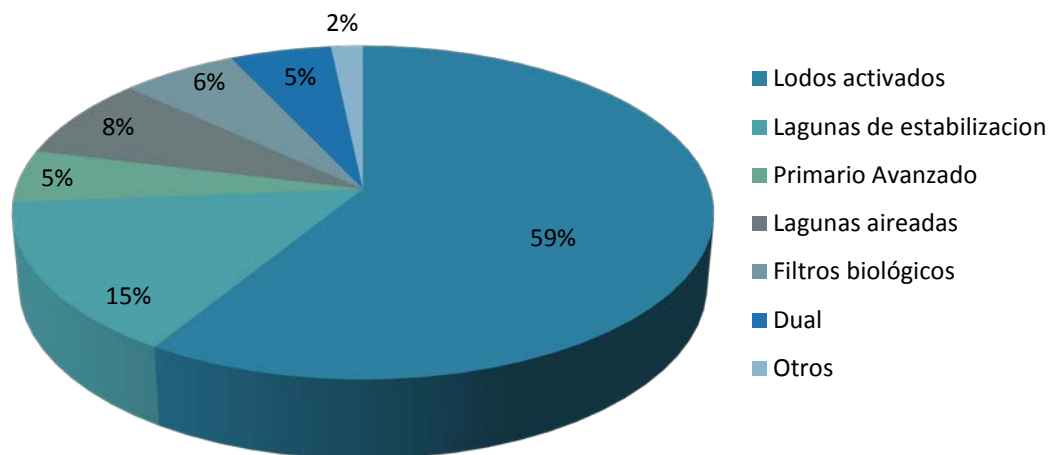


Figura 1. Principales tecnologías para el tratamiento de agua residual empleadas en México (CONAGUA, 2013).



Debido a la baja eficiencia de los tratamientos convencionales para eliminar contaminantes en bajas concentraciones y/o compuestos recalcitrantes es necesario emplear otras tecnologías como las basadas en la adsorción, oxidación química y procesos de oxidación avanzada, por mencionar algunos.

En las tecnologías basadas en la adsorción, se emplea regularmente carbón activado como agente adsorbente, el cual es efectivo para eliminar materia orgánica del agua, pero presenta demasiadas desventajas como la necesidad de un proceso de regeneración costoso, además de la pérdida de una fracción significativa de éste en cada ciclo, por otro lado, el carbón activado es un adsorbente no selectivo, por lo que puede adsorber una gran parte de la materia orgánica natural presente en el agua, perdiendo rápidamente su capacidad de acumular los contaminantes (Carp *et al.*, 2004).

Los procesos de oxidación química (como por ejemplo cloración y ozonación) son incapaces de mineralizar todas las sustancias orgánicas, además de ser solo económicamente viables para la remoción de contaminantes en altas concentraciones. Las principales desventajas que presentan estos procesos es la producción de subproductos dañinos para el medio ambiente, como en el proceso de cloración donde se forman triclorometanos, los cuales son conocidos como potenciales carcinógenos; mientras que durante el proceso de ozonación se pueden formar pequeñas cantidades de iones bromato, cuando el agua contiene bromuros, los cuales son conocidos como posibles agentes cancerígenos (Carp *et al.*, 2004).

En la última década, los procesos de oxidación avanzada (POA) han mostrado ser efectivos en la destrucción de contaminantes refractarios. Estos procesos tienen por objetivo la mineralización de los contaminantes presentes en el agua residual, para transformarlos en productos inofensivos.

El proceso consiste en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta la mineralización completa de los contaminantes en CO<sub>2</sub>, agua y aniones inorgánicos menos contaminantes. Estos tratamientos se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo (OH<sup>·</sup>), los cuales son altamente oxidantes y con baja selectividad, por lo cual pueden ser empleados para tratar mezclas complejas de contaminantes (Blanco *et al.*, 2001).

Debido a la alta reactividad de los radicales, estos pueden degradar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, reduciendo así la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT) y la toxicidad en el agua residual tratada.

Los POA se pueden dividir en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos como se muestra en la Tabla 1. Para este estudio, solo se enfocará en la fotocatalisis heterogénea, la cual se encuentra dentro de los procesos fotoquímicos.

Tabla 1. División de los POA de acuerdo con IQD, 2010.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis <math>\gamma</math> y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub y supercrítica</li> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/<math>O_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatalisis heterogénea</li> </ul>

De acuerdo con Salgado (2007); entre las principales ventajas que brinda este proceso se destacan:

- Transforma químicamente al contaminante y no lo cambia solo de fase como ocurre en los tratamientos con membranas.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- No genera lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.

- Es útil para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirve para degradar contaminantes a bajas concentraciones.
- No forma subproductos de reacción dañinos.
- Es ideal para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejora las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Elimina efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Sin embargo, los procesos de oxidación avanzada a menudo tienen costos operacionales altos (debido al uso de algunos reactivos caros como  $H_2O_2$  y  $O_2$ ) comparados con el tratamiento biológico y el hecho de que este método es solo aplicable para desechos con contenidos relativamente pequeños de DQO (DQO <1 g/L) (Arias, 2013). Actualmente se plantea el uso combinado tecnologías, como la de biorreactores de membrana (MBR), con un proceso de oxidación avanzada, para que el POA actúe como una barrera a organismos patógenos y compuestos orgánicos de bajo peso molecular presentes en el efluente del MBR.

Las principales plantas fotocatalíticas de agua se ocupan para tratar efluentes industriales; los principales ejemplos de estas plantas se muestran en la Tabla 2. La primera planta a nivel pre-industrial que se desarrolló en el mundo fue diseñada y construida en 1991 en Albuquerque, USA, en la cual se trataba agua contaminada con tricloroetileno (TCE) (Salgado, 2011). Después en la plataforma solar de Almería (PSA) se construyó otra planta en la que se contaba con una capacidad de tratar 250 L de agua para lo que se empleaba  $TiO_2$  *Degussa P25* suspendido; la PSA también ha desarrollado diferentes tecnologías para el tratamiento de agua contaminada con compuestos no biodegradables y recalcitrantes. Dentro de las plantas diseñadas por la PSA se encuentran la del proyecto *SOLARDETOX* (Figura 2), construida en las instalaciones de *HIDROGEN* (Madrid), la cual puede tratar hasta 1 m<sup>3</sup> de agua contaminada con TCE. En 2004 se construyó otra planta en El Ejido, Almería con capacidad de tratar 1.6 m<sup>3</sup> de agua contaminada con pesticidas; mientras

que en 2006 se construyó una planta en Almería dentro de las instalaciones de una empresa farmacéutica para tratar agua contaminada con  $\alpha$ -metil fenil glicina (MPG) con una capacidad de 4 m<sup>3</sup> por día, esta planta funciona por un proceso foto-Fenton seguido de un proceso biológico; esto con el fin de aumentar la biodegradabilidad en el efluente del tratamiento fotocatalítico para así aumentar la eficiencia del tratamiento biológico; este tratamiento tiene una eficiencia de remoción del 85-95%, del cual, el 50-65% corresponde al proceso fotocatalítico y del 20-45% al biorreactor.

Tabla 2. Principales plantas de tratamiento de agua por procesos de oxidación avanzada.

Ubicación	Aplicación	Capacidad (L)	Tecnología
Albuquerque, USA (1991)	Agua contaminada con TCE	4,000	TiO <sub>2</sub> ( <i>Degussa P25</i> ) suspendido
Almería, España (PSA) (1991)	Agua contaminada con pentaclorofenol	250	TiO <sub>2</sub> ( <i>Degussa P25</i> ) suspendido
Wolfsburg, Alemania(1998)	Efluente del tratamiento biológico de agua residual de la fábrica de <i>Volkswagen</i>	500	TiO <sub>2</sub> ( <i>Degussa P25</i> ) suspendido
Madrid, España (1999) (PSA)	Agua industrial contaminada con TCE	1,000	TiO <sub>2</sub> ( <i>Degussa P25</i> ) suspendido
Menzel Temime, Túnez (1999)	Efluente de un tratamiento biológico de agua residual textil		TiO <sub>2</sub> ( <i>Degussa P25</i> ) inmovilizado
Almería, España (PSA) (2004)	Agua contaminada con pesticidas	1,600	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> suspendido
Almería, España (2006) (PSA)	Agua contaminada con MPG	4,000	Proceso foto-Fenton seguido de un proceso biológico



Figura 2. Planta solar del proyecto *SOLARDETOX* construida en Madrid, España (Malato *et al.*, 2009).

Otro ejemplo de plantas fotocatalíticas es la que se encuentra en la fábrica de *Volkswagen* en Wolfsburg, Alemania, en la que se emplea primero un tratamiento biológico y posteriormente reactores fotocatalíticos que utilizan como catalizador  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25* suspendido, obteniendo un 50% de remoción de contaminantes por parte del proceso solar en un tiempo de reacción de 8 a 11 h. En 1999 se construyó otra planta en una fábrica textil en Menzel Temime, Túnez, la cual trabaja con un reactor fotocatalítico de lecho fijo de película delgada, empleando  $\text{TiO}_2$  como catalizador, en el cual se obtuvo una rapidez de degradación máxima de  $3 \text{ g}_{\text{DQO}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  (Malato *et al.*, 2009).

## 1.2. Fotocatálisis heterogénea

Dentro de los procesos fotoquímicos de oxidación avanzada se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual puede utilizar la radiación solar como fuente de excitación de un material semiconductor de banda ancha que actuará como catalizador de la reacción.

En una reacción de fotocatalisis heterogénea ocurre la aceleración de una reacción química mediante la presencia de un catalizador fotosensible (capaz de absorber fotones) denominado fotocatalizador (Salgado, 2011).

En un sólido, los orbitales moleculares interactúan fuertemente para formar amplias bandas de energía. La estructura electrónica de los semiconductores (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) es caracterizada por una banda de valencia (BV) llena de electrones y una banda de conducción (BC) en la cual no hay electrones. La diferencia de energía entre el nivel más bajo de energía en la BC y el más alto nivel en la BV es conocida como banda prohibida de energía ( $E_g$ ). Cuando el fotocatalizador se expone a una radiación electromagnética, tal como la del sol o la de una lámpara UV, los electrones en la banda de valencia absorben aquellos fotones con energía mayor o igual a la banda prohibida de energía del semiconductor, lo que resulta en la promoción de un electrón ( $e^-$ ) de la BV a la BC, dejando un hueco ( $h^+$ ) en la BV (par electrón-hueco).

En la Figura 3 se muestran los procesos químicos que ocurren en el semiconductor cuando es excitado con luz de suficiente energía (proceso A). En estas condiciones se generan pares electrón-hueco (con un tiempo de vida media en un rango de nanosegundos), los cuales deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas (procesos C y D). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (proceso B), el proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante (aceptor de electrones) y el reductor (donador de electrones) (Domènech *et al.*, 2001).

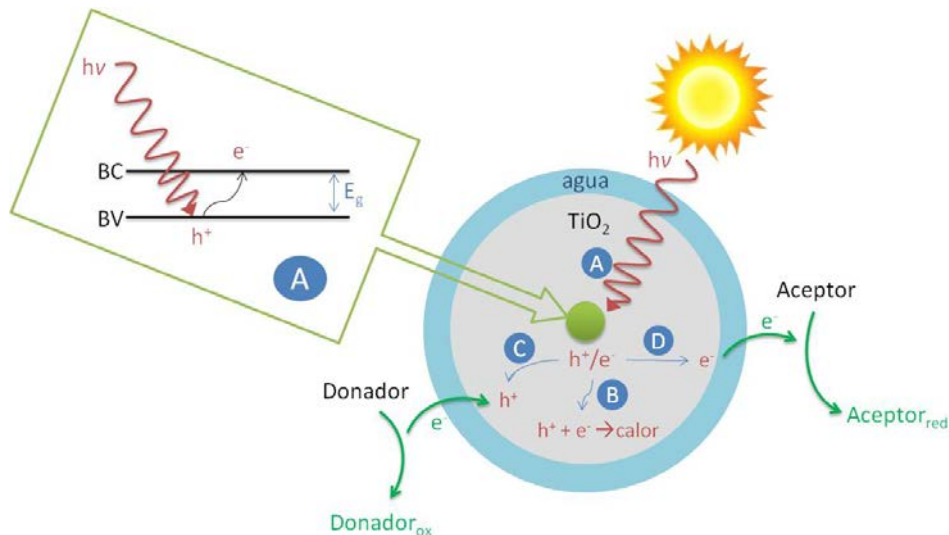


Figura 3. Procesos en la superficie del semiconductor bajo iluminación (Adaptado de Carp *et al.*, 2004).

En particular, si se ocupa agua como solvente en ambientes aeróbicos, la selectividad del proceso fotocatalítico favorece una fotodegradación completa de la materia orgánica debido a la generación de radicales hidroxilo. La degradación completa también se puede alcanzar en solventes inertes, pero la eficiencia es mucho menor debido a una menor formación de radicales hidroxilo (Carp *et al.*, 2004).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase son: la reacción de oxidación por los huecos fotogenerados (ec. 1), mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción (ec.2) (Domènech *et al.*, 2001).



Los semiconductores más apropiados para estos procesos presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). Así, en presencia de especies

redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor (Domènech *et al.*, 2001).

Los catalizadores que pueden emplearse en los procesos de oxidación avanzada son los óxidos metálicos, semiconductores de banda ancha como el TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, WO<sub>3</sub>, ZnS, óxidos de hierro, entre otros, siendo los primeros los que comúnmente se ocupan por algunas ventajas que se discutirán posteriormente.

Estos materiales pueden ser excitados con luz de no muy alta energía (lámparas UV), por lo que se presenta como alternativa el aprovechamiento de la radiación solar, ya que la mayoría de estos materiales absorben parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310$  nm) (Salgado, 2007).

### **1.3. Dióxido de titanio**

El titanio es un elemento de estructura hexagonal, con una alta dureza, es buen conductor de electricidad y calor, resistente a la corrosión y ligero; además es un metal abundante en la Tierra (ocupando el cuarto lugar, excedido solo por aluminio, hierro y magnesio y el noveno elemento más abundante) (Carp *et al.*, 2004).

Para mejorar las propiedades superficiales del titanio manteniendo sus buenas propiedades macroscópicas, se le puede someter a diversos tratamientos superficiales, como la oxidación. Existen diferentes técnicas para llevar a cabo la oxidación superficial del titanio, como el tratamiento térmico, el procesado con plasma o la oxidación electrolítica, también denominada anodización, siendo esta última la más utilizada en la industria (Paredes, 2010).

El dióxido de titanio es un semiconductor estable a temperatura ambiente, con una estructura molecular porosa, presenta una gran resistencia a agentes químicos, es relativamente insoluble en agua y ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de ácidos inorgánicos (exceptuando al ácido sulfúrico y fluorhídrico), además de que es inerte biológica y químicamente, presenta una



alta eficiencia fotocatalítica, es resistente al envenenamiento y tiene un costo accesible, lo cual lo hace de especial interés para ser empleado como fotocatalizador en catálisis heterogénea.

El dióxido de titanio existe en tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, pero solo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente (Paredes, 2010) y presentan actividad fotocatalítica. La anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica para la mayoría de las reacciones, ya que tiene una capacidad más baja de fijar oxígeno y un grado mayor de absorción por hidroxilación (es decir, el número de grupos hidroxilo en la superficie). Se ha encontrado que una mezcla 70-75% anatasa y 30%-25% rutilo es más activa que la anatasa pura (González, 2008).

La anatasa y la brookita son fases metaestables que se transforman en rutilo estable a una rapidez que aumenta con la temperatura (la brookita se transforma en rutilo por encima de 650 °C y la anatasa por encima de 915 °C). La brookita tiene una estructura ortorrómbica mientras que la anatasa y el rutilo tienen una estructura tetragonal.

La estructura tridimensional del dióxido de titanio tetragonal (Figura 4) está constituida por octaedros de  $\text{TiO}_6$ , los cuales se encuentran ligeramente distorsionados. Los iones  $\text{O}^{2-}$  se encuentran en los vértices del octaedro mientras que en el centro se encuentra un ion  $\text{Ti}^{4+}$ , por lo que cada oxígeno está rodeado por un plano de átomos de Ti en los vértices de un triángulo casi equilátero.

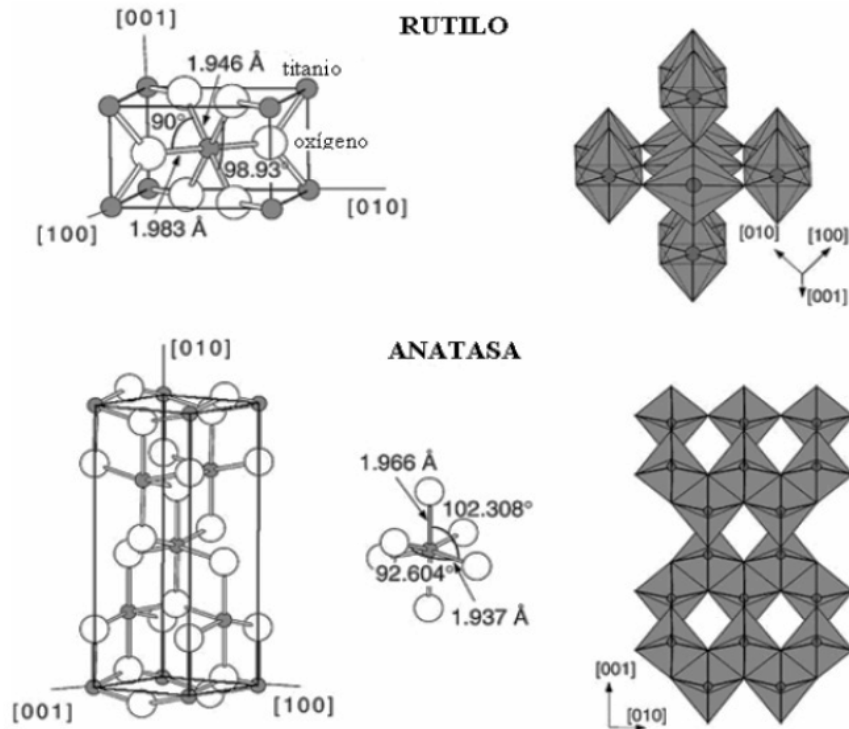


Figura 4. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio en sus fases anatasa y rutilo (Méndez, 2012).

Los átomos de titanio, están distribuidos de tal forma que, cada átomo de oxígeno es al mismo tiempo un átomo ecuatorial para un átomo de titanio y un apical para otro átomo de titanio en la celda unitaria, por lo que el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en uno de sus bordes y consecuentemente una elongación en el borde contrario. La diferencia entre la fase anatasa y rutilo es el número de aristas que comparten los octaedros además de su distorsión. En la fase anatasa los octaedros comparten cuatro aristas, mientras que en la fase rutilo solo dos aristas se comparten.

La estructura del rutilo está más densamente empaquetada que la de la fase anatasa; siendo sus densidades para la fase anatasa de  $3.83 \text{ g/cm}^3$  y para el rutilo de  $4.42 \text{ g/cm}^3$ ; por lo que el rutilo es más compacto que la anatasa, la cual presenta una estructura abierta. Esta diferencia de densidades es un factor importante en las propiedades de las dos estructuras. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan a aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica (Méndez, 2012).

El dióxido de titanio puede ser ocupado como fotocatalizador en la descontaminación ambiental para una gran variedad de compuestos orgánicos, virus, bacterias, etc.; esta función se le atribuye a los oxidantes hoyos y los radicales oxihidrilo o hidroxilo que son conocidos como agentes oxidantes indiscriminados. El potencial de oxidación de este radical es a 2.80 V, solo excedido por el flúor (Carp *et al.*, 2004); en la Tabla 3 se muestran los potenciales de oxidación de diferentes especies.

Tabla 3. Potencial de oxidación de diferentes especies a 25°C (Domènech *et al.*, 2001).

Especie	E° (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

#### 1.4. Fotocatalizador

Como se mencionó anteriormente, algunos semiconductores pueden ser utilizados como fotocatalizadores por lo que es importante entender su estructura.

##### 1.4.1. Estructura de semiconductores

Los semiconductores usados en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Los semiconductores son materiales cuya resistividad se encuentra

comprendida entre los aislantes ( $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ ) y la de los conductores ( $10^{-6}\text{-}10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ ), las propiedades de conducción en su estado puro se pueden relacionar directamente con la estructura de sus electrones (Trujillo , 2006).

El arreglo de los electrones se compone de una serie de niveles de energía que se llenan sistemáticamente. En la Figura 5 se muestran las estructuras de bandas de aislantes, semiconductores y metales. Un aislante tiene una banda completamente llena, y una gran separación energética entre la banda de mayor energía (banda de conducción) y la banda de menor energía (banda de valencia). Los electrones solo pueden promoverse a la banda de conducción si adquieren la energía necesaria ( $E_g$ ). Cuanto mayor es la separación energética (banda prohibida de energía), más difícil es que lo consigan y por lo tanto mejor es el aislante. Un metal tiene una banda parcialmente llena, lo que permite que los electrones se muevan libremente entre ellos y por lo tanto por todo el material (Trujillo, 2006). Los semiconductores tienen la banda de valencia llena, como los aislantes pero con una banda prohibida de energía relativamente pequeña. Así, es posible excitar los electrones de la banda de valencia a la de conducción de los semiconductores, ya sea térmicamente, con luz o con descargas eléctricas.

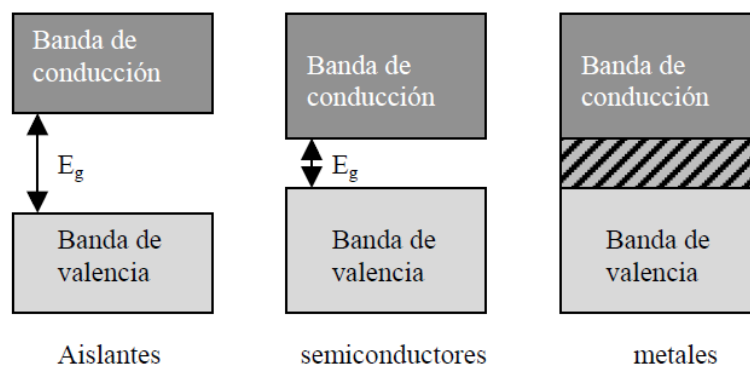


Figura 5. Estructura de las bandas de aislantes, semiconductores y metales (Trujillo, 2006).

Los niveles de energía en el fondo de la BC y en la cima de la BV son, respectivamente, los potenciales para reducir y oxidar del par electrón-hueco. En la Figura 6 se muestra la posición de las bandas de diferentes semiconductores usados en fotocatalisis.

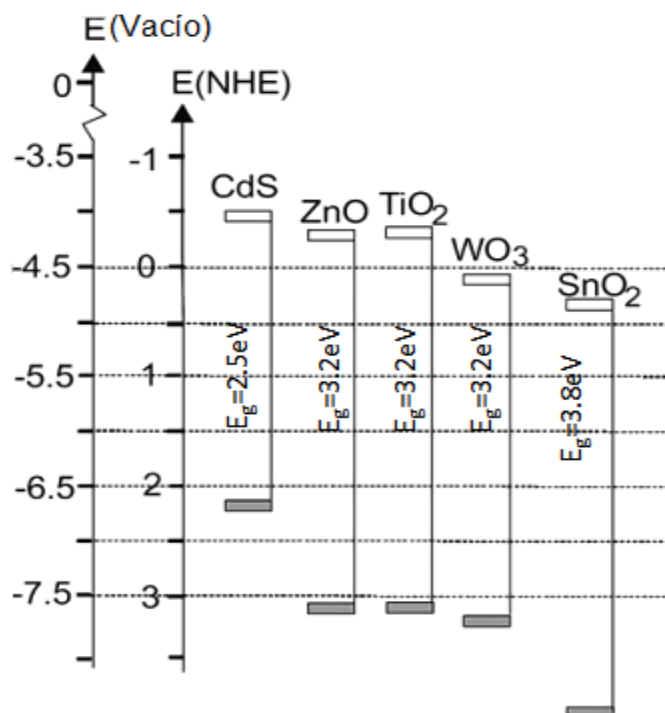


Figura 6. Posiciones de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores (Carp *et al.*, 2004).

El potencial redox de los pares electrón-hueco generados por semiconductores de banda prohibida ancha (ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>) es termodinámicamente adecuado para oxidar cualquier molécula orgánica y reducir oxígeno u otros oxidantes moderados (por ejemplo, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Ag(I), Cu(II)). Esta propiedad es la base fundamental del fenómeno de la fotocatalisis. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semireacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón (Candal *et al.*, 2001).

#### 1.4.2. Absorción de luz

Cuando se quiere utilizar energía solar como fuente de excitación, los semiconductores deben tener una banda prohibida de energía semejante a la de los fotones de la luz visible o de luz UV ( $E_g < 3.5$  eV). Por lo que la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre. De acuerdo a la relación de Planck (Ec. 3), se necesitan fotones con una longitud de onda menor a 388 nm, para realizar la

transición de la banda de valencia a la banda de conducción del dióxido de titanio en su fase anatasa, el cual posee un valor de banda prohibida de energía de 3.2 eV.

$$E_g = h \cdot \nu \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde:

h es la constante de Planck;

$\nu$  es frecuencia;

y  $E_g$  es la energía de la banda prohibida.

La absorción de fotones de energía menor que  $E_g$  es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de la (Ec. 4). En el entorno de  $E_g$ , la variación del coeficiente de absorptividad molar ( $\alpha$ ) con la energía de fotón depende del material. El espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$  en sus diferentes fases cristalinas se presenta en la Figura 7.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde:

c es la velocidad de la luz;

h es la constante de Planck;

$\lambda$  es la longitud de onda;

y  $E_g$  es la energía de la banda prohibida.

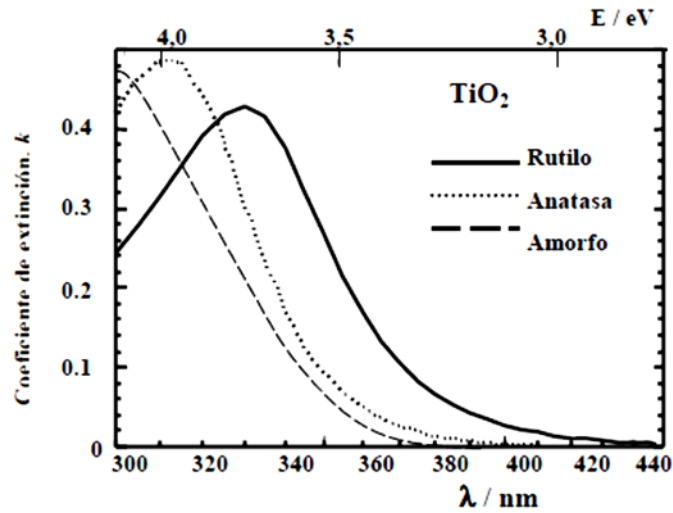


Figura 7. Espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$  amorfo y en sus fases cristalinas (Candal, 2001).

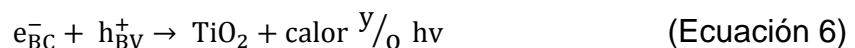
### 1.5. Degradación de contaminantes

La degradación de contaminantes por fotocatalisis con dióxido de titanio se debe principalmente a la formación de radicales hidroxilo, este proceso se inicia con la absorción de un fotón con la energía suficiente ( $h\nu > E_g$ ), lo que resulta en la promoción de un electrón de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV generando un par electrón-hueco (ec. 5).

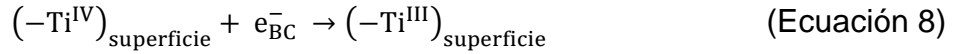
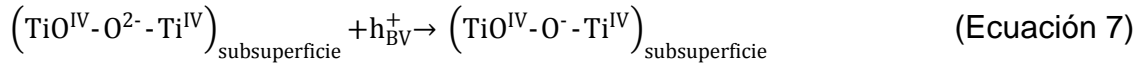


Estas especies generadas pueden participar en reacciones redox con diferentes especies químicas ya que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón moderadamente reductor (Grela *et al.*, 2001). Ambos portadores migran hacia la superficie donde pueden ocurrir los siguientes casos:

- El par electrón-hueco se puede recombinar disipándose la energía:



- El hueco puede ser capturado por trampas de energía subsuperficial ( $\text{TiO}^{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{\text{IV}}$ ) (ec.7) y el electrón por trampas superficiales ( $-\text{Ti}^{\text{IV}}$ ) (ec. 8):

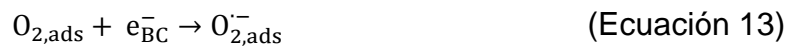
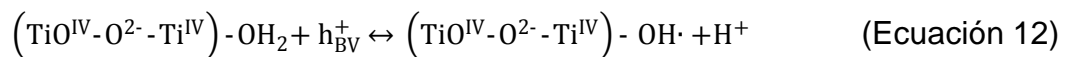
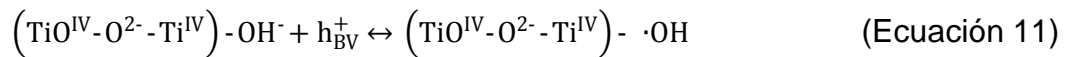


- El hueco puede ser capturado por trampas externas de donadores de electrones,  $\text{Red}_{2,\text{ads}}$  (ec.9) y el electrón por captadores de electrones,  $\text{Ox}_{1,\text{ads}}$  (ec.10):



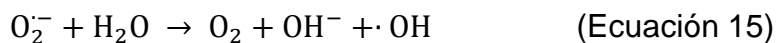
Cuando  $\text{Red}_{2,\text{ads}}$  y  $\text{Ox}_{1,\text{ads}}$  se encuentran adsorbidos en la superficie del catalizador antes de que se genere el par electrón-hueco se puede evitar la recombinación (ec.6).

En el caso de que la reacción se lleve a cabo en un medio acuoso, el cual está principalmente constituido por agua, oxígeno y contaminantes disueltos, el agua puede actuar como donador, de manera que en la superficie de  $\text{TiO}_2$  hidroxilada (ec.11) e hidratada (ec. 12) los huecos pueden generar radicales hidroxilo enlazados a la superficie; sin embargo, el par electrón-hueco puede recombinarse rápidamente (ec. 6), lo cual se puede evitar si el electrón es capturado por oxígeno molecular adsorbido en la superficie formando un radical superóxido (ec. 13); con lo cual la ecuación 9 se puede describir como la ecuación 14:





El radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo (ec. 15) cuando la concentración del oxígeno disuelto en el agua es alta (Salgado, 2007).



Los radicales hidroxilo son los principales causantes de las reacciones de oxidación de la mayoría de compuestos orgánicos y algunas especies inorgánicas (Salgado, 2007). La degradación de los compuestos orgánicos por radicales hidroxilo (o mediante huecos y posterior hidrólisis) se lleva a cabo a través de reacciones de abstracción de hidrógeno en compuestos alifáticos saturados o de adición de dobles ligaduras a anillos aromáticos, lo que conduce a la formación de radicales orgánicos (ec. 16) que, en presencia de oxígeno molecular, producen radicales peroxilo (ec. 17); esto desencadena una compleja secuencia de reacciones con formación de peróxidos, radicales alcoxi, etc. que conduce finalmente a la fragmentación de la molécula hasta alcanzar la mineralización completa; así los compuestos orgánicos se oxidan hasta formar dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos (Grela *et al.*, 2001).



Se ha reportado en diferentes artículos (Malato *et al.*, 2009; Kyung-Jun *et al.*, 2012; Morales & Almanza, 2010) que se puede expresar la rapidez de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos con dióxido de titanio de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (ec.18), el cual es un modelo que describe cuantitativamente una reacción sólido-gas entre dos reactivos adsorbidos, la cual tiene a lugar en la interfase de los dos sistemas; en el que la rapidez de reacción ( $r$ ) es proporcional a la superficie cubierta por el sustrato ( $\theta_x$ ).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (\text{Ecuación 18})$$

donde:

$r$  es la rapidez de reacción;

$\theta_x$  es la superficie cubierta por el sustrato;

$k_r$  es la constante de rapidez de reacción;

C la concentración del contaminante X;

y K es la constante de adsorción.

Se ha encontrado que se tiene el mismo tipo de cinética de saturación cuando (Malato *et al.*, 2009):

- La reacción tiene a lugar entre dos sustancias adsorbidas.
- La reacción ocurre entre un radical en la solución y un sustrato adsorbido.
- La reacción ocurre entre un radical “ligado” a la superficie y el sustrato en solución.
- La reacción ocurre con ambas especies en solución.

Se han medido diferentes isothermas de adsorción de Langmuir para  $\text{TiO}_2$  con diversos contaminantes orgánicos en la oscuridad, encontrando que la constante de adsorción obtenida a estas condiciones, no es directamente equivalente al coeficiente de adsorción de Langmuir de X bajo iluminación; por lo tanto, los parámetros obtenidos a partir del modelo de L-H, deben ser considerados como aparentes, ya que no tienen ningún significado físico y no pueden ser utilizados para identificar procesos superficiales, consecuentemente estos parámetros solo pueden ser útiles para describir la rapidez de degradación y tal vez para optimizar el reactor (Malato *et al.*, 2009).

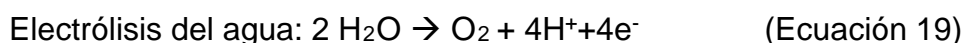
### **1.6. Anodización de dióxido de titanio**

El dióxido de titanio puede ser preparado en forma de polvo, cristales o películas delgadas. Actualmente, el dióxido de titanio se utiliza principalmente como polvo en suspensión, el cual presenta la desventaja de tener que invertir en tecnologías de separación para poder recuperar el dióxido de titanio del

efluente. Una alternativa para eliminar este proceso de recuperación es utilizar el dióxido de titanio inmovilizado. Comúnmente para obtener el dióxido de titanio inmovilizado se emplean métodos sol-gel, técnicas de *spraying*, deposición química o física en fase vapor; los cuales tienen el inconveniente de necesitar precursores costosos y un largo tiempo de preparación. Las técnicas de anodización y tradicionales de deposición permiten el crecimiento de una película de dióxido de titanio en forma de óxidos amorfos o de cristales de anatasa y rutilo incrustados en una matriz (Brunella *et al.*, 2007).

El anodizado es un proceso electrolítico, utilizado para modificar la superficie de un material, en el cual, el metal que va a ser tratado se sumerge en una solución electrolítica y se hace pasar una corriente eléctrica, obteniéndose así, una película fina del óxido sobre la superficie del metal. El nombre del proceso deriva del hecho de que la parte a tratar del material se conecta como ánodo en el circuito eléctrico del proceso electrolítico (Paredes, 2010).

Crear una película de dióxido de titanio, oxidando directamente el metal, podría proveer una adhesión mucho mayor del óxido al sustrato, y por lo tanto aumentar el tiempo de vida del catalizador. Al usar como ánodo una hoja de titanio, se obtiene una capa de dióxido de titanio de acuerdo a las ecuaciones 19, 20 y 21.



En el anodizado tradicional se ocupan bajos voltajes para anodizar el titanio en una solución ácida, con lo cual se logra formar películas delgadas de óxido amorfo, las cuales muestran colores que cambian con el grosor debido a los efectos de interferencia entre el óxido, el metal y la luz. La cristalización del óxido se promueve por una baja rapidez de oxidación, la cual permite al óxido creciente reacomodar su estructura mientras crece. (Diamanti *et al.*, 2013).

### 1.6.1. Oxidación electrolítica de plasma

Esta técnica es conocida por diferentes nombres como “oxidación de micro-plasma”, “deposición o electrólisis de chispa anódica”, “tratamiento anódico de plasma electrolítico”, entre otros.

Es una nueva técnica de anodización con la que se pueden obtener películas anódicas de mayor área superficial. Durante el anodizado, al aplicar bajos voltajes (1-130 V) se forma una película delgada de óxido amorfo de 3-300 nm de espesor, mientras que al aplicar condiciones de oxidación electrolítica de plasma (altos voltajes de 100-500 V), se obtiene una película de óxido semicristalino o cristalino con un grosor de décimas hasta cientos de micrómetros (Diamanti *et al.*, 2011). Con los procesos de oxidación electrolítica de plasma se logra la formación de un óxido parcialmente cristalino con un aumento en su área superficial debido a la formación de cráteres profundos.

La principal diferencia entre la anodización “convencional” y la de chispa anódica (ASD) radica en la mayor liberación de gas al aplicar un cierto voltaje (90 V en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M y 70 V con un una solución 0.5 M) en el proceso de ASD, lo que ocasiona una desviación del comportamiento establecido por la ley de Faraday, resultando en mejoras en la superficie anodizada comparada con la anodización convencional. Los principales factores que influyen en la formación de la capa continua de plasma son el potencial aplicado, temperatura del electrolito, la geometría del electrodo, la naturaleza y propiedades del electrolito y la dinámica del flujo. (Gupta *et al.*, 2007).

Durante la electrólisis en medio acuoso ocurren diferentes procesos de electrodo, entre los cuales se encuentran la liberación de oxígeno e hidrógeno gaseoso, la oxidación del metal de la superficie del ánodo y la reducción de la superficie del cátodo. Este proceso de electrólisis se considera como “convencional” cuando el proceso se representa por un sistema simple de dos fases (electrodo-electrolito) y la interfase de una doble capa cargada. En este proceso “convencional” los subproductos de las reacciones de oxidación-reducción como la liberación de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se desprecian o en algunos casos se ocupan factores de corrección para simplificar el sistema, lo cual no es

justificable cuando se tiene una mayor liberación de gases, ya que el medio gaseoso alrededor del electrodo puede ocasionar variaciones en el perfil corriente-voltaje del sistema electroquímico original y, por lo tanto, modificar el proceso (Yerokhin *et al.*, 1999).

En la Figura 8 se muestran dos comportamientos diferentes del sistema electrolítico, el tipo "A" representa un sistema con liberación de gas y formación de plasma, mientras que el tipo "B" representa un sistema donde ocurre la formación de una película de óxido.

A potenciales bajos (regiones de  $0-V_1$  y  $0-V_4$  de la Figura 8), la cinética del sistema sigue la ley de Faraday, mientras que el perfil de corriente-voltaje sigue la ley de Ohm y, por lo tanto, se puede considerar como un sistema "convencional". Así, un incremento en el voltaje lleva a un aumento proporcional en la corriente y ocasiona la formación de una película pasiva. Después de cierto potencial crítico, el comportamiento del sistema varía significativamente.

Para un sistema del tipo-A en la región  $V_1-V_2$ , un aumento del potencial ocasiona una oscilación de la corriente acompañada de luminiscencia. El aumento en la corriente es limitado debido a los gases producidos alrededor del electrodo. En las áreas donde el electrodo continúa en contacto con el electrolito, la densidad de corriente sigue aumentando causando una ebullición local del electrolito en esa zona. Al seguir aumentando el voltaje más allá de  $V_2$ , se comienza a formar una capa continua de gas-plasma de baja conductividad eléctrica, lo que ocasiona una caída en la intensidad de corriente. La fuerza del campo magnético en esta región alcanza valores entre  $10^6$  y  $10^8$  V/m, el cual es suficiente para iniciar el proceso de ionización del gas. El fenómeno de ionización se presenta en un inicio como rápidas chispas en las burbujas de gas y luego se transforman en un brillo uniforme distribuido a lo largo de la cobertura de gas-plasma. Debido a la estabilización hidrodinámica del vapor en la región  $V_2-V_3$ , la corriente disminuye y más allá del punto  $V_3$ , la descarga brillante se transforma en intensivos arcos acompañados de una emisión acústica de baja frecuencia.

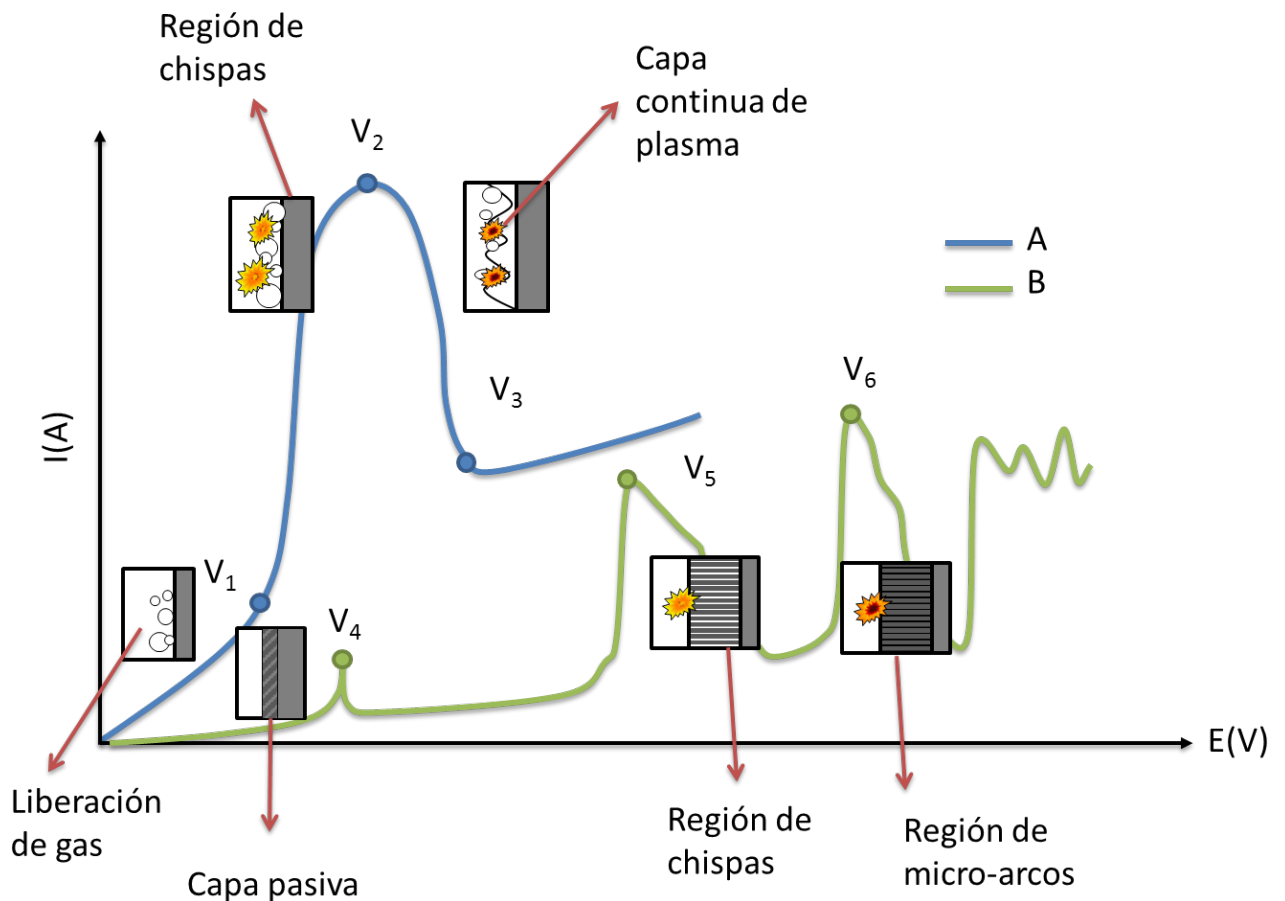


Figura 8. Perfil de corriente voltaje de un sistema con formación de plasma(A) y con formación de una película porosa (B) (Yerokhin *et al.*, 1999).

El perfil de corriente-voltaje de un sistema tipo B, tiene el siguiente comportamiento:

En el potencial de corrosión del metal ( $V_4$ ), la película pasiva formada previamente se comienza a disolver y hay una región de repasivación entre los potenciales de  $V_4$ - $V_5$ , en la que crece una película de óxido de mayor grosor por lo que ocurre una caída de la intensidad. En el punto  $V_5$ , la fuerza del campo eléctrico en la película del óxido alcanza un valor crítico más allá del cual la película es rota debido a una ionización por impacto o por efecto túnel; esto se puede observar como pequeñas chispas que se mueven a través de la superficie del ánodo, facilitando el continuo crecimiento de una película porosa de óxido. Al alcanzar un voltaje igual a  $V_6$ , el mecanismo de ionización por impacto es mantenido por el principio de un proceso de ionización térmica y las descargas se vuelven más largas y lentas, aumentando los micro-arcos.

Debido a los micro-arcos y a las chispas la película es gradualmente fundida. La temperatura de las descargas puede variar desde 800 ó 3000 K hasta 3000 ó 6000 K. Estas diferencias de temperatura se pueden atribuir a la estructura de las descargas conformadas por dos zonas: un núcleo en el que se alcanzan temperaturas de 6800 a 9500 K y el área radial con temperaturas de 1600 a 2000 K, dichas descargas afectan un diámetro de 1-10  $\mu\text{m}$  y un espesor de 5-20  $\mu\text{m}$  (Yerokhin *et al.*, 1999).

La electrolisis de plasma ocurre en dos pasos: ionización y condensación; en el primero la ionización de impacto o térmica ocurre en el área de descarga, los procesos aquí son principalmente la disociación de los compuestos, los cuales progresan rápidamente y son exotérmicos, acompañados de una expansión de volumen. Durante el segundo paso la temperatura decae rápidamente, y los componentes del plasma forman productos que son condensados. Debido al cambio brusco de temperatura, es posible obtener estructuras específicas como fases metaestables de altas temperaturas como anatasa y rutilo.

#### 1.6.2. Factores que influyen el anodizado

La película obtenida puede tener diferentes características (color, espesor, fase cristalina, porosidad) al variar los parámetros como la diferencia de potencial impuesta entre el cátodo y ánodo, la densidad de corriente alcanzada con esa diferencia de potencial, el tiempo de anodizado y las propiedades de la solución electrolítica (temperatura, concentración y pH).

- Solución electrolítica

Esta debe ser capaz de desprender oxígeno en el ánodo al paso de una corriente eléctrica, no debe de ser muy agresivo con el óxido que se está formando, para evitar que la rapidez de disolución sea mayor que la rapidez de formación. Para poder obtener un óxido poroso es necesario que la solución electrolítica disuelva parte del óxido creciente para evitar el crecimiento de una película tipo barrera (sin poros) y que se detenga el proceso de crecimiento (Peñafiel, 2010).

Los electrolitos más ocupados para la anodización de dióxido de titanio son el ácido sulfúrico y fosfórico a diferentes concentraciones, soluciones de sulfato de amonio o bicarbonato de sodio.

La concentración del electrolito tiene también una influencia en la formación de la fase cristalina, ya que con un aumento en la concentración del ácido (hasta 2 M) se llega a la formación de anatasa con un potencial menor pero hay un decremento sustancial de la formación del óxido y en la cantidad de anatasa.

- Diferencia de potencial y densidad de corriente

El voltaje aplicado y la densidad de corriente pueden variar durante el procedimiento en un amplio rango de valores, dependiendo del potencial de polarización y las características deseadas de la película. Los potenciales bajos (1-130 V) permiten obtener una capa suave de óxido amorfo con un espesor de 3-100 nm. El color de la película va a depender del grosor de la misma y, por lo tanto, del potencial aplicado. Con potenciales altos (100-250 V), combinado con altas densidades de corriente, se puede obtener un proceso de ASD, con lo que se obtiene un óxido cristalino cuyo grosor puede variar de 10 a cientos de micrómetros de grueso, con una superficie porosa debido al establecimiento de arcos eléctricos.

La formación de anatasa comienza en la muestra polarizada a 90 V (0.25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y 70 V (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y la fase cristalina tiende a aumentar con el incremento del potencial (Diamanti & Pedferri, 2007).

La densidad de corriente y la concentración de ácido tienen efectos opuestos: un incremento en los potenciales lleva a una polarización más rápida y mayor cantidad de anatasa, y se pueden obtener resultados similares al disminuir la concentración del ácido (Diamanti & Pedferri, 2007).

### **1.7. Azul de metileno**

Un colorante es una sustancia capaz de teñir las fibras vegetales y animales. Para que un colorante sea útil, debe ser capaz de unirse fuertemente a la fibra y no debe perder su color por lavado. Debe ser químicamente estable ante



factores físicos y químicos por lo que son altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables.

Aproximadamente 700,000 toneladas de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos se producen anualmente en el mundo. Los colorantes que son empleados en las industrias cosmética, del papel y textil, por mencionar algunas, generan un problema serio de contaminación, ya que los tratamientos convencionales para el agua residual producida por estas industrias no son útiles dada la alta resistencia y estabilidad de estos. Los procesos fotocatalíticos homogéneos (reacciones tipo Fenton) y heterogéneos con  $\text{TiO}_2$  han demostrado alta eficiencia en el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes (Orozco *et al.*, 2010).

El azul de metileno es el colorante básico más común en las industrias de teñido e imprenta (Kyung *et al.*, 2012). Es un polvo cristalino de color verde oscuro con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua son de color azul profundo. Es soluble en agua y cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. Este colorante se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche. Además se emplea en el estampado y tinte de la seda y algodón de diferentes tonos de color (Bautista, 2011). La fórmula molecular del azul de metileno (cloruro de metiltionina) es  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$  (P.M. = 320,87 g/g-mol) y su estructura molecular se muestra en la Figura 9.

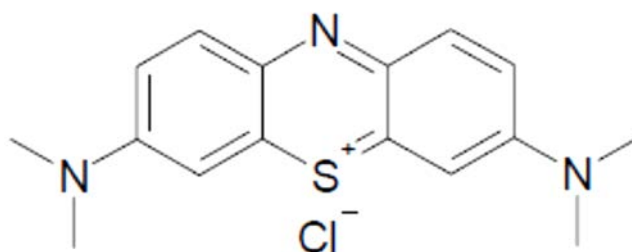


Figura 9. Estructura del azul de metileno.

En estudios anteriores realizados por Morales & Almanza (2010) se reportan resultados obtenidos con dióxido de titanio para degradar azul de metileno,

obteniendo hasta un 40% de degradación del AM con TiO<sub>2</sub> sintetizado por la técnica CVD (deposición de vapor químico) utilizando radiación UV-A en un tiempo de reacción de 10 h; mientras que Gómez *et al.* (2012) obtuvieron una degradación del AM del 40% y 50%, usando un catalizador de TiO<sub>2</sub>-SiC en suspensión preparado por método sol-gel y dióxido de titanio comercial (*degussa p25*) respectivamente, con un tiempo de reacción de 3 h. En la Tabla 4 se presenta un resumen de los resultados obtenidos por diferentes autores en la degradación del AM con dióxido de titanio.

Tabla 4. Resultados publicados de degradación del AM con dióxido de titanio sintetizado por diferentes técnicas.

Porcentaje de degradación	Tiempo de reacción	Concentración de Catalizador	Radiación	Técnica para sintetizar	Referencia
40%	10 h	0.56 cm <sup>2</sup> /mL*	UV-A	CVD	Morales & Almanza (2010)
40%	3 h	1 g/L	UV-A	Sol-gel	Gómez <i>et al.</i> (2012)
50%	3 h	1 g/L	UV-A	<i>Degussa P-25</i>	Gómez <i>et al.</i> (2012)
80%	3 h	0.2 g/L	UV-C	Sol-gel	Kyung <i>et al.</i> (2012)
90%	1.5 h	30 g/L	UV	Tratamiento hidrotérmico	Zhang & Yang (2012)
90%	4.5 h	0.55 cm <sup>2</sup> /mL*	fosforescente	Sol-gel	Zainal <i>et al.</i> (2005)
>90%	6 h	1.96 cm <sup>2</sup> /mL*	UV-C	Sol-gel	Yogi <i>et al.</i> (2010)

\* Unidades de área geométrica del catalizador por mililitro de solución de AM.

## II. OBJETIVOS

---

### 2.1. Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar un catalizador de dióxido de titanio en placa que sea óptimo para la degradación del azul de metileno.

### 2.2. Objetivos particulares

- Sintetizar diferentes catalizadores de dióxido de titanio mediante las técnicas de anodización y deposición por chispa anódica.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los diferentes catalizadores obtenidos mediante la degradación del contaminante orgánico, azul de metileno.
- Evaluar la pérdida de la actividad fotocatalítica de los catalizadores debida al uso.
- Caracterizar la superficie de los catalizadores con mayor actividad catalítica mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

## III. HIPÓTESIS

---

- Si los catalizadores son sintetizados por el método de oxidación electrolítica de plasma, éstos tendrán una mayor concentración de dióxido de titanio en su fase anatasa comparados con los sintetizados por la técnica de anodización.
- Si los catalizadores presentan dióxido de titanio en su fase anatasa aumentará la actividad catalítica de éstos.

## IV. METODOLOGÍA

---

### 4.1. Síntesis del catalizador

La síntesis del catalizador se llevó a cabo basándose en tres metodologías diferentes de la literatura (Diamanti *et al.* (2011), Brunella *et al.*(2007) y Carrera, (1996)) para la obtención de un recubrimiento de óxido de titanio en su forma anatasa.

Para todos los anodizados se ocupó como ánodo y cátodo una placa de titanio de 1 cm<sup>2</sup>.

#### 4.1.1. Catalizador de bajo voltaje

Para la síntesis del primer catalizador de bajo voltaje (A) se siguió el procedimiento de anodización descrito por Carrera (1996) el cual se describe a continuación y se esquematiza en la Figura 10.

Antes de anodizar la placa de titanio, se lijó con una lija de carburo de silicio con el fin de eliminar la capa pasiva de óxido. Posteriormente la placa se desengrasó con acetona y se limpió por 10 minutos en un baño de ultrasonido con metanol.

Posteriormente, las placas de titanio se conectaron a una fuente de poder *BK Precision 9184* (Figura 10), en donde la placa de titanio lijada funcionó como ánodo y como cátodo una placa de titanio de dimensiones similares. Los electrodos se sumergieron en 80 mL de una solución de bifosfato de sodio (10% en peso) neutralizado con una solución de sosa 0.1 N. Las placas se fijaron a una distancia de 1.5 cm con el fin de evitar variaciones en la resistencia de la solución.

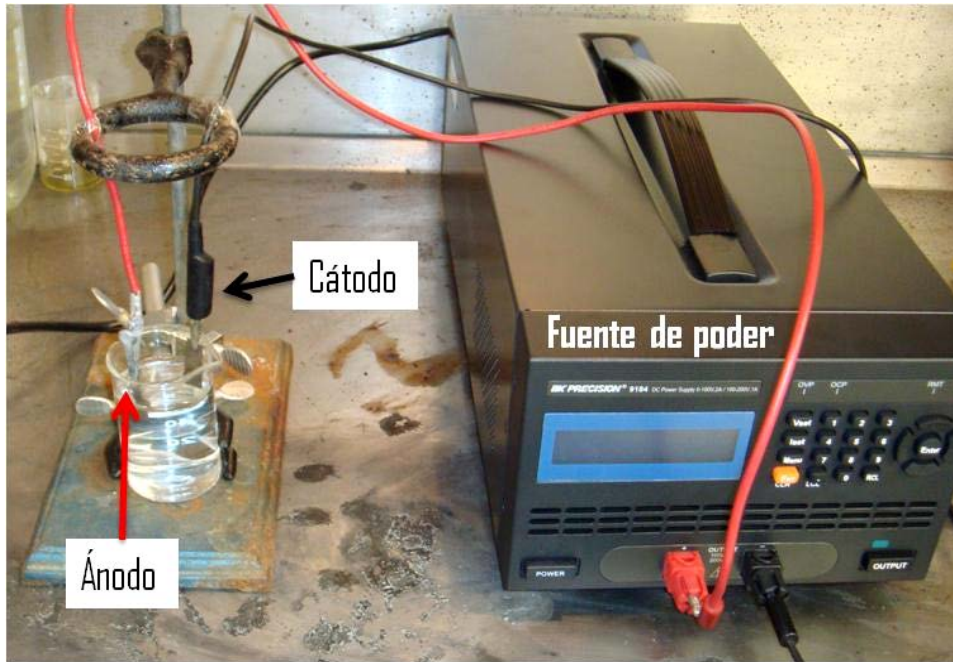


Figura 10. Sistema para la preparación del catalizador de bajo voltaje.

Una vez lista la celda electroquímica, como se muestra en la Figura 11, se aplicó una diferencia de potencial de 10 V durante 10 min. Pasado el tiempo, se desconectaron los electrodos y el ánodo se enjuagó con agua destilada para remover sales que favorecieron la oxidación.

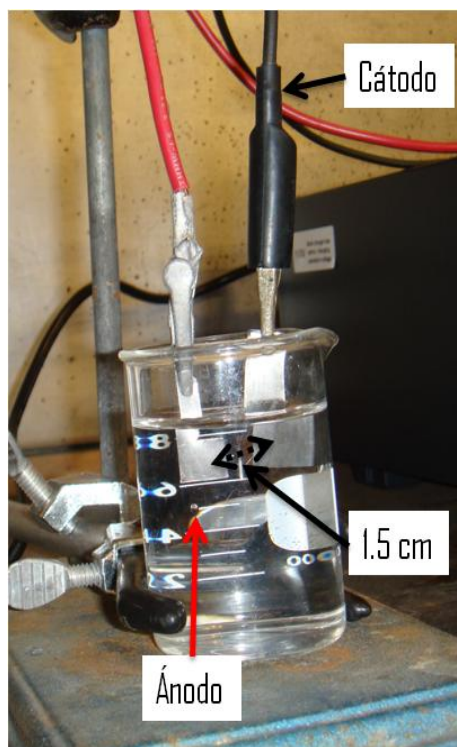


Figura 11. Celda electroquímica para la anodización de titanio.

#### 4.1.2. Catalizadores de alto voltaje

Los catalizadores de alto voltaje se sintetizaron mediante la técnica de oxidación anódica de plasma propuesto por Brunella *et al.* (2007) y Diamanti *et al.* (2011). Se obtuvieron dos clases de catalizadores (B y C), diferenciados entre sí por la solución electrolítica empleada y por el tratamiento aplicado posterior al anodizado.

El catalizador B (ácido sulfúrico) se sintetizó de la siguiente forma:

Antes de anodizar la placa de titanio, esta se limpió con el método de limpieza descrito anteriormente. Posteriormente se conectaron las placas de titanio a la fuente de poder *BK Precision 9184*, como se muestra en la Figura 12. Ambos electrodos fueron sumergidos en 80 mL de una solución de ácido sulfúrico a 0.5 M. Las placas se fijaron a una distancia de 1.5 cm.

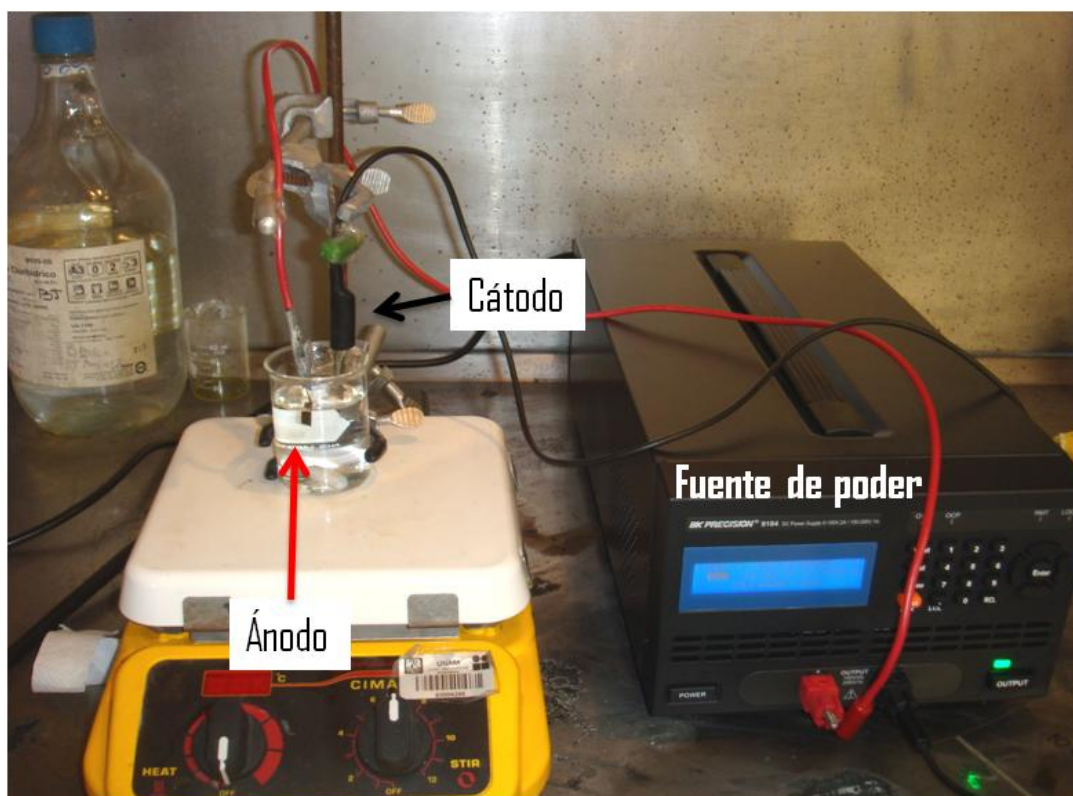


Figura 12. Sistema con agitación para la preparación de los catalizadores de alto voltaje.

Se sintetizaron tres diferentes catalizadores con esta solución electrolítica, cambiando únicamente la diferencia de potencial aplicada entre un catalizador y otro que corresponde a aplicar 90 V, 100 V y 120 V. La diferencia de potencial se aplicó durante 2 minutos con una agitación constante; pasado dicho tiempo, se desconectaron los electrodos y el ánodo se enjuagó con agua destilada para remover sales y con ello reducir el fenómeno de oxidación.

El catalizador C (ácido sulfúrico y ácido fosfórico) se sintetizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

La placa de titanio fue lijada y desengrasada al igual que con los catalizadores anteriores.

Se conectaron las placas de titanio a la fuente de poder *BK Precision 9184*, como se muestra en la Figura 12, como ánodo la placa de titanio lijada y como cátodo una placa de titanio de dimensiones similares. Los electrodos se sumergieron en 80 mL de una solución de ácido sulfúrico (0.5 M) con ácido fosfórico (0.25 M). Las placas se fijaron a una distancia de 1.5 cm.

Se sintetizaron tres diferentes catalizadores con esta solución electrolítica, cambiando únicamente la diferencia de potencial aplicada entre un catalizador y otro (90 V, 100 V y 120 V). La diferencia de potencial se aplicó durante 2 minutos con una agitación constante; pasado dicho tiempo se desconectaron los electrodos y el ánodo se enjuagó con agua destilada para remover sales que favorecieron la oxidación.

Posteriormente los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico, durante 2 horas en atmósfera de aire a una temperatura de 400 °C, con el fin de modificar la estructura cristalina de los óxidos amorfos.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de los catalizadores sintetizados.

Tabla 5. Resumen de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Solución electrolítica	Potencial	Tratamiento Térmico
A	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (10%)	10 V	No
1 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)	90 V	No
2 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)	100 V	No
3 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)	120 V	No
1 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25 M)	90 V	400 °C /2 h
2 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25 M)	100 V	400 °C /2 h
3 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25 M)	120 V	400 °C /2 h

#### 4.2. Pruebas de degradación del azul de metileno

Con el fin de evaluar la eficiencia de los diferentes catalizadores sintetizados, se realizaron pruebas de degradación con azul con metileno (AM).

Las soluciones de azul de metileno fueron preparadas con agua destilada y sin ajuste del pH utilizando azul de metileno de la marca *Técnica Química*. Durante la preparación de las soluciones, estas se agitaron con un agitador magnético por una hora para asegurar la completa disolución del colorante.

La concentración del azul de metileno se midió a través de un espectrofotómetro *Hach DR 5000*, por lo que fue necesario encontrar la longitud de onda ( $\lambda_{\max}$ ) a la cual el AM tiene una máxima absorbancia, para lo cual se realizó un barrido espectral (200 nm a 700 nm) con una solución de AM (10 mg/L).

Se midió la absorbancia de soluciones de AM con diferentes concentraciones (10, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 mg/L) a  $\lambda_{\max}$  para obtener una curva de calibración y poder conocer la concentración de AM a partir de la absorbancia de la solución de acuerdo a la ley de Beer-Lambert (ec.22).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Ecuación 22})$$

donde:

A= absorbancia;

$\varepsilon$ = coeficiente de absorción;



$l$  = longitud de la celda;

$c$  = concentración de la solución.

#### 4.2.1. Pruebas de actividad fotocatalítica

Para estas pruebas se utilizaron tubos de ensaye de 10 mL, en los cuales se agregó la cantidad de 4 mL de una solución de AM (5 mg/L) y un catalizador con área superficial de 1 cm<sup>2</sup> como se muestra en la Figura 13. Como blanco se ocupó el tubo de ensaye solo con 4 mL de la solución de AM. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

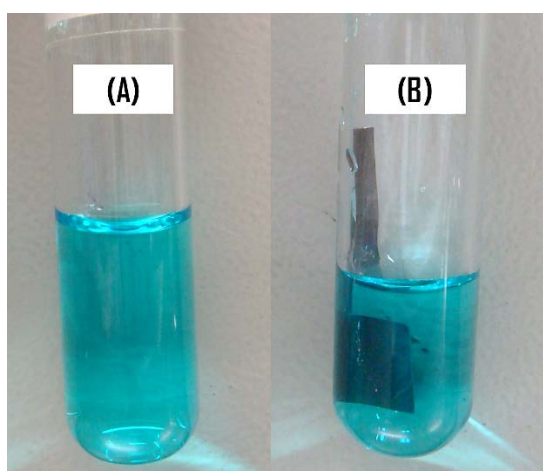


Figura 13. Tubos con AM para pruebas de actividad fotocatalítica: Blanco (A) y con un catalizador (B).

Se tomó una muestra de la solución y se midió la absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis para conocer la concentración inicial de la solución. Las muestras se dejaron 30 minutos dentro de una caja para protegerlas de la luz y permitir que se estableciera un equilibrio de adsorción entre el colorante y el catalizador. Una vez transcurrido el tiempo, se midió nuevamente la absorbancia de todas las muestras. Posteriormente las muestras fueron irradiadas con 3 lámparas de luz UV como se muestra en la Figura 14 y se procedió a medir la absorbancia de estas cada hora durante 7 horas.

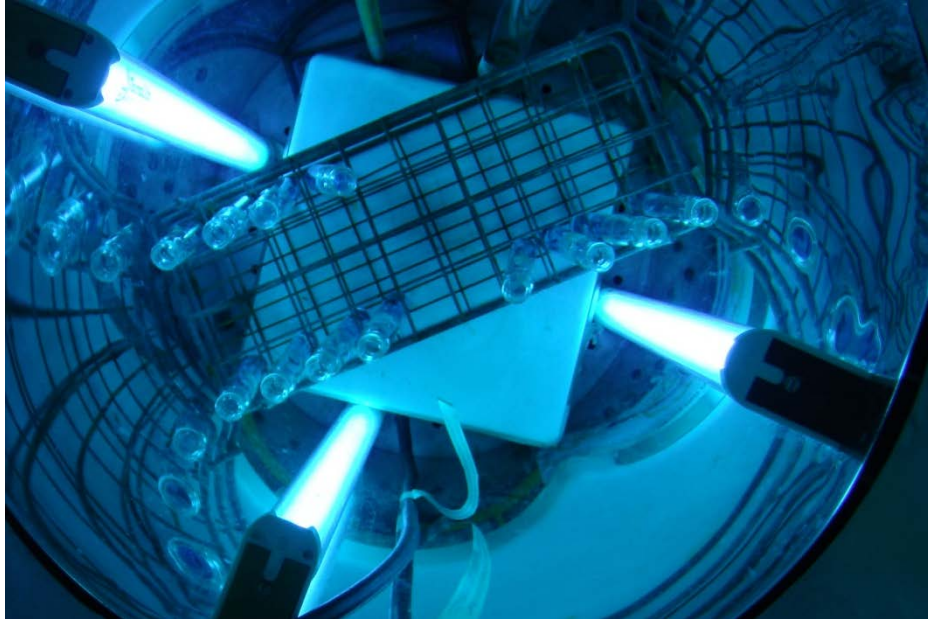


Figura 14. Muestras de AM irradiadas con lámparas de luz UV.

#### 4.2.2. Pruebas de pérdida de actividad catalítica

De acuerdo a los resultados anteriores se seleccionaron los catalizadores con las mayores actividades fotocatalíticas y se repitió 10 veces la prueba de actividad catalítica descrita anteriormente, para determinar si la actividad del catalizador continuaba teniendo la misma eficiencia. Los catalizadores fueron vueltos a utilizar únicamente enjuagándolos con agua destilada después de cada corrida por un tiempo aproximado de 2 min.

#### 4.2.3. Efecto de la concentración del catalizador

Para evaluar el efecto de la concentración del catalizador en la degradación del AM, se llevaron a cabo pruebas de degradación del AM siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, cambiando únicamente el volumen inicial de la solución de AM de acuerdo a la Tabla 6.

Tabla 6. Volúmenes iniciales de AM para evaluar el efecto de la concentración del catalizador.

Catalizador	Volumen inicial de la solución de AM (5mg/L)			
A	8 mL	6 mL	4 mL	3 mL
B				
C				

## 4.3 Caracterización del catalizador

### 4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB), utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Se basa en la interacción de electrones acelerados que inciden sobre una muestra, para liberar electrones secundarios. El MEB consiste básicamente en una columna al vacío que contiene una fuente de electrones primarios acelerados, estos electrones son concentrados por lentes magnéticas ubicadas a lo largo de la columna y deflectados de forma controlada con campos electromagnéticos, para realizar un barrido sobre un área determinada de la muestra; al chocar contra ésta, se extraen electrones secundarios con la misma energía y son registrados por un detector, que convierte la señal a un potencial, la amplifica y la envía a una pantalla para presentarla como una imagen.

El MEB proporciona una imagen bidimensional en el plano xy, y las alturas corresponden a los potenciales asociados a las energías recolectadas de los electrones secundarios. Estos potenciales se presentan en la imagen con diferentes tonos de grises para simular una variación en la profundidad y por lo tanto, una representación más cercana a una imagen tridimensional (Oliva & Quintana, 2003).

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se encuentran: el detector de electrones secundarios SEI (*Secondary Electron Image*), con el que se pueden obtener imágenes de alta resolución; un detector de electrones retrodispersados BEI (*Backscattered Electron Image*), que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie; y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*), que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en las superficies (Cimav, 2014).

Para realizar las microscopías se ocupó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo térmico de alta resolución JEOL JSM-7600F. El proceso de limpieza de los catalizadores se modificó al mencionado anteriormente, ya

que, para observar mejor la muestra, se ocupó ácido sulfúrico concentrado a 60 °C para eliminar la capa pasiva de óxido del titanio, en el que se dejaron las placas de titanio durante 15 min y después se siguió con el procedimiento mencionado en las secciones 4.1.1 y 4.1.2.

Una vez sintetizados los catalizadores, estos se fijaron con cinta de carbono conductivo al portamuestras (Figura 15) y se dejaron durante 24 h en un desecador antes de ser observadas.

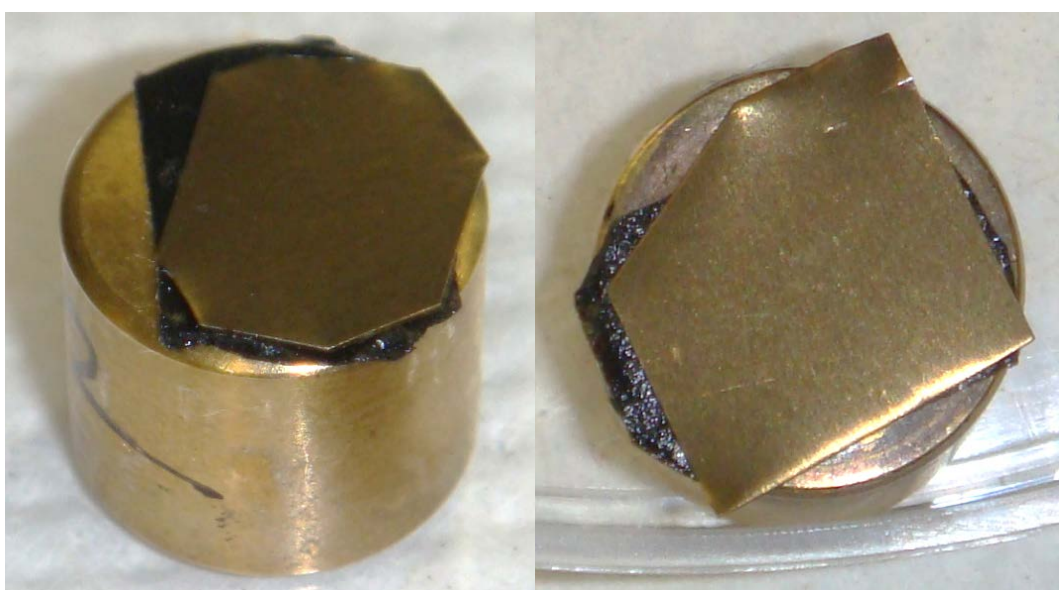


Figura 15. Muestra del catalizador A para microscopía.

#### 4.3.1. Difracción de Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética que corresponde a niveles energéticos asociados a electrones de capas profundas, y que se encuentra en el intervalo del espectro electromagnético ( $0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ) entre la radiación gamma y la ultravioleta.

La difracción de rayos X es un fenómeno de dispersión de la radiación (rayos X) debido a su interacción con los átomos ordenados de un cristal. Un cristal está formado por un conjunto de átomos que se repite en una red tridimensional. Las fases cristalinas se pueden diferenciar unas de otras

mediante la difracción de rayos X, debido a que cada una tiene una composición química y estructura definida (Matesanz, 2010).

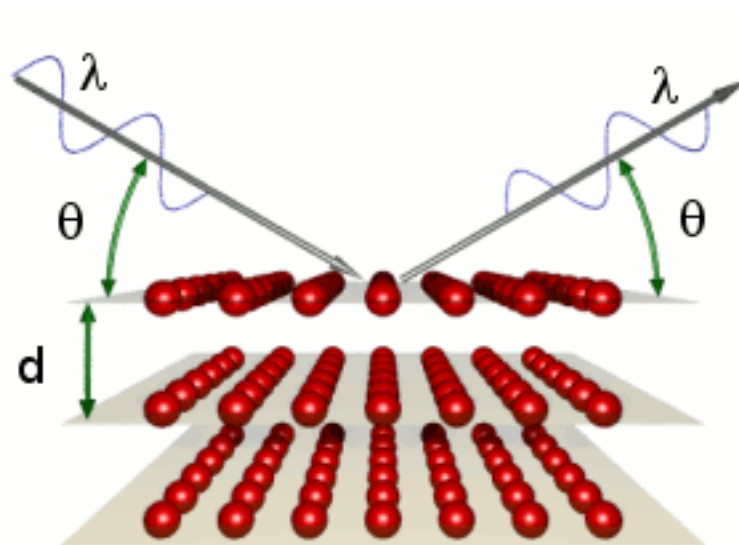


Figura 16. Difracción de rayos X por un cristal (Matesanz, 2010).

En la Figura 16 se describe cómo los rayos X, con una longitud de onda  $\lambda$ , inciden sobre los cristales, y éstos dispersan los rayos X en todas direcciones. Los átomos de un cristal se encuentran ordenados en forma regular en el espacio y puede considerarse que se encuentran en planos paralelos, los cuales, están separados por una distancia definida ( $d$ ). Cada grupo de planos paralelos se identifican con un conjunto de tres números enteros ( $h, k, l$ ) denominados índices de Miller. Si la reflexión de los rayos X en los planos de un cristal produce una radiación monocromática (todos poseen la misma longitud de onda), entonces para un ángulo de incidencia ( $\Theta$ ), los rayos reflejados en planos sucesivos estarán fuera de fase unos con otros, siendo posible observar un fenómeno de interferencia ya sea constructiva o destructiva. La diferencia de fase entre los rayos reflejados se podrá expresar como  $2d \sin(\Theta)$  de acuerdo a la ley de Bragg (ec. 23). Cuando la diferencia de fase es igual a un número entero ( $n$ ) de longitudes de onda tendrá una interferencia constructiva produciendo así una reflexión (Cuffini, 2003).

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad (\text{Ecuación 23})$$

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie y, lo demás, penetra en la segunda capa de átomos, en la que, una vez más una fracción es dispersada y otra pasa a la tercer capa. El efecto acumulativo de esta dispersión es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son que, el espaciado entre capas de átomos sea similar a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos de manera regular (Alanís, 2009).

A través de la difracción de rayos X de polvo se pueden identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. En el difractograma correspondiente se puede obtener el patrón de difracción de un cristal, el cual consiste en el conjunto de reflexiones observadas en función del doble ángulo de Bragg ( $2\Theta$ ) o de la distancia interplanar ( $d$ ). La caracterización de la estructura periódica que presentan los materiales estudiados por difracción de rayos X se realiza, mediante la descripción de la celda unitaria; los parámetros que definen dicha celda son la longitud de sus ejes ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ), el grupo espacial (simetría del cristal) y posiciones ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) de los átomos que constituyen la fórmula mínima (Cuffini, 2003).

Para realizar esta prueba se empleó un difractómetro *BRUKER D8 ADVANCE*, con el cual se obtuvieron los difractogramas, por el método de haz rasante, de los catalizadores con la mayor actividad fotocatalítica, sintetizados por el procedimiento descrito en las secciones 4.1.1 y 4.1.2.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Síntesis del catalizador

Como se mencionó en las secciones 4.1.1 y 4.1.2 de la metodología, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores de dióxido de titanio mediante los procesos de anodización (catalizador A) y oxidación electrolytica de plasma (catalizadores B y C), obteniéndose siete diferentes catalizadores con una gama de diferentes colores (Figura 17) ; esto se debe a la interferencia óptica que se produce en la interfase aire-óxido, ya que la luz al recorrer diferentes caminos se refleja en la interfase aire-óxido y al penetrar el óxido y reflejarse en la interfase óxido-metal, produce patrones de interferencia óptica diferentes dependiendo del camino recorrido. Estos cambios en la coloración se deben principalmente a factores como la solución electrolytica empleada y la diferencia de potencial aplicada, los cuales ocasionan cambios en el espesor de la capa de óxido formada y las fases cristalinas presentes.

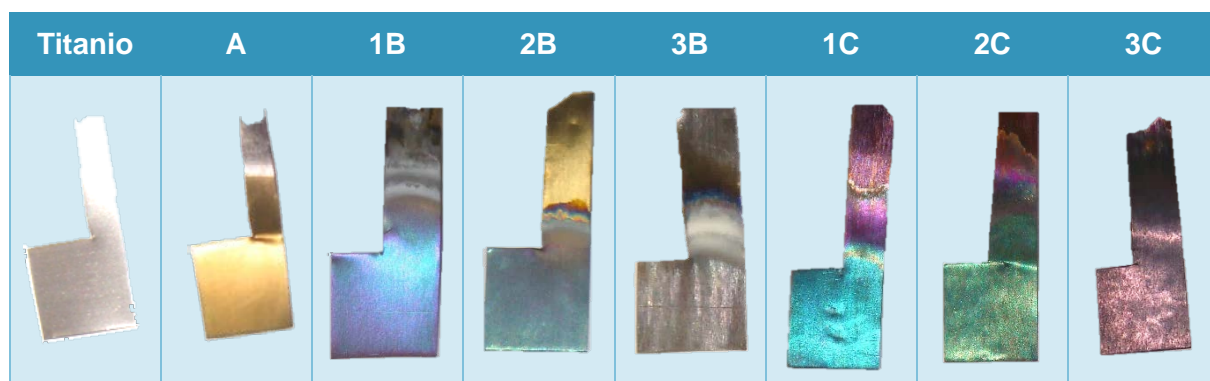


Figura 17. Catalizadores sintetizados.

En el caso de los catalizadores C (Figura 18) se observó un cambio en el color de los catalizadores después de aplicar el tratamiento térmico, lo cual puede indicar un cambio en la estructura cristalina del dióxido de titanio, ya que se sabe que la transformación del dióxido de titanio amorfo a anatasa se da a temperaturas entre 300 °C y 600 °C (Pérez, 2009).

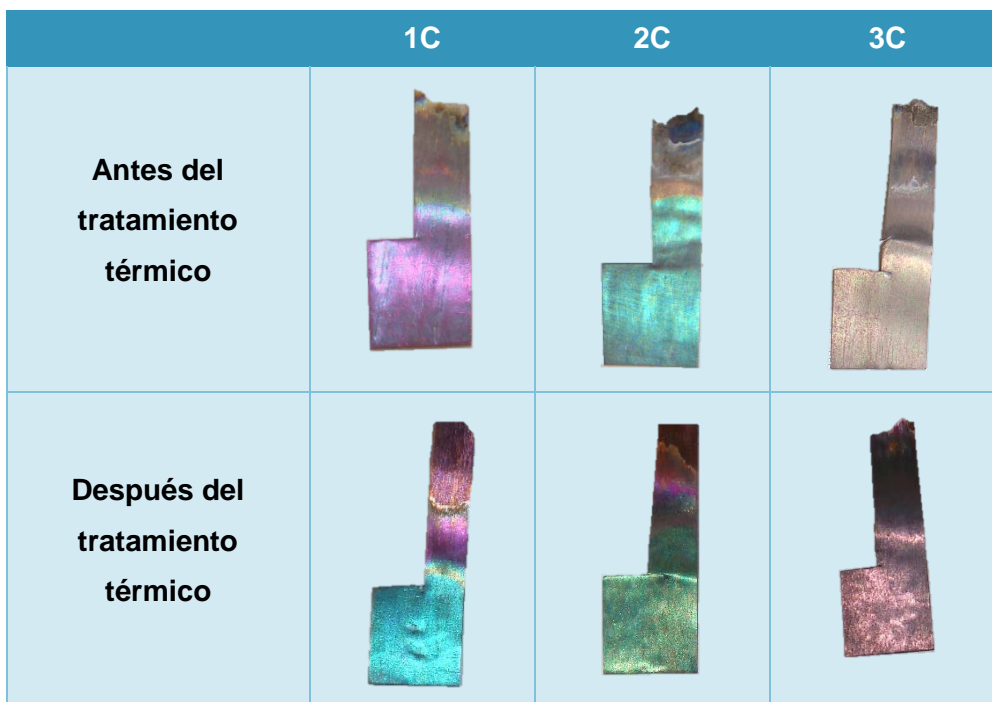


Figura 18. Catalizadores C antes y después del tratamiento térmico.

## 5.2. Pruebas de degradación del azul de metileno

### 5.2.1. Pruebas de actividad fotocatalítica

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados anteriormente, se realizaron las pruebas de degradación del AM descritas en la sección 4.2.1 de la metodología, obteniéndose los perfiles de degradación para cada catalizador mostrados en la Figura 19; en la cual se puede observar que con los catalizadores 2B y 3B, sintetizados en una solución de  $H_2SO_4$  a 100 V 120 V respectivamente, se obtuvo la mayor remoción del AM (62% y 57% respectivamente), seguidos de los catalizadores A y 3C, sintetizados en una solución de  $NaH_2PO_4$  a 10 V y de  $H_2SO_4/H_3PO_4$  a 120 V respectivamente, con un porcentaje de remoción del 49% y 51% respectivamente. También se evaluó la degradación por fotólisis del AM, obteniéndose que ésta fue menor al 10% durante el tiempo que se irradió la muestra.



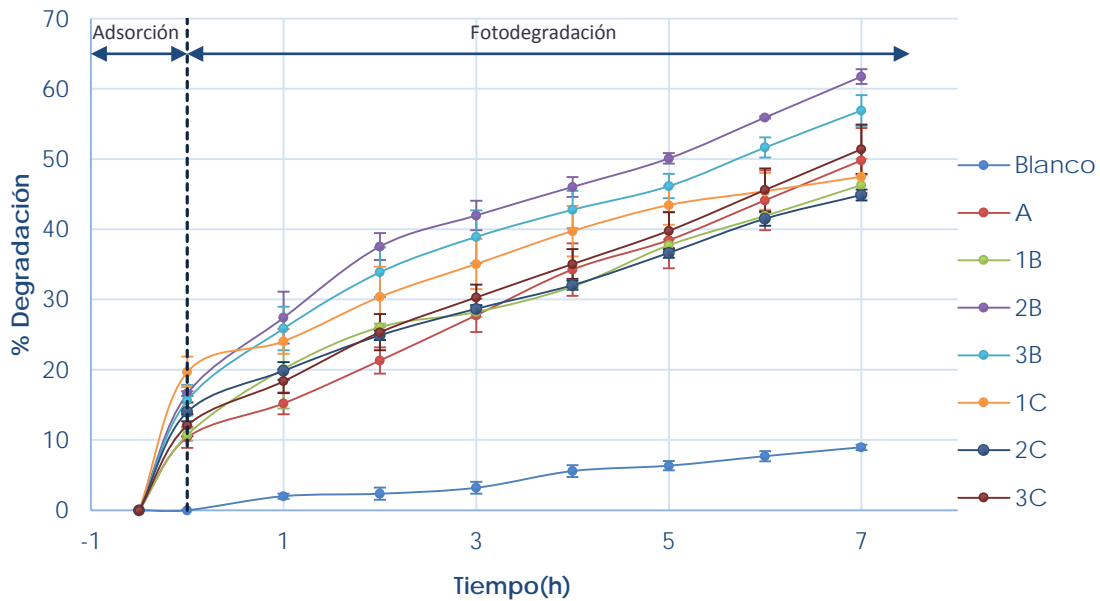


Figura 19. Perfiles de degradación de los catalizadores.

En el caso de los catalizadores B (solución electrolítica de  $H_2SO_4$ ), se encontró que el aumento en el voltaje de anodización de 90 a 100 V resultó en un aumento considerable en la remoción del AM (mayor al 30%), mientras el aumento de 100 a 120 V no mostró efectos positivos en la degradación. Por otra parte, para el caso de los catalizadores C, el empleo de una mezcla de ácidos ( $H_2SO_4/H_3PO_4$ ) podría disminuir la diferencia de potencial aplicada ya que se obtuvieron porcentajes de degradación similares a 90 V, 100 V y 120 V.

En la Figura 20 se muestra el porcentaje adsorbido y degradado del AM para cada catalizador, se puede observar que los catalizadores en los que se obtuvo la mayor remoción del AM también se obtuvo una mayor cantidad del AM adsorbida. Es importante cuantificar la cantidad del AM adsorbida ya que se ha reportado en el artículo publicado por Kyung *et al.* (2012) que la cantidad del AM adsorbida al equilibrio se puede relacionar con el área BET del catalizador, teniendo así, que el aumento en el área BET del catalizador, ocasiona un aumento de la cantidad del AM adsorbida y, por lo tanto, se podría esperar un aumento en la actividad del catalizador, como se observa en los catalizadores 2B y 3B, en los que se presenta la mayor degradación y adsorción del AM, mientras en el caso del catalizador 1C no sigue el mismo comportamiento, lo

cual se puede deber a otros factores como la presencia de inhibidores del catalizador, como fosfatos.

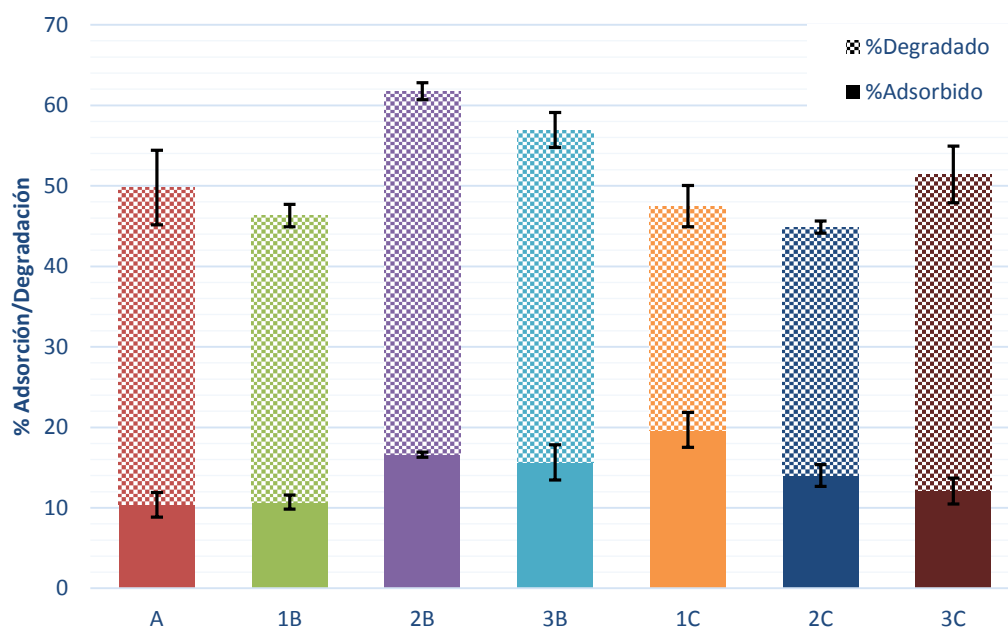


Figura 20. Porcentaje adsorbido y degradado de cada catalizador.

Para evaluar la eficiencia del tratamiento térmico se realizó una prueba comparativa entre los catalizadores C con tratamiento térmico y sin él, los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 21. Encontrando que en general, el tratamiento térmico mejora la actividad de los catalizadores; en el caso del catalizador 1C (90 V) se obtuvo una mayor degradación del AM, aumentando ésta en un 60%, mientras que en el caso de los catalizadores 2C (100 V) y 3C (120 V) se obtuvo un aumento cercano al 30%. Este aumento en la actividad catalítica, se atribuye a que con el tratamiento térmico se favorece la transformación del óxido amorfo a su fase cristalina, aumentando así su actividad catalítica, lo cual concuerda con el artículo publicado por Colgan *et al.* (2004), en el que se menciona que un tratamiento térmico a 500 °C durante 3 h a catalizadores de dióxido de titanio favorece la transición del óxido amorfo a su fase anatasa. Para el catalizador 1C, se obtuvo una mejoría dos veces mayor a la obtenida en los catalizadores 2C y 3C, lo cual se podría deber a que a 90 V se tiene una mayor cantidad de óxido amorfo, mientras que a 100 V y 120 V la mayor parte del óxido se encuentra en fases cristalinas, por lo que al

aplicar el tratamiento térmico hay una mayor conversión del óxido amorfo a cristalino por parte del catalizador 1C y, por lo tanto, el aumento en la actividad catalítica de este catalizador es mayor.

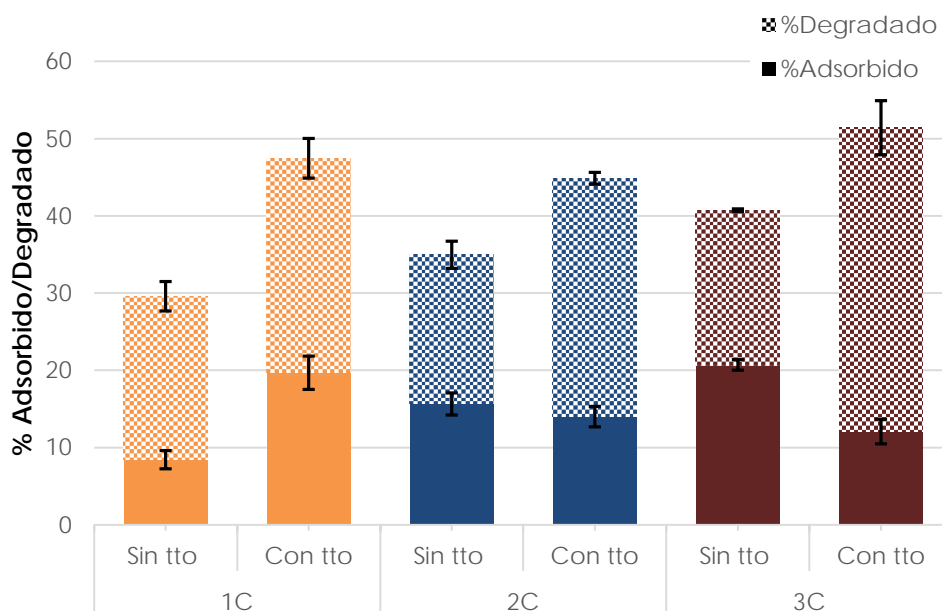


Figura 21. Porcentaje adsorbido y degradado para los catalizadores C con y sin tratamiento térmico.

La cinética de degradación fotocatalítica del AM, incluyendo el periodo de 30 min de adsorción, se ve representada en la Figura 22; en estudios anteriores (Kyung *et.al* 2012, Morales & Almanza 2010, Malato *et.al*, 2009) , demostraron que la cinética de la fotodegradación del AM se ajusta a una cinética de pseudo orden 1 cuando se tiene una concentración diluida del AM y se puede representar por el modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood, el cual se puede expresar como la ec. 24.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kKt = k_{ap}t \quad \text{Ecuación 24}$$

donde:

C es la concentración del AM en un tiempo;

C<sub>0</sub> es la concentración inicial del AM;

k es la constante de rapidez de reacción;

K es la constante de adsorción del compuesto;

$k_{ap}$  es la constante aparente de reacción.

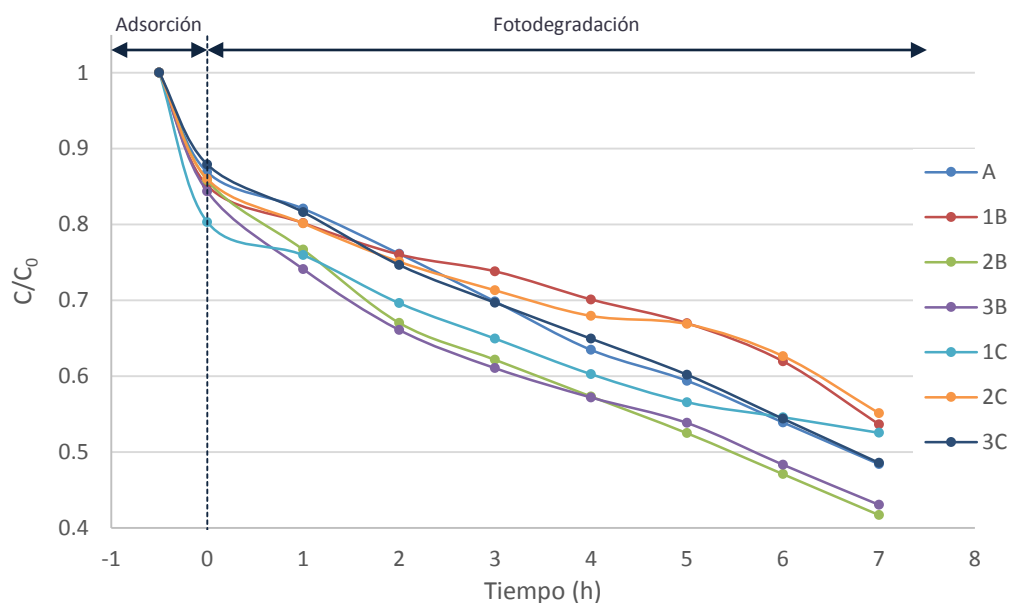


Figura 22. Adsorción y degradación del AM para los diferentes catalizadores.

De acuerdo a la ecuación 24, se puede obtener el valor de la constante aparente de reacción al graficar  $\ln(C/C_0)$  contra el tiempo y obtener el valor de la pendiente de la línea obtenida (Figura 23). Los valores obtenidos de la pendiente y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de la regresión lineal para cada catalizador se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Constante aparente de reacción para los diferentes catalizadores junto con su coeficiente de correlación.

Catalizador	$k_{ap} (h^{-1})$	$R^2$
<b>A</b>	0.0955	0.983
<b>1B</b>	0.0724	0.925
<b>2B</b>	0.1115	0.962
<b>3B</b>	0.1038	0.935
<b>1C</b>	0.0816	0.888
<b>2C</b>	0.0690	0.909
<b>3C</b>	0.0928	0.976

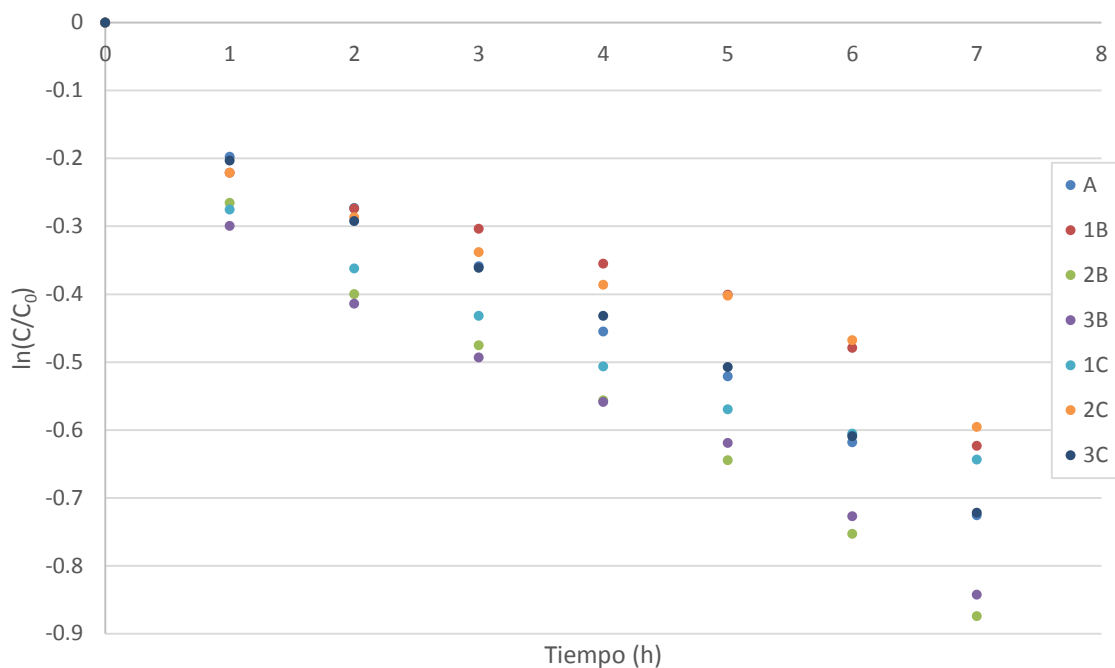


Figura 23. Linealización del modelo L-H para los datos obtenidos de la degradación del AM con los diferentes catalizadores.

Se puede observar que los catalizadores que tienen una mayor  $k_{ap}$  (2B, 3B, A y 3C) son los mismos con los que se obtuvo también la mayor degradación de del AM.

Para todos los catalizadores, exceptuando al catalizador 1C, se obtuvo un valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) mayor a 0.9, lo cual nos indica que el modelo empleado es adecuado para representar la degradación del AM, recordado que, como se mencionó anteriormente, los resultados obtenidos con el modelo L-H son solo aparentes.

### 5.2.2. Pruebas de pérdida de actividad catalítica

Con los resultados de la prueba anterior se seleccionaron los catalizadores con los que se obtuvo el mayor porcentaje de remoción del AM, es decir, los catalizadores A, 2B, 3B y 3C. En estos catalizadores se evaluó la pérdida de actividad catalítica hasta acumular un total de 70 h de uso.

En la Figura 24 se puede observar el porcentaje del AM adsorbido al equilibrio y degradado tras 7 h de exposición a luz UV, para cada una de las diez pruebas consecutivas de degradación utilizando el mismo catalizador.

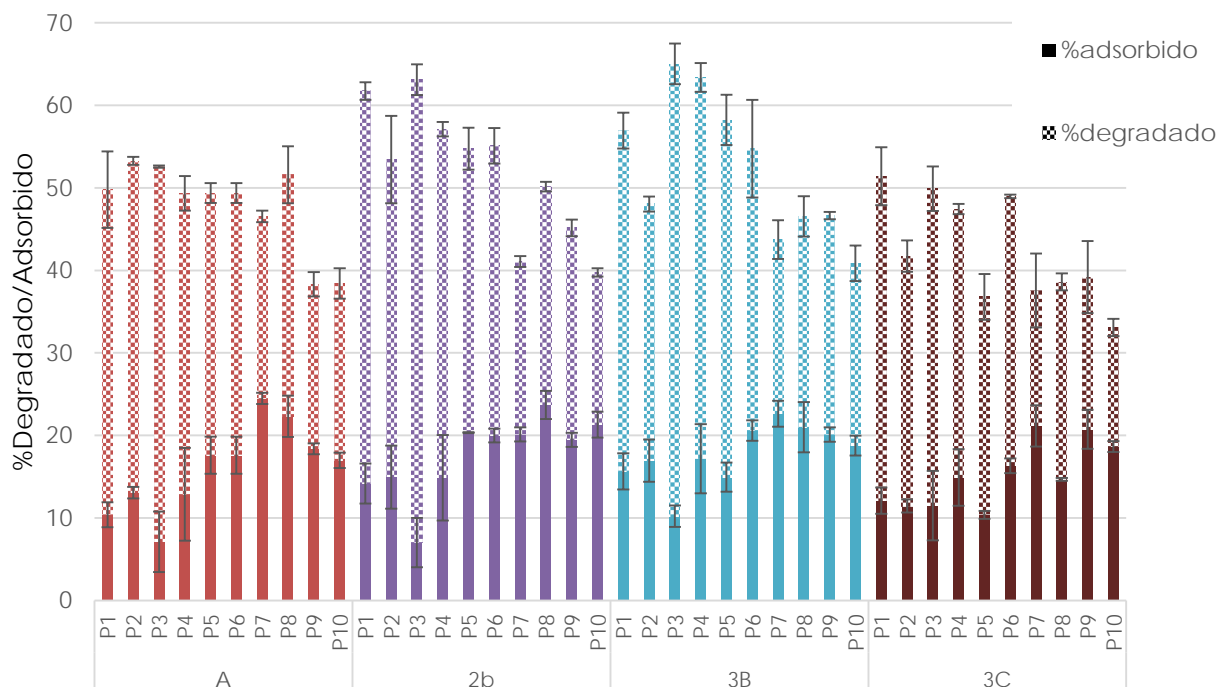


Figura 24. Porcentaje adsorbido y degradado para cada catalizador durante 70 h de uso.

En la Tabla 8, se presenta el promedio del porcentaje adsorbido y degradado de las diez pruebas realizadas; en esta se puede observar que hay una mayor variación entre el porcentaje adsorbido ya que para todos los catalizadores se obtuvo un coeficiente de variación mayor al 20%; mientras que en el caso del porcentaje degradado, este es menor al 15% para todos los catalizadores, lo cual indica que, aunque la cantidad adsorbida no sea igual en todas las corridas, el catalizador sigue degradando la misma cantidad del AM; estas variaciones en el porcentaje adsorbido se pueden deber a que los 30 minutos dados para que se estableciera el equilibrio de adsorción no fueron suficientes.

Tabla 8. Resumen de los resultados de las pruebas de pérdida de actividad catalítica.

Catalizador	A	2B	3B	3C
<b>Adsorbido (%)</b>	16.07 ± 1.68	17.59 ± 1.54	17.80 ± 1.15	15.18 ± 1.25
<b>CV</b>	32.99	27.61	20.46	26.01
<b>Máx.</b>	24.499	23.702	22.635	21.148
<b>Mín.</b>	7.089	7.009	10.197	10.371
<b>Degradado (%)</b>	47.85 ± 1.69	52.14 ± 2.55	52.41 ± 2.66	42.46 ± 2.04
<b>CV</b>	11.20	15.44	16.03	15.16
<b>Máx.</b>	53.271	63.112	65.029	51.410
<b>Mín.</b>	38.309	39.750	40.864	33.089

En la Figura 25 se muestran los perfiles de degradación obtenidos en las diez pruebas para cada catalizador. Se empleó un análisis estadístico de prueba de hipótesis para determinar la pérdida de actividad de los catalizadores por uso continuo. Los resultados se pueden ver en el Anexo. Se estableció como hipótesis nula que la degradación del AM en la prueba uno (catalizador nuevo) es igual a la degradación del catalizador usado (prueba 2 a 10). Por otra parte se propuso como hipótesis alternativa que la degradación del AM de los catalizadores conforme son usados es menor que la obtenida con el catalizador nuevo.

Se encontró para los catalizadores A ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 10 V) y 3B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) que estadísticamente no existe una diferencia significativa en la degradación del AM (menor al 15% para ambos catalizadores) con su uso, con lo cual se puede afirmar que estos catalizadores no pierden su actividad catalítica a lo largo de 70 h de uso para degradar el AM.

En el caso de los catalizadores 2B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) y 3C ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  a 120 V) se encontró, que estos sí presentan una pérdida en la actividad catalítica con su uso, ya que para tiempos mayores de 56 h y 63 h, respectivamente, existe una diferencia significativa estadísticamente en la degradación del AM. Para el catalizador 2B se tiene a las 70 h de uso una pérdida total del 26%, comparado con la actividad del catalizador nuevo; mientras que para el catalizador 3C, se tiene una pérdida del 16%.

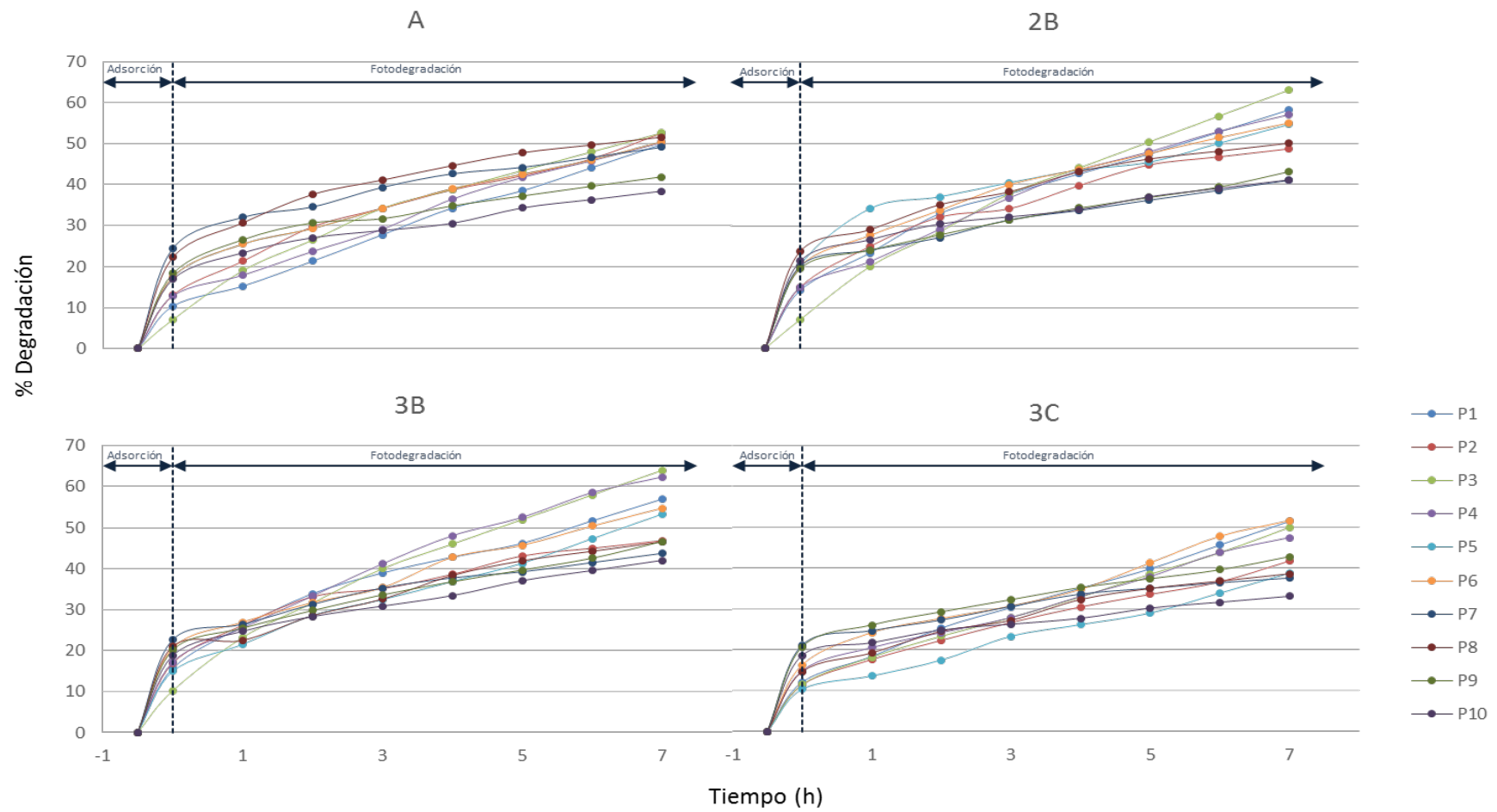


Figura 25. Perfiles de degradación para cada catalizador de las 10 pruebas de pérdida de actividad catalítica realizadas.



### 5.2.3. Efecto de la concentración del catalizador

Se probaron cuatro diferentes concentraciones del catalizador de acuerdo a la Tabla 9. En la Figura 26 se muestran los resultados obtenidos, encontrándose para todos los catalizadores que la concentración óptima es de 0.5 cm<sup>2</sup>/mL (C2) ya que no hay una mejora considerable en la degradación al aumentar esta concentración en un 30% (C1), solo en el caso del catalizador A se obtuvo una mejora en la degradación de un 6%.

Tabla 9. Concentraciones de catalizador probadas.

Concentración	
<b>C1</b>	0.67 cm <sup>2</sup> /mL
<b>C2</b>	0.50 cm <sup>2</sup> /mL
<b>C3</b>	0.33 cm <sup>2</sup> /mL
<b>C4</b>	0.25 cm <sup>2</sup> /mL

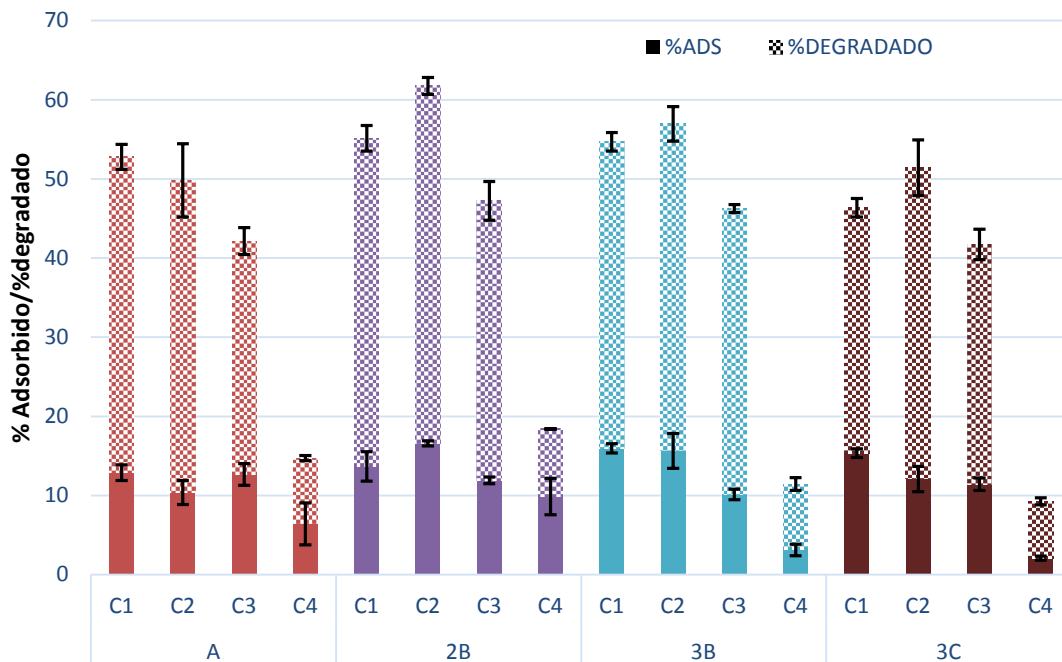


Figura 26. Porcentaje degradado por catalizador a diferentes concentraciones.

En la Figura 27 se pueden observar los perfiles de degradación para los catalizadores a diferentes concentraciones. Para todos los catalizadores, exceptuando al A, se tiene que el perfil de degradación usando la concentración C2 se mantiene por encima de la concentración C1, por lo tanto se eligió al perfil C2 como punto de referencia para compararlo con las demás concentraciones.

Se puede observar que en el caso de los catalizadores 3B, 3C y A los perfiles para las concentraciones C1 y C2 son muy similares en todos los puntos; mientras que para el catalizador 2B existen mayores diferencias entre los dos perfiles; aunque para todos los casos, los perfiles son similares en un 60% o más.

Comparando los perfiles de las concentraciones C2 y C3, para todos los catalizadores, se puede observar una disminución en el porcentaje degradado y en promedio se tiene que son similares en un 30%, y al comparar C2 y C4 se tiene que los perfiles solo son similares en un 28% aproximadamente, lo que indica que al disminuir la concentración C2 en más de un 30% disminuye el porcentaje degradado notablemente, ya que usando una concentración de  $0.33 \text{ cm}^2/\text{mL}$  (C3) se obtiene una degradación 20% menor a la obtenida con C2; mientras que al ocupar una concentración de  $0.25 \text{ cm}^2/\text{mL}$  (C4) la degradación disminuye en un 75% aproximadamente para todos los catalizadores.

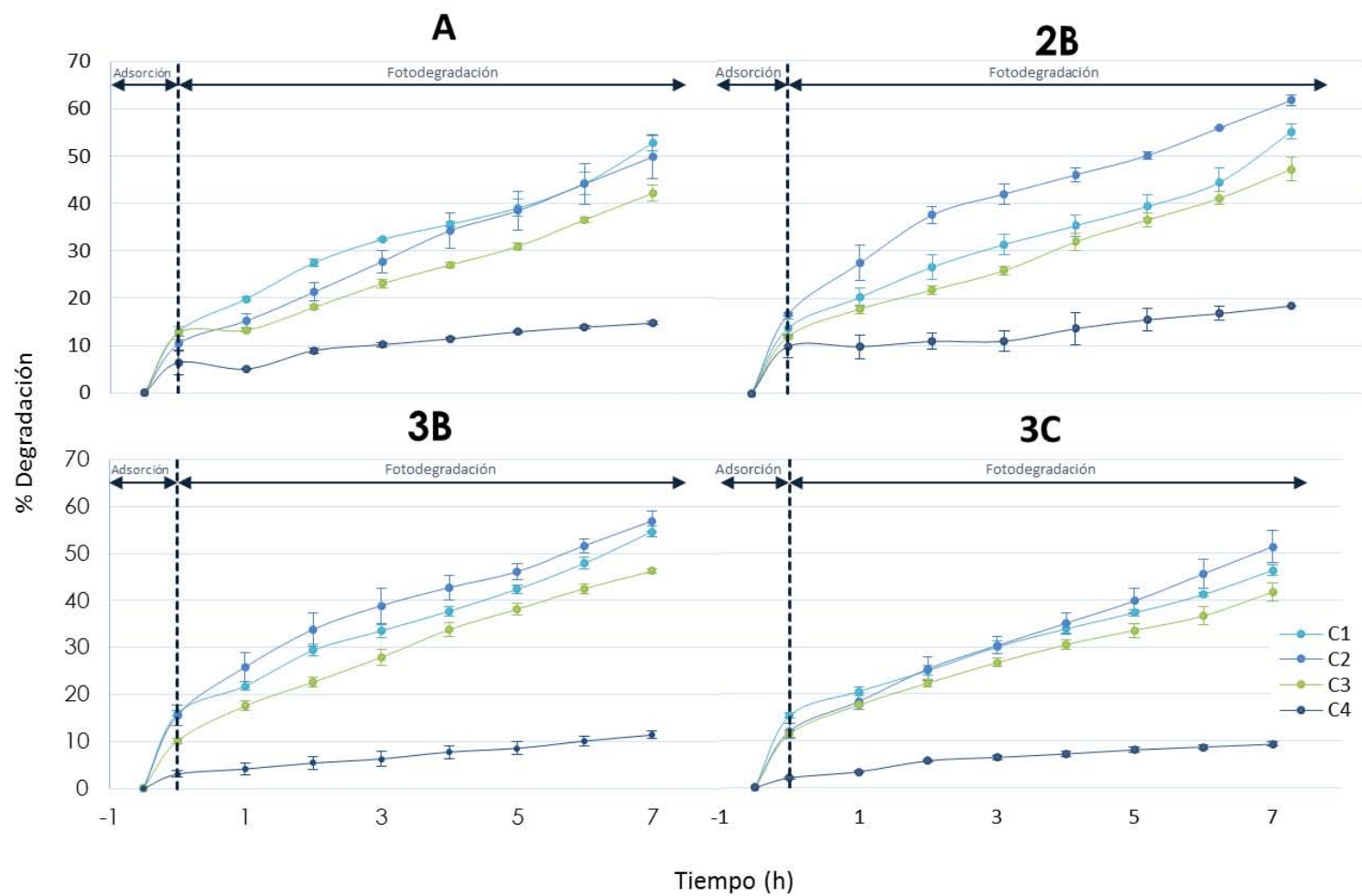


Figura 27. Perfiles de degradación para el catalizador cada catalizador con diferentes concentraciones.

## 5.3 Caracterización del catalizador

### 5.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Al igual que en las pruebas anteriores, se obtuvieron las microscopías de los catalizadores con la mayor actividad catalítica (A, 2B, 3B y 3C), en las que se observan diferencias en la morfología de los catalizadores. En las Figuras 28 y 29 se observa en los catalizadores de alto voltaje la presencia de poros, siendo más notorios los del catalizador 3B; mientras que el catalizador A presenta una superficie similar a la del titanio. En los catalizadores A ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 10 V) y 2B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100 V) se pueden observar algunas fracturas en la superficie, las cuales se atribuyen al manejo y síntesis de la muestra.

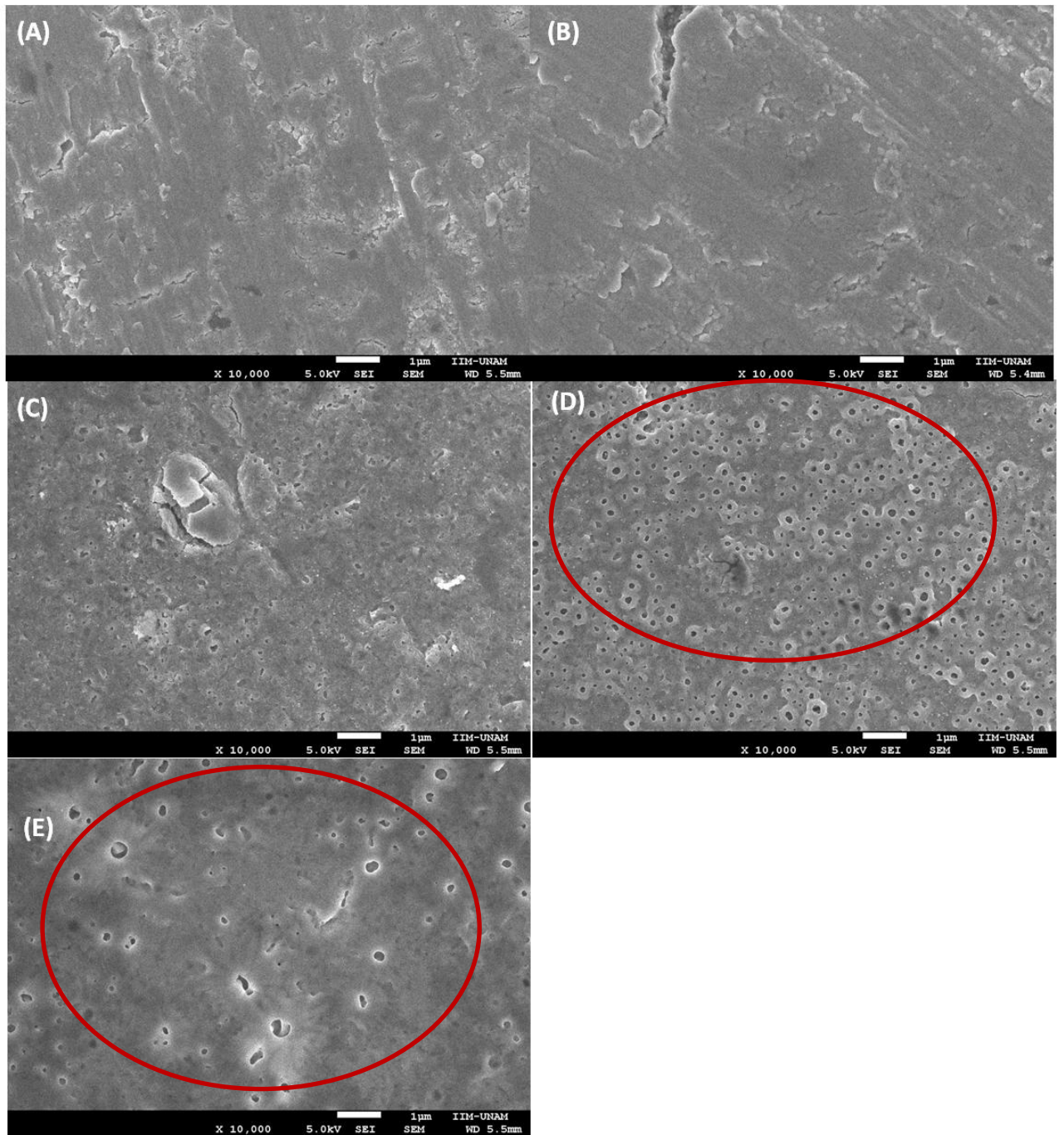


Figura 28. Microscopías electrónicas de barrido, con un aumento de 10,000X de: (A) titanio, (B) catalizador A, (C) catalizador 2B, (D) catalizador 3B, (E) catalizador 3C.

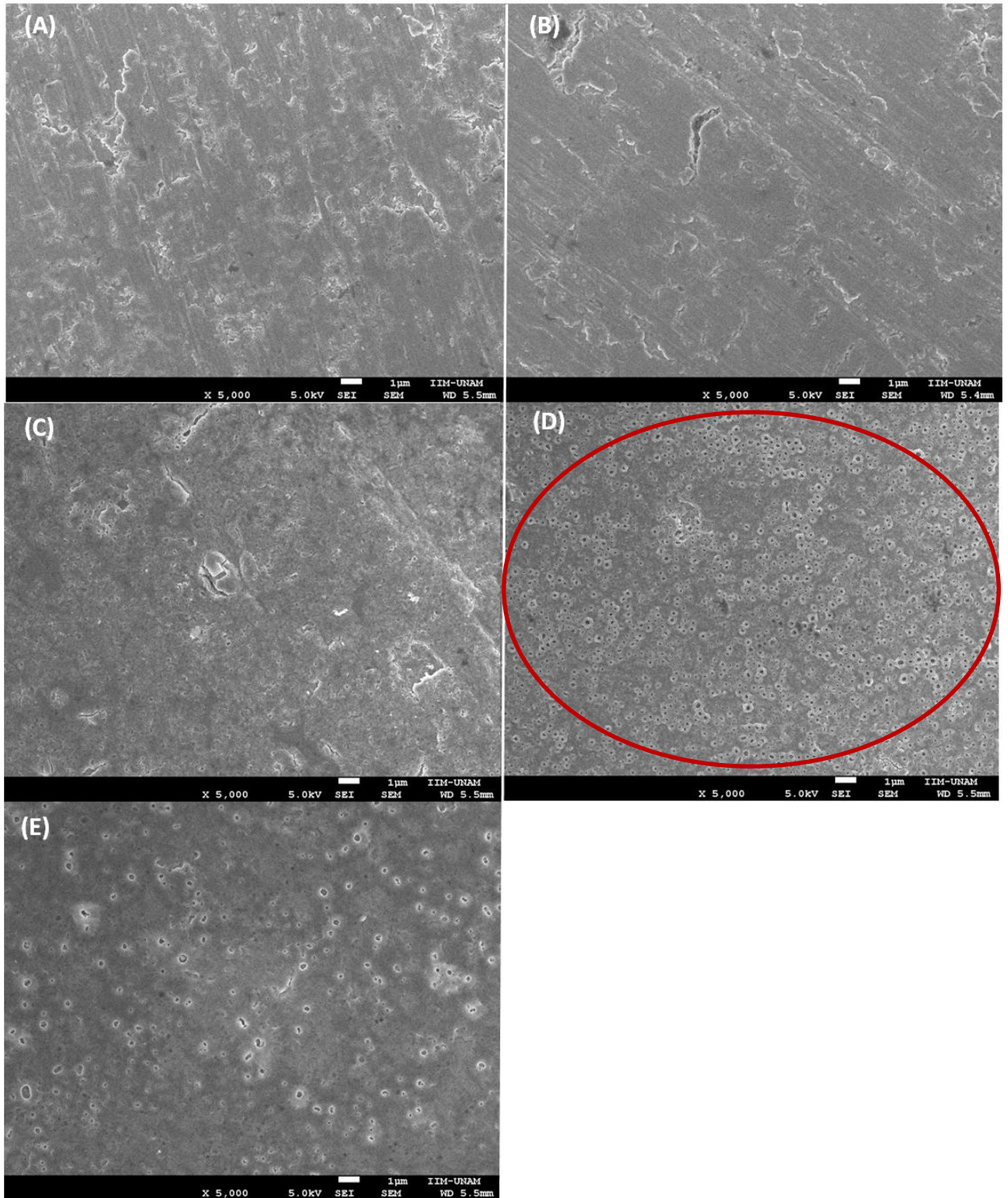


Figura 29. Microscopías electrónicas de barrido, con un aumento de 5,000X de:  
(A) titanio, (B) catalizador A, (C) catalizador 2B, (D) catalizador 3B, (E)  
catalizador 3C.

Al comparar la superficie de los catalizadores de alto voltaje (Figura 30), se puede observar que los tres catalizadores presentan poros, siendo el catalizador 3B en el que se pueden observar más; para el catalizador 2B se observa una superficie rugosa con la formación de algunos poros, mientras que en los catalizadores 3B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) y 3C ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  a 120 V) se puede observar una superficie más uniforme y con poros más definidos; por lo que se podría esperar una mayor eficiencia catalítica, dado que una superficie rugosa aumentaría el área superficial del catalizador. A pesar de que en los catalizadores 3B y 3C se aplicó la misma diferencia de potencial; hay una mayor densidad de poros en el catalizador 3B, lo que indica que el agregar ácido fosfórico a la solución de electrolítica de ácido sulfúrico, empleada en la síntesis del catalizador, no favorece la formación de poros.

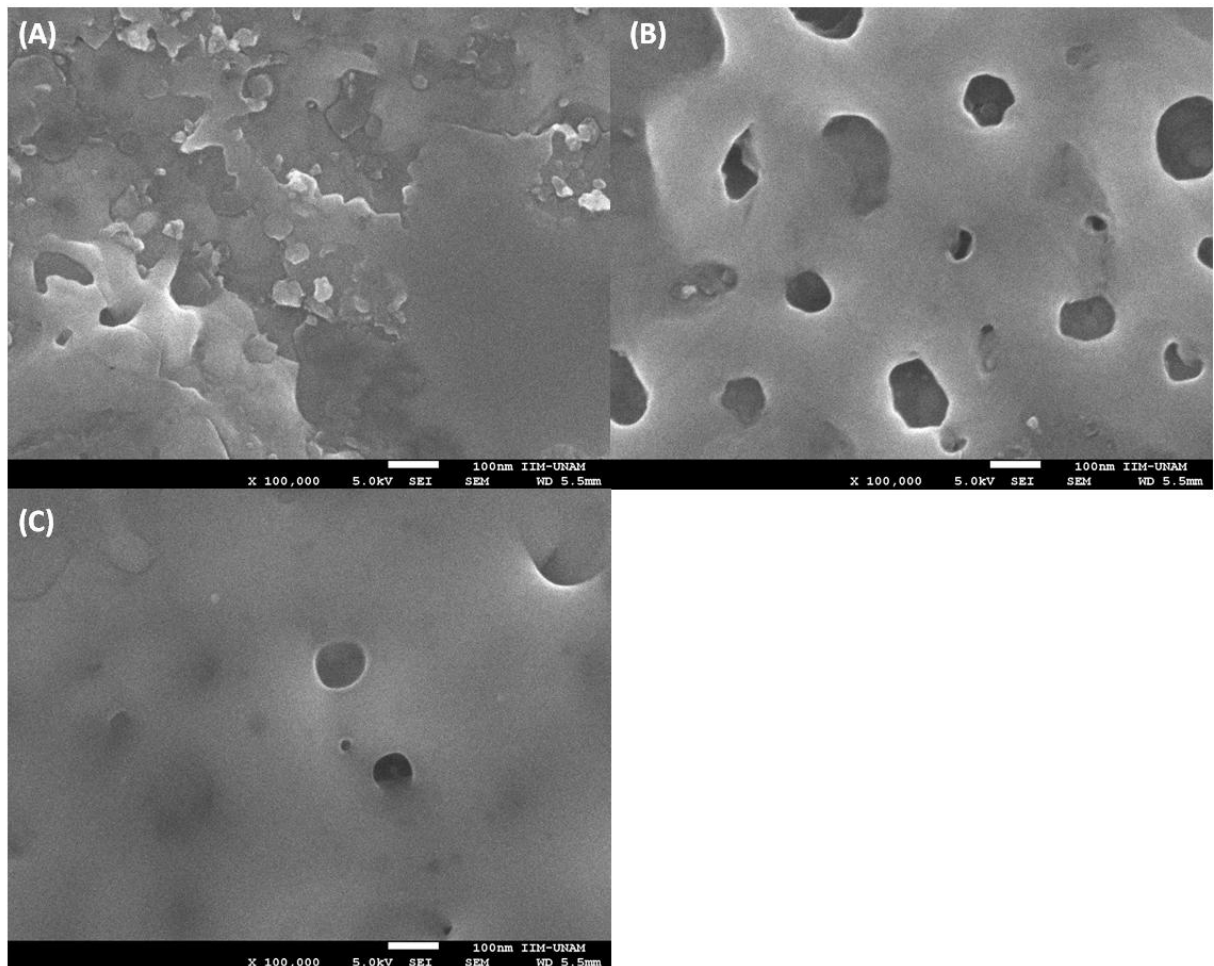


Figura 30. Microscopías electrónicas de barrido, con un aumento de 100,000X de: (A) catalizador 2B, (B) catalizador 3B, (C) catalizador 3C.

Comparando las superficies de los catalizadores 2B y 3B (Figura 31), se observa que hay una mayor densidad de poros en el catalizador 3B, además de que los poros de este catalizador se observan más definidos y de mayor diámetro. Esto se puede deber al aumento en la diferencia de potencial aplicada (de 100 V a 120 V), ya que al ser mayor ésta en el catalizador 3B, se favorece el establecimiento de arcos eléctricos durante la síntesis del catalizador, por lo que aumenta la cantidad de poros formados, lo que podría ocasionar mejoras en el catalizador al aumentar el área superficial y por lo tanto la eficiencia del catalizador

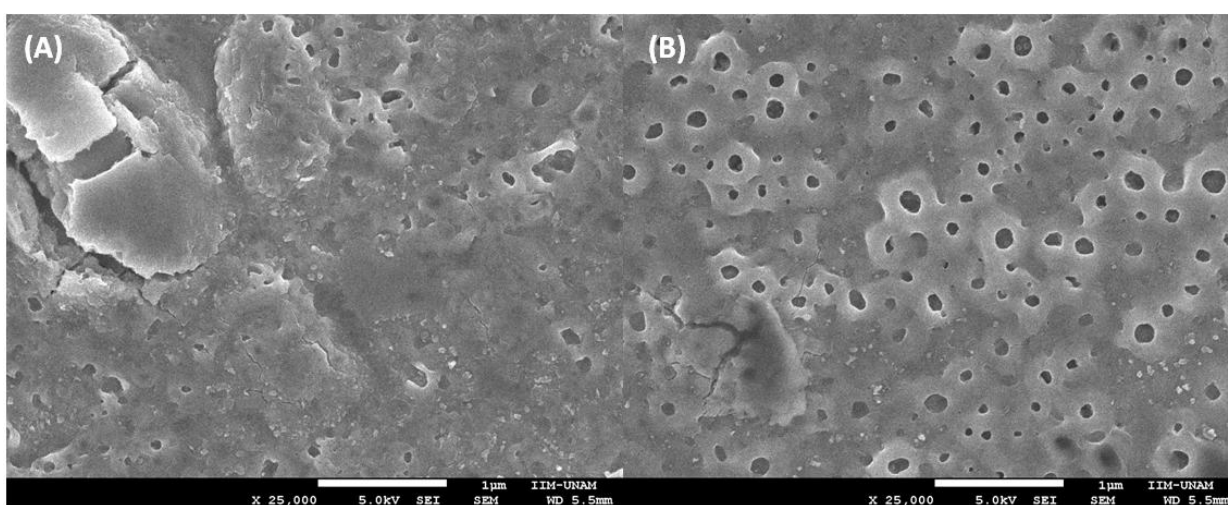


Figura 31. Microscopías electrónicas de barrido, con un aumento de 25,000X de: (A) catalizador 2B, (B) catalizador 3B.

Se obtuvieron además las microscopías de los catalizadores de alto voltaje con un detector BEI o LBE (Figura 32), el cual permite observar mejor la estructura tridimensional de la superficie e identificar si se tiene la formación de un catalizador estructurado. En ninguno de los catalizadores se pudo observar alguna estructura tridimensional definida.



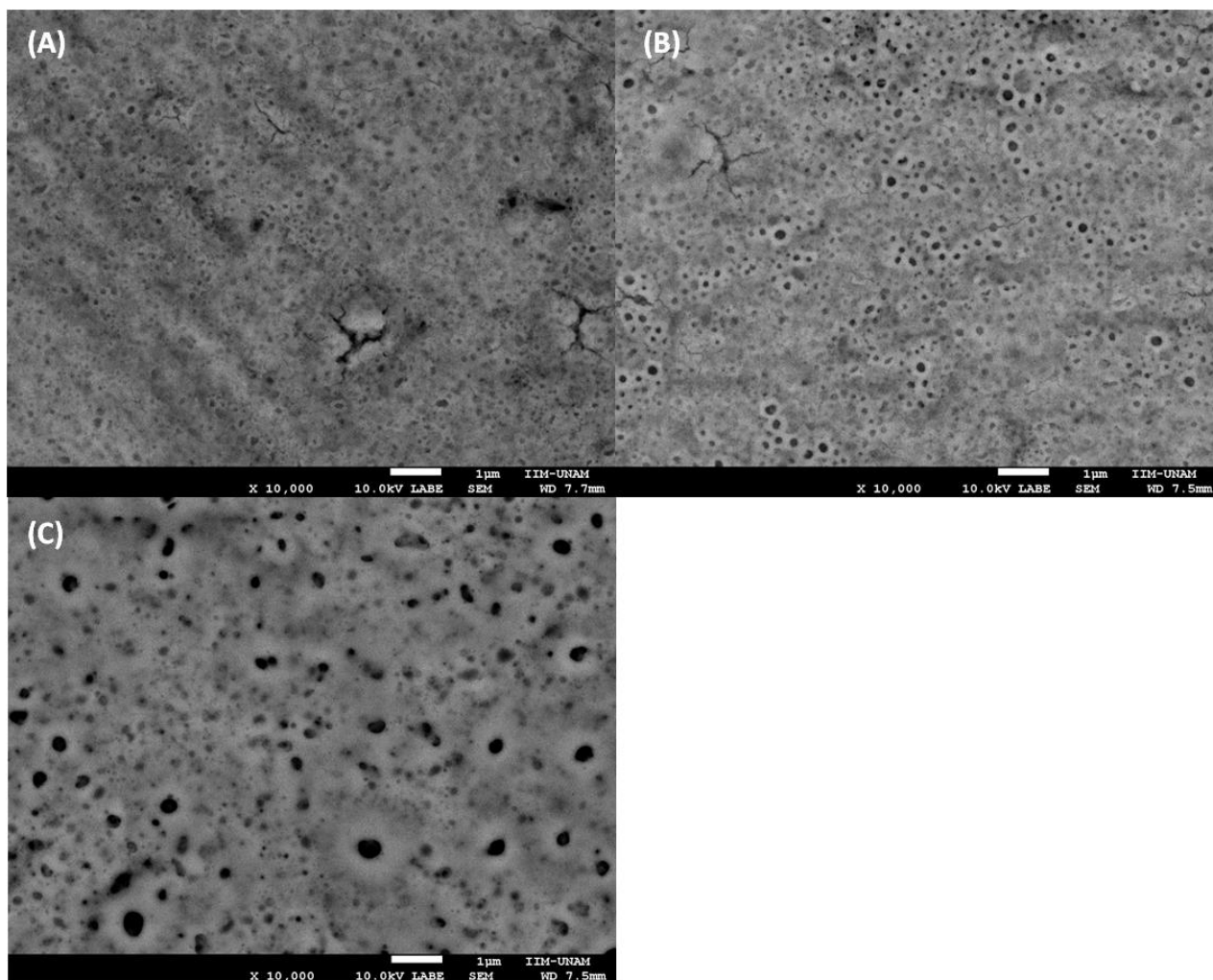


Figura 32. Microscopías electrónicas de barrido LABE con un aumento de 10,000 X de: (A) catalizador 2B, (B) catalizador 3B, (C) catalizador 3C.

Se realizó en conjunto con la microscopía electrónica de barrido, el análisis elemental de los catalizadores, cuyos resultados se muestran en la Tabla 10 y en la Figura 33; los espectros obtenidos de cada muestra se pueden observar en el Anexo. En estos resultados, se puede observar que la composición de los catalizadores de alto voltaje (2B, 3B y 3C) es muy semejante, ya que se tienen proporciones similares de oxígeno y titanio; la cantidad de oxígeno contenido en estos catalizadores es muy elevada en comparación del oxígeno contenido en la placa de titanio, lo cual indica que el espesor de la capa depositada es mayor a la capa pasiva del titanio. Al obtener la relación mol del oxígeno y titanio, para estos tres catalizadores, se tiene que, hay aproximadamente 2 mol de oxígeno por cada mol de titanio, por lo que indica que el óxido obtenido en la superficie de estos catalizadores es dióxido de titanio.

Tabla 10. Resultados del análisis elemental para cada catalizador.

Muestra	Elemento	%Peso	%Atómico	Mol	O/Ti
Titanio	O	5.65	15.21	0.35	0.18
	Ti	94.35	84.79	1.97	
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>2.32</b>	
Catalizador A, (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 10 V)	O	14.58	33.82	0.91	0.51
	Ti	85.42	66.18	1.78	
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>2.70</b>	
Catalizador 2B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 100 V)	O	40.06	66.46	2.51	2.04
	S	1.23	1.02	0.04	
	Ti	58.7	32.52	1.23	
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>3.77</b>	
Catalizador 3B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 120 V)	O	39.87	66.27	2.49	2.03
	S	1.28	1.06	0.04	
	Ti	58.84	32.67	1.23	
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>3.76</b>	
Catalizador 3C (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 120 V)	O	42.63	68.26	2.67	2.378
	P	2.79	2.31	0.09	
	S	0.92	0.73	0.03	
	Ti	53.66	28.7	1.12	
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>3.906</b>	

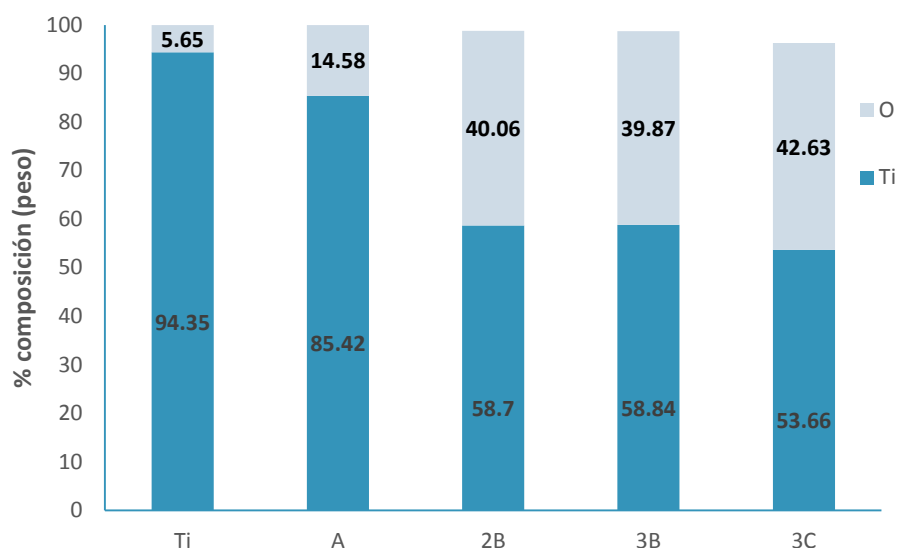


Figura 33. Composición elemental en porcentaje de los diferentes catalizadores.

En el caso del catalizador A, la cantidad de oxígeno contenido es solo del 15%, lo que indica que la capa de óxido formada sobre el titanio es delgada y, por lo tanto, los resultados reflejan no solo la composición de la capa formada, sino también la del sustrato (titanio), lo que explica el alto contenido de titanio en este catalizador. Al comparar la cantidad de oxígeno contenido en la placa de titanio y la del catalizador A, se puede ver que el espesor de la capa depositada es solo un poco mayor a capa pasiva.

La capa delgada del catalizador A se puede deber a que, al utilizar como electrolito al bifosfato de sodio durante el anodizado, este no ayuda a disolver la capa que se está formando por lo que se obtiene una capa barrera sin poros y limita el crecimiento de la capa de óxido (Peñafiel, 2010); mientras que en los catalizadores de alto voltaje se ocuparon electrolitos más agresivos, como el ácido sulfúrico y fosfórico, que al combinarlos con la aplicación de un alto voltaje ayuda a la formación de una capa más gruesa.

En los catalizadores 2B y 3B se observaron trazas de azufre (1.2% en peso), provenientes de la solución electrolítica empleada, los cuales son de interés ya que los compuestos azufrados podrían causar un envenenamiento al catalizador. Mientras que en el catalizador 3C la presencia de azufre es menor al 1% y presenta casi un 3% de fósforo, el cual podría inhibir la actividad catalítica de la capa de óxido obtenida (Diamanti *et al.* 2011).

### 5.3.2 Difracción de rayos X

Se obtuvieron los difractogramas de los catalizadores seleccionados anteriormente, los cuales se muestran en las Figuras 34 a 37.

Para el catalizador A (Figura 34) no se encontró presente la fase anatasa o rutilo, lo cual concuerda con la literatura, ya que se ha reportado que la fase anatasa se puede obtener a partir de una diferencia de potencial de 60 V-70 V dependiendo de la solución electrolítica empleada (Diamanti & Pedferri, 2007).

En el caso de los catalizadores de alto voltaje (2B, 3B y 3C), se encontró que tienen dióxido de titanio en su fase anatasa.

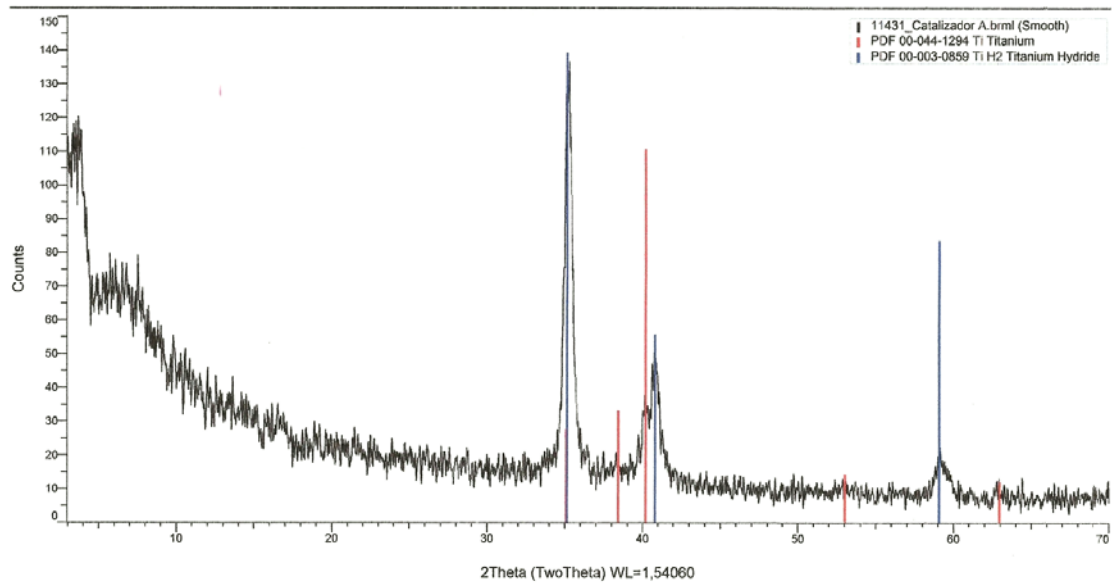


Figura 34. Difractograma del catalizador A.

Comparando los difractogramas de los catalizadores 2B y 3B (Figuras 35 y 36) los cuales fueron sintetizados ocupando la misma solución electrolítica, se puede observar un aumento en la intensidad de los picos de anatasa en el catalizador 3B, lo que indica que un aumento en la diferencia de potencial aplicada ocasiona un aumento en la fase cristalina anatasa obtenida, esto se puede deber a que al aplicar una mayor diferencia de potencial se generan más descargas que ayudan a la formación de la fase cristalina anatasa, lo cual se puede confirmar con los resultados obtenidos de las microscopías, ya que las descargas generadas ayudan a producir más poros sobre la superficie del catalizador.

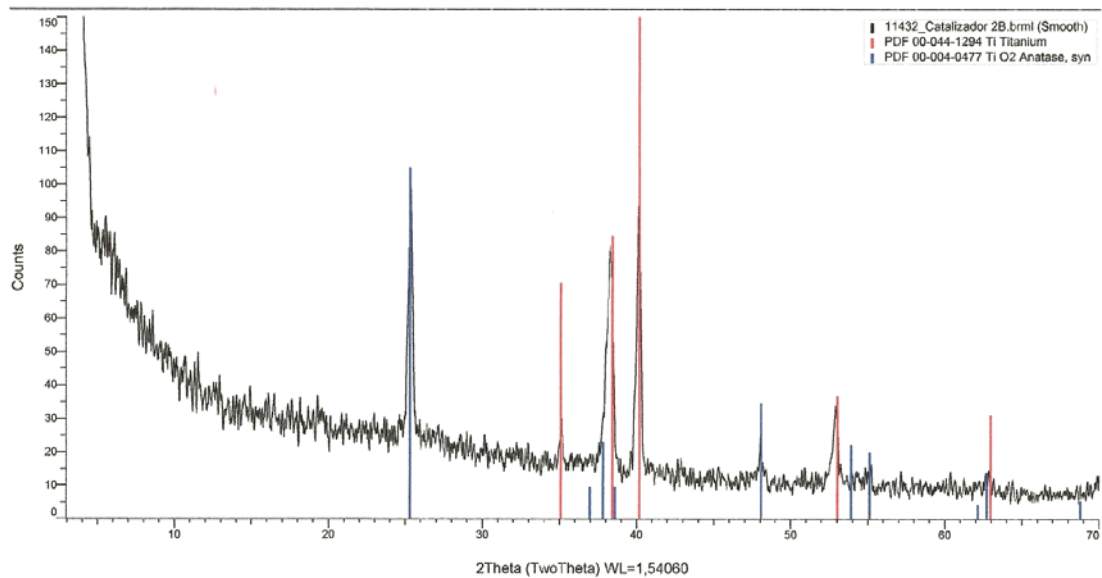


Figura 35. Difractograma del catalizador 2B.

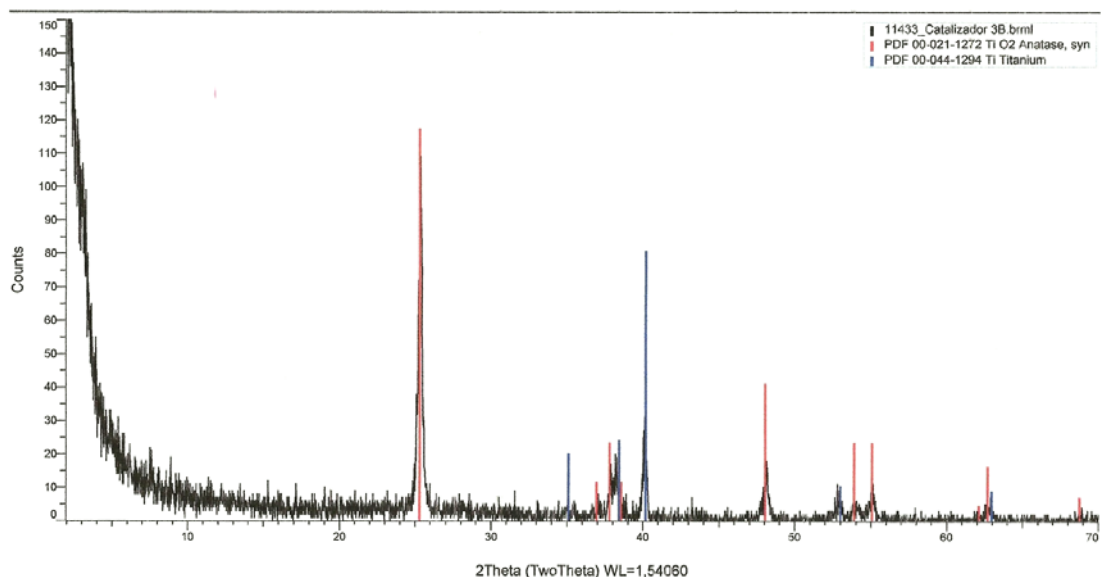


Figura 36. Difractograma del catalizador 3B.

Comparando los difractogramas de los catalizadores 2B y 3B con el del catalizador 3C, se puede observar que hay un decremento considerable en la intensidad de los picos de anatasa para el catalizador 3C, lo cual indica que hay una menor cantidad de anatasa en este catalizador, por lo tanto, se puede descartar el procedimiento de síntesis de los catalizadores C, ya que la solución electrolítica de  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  empleada en la oxidación y el posterior tratamiento térmico no mejoran las propiedades morfológicas y

estructurales obtenidas al emplear únicamente la solución electrolítica de  $H_2SO_4$  y sin ningún tratamiento térmico.

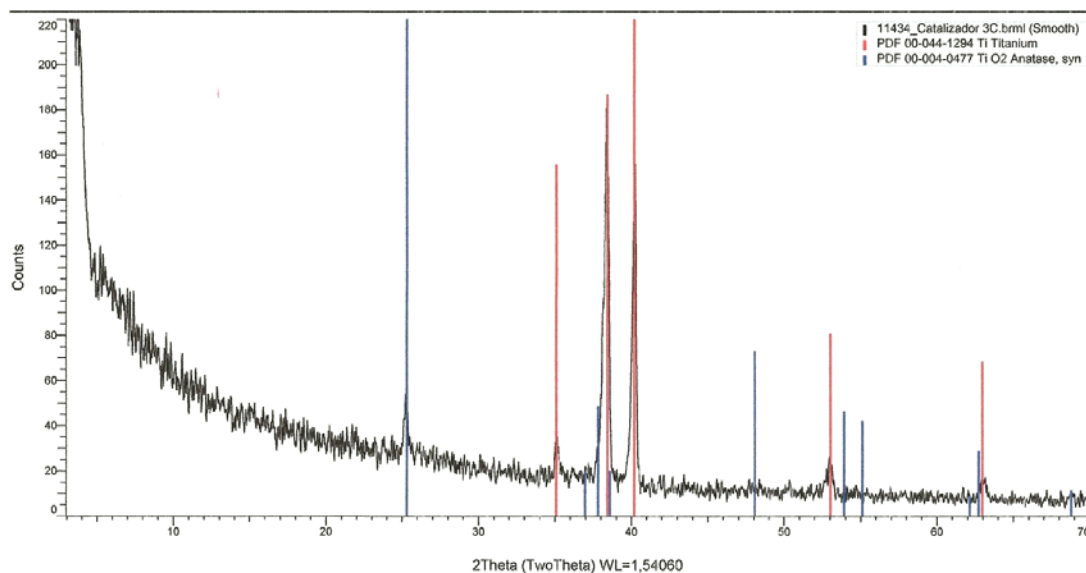


Figura 37. Difractograma del catalizador 3C.

Por último, al comparar los resultados obtenidos en todas las pruebas anteriores, se encontró que los catalizadores 2B y 3B, son los que presentaron el mejor desempeño. Con el catalizador 2B se obtuvo un porcentaje ligeramente mayor de degradación del AM que con el catalizador 3B, a pesar de que este catalizador presenta una menor cantidad de poros y anatasa, esta diferencia se puede deber a la presencia de azufre en los catalizadores, el cual podría disminuir su actividad.

En cuanto a la pérdida de actividad, el catalizador 2B presenta la desventaja de perder su actividad catalítica a partir de las 56 h de uso teniendo una pérdida total del 26% al usarse durante 70 h, mientras que para el catalizador 3B, ésta pérdida no es significativa (menor al 15%).

El catalizador A presenta dióxido de titanio amorfo a diferencia de los catalizadores de alto voltaje que contienen anatasa, por lo que se esperaría obtener bajos porcentajes de eliminación del AM, contrario a lo que se obtuvo; en la mayoría de los estudios con dióxido de titanio se enfocan al estudio de éste en sus fases cristalinas y poco se ha estudiado del óxido amorfo; sin

embargo, se ha reportado (Prasai *et al.*, 2012) que se pueden mejorar las propiedades del óxido amorfo para ser empleado como fotocatalizador, presentando la ventaja de que el desarrollo de estos es más económico y menos complejo. El uso del catalizador A podría ser una opción viable debido a que presentó buenos resultados en cuanto a la actividad catalítica y la pérdida de ésta, ya que se obtuvo una degradación del AM del 49% tras irradiar la muestra 7 h y una pérdida total de actividad menor al 15% durante 70 h de uso.

## VI. CONCLUSIONES

---

Se sintetizaron 7 catalizadores de dióxido de titanio por los métodos de anodización y oxidación electrolítica de plasma, como se estableció en los objetivos particulares, siendo los catalizadores de alto voltaje 2B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100 V), 3B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) y 3C ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  a 120 V) y el de bajo voltaje A ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a 10 V) los que presentaron la mayor actividad catalítica de los 7 catalizadores sintetizados.

Se encontró que los catalizadores 2B y 3C sí presentan una pérdida de actividad catalítica; para tiempos mayores de 56 h y 63 h, respectivamente, teniendo una pérdida total del 26% y del 16% para el catalizador 2B y 3C después de 70 h de uso.

A través de las MEB se encontró que el catalizador A presenta una superficie sin poros, muy similar a la del sustrato, mientras que para los catalizadores de alto voltaje todos presentan una superficie porosa; siendo el catalizador 3B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) el catalizador más poroso.

Por medio de los estudios EDS se encontró que el grosor de la capa depositada de dióxido de titanio es menor en el catalizador A ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 10 V) que en los catalizadores 2B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100 V), 3B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V) y 3C ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  a 120 V) debido a que en el catalizador A se forma una capa barrera que impide que siga creciendo la capa depositada; mientras que en los catalizadores 2B, 3B y 3C se favorece la formación de una capa porosa de mayor grosor debido a las condiciones empleadas y una capa con una composición similar correspondiente a  $\text{TiO}_2$ .

Mediante los resultados de DRX se confirmó la hipótesis de que en el catalizador de bajo voltaje (catalizador A) no se forma anatasa debido a la baja diferencia de potencial aplicada, mientras que en los catalizadores de alto voltaje sí, debido al establecimiento de arcos eléctricos; obteniéndose en el catalizador 3B la mayor presencia de anatasa debido a que al aplicar una



mayor diferencia de potencial se favorece un mayor establecimiento de arcos eléctricos.

Se eligió al catalizador 3B, sintetizado por la técnica ASD en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.5 M a 120 V, como el catalizador óptimo, ya que aunque con este catalizador no se obtuvo la mayor degradación del AM, el porcentaje degradado es similar al máximo, que se obtuvo con el catalizador 2B (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 100 V). En este catalizador hubo una mayor formación de poros y se obtuvo una mayor cantidad de anatasa, por lo que se podría mejorar su actividad catalítica, además de que no presenta una pérdida de actividad catalítica significativa a 70 h de uso.

## RECOMENDACIONES

---

La porosidad y cantidad de anatasa formada en los catalizadores se podría aumentar para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores variando los siguientes factores:

- Diferencia de potencial: aplicar una diferencia de potencial mayor a 120 V en una solución electrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, ya que en esta solución se obtuvieron las mejores remociones del AM y la mayor formación de anatasa.
- Solución electrolítica: probar soluciones electrolíticas con sales de flúor ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ , etc.), ya que la presencia de estos iones favorece la formación de nanoestructuras en el catalizador, de acuerdo a Peñafiel (2010).
- Tratamiento térmico: aplicar un tratamiento térmico a 400 °C por 2 h a todos los catalizadores, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos, se observó un aumento en la actividad catalítica al emplear este tratamiento a los catalizadores C.

En cuanto a las pruebas de actividad fotocatalítica se podrían sustituir las lámparas de luz UV por luz solar con el fin de probar la eficiencia de los catalizadores bajo estas condiciones, para ser empleados de manera sustentable; en el caso de presentar una baja eficiencia se podrían dopar los catalizadores con nitrógeno, fósforo, vanadio, etc., con el fin de aumentar el espectro de absorción de estos.

Por otro lado, se podría evaluar el costo-beneficio de agregar un oxidante, como oxígeno, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno; etc., para evitar la recombinación de los electrones y huecos generados y así aumentar la remoción del AM (Morales & Almanza 2010).

### Azul de metileno

Para el barrido espectral del colorante se utilizó una solución de AM 10 mg/L y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro para determinar la longitud de onda a la cual se tiene la máxima absorbancia, encontrándose que esta tiene un valor de 663 nm como se observa en la Tabla 11 y Figura 38.

Tabla 11. Barrido espectral (200nm a 700 nm) de una solución de AM (10 mg/L).

$\lambda$	Abs	$\pm U$
200	0.359	0.002
300	0.695	0.001
400	0.028	0.000
500	0.082	0.000
600	0.947	0.001
625	1.080	0.000
650	1.550	0.001
660	1.784	0.000
<b>663</b>	<b>1.801</b>	<b>0.001</b>
664	1.797	0.001
665	1.790	0.002
667	1.751	0.000
670	1.653	0.002
675	1.361	0.001
680	0.975	0.000
700	0.156	0.000

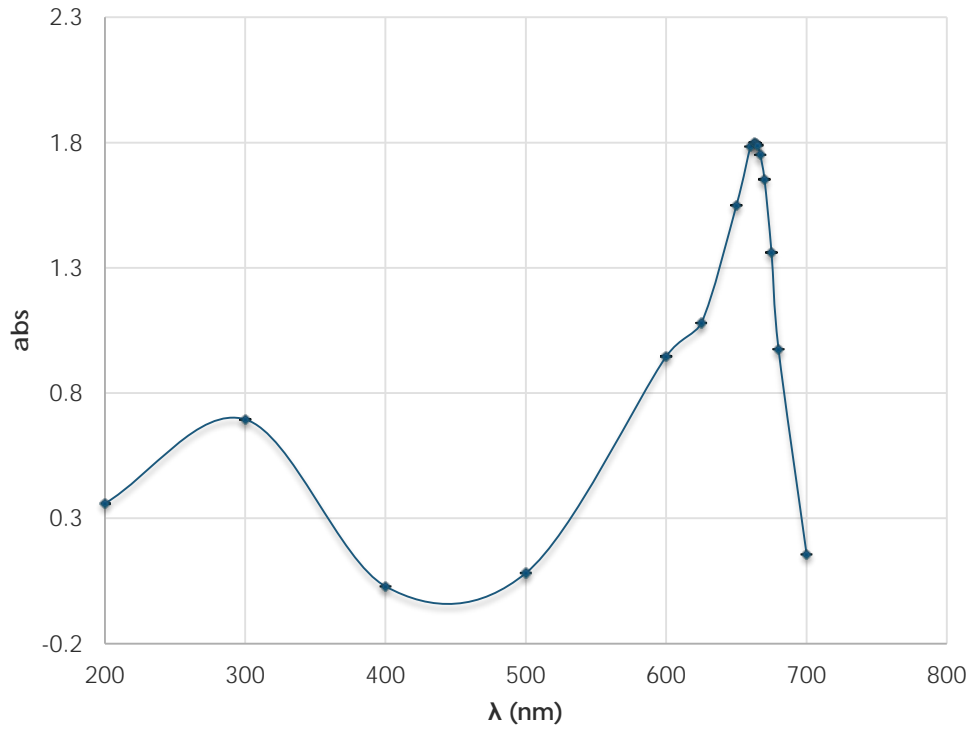


Figura 38. Barrido espectral de una solución de AM (10 mg/L).

Una vez conociendo la longitud de onda a la cual absorbe el AM se realizó una curva de calibración con las concentraciones que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Curva de calibración del AM ( $\lambda=663$  nm).

Concentración (mg/L)		Abs	±U
Teórica	Real		
0	0.000	0.000	0.000
0.5	0.432	0.071	0.000
1	1.080	0.187	0.001
2	2.160	0.373	0.001
3	3.240	0.582	0.001
4	4.320	0.794	0.003
5	5.400	1.002	0.003
6	6.480	1.137	0.002
10	10.800	1.845	0.003

Con los datos de absorbancia obtenidos se obtuvo la ecuación de la recta obtenida (Figura 39) dando un coeficiente de correlación del 99.8%.

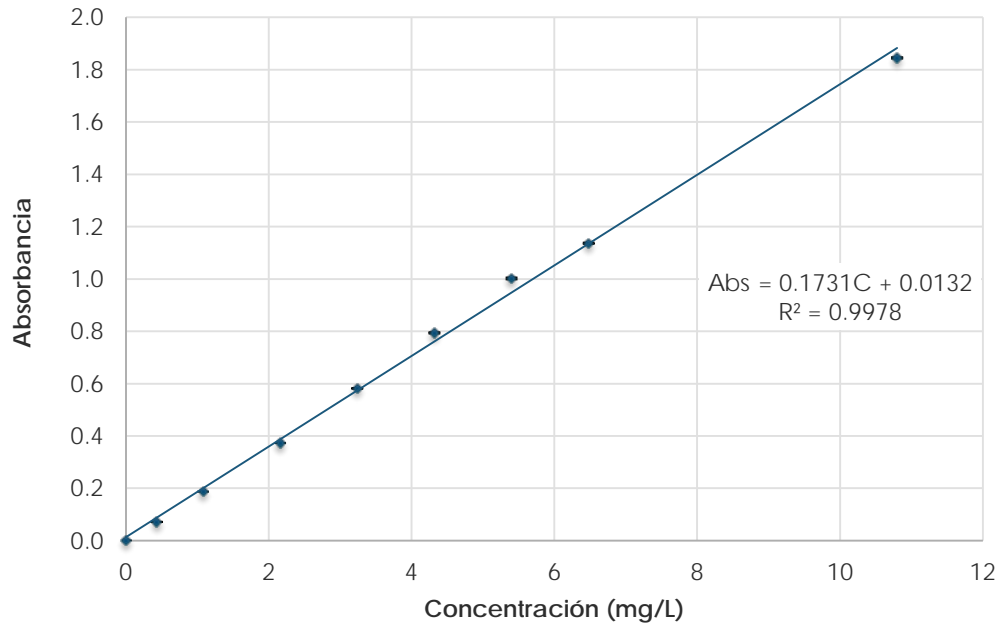


Figura 39. Curva de calibración para el AM.

## Pérdida de actividad catalítica

Para determinar si existe pérdida de la actividad de los catalizadores por su uso se empleó una prueba de hipótesis.

Se estableció como hipótesis nula ( $H_0$ ), que la cantidad total degradada del AM, representada por el área bajo la curva ( $\overline{ABC}$ ) del perfil de degradación (Figura 25) obtenida en la prueba 1 ( $\mu_1$ ), es igual a la cantidad total degradada del AM obtenida en las pruebas  $i$  ( $\mu_i$ ):

$$H_0 : \mu_1 = \mu_i \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde  $i = 2,3,4,\dots,10$  (número de pruebas)

Como hipótesis alterna ( $H_1$ ) se propuso que la cantidad total degradada del AM en la prueba 1 es diferente a la cantidad degradada obtenida en las pruebas  $i$ ,

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_i \quad \text{Ecuación 26}$$

Para aceptar o rechazar la  $H_0$  a un valor de significancia del 90% ( $\alpha = 0.1$ ) se empleó la prueba t de Student para muestras dependientes (apareadas), considerando que las muestras presentan una distribución normal además de presentar varianzas iguales (homocedásticidad), para lo cual se empleó la prueba F de Fisher.

Tabla 13. Resultados obtenidos del análisis estadístico.

Prueba	Pr F	Varianzas	Pr t	Poblaciones	$\overline{ABC}$
<b>Catalizador A</b>					
1					213.829
2	0.198	homocedástica	0.377	equivalentes	237.117
3	0.897	homocedástica	0.347	equivalentes	241.450
4	0.369	homocedástica	0.611	equivalentes	200.935
5	0.235	homocedástica	0.246	equivalentes	246.313
6	0.235	homocedástica	0.246	equivalentes	246.313
7	0.056	homocedástica	0.089	inequivalentes	269.427
8	0.670	homocedástica	0.056	inequivalentes	293.939
9	0.608	homocedástica	0.943	equivalentes	215.640
10	0.488	homocedástica	0.945	equivalentes	212.359
<b>Catalizador 2B</b>					
1					302.320
2	0.407	homocedástica	0.656	equivalentes	287.609
3	0.871	homocedástica	0.164	equivalentes	274.355
4	0.502	homocedástica	0.327	equivalentes	271.389
5	0.781	homocedástica	0.643	equivalentes	293.590
6	0.732	homocedástica	0.456	equivalentes	286.825
7	0.549	homocedástica	0.004	inequivalentes	226.748
8	0.954	homocedástica	0.225	equivalentes	283.006
9	0.088	homocedástica	0.022	inequivalentes	242.440
10	0.228	homocedástica	0.013	inequivalentes	224.936
<b>Catalizador 3B</b>					
1					279.525
2	0.085	homocedástica	0.573	equivalentes	267.817
3	0.986	homocedástica	0.435	equivalentes	298.683
4	0.775	homocedástica	0.167	equivalentes	315.968
5	0.233	homocedástica	0.500	equivalentes	265.269
6	0.372	homocedástica	0.912	equivalentes	275.623
7	0.850	homocedástica	0.255	equivalentes	250.324
8	0.947	homocedástica	0.195	equivalentes	247.071
9	0.171	homocedástica	0.188	equivalentes	246.248
10	0.189	homocedástica	0.138	equivalentes	242.080
<b>Catalizador 3C</b>					
1					229.250
2	0.371	homocedástica	0.115	equivalentes	196.710
3	0.875	homocedástica	0.597	equivalentes	218.074
4	0.751	homocedástica	0.785	equivalentes	222.298
5	0.601	homocedástica	0.032	inequivalentes	153.887
6	0.463	homocedástica	0.954	equivalentes	230.468
7	0.935	homocedástica	0.256	equivalentes	198.055
8	0.056	homocedástica	0.183	equivalentes	205.398
9	0.641	homocedástica	0.484	equivalentes	208.767
10	0.321	homocedástica	0.085	inequivalentes	192.930

## Análisis elemental (EDS)

En las Figuras 40 a 44 se pueden observar los espectros obtenidos de la composición elemental de una placa de titanio y de los catalizadores A, 2B, 3B y 3C.

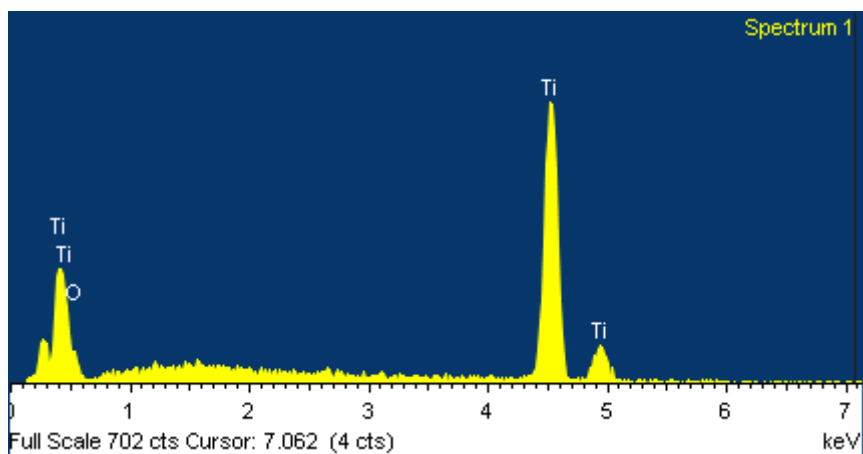


Figura 40. Espectro de titanio.

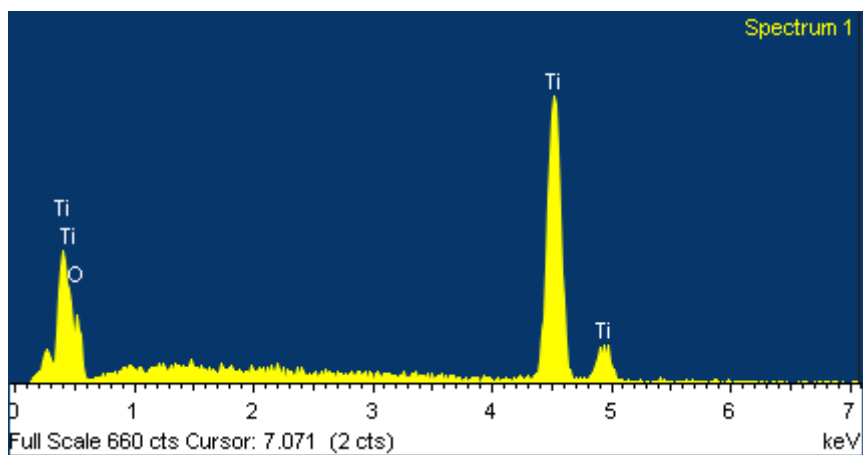


Figura 41. Espectro del catalizador A.



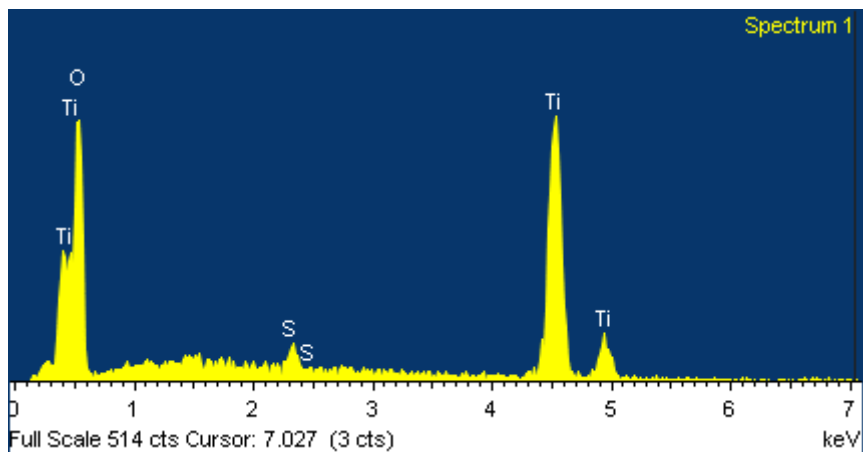


Figura 42. Espectro del catalizador 2B.

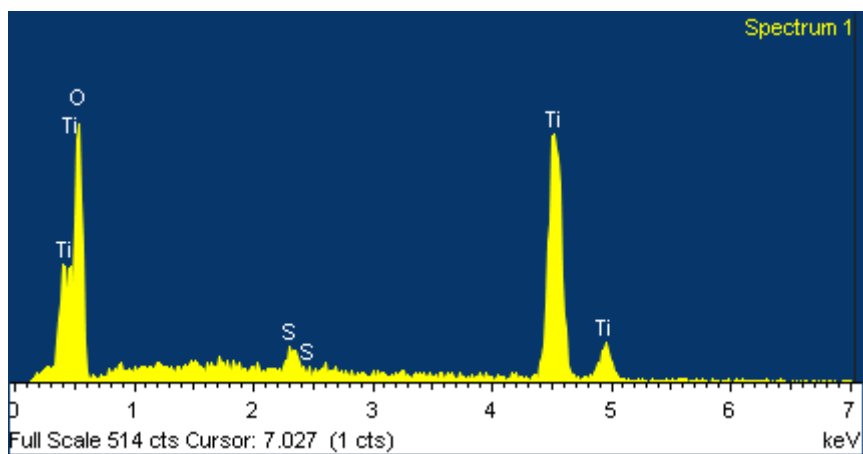


Figura 43. Espectro del catalizador 3B.

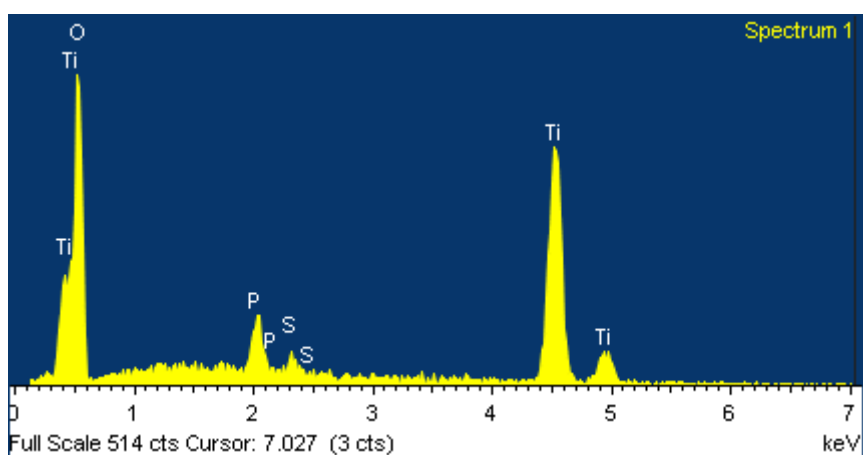


Figura 44. Espectro del catalizador 3C.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Alanís Oaxaca, R. (2009). *Modificación de óxido de titanio con óxidos de valencia mixta de cobalto para fotocatalisis*. Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México , México, D.F.
- Arias Loaiza, G. (2013). *Degradación fotocatalítica del colorante Textil Modelo azul reactivo 69*. Tesis Maestria, Universidad Nacional Autónoma de México , México, D.F.
- Bautista Suárez, L. (2011). *Degradación de colorantes (Azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Tesis licenciatura, Universidad Veracruzana, Facultad de ciencias quimicas, Orizaba, Veracruz.
- Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea* (págs. 51-76). La Plata, Argentina
- Brunella, M., Diamanti, M., M.P, P., Di Fonzo, F., Casari, C., & Li Bassi, A. (2007). *Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers*. Thin solid films (515), (págs 6309-6313).
- Candal, R., Bilmes, S., & Bles, M. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. En M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea* (págs. 79-101). La Plata, Argentina.
- Carp, O., Huisman, C., & Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry*, (págs 33–177).
- Carrera Sánchez, A. (1996). *Anodización de Titanio*. Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, D.F.

- Cimav, Centro de Investigación en Materiales avanzados (2014). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Recuperado en Marzo de 2014, de <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- Colgan, M., Djurfors, B., Ivey, D. & Brett, M. (2004). *Effects of annealing on titanium dioxide structured films*. *Thin solid films* (466), (págs 92-96).
- CONAGUA (2013). *Estadísticas del Agua en México*, México
- Cuffini, S.L. (2003). Difracción y espectroscopías de rayos X. En J. Vaquerizo, & J. Fernández Lozano (Edits.), *Introducción a la electrocerámica*. Madrid: Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones.
- Diamanti, M., Ormellese, M., Marin, E., Lanzutti, A., Mele, a., y Pedferri, M. (2011). *Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices*. *Journal of Hazardous Materials* (186), (págs 2103-2109).
- Diamanti, M., Spreafico, F., & Pedferri, M. (2013). *Production of anodic TiO<sub>2</sub> nanofilms and their characterization*. *Physics Procedia* (40), (págs 30-37).
- Diamanti, M., & Pedferri, M. (2007). *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation*. *Corrosion Science* (49), (págs 939-948).
- Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2001). Procesos de oxidación para la eliminación de contaminantes. En M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 2-26). La Plata, Argentina
- Fujishima, A., Rao, T., & Tryk, D. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 , (págs 1-21).
- Gómez Solís, Christian, Isaías Juárez Ramírez, Moctezuma Edgar, y Torres Martínez Leticia (2012). *Photodegradation of indigo carmine and*

*methylene blue dyes in aqueous solution by SiC–TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol–gel.* Journal of Hazardous Materials, (págs.194–199).

- González Olvera, J. (2008). *Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de plata sobre TiO<sub>2</sub> y ZnO en la descomposición de azul de metileno y en la reducción de Cr(VI).* Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Grela, M., Loeb, B., & Res, G. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En M. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 103-119). La Plata, Argentina.
- Gupta, P., Tenhundfeld, G., Daigle, E., & Ryabko, D. (2007). *Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview.* Surface & Coatings Technology (201), (págs 8746–8760).
- IQD, INVESQUIA S.L. (2010). *Procesos de Oxidación Avanzada.* Recuperado en Febrero de 2013, de [www.iqdinvesquia.com](http://www.iqdinvesquia.com)
- Kyung-Jun, H., Jae-Wook, L., Wang-Geun, S., Hee Dong, J., See-II, L., & Seung-Joon, Y. (2012). *Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation.* Advanced Powder Technology (23), 414-418.
- Kwon, C., Shin, H., Kima, J., Choi, W., & Yoon, K. (2004). *Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide.* Materials Chemistry and Physics (86), 78–82.
- Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.* Catalysis Today (147), (págs 1-59).
- Masahashi, N., Mizukoshi, Y., S., S., & N., O. (2009). *Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> prepared by anodic oxidation in a*

- high concentration sulfuric acid electrolyte*. Applied Catalysis B: Environmental (90), (págs 255–261).
- Matesanz, E. (2010). *Difracción de rayos X de polvo en la práctica*. Recuperado el Mayo de 2014, de <http://drxp.info/>
  - Méndez Lozano, Néstor (2012). *Síntesis y caracterización de películas de dióxido de titanio dopadas con cobalto*. Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
  - Meyer, S., Gorges, R., & Kreisel, G. (2004). *Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition*. Thin Solid Films (450), (págs 276–281).
  - Morales Mejía, J., & Almanza Salgado, R. (2010). *Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio*. IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar y XVII Simposio Peruano de Energía Solar. Cusco, Perú.
  - Oliva, A., & Quintana, P. (2003). Caracterización microestructural. En J. Vaquerizo, & J. Fernández Lozano (Edits.), *Introducción a la electrocerámica*. Madrid: Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones .
  - Orozco-Cerros, S., Barrera-Andrade, J., Valverde-Aguilar, G., García-Macedo, J., Ríos-Enríquez, M., & Durán-de-Bazúa, M. (2010). *Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)*. Tecnología Ciencia Educación , 25 (2), (págs 113-121).
  - Paredes Ramírez, J. L. (2010). *El uso de la anodización en materiales*. Casa del tiempo ,vol. III (28), (págs 59-65).

- Peñafiel Castro, J. (2010). *Estudio de la formación de nanotubos de óxido de titanio anodizado*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Pérez Pacheco, A. (2009). *Síntesis y caracterización fotoacústica de películas delgadas*. Tesis Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Prasai, B., Cai, B. C., Underwood, M. K., Lewis, J. P., & Drabold, D. A. (2012). *Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles*. Journal of materials science , (págs 1-7).
- Salgado Tránsito, I. (2007). *Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea*. Tesis maestria, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de investigación en energía, Temixco, Morelos.
- Salgado Tránsito, I. (2011). *Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica de aguas contaminadas*. Tesis doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación de Energía, Temixco, Morelos.
- Salvador, R. V. G., (2012). *Eliminación de contaminantes prioritarios y emergentes e inactivación de microorganismos mediante procesos de fotocatalíticos*. En: Oferta tecnológica. s.l.:s.n., (págs 20-28).
- Trujillo Camacho, M. (2006). *Fotocatálisis electroquímicamente asistida: estudio comparativo de los procesos en interfaces sólido/líquido en compositos de dióxido de titanio/negro de carbón*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, D.F.
- Yerokhin, A.L.; Nie, X.; Leyland , Matthe (1999). *Plasma electrolysis for surface engineering*. Surface and coatings Technology (122), (págs 73-93).

- Zainal, Z., Kong Hui, L., Zobir Huss, M., Hin Taufiq-Yap, Y., Halim Abdullah, A., & Ramli, I. (2005). *Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps*. Journal of Hazardous Materials B125, (págs 113–120).
- Zhang, H., & Yang, L. (2012). *Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method*. Thin Solid Films(520), (págs 5922–5927).
- Zuñiga Zarza, E. (2010). *Tratamiento químico para la degradación del colorante azul marino drimanen CL-R empleado en la industria textil mediante procesos de oxidación*. Tesis licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.