



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio fotoelectroquímico de nanotubos de TiO_2
elaborados en dos medios de anodización.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

DANIEL VAZQUEZ MATA



Ciudad Universitaria, CD.MX., 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Dra. RAMOS MEJIA AURORA DE LOS ANGELES

VOCAL: Dra. AGUILAR CORDERO JULIO CESAR

SECRETARIO: Dra. PEÑA ALVAREZ ARACELI PATRICIA

1er. SUPLENTE: FLORES ALAMO MARCOS

2° SUPLENTE: Dra. AGUILAR MARTINEZ MARTHA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: TRABAJO REALIZADO EN EL
LABORATORIO 112 DE POSGRADO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. RAMOS MEJIA AURORA DE LOS ANGELES

SUSTENTANTE:

DANIEL VAZQUEZ MATA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a toda la Facultad de Química, por los valiosos conocimientos brindados, apoyo y experiencias adquiridas.

A los miembros del jurado por sus importantes aportaciones a este trabajo, en especial al Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero por su gran aporte en forma de correcciones que enriquecieron este trabajo. Gracias totales.

A la Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía, por confiar en mí, abrirme las puertas y permitirme realizar el proyecto de la presente tesis en su laboratorio.

A mi madre Sagrario por su amor incondicional, por tener siempre una palabra de ánimo, una lección por enseñarme.

A mi hermana Mari por ser mi fiel compañera en la vida.

A mi tía Lidia por su apoyo en lo económico y moral a pesar de no tener la mejor relación con ella sin su ayuda nada de esto hubiera sido posible.

A mis abuelos maternos Clemente y Avelina por enseñarme a trabajar y ser una persona de bien.

A mis mejores amigos de la C.U Joshua, Irvin, Daniel Ávila y Javier por los buenos momentos.

A mis amigos del cch Gilberto y Andrés por ser mis amigos desde hace 10 años.

Finalmente quiero expresar mi más grande y sincero agradecimiento a la Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía por la ayuda que me brindo no solo para la realización de esta tesis, si no por su apoyo, amistad, atención, paciencia y accesibilidad que me brindo.

“Llegaremos hasta el final, lucharemos en los mares y océanos, lucharemos con creciente confianza y creciente fuerza, lucharemos en los campos y en las calles, lucharemos en las colinas. ¡NUNCA NOS RENDIREMOS!”

Winston Churchill.

Contenido

Abreviaturas	6
Resumen	9
Introducción	10
1. Antecedentes	11
1.1. Teoría de banda	12
1.2. Proceso fotocatalítico	14
1.2.1. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico estudiado.....	15
1.2.2. El uso del TiO ₂ en la fotocatálisis	15
1.2.3. Métodos de obtención de TiO ₂ nanoestructurado	16
1.2.3.1. Anodización	17
1.2.4. El radical hidroxilo ·OH y su uso en la degradación de contaminantes	20
1.2.5. El azul de metileno y su impacto en el medio ambiente.....	21
1.2.5.1. La cinética química de la fotooxidación del azul de Metileno	21
1.3. Técnicas electroquímicas utilizadas en la caracterización el proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas recubiertas con TiO ₂	24
1.3.1. Cronoamperometría	24
1.3.2. Voltamperometrías	28
1.3.2.1. Voltamperometría lineal.....	28
2. Hipótesis y objetivos	29
2.1 Hipótesis.....	29
2.2 Objetivos	29
2.2.1 Objetivo general.....	29
2.2.2. Objetivos particulares	29
3. Desarrollo experimental	30
3.1 Formación de NTs de TiO ₂ (anodizado de Ti).....	30
3.1.1. Medio orgánico etilenglicol/NH ₄ F	30
3.1.1.1. Medio acuoso HF 0.05 mol/L/H ₂ SO ₄ 0.1 mol/L.....	31

3.1.2. Caracterización electroquímica	32
3.1.2.1. Voltamperometría lineal.....	32
3.1.2.2. Cronoamperometría.....	33
3.1.3. Curva de calibración para el azul de metileno.....	34
3.1.4. Fotoxidación del azul de metileno.....	35
4. Presentación y discusión de resultados	37
4.1. Síntesis	37
4.1.1. Voltamperogramas.....	37
4.1.2. Cronoamperogramas.....	40
4.1.3. Curva de calibración para el azul de metileno.....	44
4.1.4. Experimentos de Fotoxidación	44
4.1.5. Cinética de la fotoxidación del azul de metileno.....	48
4.1.5.1. Ecuación cinética de la fotoxidación del azul de metileno	50
5. Conclusiones y trabajo a futuro.....	51
5.1. Conclusiones	51
5.2. Trabajo a futuro.....	51
6. Bibliografía	52

Abreviaturas

A	Amperio
Ag	Plata
Al	Aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
AM	Azul de metileno
As	Arsénico
B	Bario
BC	Banda de conducción
BI	Bismuto
BV	Banda de valencia
C ₀	Concentración inicial
cm	Centímetro
Cu	Cobre
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
e ⁻	Electrón
EA	Electrodo auxiliar
ECS	Electrodo de calomel saturado
ENH	Electrodo normal de hidrogeno
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
F ⁻	Fluoruro
F ₂	Flúor
Fe	Hierro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro (III)
Ga	Galio
h ⁺	Hueco con carga positiva
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogeno
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico

HF	Ácido fluorhídrico
hv	Energía electromagnética
I	Intensidad de corriente
In	Indio
k	Constante de proporcionalidad
KNO ₃	Nitrato de potasio
MEB	Microscopio electrónico de barrido
ms	milisegundo
MnO ₄ ⁻	Ión permanganato
N ₂	Nitrógeno
NH ₄ F	Fluoruro de amonio
nm	Nanómetros
NTs	Nanotubos
O ₂	Oxígeno
O ₂ ⁻	Radical superóxido
O ₃	Ozono
OCP	Potencial de circuito abierto
⁻ OH	Ion(es) hidróxido(s)
[•] OH	Radical(es) hidroxilo (s)
P	Fosforo
PAO	Procesos de Oxidación Avanzada
ppm	Partes por millón
Pt	Platino
s	Segundo
S ₂ O ₈ ²⁻	Ion persulfato
sat	Saturado
Sb	Antimonio
Si	Silicio
SiC	Carburo de silicio
T	Temperatura
Ti	Titanio

TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
V	Volt
VL	Voltamperometría lineal
ZnO	Óxido de zinc

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanotubos (NTs) de dióxido de titanio (TiO_2) por la técnica de anodización, utilizando placas de titanio (Ti) previamente lijadas con carburo de silicio (SiC), suspensiones de alúmina (Al_2O_3) y suspensiones de diamante. Las placas después de ser lijadas se limpiaron con acetona utilizando un baño ultrasónico. El anodizado se llevó a cabo en dos diferentes medios: etilenglicol/ NH_4F y $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$; posteriormente, el proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas recubiertas con TiO_2 se caracterizó por técnicas electroquímicas (voltamperometría lineal y cronoamperometría), utilizando KNO_3 0.1 mol/L como electrolito soporte, una celda de cuarzo, una barra de grafito como electrodo auxiliar (EA), un electrodo de calomel saturado (Ag/AgCl , KCl (sat)) como electrodo de referencia (ER) y la placa de Ti recubierta con TiO_2 como electrodo de trabajo (ET). Una vez caracterizado el proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas, se eligió aquella que presentó la mayor respuesta fotocatalítica. Con la cual se hicieron algunas pruebas de fotoxidación, utilizando, como ejemplo de un contaminante textil típico, el azul de metileno (AM). El avance de la fotoxidación se siguió utilizando espectrofotometría de UV-visible. Con los resultados obtenidos de la fotoxidación se logró determinar el orden de reacción de la fotoxidación, la constante de rapidez de reacción observada (k) y una ecuación que permite modelar el cambio de la concentración respecto al tiempo durante el proceso.

Introducción

El presente trabajo de tesis tiene como principal objetivo comparar la actividad fotocatalítica de las placas de TiO_2 sintetizadas en dos medios de anodización: etilenglicol/ NH_4F y $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$, para determinar qué tratamiento da lugar a un recubrimiento más eficiente para la fotooxidación del AM. El motivo del trabajo es la necesidad de buscar alternativas eficientes y accesibles para la eliminación de contaminantes textiles que contaminan las aguas, matan a las especies marinas, n y aéreas, e impiden el paso de la luz a las plantas acuáticas.

El trabajo se basa en las investigaciones de los PAO (Procesos de Oxidación Avanzada), específicamente en los procesos fotoquímicos, los cuales necesitan un semiconductor (TiO_2 , ZnO o Fe_2O_3 , entre otros) y una fuente de radiación ultravioleta; ya que su principal objetivo es la formación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que son las especies químicas encargadas de oxidar el contaminante textil hasta su mineralización completa.

A pesar de que el proceso fotoquímico sólo necesita un semiconductor (como catalizador TiO_2), éste sólo funciona con radiación ultravioleta, por lo que un reto es la forma de hacer que el semiconductor trabaje con luz visible, otro reto es, disminuir la recombinación de electrones y agujeros (o vacancias) en el semiconductor para mejorar la tasa de producción de $\cdot\text{OH}$.

La primera parte del trabajo experimental se centró en la síntesis del semiconductor (TiO_2) por medio del método de anodización, utilizando dos medios distintos: etilenglicol/ NH_4F y $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Se escogió un medio orgánico y otro acuoso para comparar en qué medio se dan las placas con mejor actividad fotocatalítica.

En la segunda parte del trabajo experimental se caracterizó el proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas recubiertas con TiO_2 , mediante técnicas electroquímicas (voltamperometría lineal y cronoamperometría). Una vez que se obtuvieron los cronoamperogramas y los voltamperogramas, se eligió la placa que presentó la mayor actividad fotocatalítica, y con ésta se hicieron los experimentos de fotooxidación del contaminante. Comparando estos resultados se llegó a la conclusión de que las placas anodizadas en medios orgánicos poseen una mayor actividad fotocatalítica que las placas anodizadas en medios acuosos.

La última parte del trabajo experimental fue hacer los experimentos de fotooxidación con el AM como contaminante. El primer experimento se realizó con una concentración inicial de 11.1 ppm de AM, la fotooxidación fue extremadamente lenta, por lo que se decidió parar y realizar un segundo experimento; el cual se realizó con una concentración inicial de 7.5 ppm de AM. En el caso del segundo experimento se logró oxidar un 81 % de AM en 570 minutos.

1. Antecedentes

Actualmente, los desechos generados por el hombre son un grave problema, en especial aquellos que contaminan el agua. Se estima que en el mundo anualmente las industrias textiles, de la curtición y papelera vierten, a través de sus aguas residuales, más de 140 000 toneladas de colorantes sintéticos,¹ los cuales generan toxicidad a organismos acuáticos y a los seres humanos.² Los colorantes son compuestos difíciles de degradar, ya que la mayoría de ellos están diseñados para resistir a agentes oxidantes y reductores, lavados y exposición a la luz, características que los hacen altamente resistentes a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales,^{3,4,5} volviendo tóxicas las aguas de arroyos, lagunas, lagos, pozos profundos, mares y océanos, dando por resultado la muerte de la fauna acuática, terrestre y aérea, así como, afectaciones generales en los ecosistemas.

La importancia de este problema ha hecho que se desarrollen métodos de tratamiento de efluentes como la ozonólisis. A pesar de dar buenos resultados, este procedimiento es demasiado costoso y necesita de equipo especial, por eso se ha dado preferencia a los procesos de oxidación avanzada (PAO), ya que estos métodos han sido estudiados desde hace varios años y son relativamente baratos. Los PAO se pueden clasificar en fotoquímicos y no fotoquímicos. En los primeros se necesita una fuente de radiación ultravioleta, mientras que los segundos requieren el uso de compuestos químicos como ozono (O_3), peróxido de hidrogeno (H_2O_2) o procesos electroquímicos.

La fotocatalisis es un PAO fotoquímico, en el cual un semiconductor como el óxido de zinc (ZnO), el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) o el dióxido de titanio (TiO_2) son irradiados por radiación ultravioleta para la producción de $\cdot OH$.

1.1. Teoría de bandas

Para entender el funcionamiento del TiO_2 en la fotooxidación de los contaminantes, es necesario entender primero la teoría de bandas.

La teoría de bandas es una extensión de la teoría de orbitales moleculares a sistemas más extendidos. Así mismo se utiliza para explicar las propiedades conductoras de los materiales. Una banda es un grupo de orbitales moleculares deslocalizados en todo el sólido y tan cercanos en energía que forman prácticamente un continuo.⁶

Para entender la naturaleza de una banda, es necesario imaginar una cadena lineal de átomos; si se comienza con dos átomos, con un orbital atómico en cada uno, se obtendrá un orbital molecular enlazante y uno antienlazante. Con tres átomos se tendrán tres orbitales moleculares, uno enlazante, uno no enlazante y uno no antienlazante⁶ como se muestra en la siguiente figura:

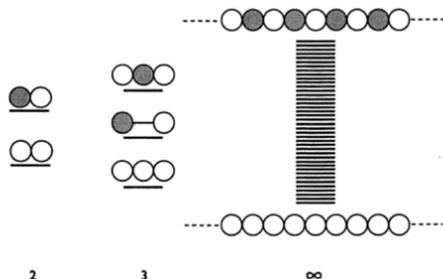


Figura 1. Formación de una banda de orbitales atómicos individuales. Tomada de la referencia 6.

Hay que tener en cuenta que n orbitales atómicos producen n orbitales moleculares que pueden albergar $2n$ electrones, de modo que cuando haya un número casi infinito de átomos, también habrá un número casi infinito de orbitales, desde uno totalmente enlazante hasta uno totalmente antienlazante. A este grupo de orbitales que forman prácticamente un continuo de energía se le denomina banda. La banda que contiene los electrones de valencia, se le denomina banda de valencia (BV); mientras que la banda de energía siguiente, la cual a menudo está vacía, se designa como banda de conducción (BC). La brecha de energía que las separa es llamada *band gap* y se representa como E_g .⁶

En un conductor la BV y BC se encuentran tan cercanas entre sí que los electrones (e^-) circulan libremente, por ello si se aplica una corriente eléctrica al material, éste la conducirá fácilmente, dado que su resistencia es muy baja. Ejemplos de estos materiales son los metales, como la plata (Ag), el cobre (Cu), el hierro (Fe), entre otros; los cuales son de gran utilidad en la industria de la electrónica y electricidad por sus propiedades conductoras.

Así pues, a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) algunos electrones de la BV pueden alcanzar a la BC, dejando un hueco en la primera. Si se aumenta la temperatura, serán más los

electrones de la BV que alcanzarán la BC. Por consiguiente, cuando se aplica un campo eléctrico externo, los electrones de la BC adquieren una mayor energía cinética, teniendo como resultado un flujo de electrones o corriente eléctrica. Al mismo tiempo, los huecos de la BV se desplazan, ya que un electrón de un enlace vecino puede llegar a completar el enlace roto (hueco) dejando otro enlace incompleto. De esta forma, la corriente eléctrica en un semiconductor tiene lugar por transporte de electrones cargados negativamente en la BC y por transporte de huecos cargados positivamente en la BV.⁷

En un semiconductor absolutamente perfecto, la concentración de electrones y huecos son iguales. A este material se le conoce como semiconductor intrínseco, y un ejemplo de estos materiales es el silicio (Si). En la práctica la concentración de portadores en un semiconductor se controla añadiendo impurezas al material puro. Estas impurezas se denominan dopantes, y al semiconductor que las contiene se le conoce como semiconductor extrínseco.⁷

Los semiconductores extrínsecos se dividen en dos grupos los tipos p y n.

Tipo p: El semiconductor es dopado con elementos que le proporcionen gran cantidad de huecos positivos (h^+) (la carga positiva del hueco es una parte de la carga positiva del núcleo del átomo), para este fin se usan elementos del grupo 13 de la tabla periódica como: bario (B), aluminio (Al), galio (Ga) e indio (In).

Tipo n: El semiconductor es dopado con elementos que le proporcionen una cantidad de electrones extra. Para este fin se usan elementos del grupo 15 de la tabla periódica como: nitrógeno (N), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi).

El TiO_2 es un semiconductor tipo n cuyos defectos superficiales más comunes son vacantes de oxígeno, que corresponden a electrones desapareados resultantes de haber sido transferidos desde un orbital 2p del oxígeno hacia la BC formada por orbitales 3d del Ti con la respectiva remoción de oxígeno. La acumulación de electrones en la superficie del TiO_2 es la que determina sus propiedades químicas, pues todos los procesos que ocurren en la superficie de los semiconductores se llevan a cabo para alcanzar un equilibrio entre el potencial del nivel fermi y el potencial químico de los adsorbatos.⁸

Los semiconductores como el TiO_2 son materiales cuyas BV y BC se encuentran separadas por la diferencia de energía conocida como E_g (el valor de E_g es único para un material en particular).

Conforme crece el valor de E_g se necesitará mayor energía para que los portadores de carga (e^- o h^+) pasen a la BC. La energía para que esto ocurra puede ser suministrada en forma de calor o de radiación electromagnética ($E = h\nu$). Algunos materiales tienen un valor de E_g tan grande que es imposible que los electrones alcancen la BC, dando como resultado un material no conductor, llamado también aislante.

1.2. Proceso fotocatalítico

El objetivo principal que tiene un proceso fotocatalítico es la producción de radicales hidroxilos, $\cdot\text{OH}$, los cuales son los encargados de degradar contaminantes presentes en disolución durante un PAO. El contaminante elegido para ser estudiado en este trabajo fue el azul de metileno, AM.

El proceso fotocatalítico empieza cuando fotones de la radiación ultravioleta excitan electrones que se encuentran en la BV del semiconductor, dándoles suficiente energía para pasar a la BC. En la BV quedan huecos por la pérdida de electrones, estos huecos oxidan las moléculas de H_2O que se encuentran en la superficie del semiconductor, con lo que se forman $\cdot\text{OH}$. Al mismo tiempo, los electrones situados en la BC reaccionan con moléculas de O_2 y dan origen a radicales superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$). Una vez producidos los $\cdot\text{OH}$, estos se encargan de oxidar a los contaminantes en la disolución.

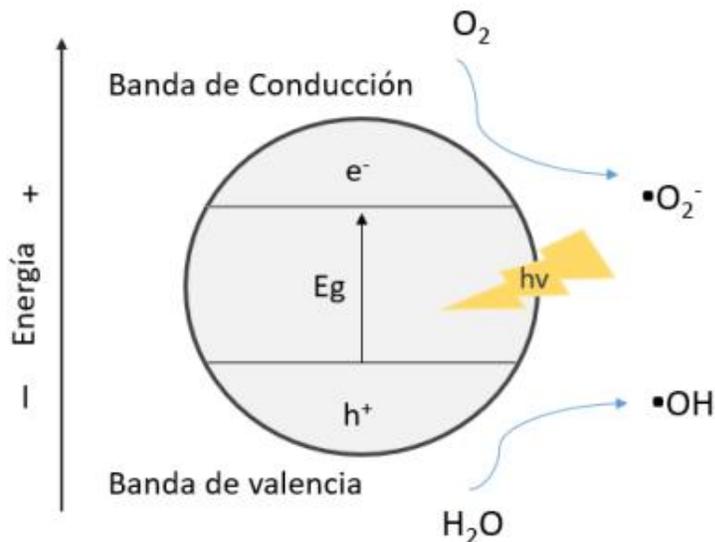


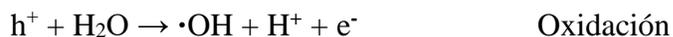
Figura 2. Proceso fotocatalítico, utilizando TiO_2 como catalizador irradiado por radiación ultravioleta. Sólo la luz con longitud de onda menor a 400 nm tiene la suficiente energía para pasar electrones de la BV a la BC. Tomada de la referencia 9.

1.2.1. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

El proceso fotocatalítico que se estudió en el presente trabajo es afectado por numerosos parámetros que influyen en su rendimiento. Algunos de estos parámetros son: la presencia o ausencia de O₂ en el medio de la reacción, el pH del medio de reacción y la temperatura (T) del medio de reacción.

Presencia o ausencia de O₂: La reacción que se lleva a cabo entre la superficie del TiO₂ y el H₂O para la producción de •OH es de tipo óxido-reducción.

Las semirreacciones involucradas son:



Podemos observar que el O₂ debe estar presente en la fotocatálisis para llevar a cabo la semirreacción de reducción; sin la presencia de O₂ la fotocatálisis no se llevara a cabo por no tener una especie para reducir. Se ha comparado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en la disolución y no existe ninguna otra especie oxidante (H₂O₂, S₂O₈²⁻.. etc.) el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente.

Influencia del pH: En medios de pH bajos se favorece la formación de huecos positivos⁵ por lo que las moléculas de H₂O se transforman más rápidamente a •OH, aumentando la eficiencia fotocatalítica; de forma contraria, conforme el pH aumenta hay un exceso de iones hidroxilo (HO⁻) en la disolución, lo que provoca una saturación en los huecos del semiconductor, lo que produce que la eficiencia de la fotocatálisis disminuya.¹⁰

Temperatura: La fotocatálisis heterogénea ocurre a temperatura ambiente, y se ha encontrado que el intervalo óptimo de funcionamiento es de 20 °C < T < 80 °C, ya que conforme la temperatura aumenta, la solubilidad del O₂ disminuye.¹⁰

Ahora que se conoce porqué cuando un semiconductor en contacto con una disolución acuosa es irradiado con radiación ultravioleta produce •OH, se debe mencionar la razón por la cual se prefiere el uso del TiO₂ como semiconductor, habiendo otros semiconductores en el mercado, como el ZnO, Fe₂O₃, entre otros.

1.2.2. El uso del TiO₂ en la fotocatálisis

El TiO₂ es el semiconductor más usado, ya que no es tóxico, es estable en disolución acuosa y posee una alta resistencia a la corrosión,¹¹ además de que se ha popularizado por presentar una actividad fotocatalítica alta. Asimismo posee tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, de las cuales sólo las primeras dos intervienen en el proceso fotocatalítico. Los valores de E_g de la anatasa y el rutilo están evaluados en 3.2 y 3 eV respectivamente.^{12, 13}

Al irradiar TiO₂ en forma de anatasa con una radiación ultravioleta, se genera un exceso de electrones en la BC y de huecos en la BV:¹⁴



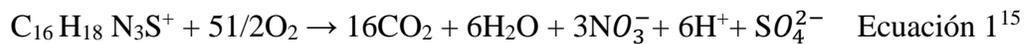
En la superficie del TiO_2 , los huecos oxidan las moléculas de H_2O para formar $\cdot\text{OH}$:



Los electrones en exceso de la BC reaccionan con el O_2 disuelto en la disolución para formar $\text{O}_2^{\cdot-}$:



Los $\cdot\text{OH}$ generados provocan la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. En este caso la fotooxidación del AM produce H_2O y CO_2 ; como se muestra en la siguiente ecuación:



A pesar de poder generar $\cdot\text{OH}$, el TiO_2 tiene la desventaja de sólo funcionar con radiación ultravioleta debido a que presenta un valor elevado de E_g (3.2 eV en su estructura cristalina anatasa) y solo la radiación ultravioleta tiene la suficiente energía para superar esa brecha de energía.

La radiación ultravioleta sólo representa el 4% del espectro solar.¹⁶ Por esta razón se debe usar una fuente externa de radiación ultravioleta para activar el TiO_2 .

Otras áreas donde el TiO_2 es ampliamente usado son en celdas fotovoltaicas, catalizadores, tecnología de separación, dispositivos microelectrónicos y aplicaciones antibacterianas.¹⁷

1.2.3. Métodos de obtención de TiO_2 nanoestructurado

Se conoce como materiales nanoestructurados a todos aquellos que presentan una morfología ordenada a una escala nanométrica.¹⁸ Un ejemplo de este tipo de materiales es el TiO_2 , el cual presenta diferentes formas nanoestructuradas: nanopartículas (NP), nanotubos (NTs) y nanocables (NC). Existen diferentes métodos de síntesis para producir TiO_2 nanoestructurado entre los que destacan el método sol-gel y la anodización.

Método sol-gel: Este método se ha convertido en un proceso muy importante en la fabricación de vidrios y cerámicos. Es un método de síntesis, el cual consiste en la transición de un sistema en estado líquido, ‘sol’ (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño

nanométrico), a una fase sólida llamada ‘gel’ (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida).¹⁹

Este método involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos,²⁰ en este caso se utilizó un alcóxido de Ti como el tetrabutóxido de titanio, que en ocasiones puede estar acompañado con acetilacetona.

Las reacciones más importantes de los alcóxidos de Ti, que ocurren en el seno del sistema durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación.²¹ Las cuales se representan de la siguiente manera:



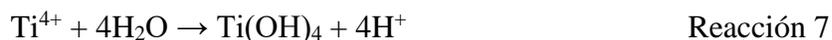
1.2.3.1. Anodización

La anodización es un método electroquímico donde se oxida un ánodo metálico, en este caso, el ánodo es una placa de Ti, en un medio electrolítico para la producción de su óxido correspondiente.¹⁸

En 1999, Zwilling y colaboradores reportaron la anodización de Ti en electrolito de ácido fluorhídrico (HF),²³ dando NTs con un alto grado de ordenamiento, desde entonces se ha tratado de obtener mejores condiciones de anodizado.

El mecanismo básico para la formación de NTs comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie del metal, por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, seguido de un ataque químico que genera picaduras en la superficie, las cuales se convierten en poros y desplazan la capa de óxido hacia el interior por un fenómeno de disolución selectiva.²⁴

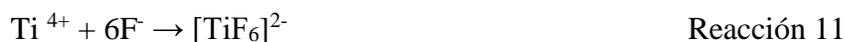
De manera general, las reacciones que ocurren en el ánodo son las siguientes:



En el cátodo se da la producción de hidrogeno:¹⁸



Dependiendo del contenido de iones fluoruro (F^-) en la disolución, se pueden presentar diferentes resultados en la anodización. Si la concentración de iones F^- es muy baja (máximo 0.05% en masa), se forma una capa de TiO_2 compacta y estable. Por el contrario, si la concentración de iones F^- es alta (al menos 1% en masa), no se puede observar TiO_2 , debido a que los iones de Ti^{4+} reaccionan inmediatamente con los iones F^- para formar complejos solubles de $[TiF_6]^{2-}$:



Para condiciones intermedias de iones F^- , se genera una competencia entre la formación de óxido y la formación de $[TiF_6]$, teniendo lugar la formación de óxido poroso o NTs.²⁵

Importancia del medio de reacción en la anodización.

Para este trabajo se escogieron dos diferentes medios de reacción, en las que se llevó a cabo la anodización del Ti: etilenglicol/ NH_4F y HF/H_2SO_4 , los dos medios comparten la presencia de iones F^- , ya que para cultivar NTs en lugar de películas compactas de TiO_2 , los iones F^- deben estar presente en el electrolito.²⁶ Sin embargo, las propiedades de los NTs cambia al introducir iones F^- en forma de NH_4F o en forma HF , pues el uso de NH_4F en lugar de HF da lugar a un diámetro de tubo más grande y un grosor más pequeño.²⁷ Además, la diferencia de un medio orgánico y un medio acuoso da una diferencia en las propiedades de los NTs puesto que los NTs de TiO_2 , formados en electrolitos acuosos, que contienen iones F^- , son típicamente cortos debido al alto grabado químico producido por los iones F^- durante su crecimiento; mientras que, los NTs de TiO_2 formados en medios orgánicos son largos debido al bajo contenido de agua en el medio.²⁸ La longitud de los NTs está estrechamente relacionada con la eficiencia fotocatalítica, ya que, entre mayor sea la longitud de los NTs mayor será la actividad fotocatalítica.²⁹

Importancia del pH en la anodización del Ti

Uno de los parámetros más importantes a parte de la composición electrolítica del medio de anodización es el valor de pH, el cual afecta la longitud de los NTs.

Los diferentes niveles de pH del electrolito conducen a diferentes perfiles de densidad de corriente, y con esto a diferentes estructuras superficiales de TiO_2 .³⁰ El pH representa un desbalance de cargas que existe en una disolución neutra sin presencia de un campo eléctrico que las disocie, de esta manera tiene una relación importante con la conductividad del electrolito, afectando la disolución del TiO_2 .³¹ Algunos estudios revelan que pH mayores a 6 es prácticamente inexistente la formación de NTs.

Temperatura de calcinación

Los NTs sintetizados por anodización electroquímica son amorfos, y no presentan una estructura cristalina,³² por lo que se les debe someter a un tratamiento térmico para darles estructura cristalina.

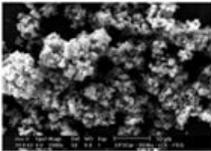
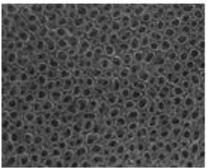
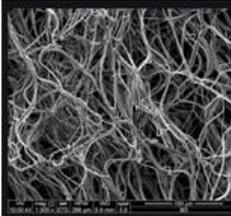
Viscosidad del disolvente

Por lo general los disolventes viscosos favorecen el crecimiento de NTs más largos y lisos en comparación con los disolventes a base de agua. Además, se ha demostrado que en los disolventes a base de glicerol la eficiencia de corriente para la formación de NTs es casi del 100 %.³³

La preferencia del uso de NTs de TiO₂ en vez de otro tipo de nanoestructura

Anteriormente se había mencionado que el TiO₂ presenta una gran variedad de formas nanoestructuradas, la cuales, pueden ser en nanopartículas (NP), nanotubos (NTs) y nanocables (NC). Los NTs son los que presentan una mayor actividad fotocatalítica en comparación con las otras formas de TiO₂.³⁴ Esta mayor actividad se debe a que los NTs presentan una eficiencia mejorada en la recolección de electrones además la estructura hueca de los NTs promueve de forma eficiente la conversión de luz.³⁵ La siguiente tabla muestra las estructuras de los NP, NT y NC.

Tabla 1. Diferentes nanoestructuras que muestra el TiO₂ (NP, NTs y NC).

Nanopartículas (NP)	
Nanotubos (NTs)	
Nanocables (NC)	

1.2.4. El radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ y su uso en la fotooxidación de contaminantes

Hasta el momento sólo se ha hablado de la importancia que tiene el TiO_2 en la fotocatalisis; de las diferentes formas nanoestructuradas que presenta y de sus distintas formas de obtenerlas, pero aún se ha hablado de por qué el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es capaz de oxidar casi cualquier contaminante, a pesar de lo grande que pueda llegar a ser la estructura del mismo.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), posee propiedades adecuadas para atacar la mayoría de los compuestos orgánicos. Su poder oxidante solo es superado por el del flúor (F_2), como se muestra en la tabla 2, y reacciona entre $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos.³⁶ Por estas razones el $\cdot\text{OH}$ es capaz de degradar al AM.

Tabla 2. Potenciales de reducción estándar vs ENH para diferentes especies

Nombre	Reacción redox	E vs ENH a 25 °C (V)
Fluor	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
Radical hidroxilo	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
Ozono	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
Peroxido de Hidrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
Acido hipobromoso	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.34
Acido hipocloroso	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.50
Cloro	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
Oxigeno	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23

Como se observan en la tabla 2, el $\cdot\text{OH}$ está por encima de otras especies de oxidantes conocidas, ya que la semireacción del $\cdot\text{OH}$ tiene un potencial redox mayor que oxidantes tradicionales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato de potasio (KMnO_4) y ozono (O_3).

De igual forma se ha demostrado que los $\cdot\text{OH}$ causan daño a diferentes bacterias, y que incluso pueden dañar la cadena del ADN y otras estructuras celulares a través de procesos de estrés oxidativo (el cual, se define como un desbalance entre las especies reactivas oxidantes (O_2/N_2) y la capacidad de respuesta antioxidante del organismo).³⁷ Debido a la generación de estos procesos, el TiO_2 es un agente altamente efectivo en la inactivación de bacterias.³⁸

1.2.5. El azul de metileno y su impacto en el medio ambiente

El azul de metileno (AM) es un compuesto químico heterocíclico aromático con la fórmula molecular de $C_{16}H_{18}ClN_3S$, el cual se emplea como colorante en la industria textil.³⁹

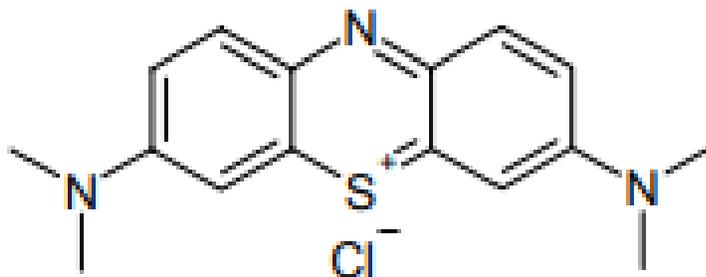


Figura 3. Estructura molecular del Azul de Metileno. Tomada de la URL:
https://es.frwiki.wiki/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne.

Las exposiciones a elevadas concentraciones de AM causan aumento del ritmo cardíaco, vómitos, mareos, la cianosis y la necrosis de tejido expuesto, además de que la mayor parte de los colorantes son mutágenos o cancerígenos, lo que convierte a este tipo de compuestos en un problema de salud pública.⁴⁰ Este colorante posee un valor de coeficiente de absorptividad molar elevado e incluso a concentraciones de 0.5 ppm se logra observar su coloración. Las aguas de desecho que lo contienen se convierten en una fuente importante de contaminación de la vida acuática, terrestre y aérea.⁴¹

1.2.5.1. La cinética química de la fotoxidación del azul de metileno

La cinética química es el área de la química que estudia la rapidez con la que ocurre una reacción.⁴² Con la cinética química se logró predecir y modelar adecuadamente la velocidad de reacción con la que se llevó a cabo la fotoxidación del AM.

La velocidad de reacción normalmente se expresa y se determina con respecto a la velocidad de descomposición de un reactivo o la velocidad de formación de un producto. Es decir que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de crecimiento o descomposición de la concentración del componente a analizar con respecto al tiempo.⁴³

Para determinar la velocidad de una reacción experimentalmente, es necesario realizar el seguimiento de la concentración de alguno de los reactivos o productos con el tiempo. En este caso, se utilizó espectroscopia de UV-visible para la determinación de la velocidad de reacción. Una vez conocidas las concentraciones respecto al tiempo, se empleó el método gráfico para conocer el orden de reacción (n) y la constante de rapidez (k) de la fotoxidación

del AM. Conociendo estos dos parámetros podemos construir la ecuación general de la fotoxidación en función del tiempo del AM.

El método gráfico emplea un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción. Para analizar los datos de velocidad por este método, buscamos la función apropiada de la concentración que corresponde a una ley de velocidad específica que sea lineal respecto al tiempo.

Primero se debe saber que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del AM, por lo tanto, queda como:

$$v = k[AM]^n \quad \text{Ecuación 2}$$

En esta ecuación v es la velocidad con la que se lleva a cabo la fotoxidación, k es la constante de rapidez, $[AM]$ es la concentración de azul de metileno y n es la orden de reacción, la cual es el factor exponencial que acompaña a la concentración del AM.

Asimismo, la velocidad de reacción es el cambio de concentración del AM respecto al tiempo, de tal modo que, si se toma en cuenta la ecuación 2, se expresa de esta manera:

$$v = -\frac{d[AM]}{dt} = k[AM]^n \quad \text{Ecuación 3}$$

Teniendo esta ecuación se puede pasar a dar valores al orden de reacción:

$$n = 0$$

$$v = k[AM]^0 \quad \text{Ecuación 4}$$

Se sabe que $[AM]^0 = 1$ por lo que la velocidad de reacción es proporcional a la constante de proporcionalidad k .

Sabiendo que la $v = -\frac{d[AM]}{dt}$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[AM]}{dt} = k \quad \text{Ecuación 5}$$

Separando términos e integrando se tiene:

$$[AM] = -kt \quad \text{Ecuación 6}$$

n = 1

$$v = k[AM] \quad \text{Ecuación 7}$$

Como se había mencionado antes, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del AM, por lo tanto, sabiendo que la $v = -\frac{d[AM]}{dt}$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[AM]}{dt} = k[AM] \quad \text{Ecuación 8}$$

Separando términos e integrando se obtiene:

$$\ln[AM] = \ln[AM]_0 - kt \quad \text{Ecuación 9}$$

n = 2

$$v = k[AM]^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

Conociendo que velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración del AM y que la $v = -\frac{d[AM]}{dt}$ se tiene:

$$-\frac{d[AM]}{dt} = k[AM]^2 \quad \text{Ecuación 11}$$

Separando términos e integrando se obtiene:

$$1/[AM] = 1/[AM]_0 + kt \quad \text{Ecuación 12}$$

Finalmente, se grafican las ecuaciones 6, 9 y 12 para ajustar los datos experimentales, y la gráfica que presente un mayor coeficiente de correlación (r^2) nos dará el orden de reacción más probable, mientras que el valor absoluto de la pendiente nos dará el de la constante de velocidad (k).

1.3. Técnicas electroquímicas utilizadas en la caracterización del proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas recubiertas con TiO₂

1.3.1. Cronoamperometría

Dentro de los métodos amperométricos de análisis se destaca la cronoamperometría, que involucra pulsos de potencial sobre el electrodo de trabajo (ET) desde un valor en donde no se registra ninguna corriente farádica a un potencial en donde la concentración superficial de las especies electroactivas es efectivamente cero.⁴⁴ La cronoamperometría se realiza en una celda electrolítica con un arreglo de tres electrodos: un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un electrodo auxiliar (EA). Como se muestra en la siguiente figura:

Cada uno de estos tres electrodos cumple una función única en la celda:

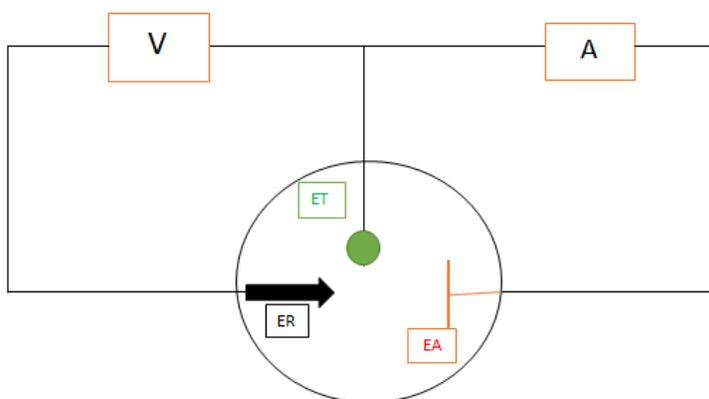


Figura 4. Diagrama básico de una celda para realizar cronoamperometría, voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica, cronopotenciometría, cronocoulombimetría, entre otras técnicas electroquímicas. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Electrodo de trabajo (ET): Aplica el potencial deseado de una manera controlada y facilita la transferencia de electrones desde o hacia el analito. Normalmente se utiliza como ET metales inertes como Au, Pt, Ag, carbón vítreo, entre otros.

Electrodo de referencia (ER): Es un electrodo que tiene un potencial estable y conocido; su única función es actuar como referencia en la medición de potencial aplicado. En el caso del ER se utilizan electrodos calomelanos ($\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), electrodo plata, cloruro de plata (Ag/AgCl), cobre, sulfato de cobre (Cu/CuSO_4), electrodo normal de hidrogeno H_2/H^+ , entre otros.

Electrodo auxiliar (EA): En él pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el ET. El EA es de un material inerte como Pt, Pd o de grafito.

Estos tres electrodos se sumergen en una disolución que contiene la especie electroactiva que se desea estudiar más un electrolito soporte (KCl , KNO_3 , LiClO_4 , NaCl , etc.) para mitigar la migración por el gradiente de potencial eléctrico.

En una celda electrolítica como se muestra en la figura 4, la transferencia electrónica ocurre entre los electrodos de trabajo o auxiliar y el medio electrolítico que los rodea. Así, los electrones pasan del ET al medio en una reducción, mientras que lo hacen del medio al ET es en una oxidación. En la interfase del EA la transferencia electrónica ocurre en sentidos opuestos a lo señalado, pues los procesos en el ET y en el EA deben ser complementarios para dar lugar a la reacción de la celda.

En la superficie del ET se genera un gradiente de concentración que provoca la difusión o el flujo continuo de la especie electroactiva a la superficie del electrodo. De tal manera que tanto la corriente como el flujo generado son proporcionales al gradiente de concentración en la superficie del ET.⁴⁵ Sin embargo, la concentración de la especie disminuye con el tiempo y con ello la corriente (Figura 5).

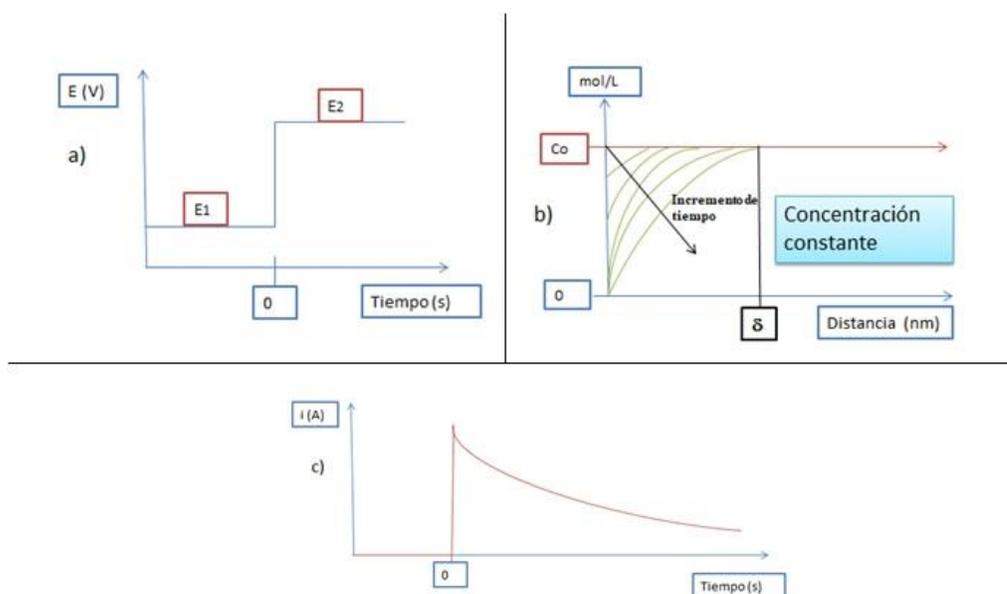


Figura 5. (a) Representa el experimento cronoamperométrico con forma potencial-tiempo; (b) El cambio del perfil de concentración con el tiempo y (c) La respuesta resultante de corriente-tiempo. Tomada de la referencia 44.

Para que la reacción electroquímica suceda, las especies electroactivas tienen que llegar a la interfase del ET, para lograrlo esto se tiene tres fenómenos de transporte de materia.

i. La difusión que ocurre por un gradiente de concentración: $-D \frac{dC(x,t)}{dx}$

ii. La migración que ocurre por un gradiente de potencial eléctrico: $-\frac{zFCD}{RT} \frac{d\phi(x,t)}{dx}$

iii. La convección que ocurre por movimiento mecánico: $C(x,t) V(x,t)$

Al juntar estos tres fenómenos de transporte de materia, se da origen a la ecuación de Nernst-Planck:

$$J(x, t) = -D \frac{dC(x,t)}{dx} - \frac{zFCD}{RT} \frac{d\phi(x,t)}{dx} + C(x, t) V(x, t) \quad \text{Ecuación 13}$$

En la cual, J es el flujo, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración del analito a estudiar, Z es la carga de los iones, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases, T es la temperatura y V es la velocidad de agitación.

Asimismo, la difusión siempre se manifiesta en la cronoamperometría, la migración se mitiga agregando electrolito soporte al medio y la convección está ausente en la capa de Nernst. Por lo que en la mayoría de las veces el transporte de masa al electrodo esta rígido por la difusión. Resultando la siguiente ecuación:

$$J(x, t) = -D \frac{dC(x,t)}{dx} \quad \text{Ecuación 14}$$

La difusión limita la reacción electroquímica y por lo tanto la corriente.

La ecuación de Cottrell describe la corriente farádica que se presenta cuando existe reacción electroquímica en la interfase del ET-disolución:

$$i_{d,l} = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ecuación 15}$$

La interfase ET-disolución se puede modelar como un capacitor. Así pues, al polarizar el ET hace que el capacitor se cargue, lo que genera una corriente adicional a la de la reacción química. Dicha corriente se puede modelar con la siguiente ecuación:

$$i_c = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad \text{Ecuación 16}$$

Se debe de tomar en cuenta que en la cronoamperometría la corriente que se mide en los primeros 2000 ms del cronoamperograma es la suma de la corriente farádica más la corriente capacitiva:

$$i_{total} = i_{capacitiva} + i_{farádica}$$

Es decir:

$$i_{total} = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{RC}} + \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ecuación 17}$$

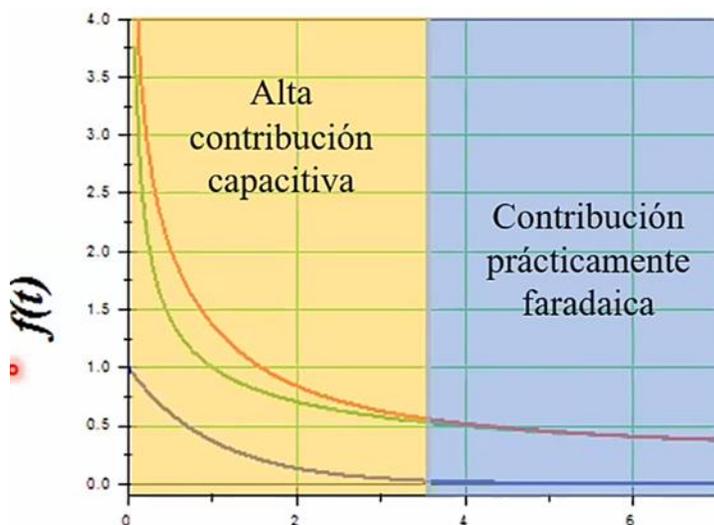


Figura 6. Diagrama que muestra la contribución de la corriente capacitiva a la corriente total en los primeros 3.5 s. De color rojo tenemos la corriente total (i_{total}), de azul la corriente capacitiva ($i_{\text{capacitiva}}$) y de verde la corriente farádica ($i_{\text{farádica}}$). Tomada de la URL: https://www.youtube.com/watch?v=HTTzf_aajoc.

Por último, se debe tener en cuenta la agitación en la cronoamperometría, ya que permite mantener constante la capa de difusión, lo cual se ve reflejado en la obtención de una corriente constante en un largo periodo de tiempo (estado estacionario). En caso de que no exista la agitación, la corriente constante nunca se alcanzará, debido a que el perfil de concentraciones seguirá cambiando. (Figura 7).

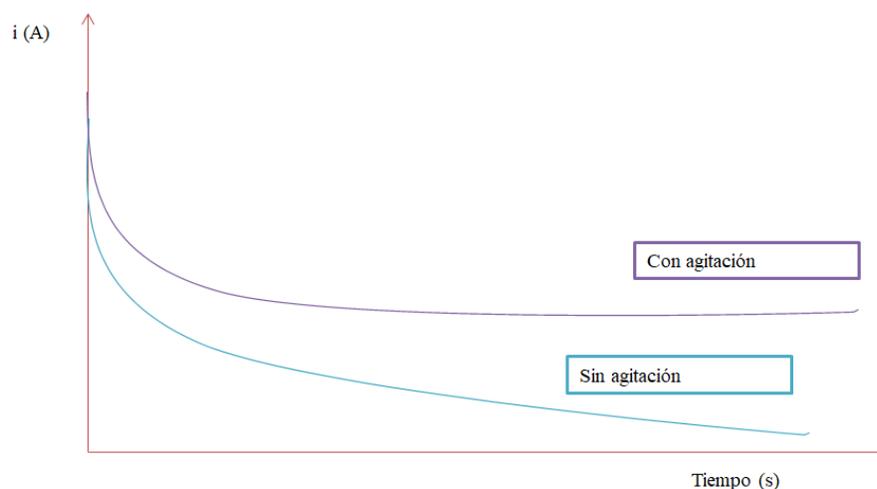


Figura 7. Representación de la importancia de la agitación en la cronoamperometría. En el caso de presencia de agitación se observa el estado estacionario; mientras que en el caso de ausencia de agitación la corriente tenderá en teoría a 0 A. Realizado por Daniel Vázquez Mata.

1.3.2. Voltamperometrías

Los métodos de barrido de potencial son los más utilizados a nivel mundial para el estudio de procesos electroquímicos en electrodos. Éstos consisten en la aplicación de un potencial variable con el tiempo al ET, lo cual provoca diferentes procesos electroquímicos: la oxidación o reducción de especies electroactivas de la disolución.⁴⁶

1.3.2.1. Voltamperometría lineal

En la voltamperometría lineal se aplica un potencial al ET en una sola dirección de barrido, deteniendo el análisis en un valor determinado de potencial, siendo la dirección del barrido positiva o negativa y, en principio, la velocidad de barrido, la cual puede ser cualquier valor. Se debe tener en cuenta que la corriente positiva aparece si el proceso electroquímico es de oxidación, mientras que la corriente negativa indica un proceso de reducción, según la convención de la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*.

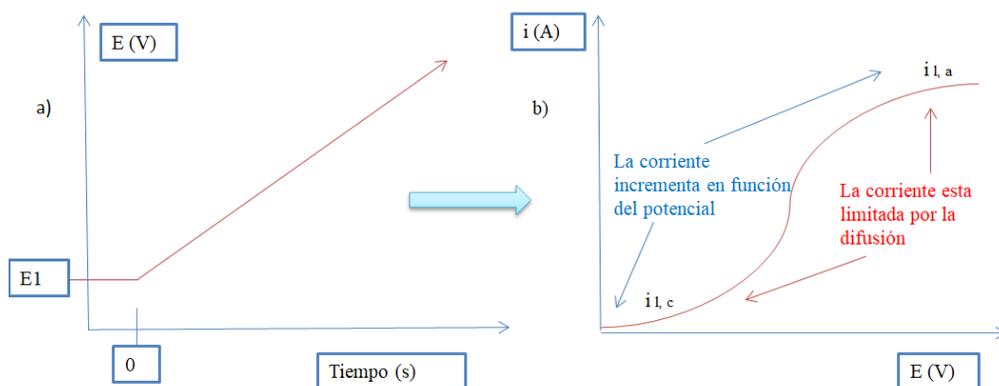


Figura 8. En la voltamperometría lineal, el potencial incrementa linealmente conforme pasa el tiempo. Después de igualar o superar el potencial estándar de los analitos en disolución la corriente crecerá hasta una corriente límite que está limitada por la difusión que ocurre por un gradiente de concentración ($J(x, t) = -D \frac{dC(x, t)}{dx}$) del analito a la interfase del ET.

2. Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

Las placas anodizadas en medio orgánico (etilenglicol/ NH_4F) presentarán una mayor eficiencia fotocatalítica (mayor corriente) que las placas anodizadas en medio acuoso ($\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$),²⁹ ya que los recubrimientos obtenidos en un medio orgánico presentan NTs más largos, que las placas anodizadas en medio acuoso. Debido a que los hexafluorotitanatos ($[\text{TiF}_6]^{2-}$), producidos por los iones F^- y Ti^{4+} , son especies solubles en H_2O . Por lo tanto, al existir sólo una pequeña cantidad de H_2O en el medio orgánico, estas especies no podrán solubilizarse y la mayor parte del Ti^{4+} se encontrará libre para formar NTs largos de TiO_2 .

2.2 Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Comparar la actividad fotocatalítica de las placas de TiO_2 sintetizadas en dos medios de anodización: etilenglicol/ NH_4F y $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$, para determinar cuál placa es la más eficiente en la fotoxidación del AM.

2.2.2. Objetivos particulares

Obtener NTs de TiO_2 sobre placas de Ti por medio de anodizado en dos diferentes medios de reacción: $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y etilenglicol/ NH_4F .

Caracterizar las placas de TiO_2 por técnicas electroquímicas (voltamperometría lineal y cronoamperometría).

Comparar la actividad fotocatalítica de las placas anodizadas para determinar cuál presenta el mejor desempeño en la fotoxidación del AM.

Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad correspondiente (k) de la fotoxidación del AM.

3. Desarrollo experimental

3.1. Formación de NTs de TiO₂ (anodizado de Ti)

La primera parte del desarrollo experimental se enfocó en la síntesis de los NTs de TiO₂ mediante el anodizado de placas de Ti en dos diferentes medios, los cuales son etilenglicol/NH₄F y HF/H₂SO₄. La segunda parte, se enfocó en la caracterización del proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas de Ti recubiertas con TiO₂, por medio de voltamperometría lineal y cronoamperometría. Y la tercera parte se enfocó en los experimentos de fotooxidación utilizando AM como contaminante.

3.1.1. Medio orgánico etilenglicol/NH₄F ⁴⁷

Se recortaron placas de Ti de (Sigma Aldrich de 0.5 x 2 cm, de 0.25 mm de grosor y 99.7 % de pureza), las cuales se lijaron usando una lija de SiC, después se pulieron a espejo con suspensiones de alúmina (Al₂O₃) y de diamante sobre una almohadilla especial de pulido (marca desconocida).



Figura 9. Lija de SiC usada en el lijado de las placas de Ti.

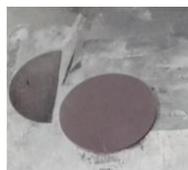


Figura 10. Almohadilla (marca desconocida) especial para el pulido de las placas.



Figura 11. Suspensión de diamante 1 µm, marca BUEHLER usada en el pulido de las placas de Ti.



Figura 12. Suspensión de Al₂O₃ usada en el pulido de las placas de Ti.

Las cuatro fotografías fueron capturadas por Daniel Vázquez Mata.

Las placas se lavaron utilizando un baño ultrasónico durante 15 minutos para quitar la grasa que pudo haber quedado.

Se preparó el medio de anodizado utilizando una disolución de etilenglicol (99.29 %, marca Baker), NH₄F (Sigma Aldrich 99.9 %) y H₂O desionizada. Dicha disolución fue preparada de la siguiente forma: se pesaron 0.25 g de NH₄F, que se disolvieron en 1.25 g de agua desionizada. Posteriormente se agregó etilenglicol hasta que el peso total de la disolución

fuera de 50 g. Usando esta disolución, se montó en una celda de dos electrodos, utilizando como ánodo la placa de Ti de 0.5x2 cm y un alambre de 12 cm de Pt como cátodo, el cual no se aisló, ya que la anodización tiene arreglo de celda electrolítica, es decir, que necesita de una fuente de poder externa para llevar a cabo reacciones redox; otra razón por la que no se aisló el cátodo es que la reacción que sucede sobre éste, da como resultado hidrogeno (H_2), el cual no afecta al medio de anodización. A continuación, se aplicó una diferencia de potencial de 30 V por 120 minutos con agitación constante del medio de anodización.

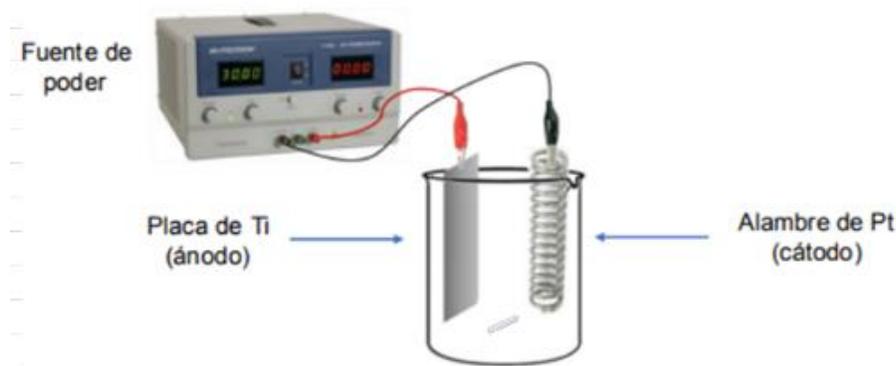


Figura 13. Esquema de anodización de la placa Ti en un medio de reacción definido bajo una agitación constante. Tomada de la referencia 47.

Al finalizar el anodizado, la placa tratada se lavó con agua desionizada y acetona, y se colocó en una mufla a 450 °C durante 30 minutos para formar la estructura cristalina anatasa, que como se mencionó anteriormente, presenta la mayor actividad fotocatalítica de las tres estructuras cristalinas del TiO_2

3.1.1.1. Medio acuoso HF 0.05 mol/L/ H_2SO_4 0.1 mol/L ²⁷

El proceso de cortado, lijado, pulido y limpieza de las placas de Ti es igual al descrito anteriormente, pero en este caso se preparó como medio de anodización una disolución de HF 0.05 mol/L (a partir de HF Merck 40 % en un matraz volumétrico de plástico) y otra disolución de H_2SO_4 0.1 mol/L (Sigma-Aldrich). Luego, se colocaron 25 mL de cada disolución en la celda de plástico en cada experimento, dando un volumen total igual a 50 mL. Los dos electrodos (Pt como cátodo y placa de Ti como ánodo), se montaron de la misma forma descrita anteriormente, posteriormente se aplicó una diferencia de potencial de 20 V por 60 minutos con una agitación constante del medio de anodización. Al finalizar el anodizado, la placa anodizada se lavó con agua desionizada y acetona, y se colocó en una mufla a 450 °C durante 30 minutos

3.1.2. Caracterización electroquímica

3.1.2.1 Voltamperometría lineal

Se usó VL para la caracterización del proceso fotocatalítico que ocurre sobre las placas recubiertas con TiO_2 . Lo que se buscaba con esta técnica es ver como la corriente se incrementaba al aumentar el potencial aplicado, hasta llegar a lo que se conoce como corriente límite, después de lo cual por más que se aumente el potencial, la corriente permanecerá constante. Este incremento de corriente sólo se notó cuando las placas fueron irradiadas con radiación ultravioleta, ya que cuando se encontraron en un medio oscuro la corriente observada es menor que aproximadamente $3 \mu\text{A}$. La VL nos permitió ver la diferencia que existe en la corriente cuando la placa de TiO_2 se encuentra en un medio oscuro y cuando se iluminó con radiación ultravioleta.

Se preparó una disolución de KNO_3 0.1 mol/L, la cual sirvió como electrolito soporte. Se vaciaron 50 mL de electrolito soporte en una celda de cuarzo, y la disolución se burbujeó con N_2 durante 20 minutos para desplazar la mayor parte del O_2 presente.

Una vez retirado la mayor parte del O_2 del electrolito soporte, se montó la celda donde se llevaron a cabo los experimentos tal como se muestra en la Figura 14.

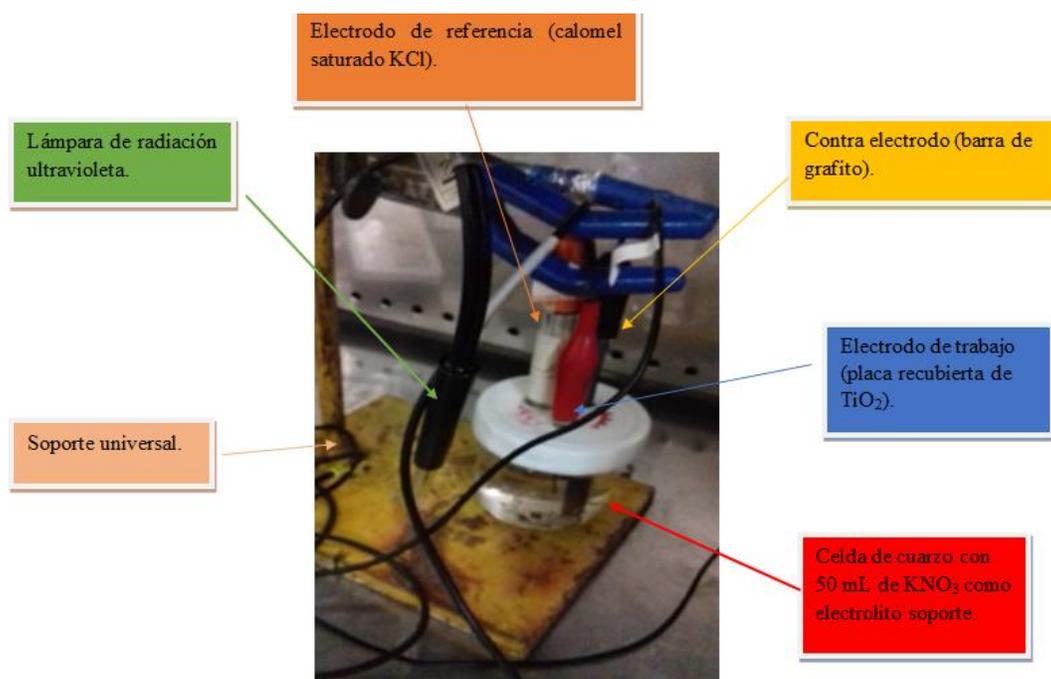


Figura 14. Celda montada para realizar voltamperometría lineal, compuesta por un electrodo de calomel saturado (Ag/AgCl , KCl (sat)) como electrodo de referencia (ER), como electrodo auxiliar (EA) una barra de grafito, como electrodo de trabajo (ET) una placa de TiO_2 y a su lado una lámpara de radiación ultravioleta. Foto capturada y modificada por Daniel Vázquez Mata.

Se utilizó una celda de cuarzo y no una de vidrio, ya que el vidrio absorbe la radiación ultravioleta y el cuarzo no. Los voltamperogramas se hicieron primero en medio oscuro y después con radiación ultravioleta, para ver la diferencia que se presentaba en las corrientes.

3.1.2.2. Cronoamperometría

Se utilizó la técnica de cronoamperometría para monitorear la evolución de la corriente en función del tiempo, manteniendo constante el potencial aplicado.

La corriente observada se generó cuando la concentración de la especie electroactiva es efectivamente cero en la interfase (ET-disolución). La corriente se elevó a valores muy grandes y empezó a decaer conforme pasó el tiempo por la difusión. En el caso del medio oscuro, la corriente decayó abruptamente a valores muy cercanos a 0 A, mientras que cuando la placa fue irradiada por radiación ultravioleta, la corriente no decayó tan drásticamente ya que en la superficie del ET se estaba llevando a cabo la fotocatálisis del H_2O al $\cdot\text{OH}$. Lo que provocó una corriente estable y grande comparada con la corriente que se registró en las placas en un medio oscuro.

La cronoamperometría se llevó a cabo en KNO_3 0.1 mol/L y su montaje experimental es similar al de la voltamperometría lineal (también hubo burbujeo de N_2 para desplazar la mayor parte del O_2 en el electrolito soporte), sólo que, en este caso, el potencial se mantiene constante en el tiempo. El tiempo de análisis es de 500 s.

De igual manera que en los voltamperogramas, el primer experimento se hizo en un medio oscuro y después con radiación ultravioleta para ver la respuesta fotocatalítica.

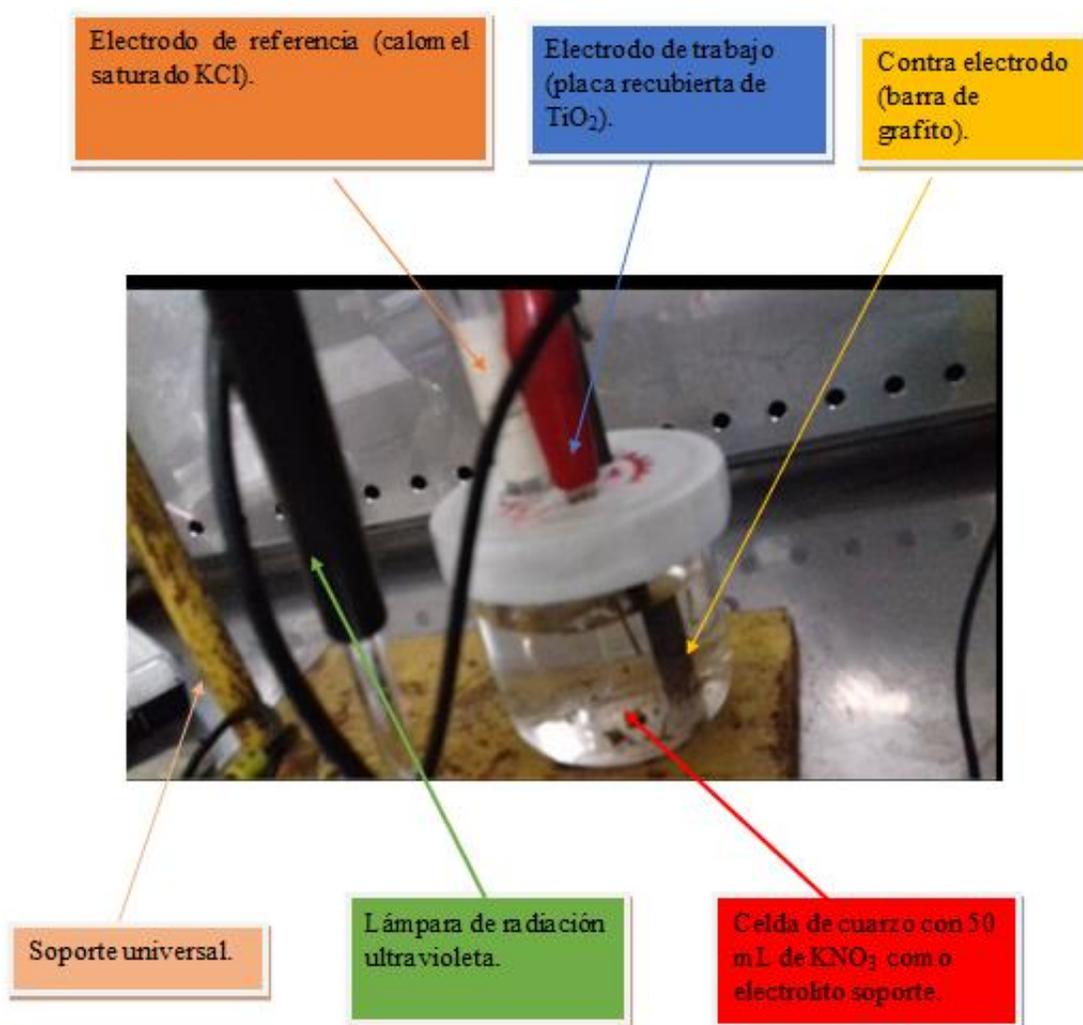


Figura 15. Celda montada para realizar los cronoamperogramas, compuesta por un electrodo de calomel saturado (Ag/AgCl, KCl (sat)) como electrodo de referencia (ER), como electrodo auxiliar (EA) una barra de grafito, como electrodo de trabajo (ET) una placa de TiO₂ y a su lado una lámpara de radiación ultravioleta. Foto capturada y modificada por Daniel Vázquez Mata.

3.1.3. Curva de calibración para el azul de metileno

Para la construcción de la curva de calibración, se prepararon 9 disoluciones de AM con las siguientes concentraciones: 0, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 y 15 ppm. Para preparar todas las disoluciones se procedió a preparar dos disoluciones madres una de 300 ppm y otra de 200 ppm de AM.

Para preparar la disolución madre de 300 ppm se pesaron 0.0750 ± 0.0004 g de AM en una balanza analítica y se depositaron en un matraz de 250 mL.

A partir de la disolución madre de 300 ppm, se prepararon las disoluciones de 3, 6 y 12 ppm utilizando alícuotas de 0.5, 1 y 2 mL respectivamente, y se aforaron a 50 mL. Para preparar la disolución de 15 ppm, de la disolución madre de 300 ppm, se tomó una alícuota de 10 mL

y se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 20 mL, dando una disolución de 150 ppm, de la cual se tomaron 5 mL y para aforar a 50 mL, dando una disolución de concentración final igual a 15 ppm.

Para preparar la disolución madre de 200 ppm se pesaron 0.1000 ± 0.0003 g de AM en una balanza analítica y se depositaron en un matraz de 500 mL.

De la disolución madre de 200 ppm de AM se prepararon las disoluciones de 2, 4 y 8 ppm utilizando alícuotas de 0.5, 1 y 2 mL respectivamente, y se aforaron a 50 mL. Para preparar la disolución de 10 ppm, de la disolución madre de 200 ppm, se tomó una alícuota de 25 mL y se aforo a 50 mL dando una disolución de 100 ppm, de esta disolución se tomó 5 mL y se aforo a 50 mL dando la disolución de 10 ppm.

Preparadas las disoluciones, se procedió a medir su absorbancia, usando una celda de cuarzo a una longitud de onda (λ) de 664 nm con la ayuda de un espectrofotómetro visible, Spectronic 200 - Thermo Scientific - 840-281700.

3.1.4. Fotoxidación del azul de metileno

Una vez que se obtuvieron los voltamperogramas y los cronoamperogramas de todas las placas, se pudo saber cuál placa presentó la mejor respuesta fotocatalítica y con ella se procedió hacer la fotoxidación del AM usando en el primer experimento una concentración inicial = 11.1 ppm y para un segundo experimento una concentración inicial igual a 7.5 ppm. En ambos experimentos se suministraba aire con la ayuda de una bomba de pecera para tener oxígeno en la disolución.

A continuación, se muestra la celda usada en la fotoxidación del AM y la descripción de las partes que conforman a esta.

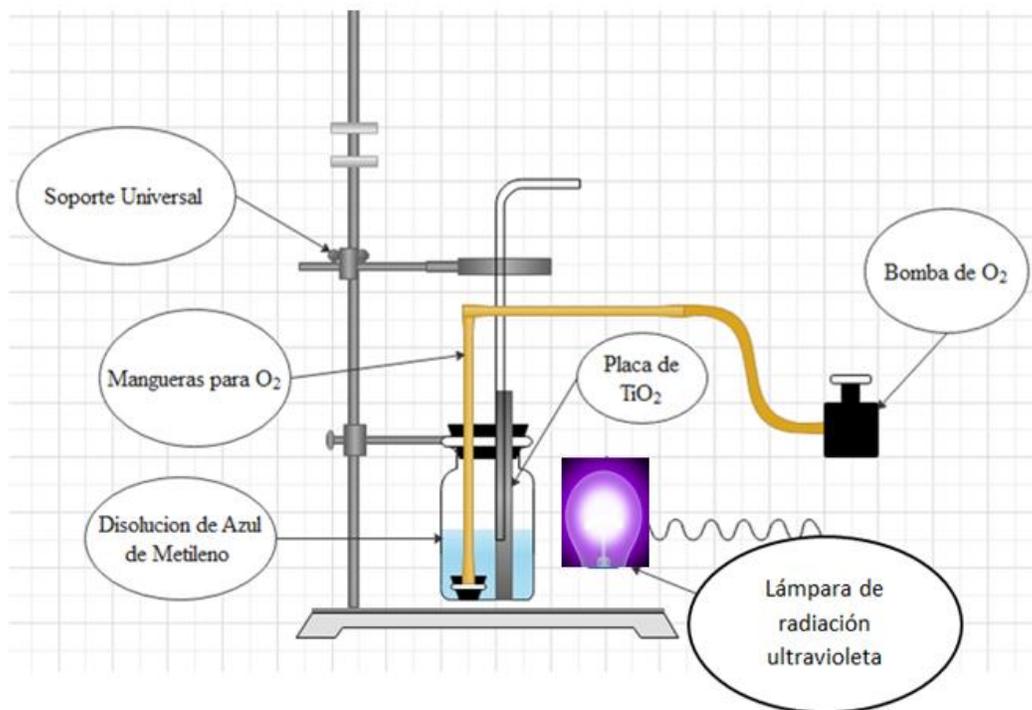


Figura 16. Celda montada para la fotooxidación del azul de metileno. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Después de 30 o 60 minutos de fotooxidación del colorante, se tomó una muestra de la disolución del AM con la ayuda de una jeringa y se colocó en una celda de cuarzo para medir su absorbancia. Con los datos obtenidos de absorbancia y tiempo se construyó la curva de fotooxidación del AM en función del tiempo.

4. Presentación y discusión de resultados

4.1. Síntesis

Se obtuvieron 4 placas (0.5x2 cm) de TiO₂ sintetizadas en medio orgánico (etilenglicol/NH₄F) y 3 placas (0.5x2 cm) de TiO₂ sintetizadas en medio acuoso (HF 0.05 mol/L/H₂SO₄ 0.1 mol/L).

4.1.1. Voltamperogramas

A continuación, se presentan todos los voltamperogramas obtenidos de las placas de TiO₂ utilizando como electrolito soporte KNO₃ 0.1 mol/L (recuérdese que antes de cada voltamperograma se burbujeó N₂ durante 20 minutos en la disolución buscando eliminar la mayor parte del O₂ presente en ésta).

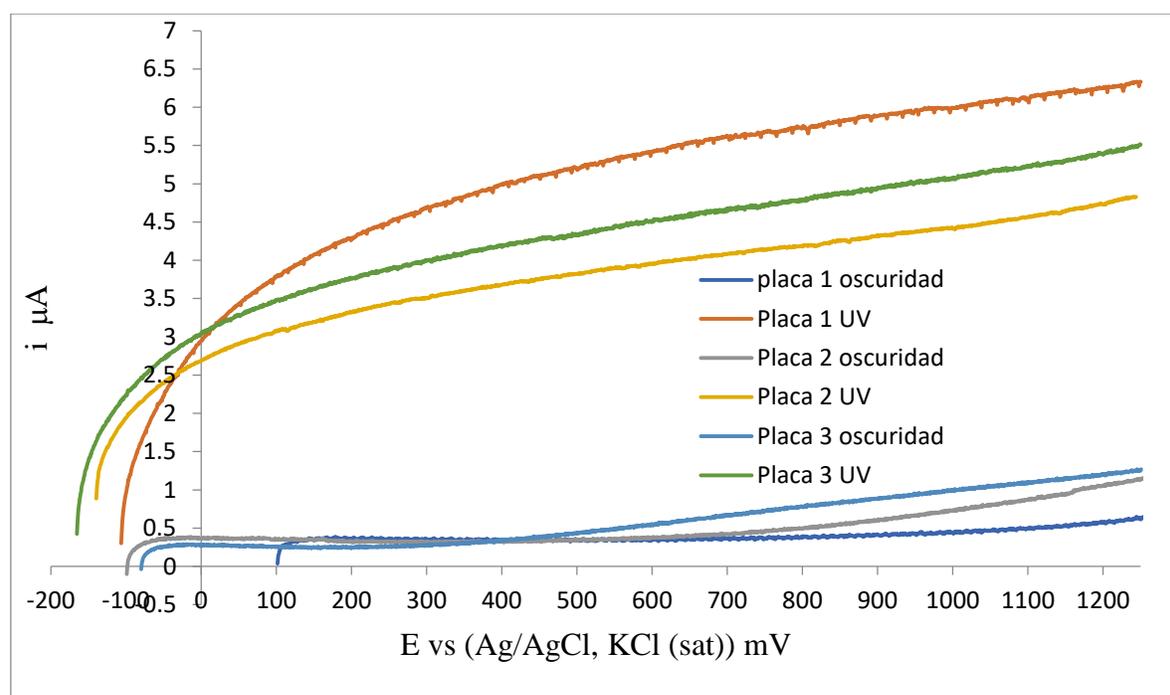


Figura 17. Voltamperogramas para las placas sintetizadas en HF 0.05 mol/L/H₂SO₄ 0.1 mol/L, usando como electrolito soporte KNO₃ 0.1 mol/L, como EA una barra de grafito, como ET la placa de TiO₂, como ER un ECS (Ag/AgCl, KCl (sat)). Con una velocidad de barrido de 7mV/s empezando el barrido de potencial desde el OCP (el OCP se define como la diferencia de potencial entre terminales de una celda electroquímica cuando no fluye corriente a través de ella)⁴⁸ hasta 1200 mV. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los voltamperogramas realizados bajo radiación ultravioleta (— Placa 1, — Placa 2 y — placa 3) mostraron una corriente promedio de 5.5 μ A leída a 1200 mV con respecto al potencial del electrodo de referencia, siendo la placa 1 la que alcanzó mayor corriente con 6.27 μ A al potencial ya señalado, mientras que la placa con menor corriente fue, la placa 2 con 4.74 μ A al mismo potencial. Todas las placas iluminadas aumentaron su corriente

conforme el potencial aumentaba. La corriente que se registró se debe a la transformación de H_2O a $\cdot\text{OH}$ (fotocatálisis) que se produce en la interfase del ET-disolución. Una vez que el barrido de potencial llegó a $618 \text{ mV vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$ la pequeña cantidad del H_2O en la interfase se oxidó a O_2 y esta corriente se suma a la corriente de la fotocatalisis.

Los voltamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa 1, — Placa 2 y — placa 3) presentaron corrientes menores a $1.5 \mu\text{A}$ en el intervalo de valores de potencial aplicado. Esto se debe a que no hay ninguna reacción de fotocatalisis en su superficie, y sólo a partir de $618 \text{ mV vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$, las corrientes empezaron a crecer ligeramente debido a la oxidación del H_2O a O_2 , como se muestra en la siguiente ecuación química: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($E = 0.618 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$).

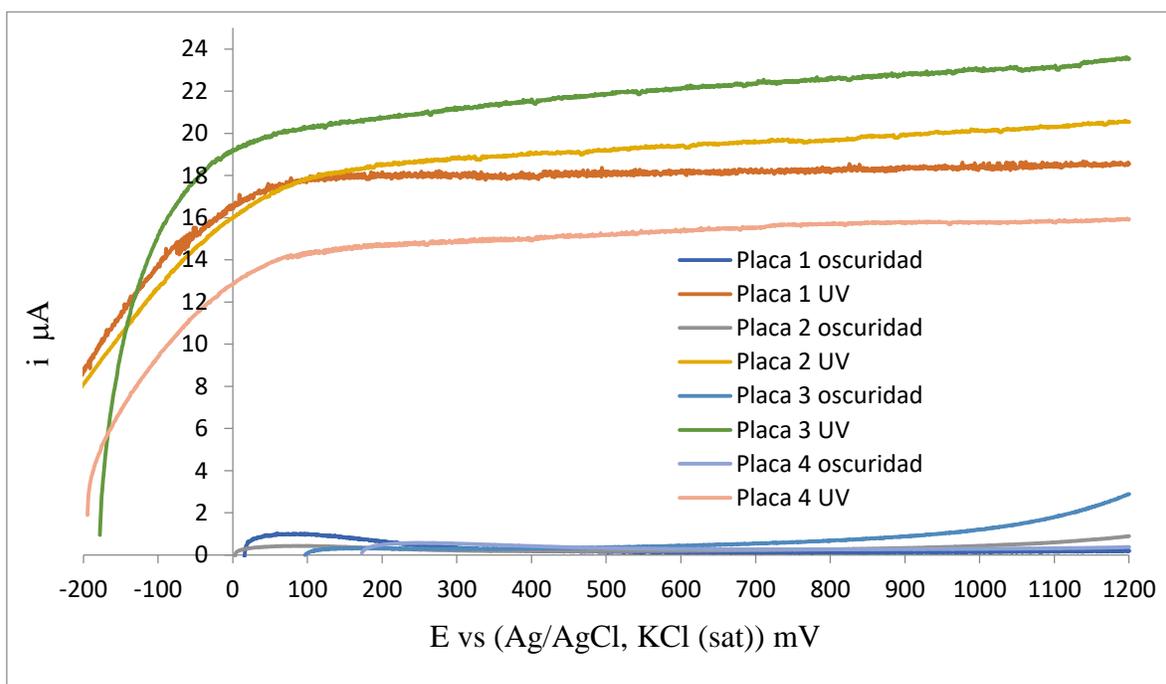


Figura 18. Voltamperogramas para las placas sintetizadas en etilenglicol/ NH_4F , usando KNO_3 0.1 mol/L como electrolito soporte, como EA una barra de grafito, como ET la placa de TiO_2 , como EA un ECS ($\text{Ag/AgCl, KCl (sat)}$), con una velocidad de barrido de 7 mV/s empezando el barrido de potencial desde el OCP hasta 1200 mV . Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los voltamperogramas realizados bajo radiación ultravioleta (— Placa 1, — Placa 2, — placa 3 y — placa 4), produjeron una corriente promedio de $19.6 \mu\text{A}$ leída a 1200 mV con respecto al potencial del electrodo de referencia, siendo la placa 3 la que alcanzó la mayor corriente con $23.5 \mu\text{A}$ al potencial ya señalado, mientras que la placa con menor corriente es la placa 4 con $15.9 \mu\text{A}$ al mismo potencial. La corriente registrada, se debe a la transformación de H_2O a $\cdot\text{OH}$ (fotocatálisis) que se produjo en la interfase del ET-disolución, una vez que el barrido de potencial llegó a 618 mV la pequeña cantidad del H_2O en la interfase se oxidó a O_2 y esta corriente se suma a la corriente de la fotocatalisis.

Los voltamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa 1, — Placa 2, — placa 3 y — placa 4) presentaron corrientes menores a 2.6 μA en el intervalo de valores de potencial aplicado. Esto se debe a que no hay ninguna reacción de fotocatalisis en su superficie, y solo a partir de 618 mV vs Ag/AgCl, KCl (sat), las corrientes empezaron a crecer ligeramente debido a la oxidación del H_2O a O_2 , como se muestra en la siguiente ecuación química: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($E = 0.618 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, KCl (sat)). A diferencia de cuando se oxida H_2O a O_2 en un medio ácido: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($E = 1.03 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, KCl (sat)).

Como se puede observar en el voltamperograma, el potencial de circuito abierto (OCP) de las placas de TiO_2 iluminadas se recorrió a potenciales negativos, esto es debido a la gran acumulación de electrones en la BC que presentó el semiconductor iluminado.⁴⁹ Ya que al iluminar un semiconductor se promueven electrones a su BC, con esto se tiene una nueva distribución de cargas (un nuevo equilibrio) sobre la superficie, lo que genera un gradiente de potencial entre el seno del material y la superficie, en una zona conocida como región espacio-carga.⁵⁰

Después, se tomó de cada medio de anodización (HF 0.05 mol/L/ H_2SO_4 0.1 mol/L y etilenglicol/ NH_4F). La placa que presentó la mayor respuesta fotocatalítica y se compararon sus voltamperogramas.

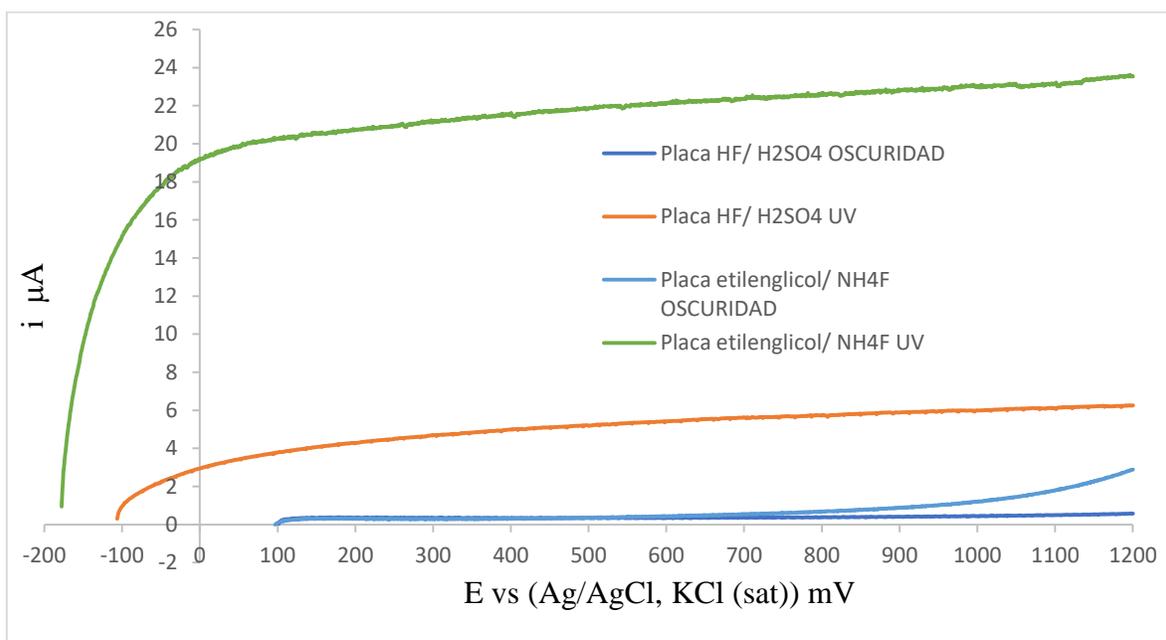


Figura 19. De cada medio de anodización (HF/ H_2SO_4 y etilenglicol/ NH_4F), se tomó la placa de TiO_2 que presentó mayor corriente, y se compararon sus voltamperogramas. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los voltamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa HF 0.05 mol/L/ H_2SO_4 0.1 mol/L y — Placa etilenglicol/ NH_4F) produjeron corrientes menores a 3 μA . Sólo a

partir de potenciales mayores a 600 mV, las corrientes empezaron a crecer por la oxidación del H₂O a O₂ a pH neutro.

El voltamperograma realizado bajo radiación ultravioleta de la — placa HF 0.05 mol/L/H₂SO₄ 0.1 mol/L produjo una corriente máxima de 6.2 μA, mientras que el voltamperograma realizado bajo radiación ultravioleta de la — placa etilenglicol/NH₄F produjo una corriente de 23.5 μA. Estos resultados se deben a que los medios orgánicos producen placas de TiO₂ con mayor eficiencia fotocatalítica (mayor corriente) que las placas anodizadas en medios acuosos. Con lo dicho anteriormente, podemos pensar que los NTs producidos en medio orgánicos son más largos que los producidos en medio acuosos, sin embargo este pensamiento es una hipótesis que debe probarse con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).^{28, 29, 51}

4.1.2. Cronoamperogramas

En este apartado se presentan todos los cronoamperogramas obtenidos para las placas de TiO₂ utilizando como electrolito soporte KNO₃ 0.1 mol/L (recuérdese que antes de cada cronoamperograma se burbujeó N₂ durante 20 minutos en la disolución buscando eliminar la mayor parte del O₂ presente en la disolución) con un E = 1.25 V vs Ag/AgCl, KCl (sat).

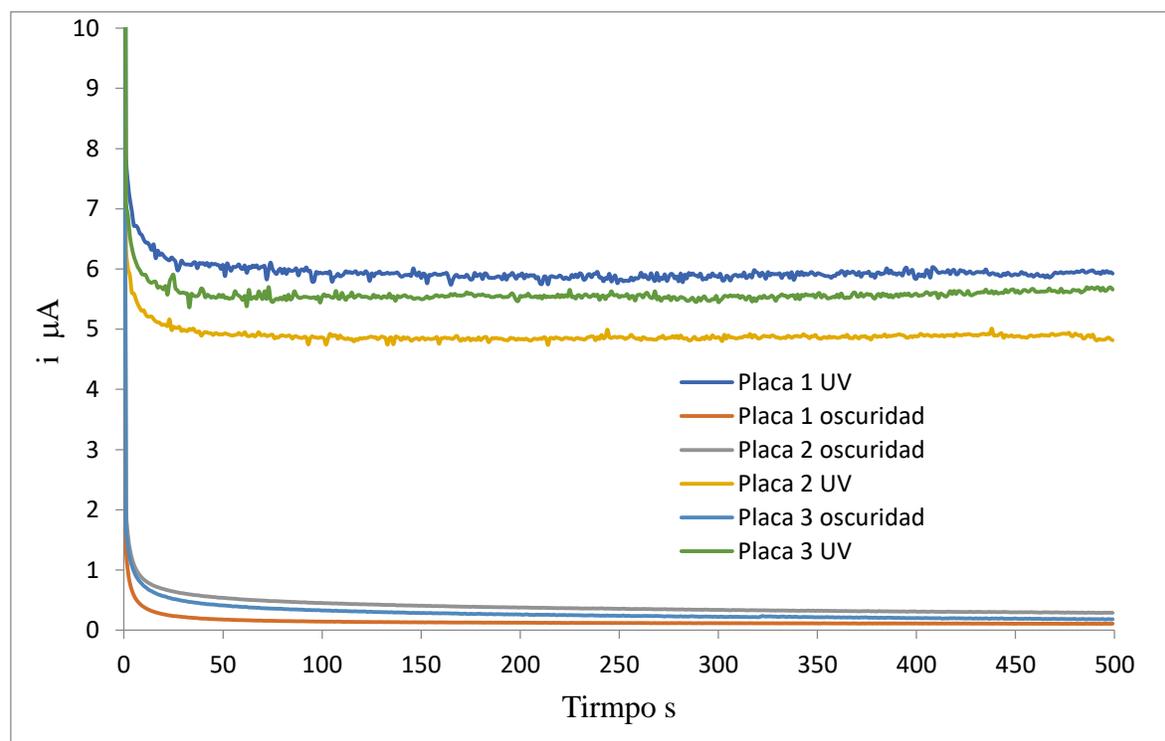


Figura 20. Cronoamperograma (E = 1.25 V vs Ag/AgCl, KCl (sat)) para las placas sintetizadas en HF 0.05 mol/L/H₂SO₄ 0.1 mol/L, usando como electrolito soporte KNO₃ 0.1 mol/L, como EA una barra de grafito, como ET la placa de TiO₂ y como ER un ECS (Ag/AgCl, KCl (sat)); con una duración de 500s. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los cronoamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa 1, — Placa 2 y — placa 3) registraron al inicio valores de corrientes muy altas, esto se debe a que el H₂O en la superficie del ET se oxidó total y abruptamente a O₂, por imponer un potencial tan alto (1.25 V vs Ag/AgCl, KCl (sat)) comparado con el potencial del par O₂/H₂O que es 0.618 V vs Ag/AgCl, KCl (sat), estas corrientes tan altas son la suma de las corrientes farádicas y las capacitivas. Después de los primeros milisegundos las corrientes capacitivas desaparecieron; mientras que las corrientes farádicas decayeron de igual forma, por la difusión ($-D \frac{dC(x,t)}{dx}$) y empezaron a tender a valores muy pequeños de corriente.

Los cronoamperogramas realizados bajo radiación ultravioleta (— Placa 1, — Placa 2 y — placa 3) registraron al inicio corrientes muy altas, esto se debe a que una pequeña parte del H₂O en la superficie del ET se oxidó a O₂, sumado a esto, hay que recordar que a diferencia del medio oscuro, en la interfase ET- disolución ocurre la transformación del H₂O a •OH bajo radiación ultravioleta (recuérdese que las corrientes totales en los primeros milisegundos son la suma de las corrientes farádicas y las capacitivas). Las corrientes empezaron a decaer conforme paso el tiempo, pero a diferencia del medio oscuro estas no decayeron de forma tan abrupta si no que después de 25 s, las corrientes se estabilizaron. La placa 1 presento la corriente estable con el valor más grande de 5.9 μA; por el contrario, la placa 2 presento la corriente estable con el valor más pequeño de 4.8 μA.

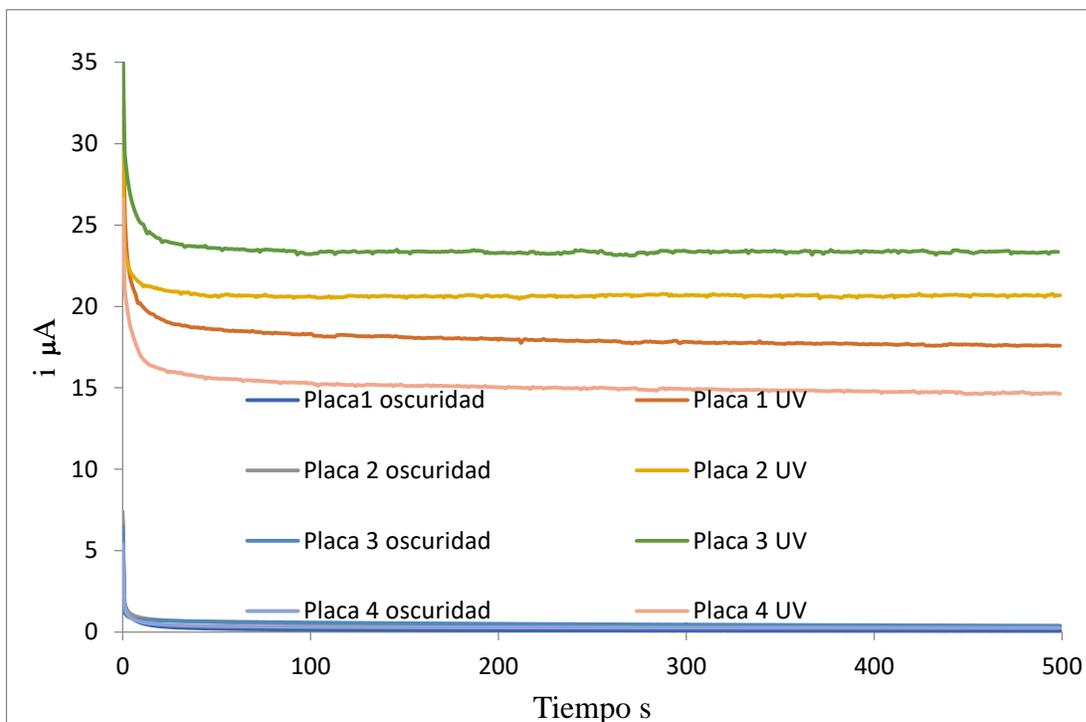


Figura 21. Cronoamperograma ($E = 1.25 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$) para las placas sintetizadas en etilenglicol/ NH_4F , usando como electrolito soporte KNO_3 0.1 mol/L , como EA una barra de grafito, como ET la placa de TiO_2 y como ER un ECS ($\text{Ag/AgCl, KCl (sat)}$), con una duración de 500 s. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los cronoamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa 1, — Placa 2, — placa 3 y — placa 4) registraron al inicio valores de corrientes muy altas esto se debe a que el H_2O en la superficie del ET se oxidó total y abruptamente a O_2 , por imponer un potencial tan alto ($1.25 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$) comparado con el potencial estándar del par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ que es $0.618 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl (sat)}$. Estas corrientes tan altas son la suma de las corrientes farádicas y las capacitivas. Después de los primeros milisegundos las corrientes capacitivas desaparecieron. Las corrientes farádicas decayeron de igual forma, por la difusión ($-D \frac{dC(x,t)}{dx}$) y empezaron a tender a valores muy pequeños de corriente.

Los cronoamperogramas realizados bajo radiación ultravioleta (— Placa 1, — Placa 2, — placa 3 y — placa 4) registraron al inicio corrientes muy altas, esto se debe a que una pequeña parte del H_2O en la superficie del ET se oxidó O_2 , sumado a esta corriente hay que recordar que a diferencia del medio oscuro, en la interfase ET- disolución ocurre la transformación del H_2O a $\cdot\text{OH}$ bajo radiación ultravioleta (recuérdese que las corrientes totales en los primeros milisegundos son la suma de las corrientes farádicas y las capacitivas). Las corrientes empezaron a decaer conforme paso el tiempo, pero a diferencia del medio oscuro estas no decayeron de forma tan abrupta si no que después de 25 s, las corrientes se estabilizaron. La placa 3 presento la corriente estable con el valor más grande de las cuatro

placas con un valor de $23.3 \mu\text{A}$, de lado contrario la placa 4 presento la corriente estable con el valor más pequeño de $14.6 \mu\text{A}$.

Posteriormente, se tomó de cada medio de anodización (HF $0.05 \text{ mol/L}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1 mol/L y etilenglicol/ NH_4F), la placa que presentó la mayor respuesta fotocatalítica y se compararon sus cronoamperogramas.

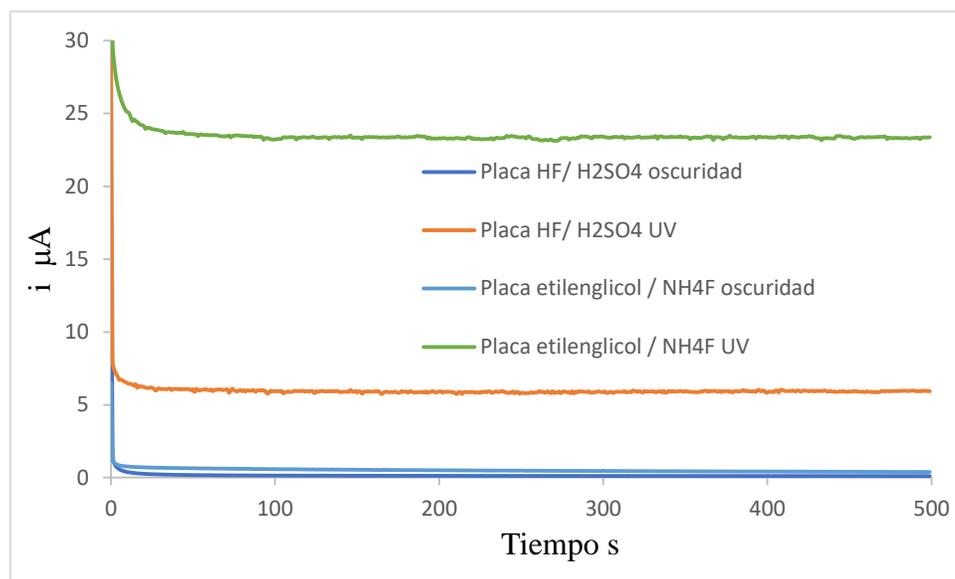


Figura 22. De cada medio de anodización (etilenglicol/ NH_4F y HF/ H_2SO_4), se tomó la placa de TiO_2 que presentó la mayor corriente y se compararon sus cronoamperogramas. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Los cronoamperogramas realizados en medio oscuro (— Placa HF $0.05 \text{ mol/L}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1 mol/L y — Placa etilenglicol/ NH_4F) produjeron corrientes menores a $0.4 \mu\text{A}$ a un valor de potencial de 1.25 V .

El cronoamperograma realizado bajo radiación ultravioleta en — Placa HF $0.05 \text{ mol/L}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1 mol/L , produjo una corriente máxima de $5.9 \mu\text{A}$, mientras que en — Placa etilenglicol/ NH_4F ocasionó una corriente $23.3 \mu\text{A}$. Estos resultados se deben a que los medios orgánicos producen placas de TiO_2 con mayor eficiencia fotocatalítica (mayor corriente) que las placas anodizadas en medios acuosos.

4.1.3. Curva de calibración para el azul de metileno

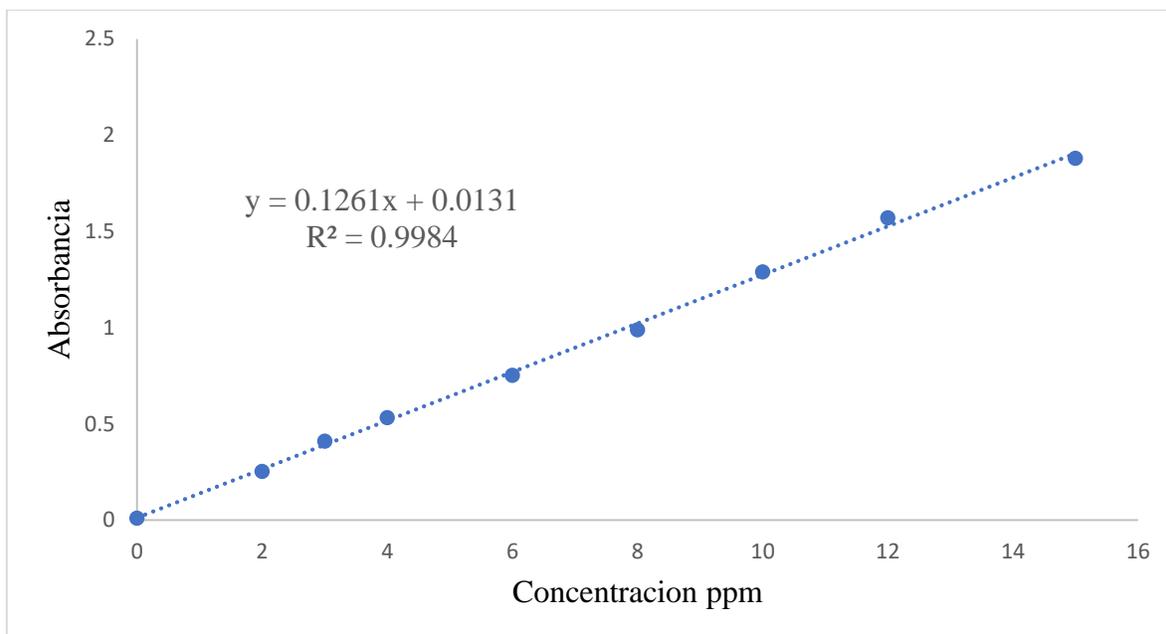


Figura 23. Curva de calibración del azul de metileno usando concentraciones de 0, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 15 ppm. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

En la construcción de la curva de calibración se trató de hacer los puntos lo más equidistantes posibles hasta 15 ppm.

La curva de calibración puede ajustarse a la ecuación de una recta: $y = 0.1261x + 0.0131$ con un coeficiente de correlación r^2 igual a 0.9984.

4.1.4. Experimentos de Fotoxidación

Los siguientes experimentos se hicieron usando una concentración inicial de 11.1 y 7.5 ppm de AM, manteniendo fija la placa de TiO_2 (placa 3 sintetizada en medio etilenglicol/ NH_4F) ya que fue la que presentó los mejores resultados en eficiencia fotocatalítica entre todas las placas sintetizadas.

Experimento 1: Se tomaron 80 mL de una disolución de AM a 11.1 ppm se colocaron en una celda de cuarzo, se colocó la placa 3 (sintetizada en medio etilenglicol/ NH_4F) de TiO_2 como fotocatalizador, una lámpara de radiación ultravioleta, una manguera para el suministro de O_2 y se procedió a hacer la fotoxidación.

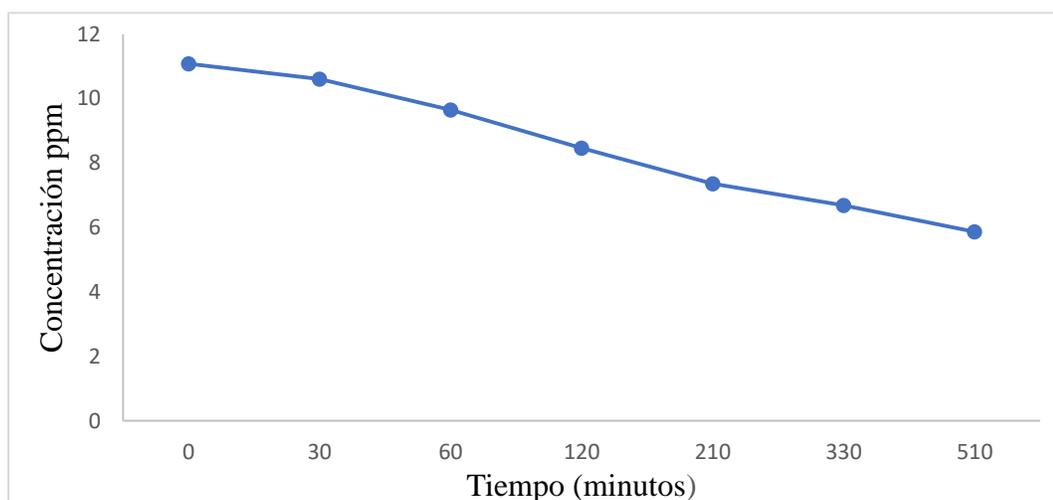
En la tabla 3 se muestra el avance de la Fotoxidación en función de tiempo:

Tabla 3. Tiempo de fotoxidación vs concentración de colorante.

Tiempo (min).	Concentración (ppm).
0	11.1
30	10.6
60	9.6
120	8.5
210	7.3
330	6.7
510	5.9

La Tabla 3. Muestra la fotoxidación del AM en función del tiempo a partir de una concentración inicial de 11.1 ppm.

Los valores de la Tabla 3 se grafican para ver el comportamiento de fotoxidación y nos da como resultado la Figura 24.



Figuran 24. Curva de fotoxidación del AM en función del tiempo, con una duración de 510 minutos, con una concentración inicial = 11.1 ppm y un suministro constante de O₂. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

En este caso, con una concentración inicial de 11.1 ppm, la fotoxidación tardó 510 minutos en degradar menos de la mitad de la concentración inicial. Esto se percibió cuando la fotoxidación en vez de aumentar empezaba a mantenerse constante conforme pasaba el tiempo; por tal motivo, después de pasado más de 8 horas de fotoxidación, se decidió cancelar

el experimento y realizar un segundo experimento, pero utilizando una concentración inicial de 7.5 ppm.

Experimento 2: En el segundo experimento se tomaron 80 mL de una disolución de AM a 7.5 ppm, se colocaron en una celda de cuarzo, se colocó la placa 3 (sintetizada en medio etilenglicol/ NH_4F) de TiO_2 como fotocatalizador, una lámpara de radiación ultravioleta, una manguera para el suministro de O_2 y se procedió a hacer la fotooxidación.

En la tabla 4 se muestra el avance de la Fotooxidación en función de tiempo:

Tabla 4. Tiempo de fotooxidación vs concentración de colorante

Tiempo min	Concentración ppm
0	7.5
60	6.2
90	5.6
150	4.4
210	4
270	3.3
330	2.8
390	2.4
450	2.1
510	1.7
570	1.4

La Tabla 4. Muestra la fotooxidación del AM en función del tiempo a partir de una concentración inicial = 7.5 ppm.

Los valores de la Tabla 4 se grafican para ver el comportamiento de fotoxidación y nos da como resultado la Figura 25.

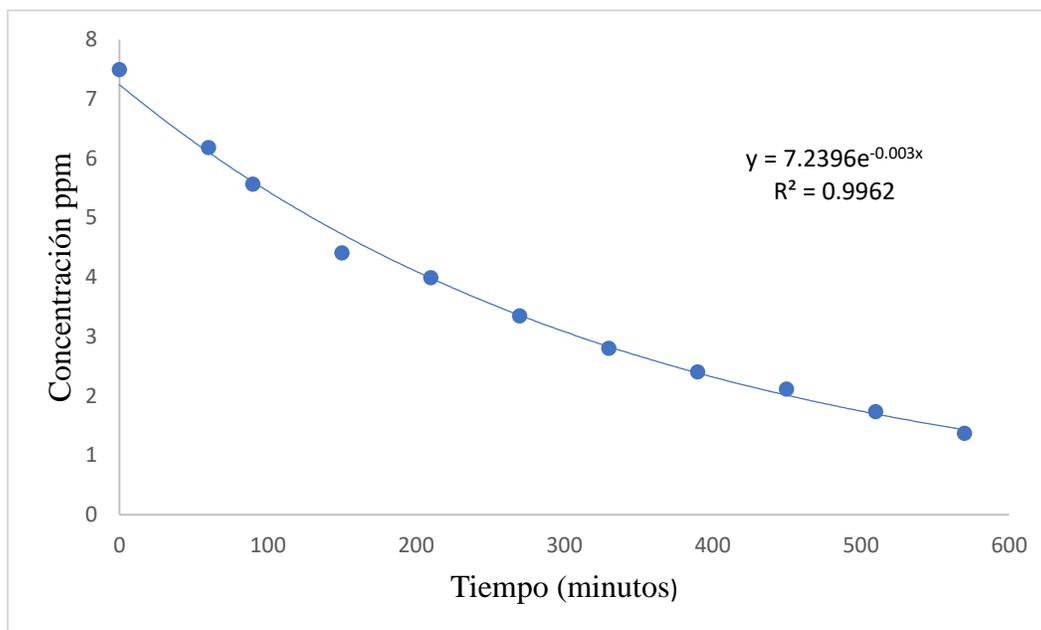


Figura 25. Curva de fotoxidación del AM en función del tiempo, con una concentración inicial = 7.5 ppm y un suministro constante de O₂. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

En este experimento se logró oxidar el 81 % del AM en un tiempo de 570 minutos.

4.1.5. Cinética de la fotoxidación del azul de metileno

Para conocer el orden de reacción que rige la fotoxidación del AM, se utilizó el método gráfico.

Se probó con un orden de reacción $n = 0, 1$ y 2 ; dichos valores se obtuvieron en el experimento 2, para obtener los siguientes resultados:

Orden 0

La Figura 26 muestra la gráfica que se obtiene a partir de suponer que la fotoxidación del AM sigue una cinética de orden 0.

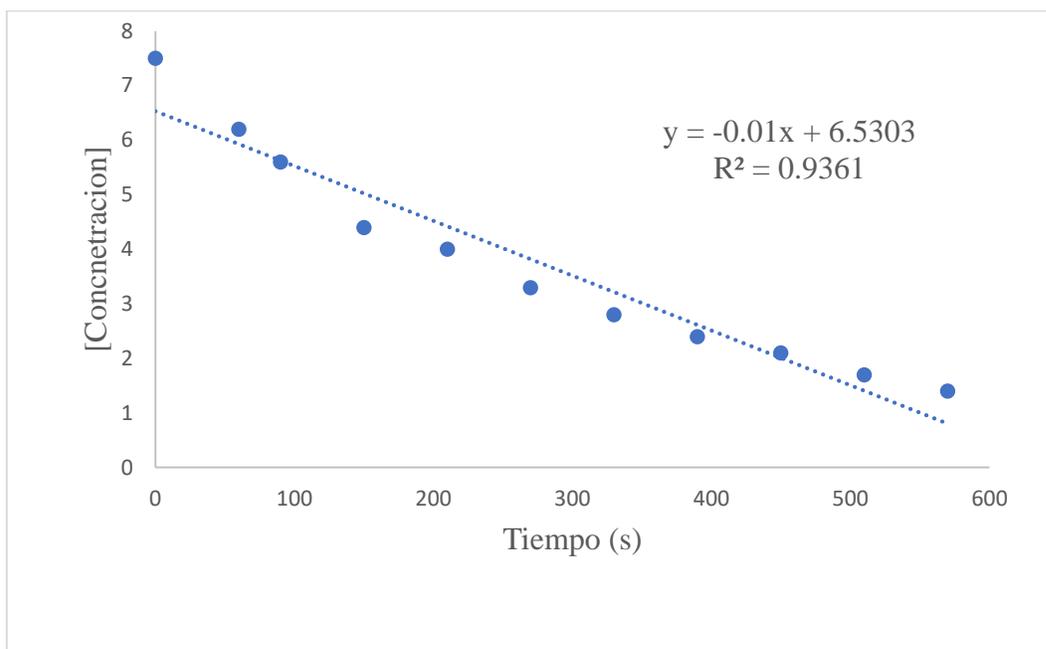


Figura 26. Cinética de orden 0 de la fotoxidación del AM. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Orden 1

La Figura 27 muestra la gráfica que se obtiene a partir de suponer que la fotoxidación del AM sigue una cinética de orden 1.

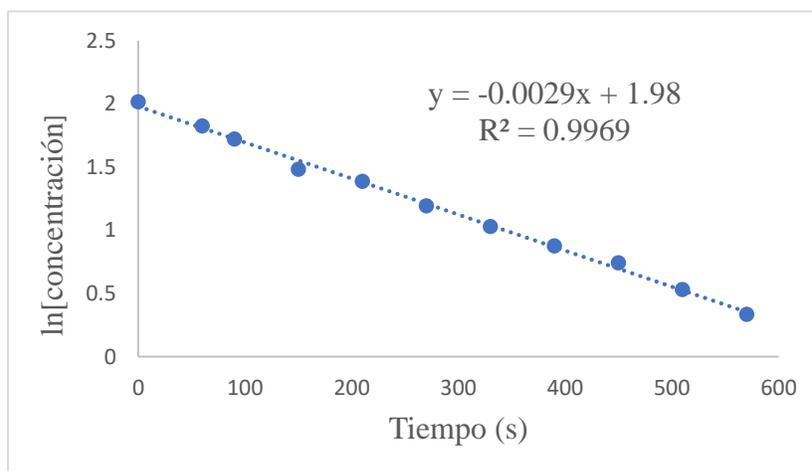


Figura 27. Cinética de orden 1 de la fotoxidación del AM. Realizada por Daniel Vázquez Mata.

Orden 2

La Figura 28 muestra la gráfica que se obtiene a partir de suponer que la fotoxidación del AM sigue una cinética de orden 2.

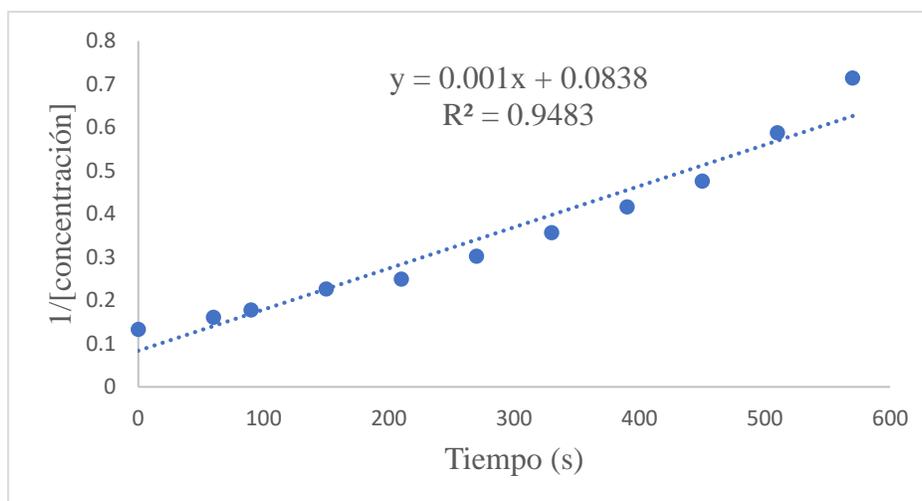


Figura 28. Cinética de orden 2 de la fotoxidación del AM. Realizado por Daniel Vázquez Mata.

4.1.5.1. Ecuación cinética de la fotoxidación del azul de metileno

El orden de reacción que rige la fotoxidación es $n=1$ (esto significa que la velocidad de degradación del azul de metileno es directamente proporcional a la concentración de dicho colorante), ya que su gráfica (Figura 27) es la que representa un mayor coeficiente de correlación $r^2 = 0.9969$ tendremos:

$$\ln[AM] = -kt + \ln[AM]_0 \quad \text{Ecuación 9}$$

$$y = -0.0029t + 1.98$$

Antes de continuar, se debe mencionar que en el experimento 2, la concentración inicial del colorante ($[AM]_0$) es de 7.5 ppm, por lo tanto, el $\ln(7.5) = 2.01$; por ello se esperaría obtener este valor en la ecuación 12, en vez de 1.98, sin embargo, esta diferencia se debe a que la ecuación de la recta de la figura 25 tiene un coeficiente de $r^2 = 0.9969$ y no 1.

Se puede obtener la ecuación que rige la fotoxidación del AM en función del tiempo, de esta manera se obtiene:

$$[AM] = [AM]_0 e^{-0.0029t}$$

$$\text{Ecuación 18}$$

En la cual $[AM]$ es la concentración de AM, $[AM]_0$ es la concentración de AM inicial y t es tiempo.

Así pues, la importancia de haber obtenido la ecuación 18, es que con ella se puede modelar la fotoxidación del AM y se puede saber que concentración de AM habrá en determinado tiempo.

5. Conclusiones y trabajo a futuro

5.1. Conclusiones

Se obtuvieron placas de TiO₂ por medio del anodizado de Ti en dos diferentes medios de anodización: etilenglicol/NH₄F y HF/H₂SO₄. En ambos medios se utilizaron fuentes de iones F⁻ para favorecer la formación de NTs de TiO₂.

Las placas de TiO₂ anodizados en medio acuoso (HF/H₂SO₄) presentaron una menor respuesta fotocatalítica, en comparación con las placas de TiO₂ anodizadas en medio orgánico (etilenglicol/NH₄F), que presentaron una mayor respuesta fotocatalítica. Esto se debe a que, al utilizar etilenglicol en vez de agua en el medio de anodización, la solubilidad del TiO₂ disminuyó dando como resultado NTs más largos, con los cuales se generó una mayor respuesta fotocatalítica.

La placa 3 anodizada en etilenglicol/NH₄F fue la que presentó una mayor respuesta fotocatalítica, por ello se utilizó en la fotooxidación del AM.

Finalmente, el AM se logró oxidar de manera exitosa, obteniendo un porcentaje de oxidación del 81 % en un tiempo de 570 minutos con un suministro de O₂ constante. El orden de reacción de la oxidación del AM es de orden 1; por consiguiente, se obtuvo la ecuación general de la fotooxidación en función del tiempo:

$$[AM] = [AM]_0 e^{-0.0029t}$$

5.2. Trabajo a futuro

En este trabajo se demostró que una placa sintetizada en medio orgánico (etilenglicol/NH₄F) tiene un mejor desempeño fotocatalítico que una placa sintetizada en medio acuoso (HF/H₂SO₄). De modo que, en un futuro trabajo, se propone sintetizar placas utilizando como medio de anodización: etilenglicol/NH₄F, DMSO/NH₄F y DMF/NH₄F, para comparar que medio de anodización produce las placas con mayor actividad fotocatalítica. Otra propuesta de trabajo a futuro sería dopar la placa de TiO₂ y comparar su actividad fotocatalítica con una placa sin dopaje.

6. Bibliografía

- [1] Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl. Catal., B.* [Online] **2004**, 49, artículo 1, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- [2] Barrera-Andrade, J. M.; Orozco-Cerros, S. L.; Valverde-Aguilar, G.; García-Macedo, J. A.; Ríos-Enríquez, M. Á.; Durán-de-Bazúa, M. C.; Evaluación de La Degradación de Un Colorante Textil Usando El Fotocatalizadores Fe/TiO₂/SiO₂ (0.0,0.5, 0.7, 1.0 % En Masa Fe) y En Presencia de H₂O₂. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. **2011**, 26, 14-19.
- [3] Benkli, Y. E.; Can, M. F.; Turan, M.; Çelik, M. S.; Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Wat. Res.* [Online] **2005**, 39, número de artículo 23, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.10.008>.
- [4] Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G.; Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: a review. *Env. Int.* [Online] **2004**, 30, artículo 10, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [5] Orozco, S. L.; Bandala, E. R.; Arancibia-Bulnes, C. A.; Serrano, B.; Suárez-Parra, R.; Hernández-Pérez, I.; Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems. *J. Photochem. Fotobiol., A.* [Online] **2008**, 198, artículo 4, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.001>.
- [6] Libby, E.; Periodicidad de las propiedades de los elementos. En *Periodicidad y la Química de los Elementos Representativos*; Editorial de la Universidad de Costa Rica: San José, 2004; pp 19–30.
- [7] Pardo Collantes, D.; Bailón Vega, L. A.; Semiconductores. En *Fundamentos de electrónica digital*. Ediciones Universidad de Salamanca: Salamanca, 2006; pp 17–32.
- [8] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W.; Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* [Online] **2014**, 114, artículo 17, <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [9] Sarabia Roque, A. “Producción de hidrógeno a partir del tratamiento de agua residual mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea”. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, mayo 2018.
- [10] Baicue, J. S. Degradación del azul de metileno y verde de malaquita por fotocátalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂) bajo luz visible. Tesis de licenciatura, Universidad Tecnológica de Pereira, 2015.
- [11] Medina Mendoza, M.; Salazar Salazar, R. “Síntesis, caracterización y evaluación de materiales nanoestructurados con propiedades fotocatalíticas base TiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂-Fe₂O₃”. Tesis de maestría. Centro de investigación en Materiales Avanzados, S. C., mayo 2014.

- [12] Radecka, M.; Rekas, M.; Trenczek-Zajac, A.; Zakrzewska, K.; Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources*. [Online] **2008**, 181, artículo 8, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082>.
- [13] Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W.; Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol., C*. **2013**, 15, artículo 1, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>.
- [14] Garcés Giraldo, L. F.; Rodríguez Restrepo, A.; Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Rev. Las. Inv.* **2004**, 1, 54-60.
- [15] Clavijo Penagos, J. A.; Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. *Rev. Elem.* **2013**, 3, 149-156.
- [16] Chen, X.; Zhu, H.; Catalysis by Supported Gold Nanoparticles. *Compr. Nanosci. Nanotechnol.* [Online] **2011**, 3, artículo 1, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00095-7>.
- [17] Aydın, M. T. A.; Hoşgün, H. L.; Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes. *J. Aust. Ceram. Soc.* [Online] **2020**, 56, artículo 29, <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00382-y>.
- [18] Becerril Estrada, V. M.; Elaboración y estudio fotoelectroquímico de nanotubos de dióxido de Titanio Dopados con óxido de Níquel. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [19] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates. En *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, INC: San Diego, 1990, pp 21–96.
- [20] Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P.; Metal Alkoxides. *Angew. Chem.* **1980**, 11, 975–975.
- [21] Guzmán, A. M.; Fernández, A. M.; Franco, Y.; Bautista, J. H.; Rodríguez Páez, J. E.; Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb.* **2007**, 31, 530–536.
- [22] Vorkapic, D.; Matsoukas, T.; Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 2815–2820.
- [23] Zwilling, V.; Darque-Ceretti, E.; Boutry-Forveille, A.; David, D.; Perrin, M. Y.; Aucouturier, M.; Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface Anal.* **1999**, 27, 3, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0).

[24] Berger, S.; Hahn, R.; Roy, P.; Schmuki, P.; Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys. Status Solidi B* [Online] **2010**, 247, 10, <https://doi.org/10.1002/pssb.201046373>.

[25] Ortega Díaz, D. “Efecto de la capa compacta de TiO₂ sobre las propiedades fotovoltaicas de películas de TiO₂ nanotubular sensibilizadas con mesoporfirina IX”. Tesis de maestría, agosto 2016.

[26] Suhadolnik, L.; Marinko, Ž.; Ponikvar-Svet, M.; Tavčar, G.; Kovač, J.; Čeh, M.; Influence of Anodization-Electrolyte Aging on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays. *J. Phys. Chem. C*. [Online] **2020**, 124, 16, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09522> (visitado fecha).

[27] Acevedo-Peña, P.; González, I.; TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* [Online] **2013**, 160, artículo 110, <https://doi.org/10.1149/2.060308jes>.

[28] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P.; TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* [Online] **2011**, 50, artículo 1, <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.

[29] Liu, B.; Nakata, K.; Liu, S.; Sakai, M.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Takagi, K.; Fujishima, A.; Theoretical Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis by TiO₂ Nanotube Arrays: the Effects of Nanotube Geometry on Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*. [Online] **2012**, 116, artículo 13, <https://doi.org/10.1021/jp300481a>.

[30] Valdebenito Molina, N. V.; Nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodización catódica a diferente temperatura para aplicación en celdas foto-electroquímicas. Tesis de licenciatura, Universidad de Santiago de Chile, 2016.

[31] Bravo Lillo, N. A. Síntesis y caracterización de nanotubos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica. Tesis de licenciatura, Universidad de Santiago de Chile, 2014.

[32] Gomez Cortez, A. Fotoactivación de nanotubos de dióxido de titanio inducida por luz UV. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, enero 2018.

[33] Macak, J. M.; Schmuki, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim. Acta.* [Online] **2006**, 52, artículo 65, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.021>.

[34] Matos, J.; Ocares-Riquelme, J.; Poon, P. S.; Montaña, R.; García, X.; Campos, K.; Hernández-Garrido, J. C.; Titirici, M. M.; C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *J. Colloid Interface Sci.* [Online] **2019**, 547, artículo 18, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.074>.

[35] Shaban, M.; Ahmed, A. M.; Shehata, N.; Betiha, M. A.; Rabie, A. M.; Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene

blue. *J. Colloid Interface Sci.* [Online] **2019**, 555, artículo 2
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.070>.

[36] Alfano, O. M.; Cabrera, M. I.; Cassano, A. E.; Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.* **1997**, 172, 370-379.

[37] Galina Hidalgo, M. Á.; Ortiz Rubio, M.; Guerreo Cruz, M.; Estrés oxidativo y antioxidantes. *Rev. Inv. Dif. Cient.* **2018**, 47-62.

[38] Molina-Reyes, J.; Romero-Moran, A.; Uribe-Vargas, H.; Lopez-Ruiz, B.; Sanchez-Salas, J. L.; Ortega, E.; Ponce, A.; Morales-Sanchez, A.; Lopez-Huerta, F.; Zuñiga-Islas, C.; Study on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures: Nanoparticles, nanotubes and ultra-thin films. *Catal. Today.* [Online] **2020**, 341, artículo 2, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.033>.

[39] Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S.; Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Photochem.* **1995**, 88, 163–167.

[40] Ramos Garzon, F. S.; Blanco Pinzon, B. A.; Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua. Tesis de licenciatura, Universidad Libre de Colombia, 2017.

[41] Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.M.; Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis, B: Environmental.* **2001**, 31, 145–157.

[42] De la Cruz Solano, H. M.; Valdez Vilchez, M. “Degradación del azul de metileno, del efluente de la industria Textil Grupo Grande Sac, mediante oxidación combinada OZONO/H₂O₂”. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Centro del Perú, 2016.

[43] Avery, H. E.; Leyes elementales de velocidad. En *Cinética química básica y mecanismos de reacción*; Editorial Reverté: Barcelona, 1982; pp 9–28.

[44] Montiel León, J. M. Desarrollo de un método de análisis voltamperométrico para la cuantificación de acetaminofén empleado electrodos modificados con polipirrol. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, enero 2013.

[45] Rendón Enríquez, I. N. Tratamiento y caracterización electroquímica de electrodos de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) y su aplicación en electrodescontaminación de fenol en agua. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, julio 2013.

[46] Rodríguez Olguín, M. Á. Obtención del compuesto Carbón/ZnO/SnO₂ y su evaluación como cátodo en una celda de combustible microbiana. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, septiembre 2017.

[47] Villasana Herrera, A. K. Evaluación de la actividad fotocatalítica de electrodepósitos de óxido de grafeno reducido sobre nanotubos de dióxido de titanio. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.

[48] Del Olmo, D.; Pavelka, M.; Kosek, J.; Open-Circuit Voltage Comes from Non-Equilibrium Thermodynamics. *J Non-Equilib. Thermodyn.* [Online] **2020**, 46, artículo 7, <https://doi.org/10.1515/jnet-2020-0070>.

[49] Piña-Pérez, Y.; Aguilar-Martínez, O.; Acevedo-Peña, P.; Santolalla-Vargas, C. E.; Oros-Ruíz, S.; Galindo-Hernández, F.; Gómez, R.; Tzompantzi, F.; Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent. *Appl. Catalysis B: Environmental.* [Online] **2018**, 230, artículo 13, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.047>.

[50] León Luna, M. Á. Desarrollo de fotocátodos para producción de combustibles solares. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.

[51] Paulose, M.; Shankar, K.; Yoriya, S.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Latempa, T. A.; Fitzgerald, A.; Grimes, C. A.; Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length. *J. Phys. Chem. B.* [Online] **2006**, 110, artículo 6, <https://doi.org/10.1021/jp064020k>.