

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS PARA TÍTULO PROFESIONAL**

**DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE ORGÁNICO *ACID RED 151***  
**MEDIANTE FOTOELECTROCATÁLISIS EMPLEANDO NANOTUBOS**  
**DE  $\text{TiO}_2$**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE**  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**ELABORADO POR:**

**LAZO HOYOS DARIO EDER**

**ASESOR:**

**LIC. JUAN CARLOS MORALES GOMERO**

**LIMA- PERÚ**

**2016**

### **Dedicado**

**A mi querida madre Melida Hoyos Narro.  
Por su apoyo, su paciencia, sus consejos y  
sobre todo, su gran cariño durante todo  
este tiempo.**

**A mi padre Horacio Dario Lazo Elescano.  
Por mostrarme que la perseverancia  
siempre trae muy buenos frutos.**

**A mis queridos hermanos, Vanesa y Pepe  
que con sus risas y juegos hacen más  
alegres mis días.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera comenzar agradeciendo de una manera muy especial a mi asesor de tesis, el Licenciado Juan Carlos Morales Gomero por depositar su confianza y su apoyo incondicional en la realización de este trabajo, la Doctora Maria Valnice Boldrin Zanoni por la estadía en su laboratorio y las facilidades para realizar todo los ensayos y al Doctor Juliano Carvalho por brindarme todo lo necesarios para realizar mi tesis.

A mis profesores Alberto Corso, Adolfo La Rosa Toro, Hugo Alarcón, Gino Picasso, Rosario López, Víctor Reyna, Elena Cóndor, Virginia Torpoco, Ana Valderrama, Jorge Angulo, Patricia López, Ily Maza, Christian Jacinto, Marcelino Dávila, Omar Rivero, Hugo Gontaruk, José Flores, Rosa Sayan, Angélica Damián, Maribel Fernández, Gonzalo Beretta, Golfer Muedas y Ulises Quiros; que fueron parte fundamental durante mi etapa como estudiante universitario, y que me ayudaron con asesorías y dudas que se dieron durante la realización de la tesis.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada. A Lucy Coria, Pilar Amalia, Wilmer Valenzuela (yuve), Meza Osorio, Alvaro Villagaray, Jesus Alvarado, Sharon Laurente, Martin Calderon y Denis Human; que hicieron muy amenos los días de laboratorio.

Y por último, a Diana Martino, Luis Chavez y a todos mis amigos, por estar ahí, en las buenas y en las malas, muchísimas GRACIAS.

## TABLA DE CONTENIDOS

|                            | <b>Pág.</b> |
|----------------------------|-------------|
| <b>DEDICATORIA</b>         | i           |
| <b>AGRADECIMIENTOS</b>     | ii          |
| <b>TABLA DE CONTENIDOS</b> | iii         |
| <b>INDICE</b>              | iv          |
| <b>OBJETIVOS</b>           | vii         |
| <b>RESUMEN</b>             | ix          |
| <b>PROEMIO</b>             | x           |
| <b>LISTA DE TABLAS</b>     | xi          |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>    | xii         |
| <b>LISTA DE GRÁFICOS</b>   | xv          |

| INDICE  | Pág.      |
|---|-----------|
| <b>PARTE 1: MARCO CONCEPTUAL</b>  | <b>1</b>  |
| <b>CAPITULO I: INTRODUCCIÓN</b>   | <b>2</b>  |
| 1.1. CONTAMINACIÓN DE AGUAS.  | 2         |
| 1.2. CONTAMINACIÓN POR CONTAMINANTES ORGÁNICOS.   | 5         |
| 1.2.1. Los efluentes textiles como contaminantes.   | 6         |
| 1.2.2. Contaminantes orgánicos del tipo AZO.  | 7         |
| 1.2.3. Métodos para remoción y eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa.           | 8         |
| 1.3 LA IMPORTANCIA DE TiO <sub>2</sub> .  | 11        |
| 1.4 PROPUESTA DEL USO COMBINADO DE CORRIENTE Y LUZ PARA LA OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES.              | 13        |
| <b>CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO.</b>   | <b>18</b> |
| 2.1. MATERIALES SEMICONDUCTORES.  | 19        |
| 2.1.1 Estructura De Bandas.   | 19        |
| 2.2. EL TIO <sub>2</sub> , FASES, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES QUÍMICAS.                                | 22        |
| 2.3. FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOTUBOS POR ANODIZACIÓN.  | 26        |
| 2.4. FOTOELECTROCATALISIS.  | 34        |
| 2.4.2. Interfaz semiconductor- electrolito con polarización externa.                                | 36        |
| 2.4.3. Transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito (bajo iluminación). | 37        |
| 2.4.4. FOTOCORRIENTE Y VELOCIDAD DE REACCIÓN.   | 39        |
| 2.5. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS.   | 40        |
| 2.5.1. Potencial aplicado y control del potencial.  | 40        |
| 2.5.2. Electrodo de trabajo (ET).   | 41        |
| 2.5.3. Contra electrodo (CE).   | 41        |
| 2.5.4. Compartimientos y separadores.   | 42        |
| 2.5.5. Iluminación.   | 43        |
| 2.6. DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS.   | 43        |
| 2.6.1. Construcción de un diseño factorial completo 2 <sup>k</sup> .                                | 47        |
| 2.6.2. Construcción de un diseño factorial fraccionado 2 <sup>k-p</sup> .                           | 56        |
| 2.7. ANALISIS MULTAVARIADOS.  | 60        |
| 2.7.1. Análisis por componentes principales.  | 61        |
| <b>PARTE 2: TRABAJO EXPERIMENTAL</b>  | <b>65</b> |
| <b>CAPITULO V: PARTE EXPERIMENTAL</b>   | <b>66</b> |
| 3.1. EQUIPOS EXPERIMENTALES MATERIALES Y REACTIVOS.   | 67        |

|  |     |
|--|-----|
| 3.1.1. Equipo experimental.  | 67  |
| 3.1.2. Materiales.   | 67  |
| 3.1.3. Reactivos.  | 68  |
| 3.2. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> .  | 68  |
| 3.3. DEGRADACIÓN POR FOTOELECTROCATALISIS DEL COLORANTE ÁCIDO ROJO 151 POR NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> .   | 71  |
| 3.3.1. Preparación de la solución del colorante Acid Red 151.  | 71  |
| 3.3.2. Determinación de la influencia de luz UV y el TiO <sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio como fotoelectrocatalizador sobre la degradación del Acid red 151. | 72  |
| 3.3.2.1. Instalación del equipo para la degradación del Acid red 151.  | 72  |
| 3.3.2.2. En presencia de la luz UV y aplicando corriente al TiO <sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotoelectrocatalisis).                                     | 74  |
| 3.3.2.3. En presencia de la Luz UV sin aplicar corriente al TiO <sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotocatálisis).  | 76  |
| 3.3.2.4. En presencia de la Luz UV sin la presencia del TiO <sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotolisis).  | 76  |
| 3.3.2.5. Sin la presencia de la Luz UV (en oscuridad) y con la presencia del TiO <sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio.   | 76  |
| <b>CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FISICA</b>   | 76  |
| 4.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.  | 78  |
| 4.2. DESCRIPCION DE LAS PELICULA NANOESTRUCTURADAS DE TiO <sub>2</sub> SINTETISADAS.   | 79  |
| 4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.   | 81  |
| 4.3.1. Determinación del Diámetro de los Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .   | 89  |
| 4.3.2. Optimización y Factores que afectan al Diámetro de los Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .  | 97  |
| 4.4. CARACTERIZACIÓN POR DRX.  | 101 |
| 4.4.1. Análisis por componentes principales de los espectros DRX.  | 103 |
| 4.5. CARACTERIZACIÓN POR FT-IR.  | 111 |
| <b>CAPITULO V: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUIMICA.</b>   | 118 |
| 5.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.  | 119 |
| 5.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRIA CICLICA DE BARRIDO.   | 119 |
| <b>CAPITULO VI: DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE ORGANICO ACID RED 151.</b>  | 124 |
| 6.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.  | 125 |
| 6.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO “ACID RED 151” MEDIANTE EPECTROMETRIA UV/VIS.  | 126 |
| 6.3. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO “ACID RED 151” MEDIANTE DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGANICO TOTAL (TOC).                               | 131 |

|  |            |
|--|------------|
| 6.3.1. Estudio del porcentaje de carbono orgánico total del contaminante “acid red 151” mediante diseño factorial fraccionado (23-1) y diseño factorial completo (22). | 135        |
| <b>CAPITULO VII: DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS</b>   | <b>139</b> |
| <b>PARTE 3: CONCLUSIONES</b>   | <b>140</b> |
| <b>CAPITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b>  | <b>141</b> |
| <b>CAPITULO IX: ANEXO.</b>   | <b>152</b> |
| <b>9.1. ANEXO 1</b>  | <b>153</b> |
| <b>9.2. ANEXO 2</b>  | <b>159</b> |
| <b>9.3. ANEXO 3</b>  | <b>168</b> |

### **OBJETIVOS GENERALES.**

- Preparar y caracterizar 6 películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en láminas de titanio y observar los cambios que se produce en las dimensiones del nanotubo al variar los factores de la anodización electroquímica para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .
- Realizar la fotoelectrodegradación del colorante “Acid red 151” usando como catalizador las seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en láminas de titanio por separado, observando los cambios que se produce en la fotoelectrodegradación al variar las dimensiones del nanotubo de  $\text{TiO}_2$ .

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Estudiar las condiciones fisicoquímicas necesarias para la obtención de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de anodizado electroquímico.
- Caracterizar las seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en láminas de titanio mediante la Espectrometría por radiación infrarroja (FT-IR), Voltametría cíclica de barrido (VC), Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Utilizando las herramientas estadísticas de diseño factorial fraccionado ( $2^{k-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^k$ ) Determinar cómo afecta los factores de la anodización electroquímica (concentración de HF, tiempo de anodización y potencial de anodización) en las dimensiones de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .
- Mediante el tratamiento estadístico PCA (análisis por componente), Determinar cómo está relacionado los espectros característicos (DRX) con los factores de la anodización electroquímica.



- Estudiar las propiedades catalíticas de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante la fotoelectrocatalisis en la degradación del contaminante “Acid Red 151” y comparar con la fotocatalisis y la fotolisis para cada una de las seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  usadas en la degradación usando la espectroscopia uv-vis y determinación de Carbono Orgánico Total (TOC).
- Haciendo uso de la técnica instrumental para la determinación de Carbono Orgánico Total (TOC) se determinara el porcentaje de carbono orgánico sobrante luego de la degradación del contaminante “Acid Red 151” por fotoelectrocatalisis, con los resultados se podrá utilizar como superficie respuesta para el diseño factorial fraccionado ( $2^{k-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^k$ ) y observar cómo afecta los factores de la anodización electroquímica en la degradación del contaminante “Acid Red 151”.

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación pretende desarrollar una película de nanotubos altamente ordenados de  $\text{TiO}_2$ , que es un material con una serie de propiedades casi únicas utilizadas durante muchos años en diversas aplicaciones funcionales de las cuales tenemos la **fotocatálisis**, Auto-limpieza, celda solar, catálisis, detección de gases, dopaje, biomédica, cerámicos, revestimiento de interferencia, dispositivos ópticos, etc. En los últimos años las partículas coloidales y  $\text{TiO}_2$  fueron ampliamente utilizadas para la fotodegradación de los contaminantes en fase líquida y gaseosa. Pero en el sistema suspendido se encuentran tres problemas: (a) la necesidad de etapas de separación o filtración después de la reacción de fotodegradación, (b) las partículas de agregación, especialmente a altas concentraciones, y (c) el uso problemático de un sistema de flujo continuo. Para evitar estos problemas, diversos métodos han sido desarrollados para preparar películas de  $\text{TiO}_2$  sobre los sustratos de soporte sólidos, incluyendo sol-gel, pulverización catódica, deposición química de vapor y deposición en fase líquida. Sin embargo, la eficiencia del sistema inmovilizado es mucho menor que la de las suspensiones correspondientes, a causa de la inevitable reducción de la superficie global activo asociado a la inmovilización del catalizador.

En comparación con las películas de  $\text{TiO}_2$  mencionados anteriormente,  $\text{TiO}_2$  película matriz de nanotubos, se espera que sea un fotocatalizador prometedor para superar tales inconvenientes, debido a su gran área superficial específica. Además, el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado posee una resistencia mecánica muy fuerte, ya que crece directamente sobre el sustrato de titanio por el método electroquímico de **oxidación anódica**, que se verifica a ser un proceso relativamente simple y eficiente para fabricar el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado. Y, además, el sustrato de soporte conductor es capaz de exhibir algunas propiedades interesantes de **fotoelectrocatalisis**.

## Proemio

La presente tesis, para una mayor claridad, se ha dividido en tres partes, las cuales a su vez se encuentran divididas en capítulos:

En la parte I, en la introducción, se hace una recopilación de información de la contaminación que sufre el planeta, en especial en el agua, como afecta, tipos de contaminación, como afecta los desechos orgánicos en los efluente acuíferos (río y lagunas), estudio de los métodos para la degradación de estos contaminantes PAOS (proceso de oxidación avanzada), sus aplicaciones y el tema de la tesis “fotocatalisis”. En el marco conceptual, se ha realizado una extensa revisión bibliográfica que abarca desde las características del óxido de titanio, como generar una película de nanotubos de óxido de titanio soportados en una placa de titanio mediante la anodización electroquímica, y como esta influye en la geometría de los nanotubos de óxido de titanio, aplicación de los nanotubos de óxido de titanio en la degradación vía fotocatalisis, como funciona en comparación a la fotocatalisis, como genera los radicales oxidrilos para la oxidación de contaminantes orgánicos en función a las condiciones como luz UV y temperatura. Por otro lado se dedica un capítulo en estudios estadísticos para la aplicación de optimización y diseño de experimentos y análisis de componente para aplicar en el estudio de la formación de los nanotubos de óxido de titanio. Finalmente se dedica otro capítulo a las diversas técnicas de caracterización físicas y electroquímicas empleadas en esta tesis.

En la parte II, Trabajo experimental, se encuentra los detalles de la síntesis de los electrodos de nanotubos de óxido de titanio, así como los de su caracterización física, electroquímica, su uso para la degradación fotocatalítica y comparación de diversos electrodos de nanotubos de óxido de titanio. Para un mayor orden, cada capítulo se ha dividido en secciones que contienen un alcance general sobre la metodología empleada, el instrumental, los materiales usados, los resultados experimentales y finalmente la discusión de resultados del capítulo o sección.

Finalmente la Parte III, se expone las conclusiones generales del trabajo de investigación realizado además de la referencia bibliográfica respectiva.

## LISTA DE TABLAS

|  | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1.1. Disponibilidad de los recursos hídricos a nivel nacional, según vertiente.  | 4    |
| Tabla 1.2. : Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente.   | 5    |
| Tabla 1.3.: Potenciales redox de algunas especies oxidantes.   | 9    |
| Tabla 1.4. Procesos de Oxidación Avanzada.   | 10   |
| Tabla 2.1: Localización de los átomos en la celda unitaria de rutilo y anatasa.  | 25   |
| Tabla 2.2. Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos $2^2$ , $2^3$ y $2^4$ .   | 46   |
| Tabla 2.3. Factores y dominio experimental.  | 48   |
| Tabla 2.4. Matriz de experimentos de un diseño factorial completo $2^3$ , plan de experimentación y respuestas medidas.  | 49   |
| Tabla 2.5: Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.   | 51   |
| Tabla 2.6. Matriz de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar $b_0$ se añade una columna de +. Para los efectos de interacción txT, txC y TxC, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas t y T, t y C, T y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas t, T y C. Las nuevas columnas sólo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación. | 52   |
| Tabla 2.7: Matriz de experimentos de un diseño factorial fraccionado $2^{3-1}$ , plan de experimentación y respuestas medidas.   | 57   |
| Tabla 2.8: Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.   | 59   |
| Tabla 2.9. Matriz de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar $b_0$ se añade una columna de +. Para los efectos de interacción txT, txC y TxC, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas t y T, t y C, T y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas t, T y C. Las nuevas columnas sólo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación. | 59   |
| Tabla 3.1: reactivos utilizados.   | 68   |
| Tabla 3.2: condiciones de anodización para cada película de nanotubos de $TiO_2$ .   | 70   |
| Tabla 4.1: Resultados obtenidos por MINITAB 16.  | 91   |
| Tabla 4.2: Resultados obtenidos del T-STUDENT de las películas T1, T3 y T5.  | 93   |
| Tabla 4.3: Resultados obtenidos del T-STUDENT de las películas T2, T4 y T6.  | 94   |
| Tabla 4.4 resultado proporcional a la altura de los nanotubos de $TiO_2$ .   | 95   |
| Tabla 4.5: diseño factorial $2^{3-1}$ y $2^2$ .  | 96   |
| Tabla 4.6: Resultados obtenidos del diseño factorial.  | 97   |
| Tabla 6.1: Resultados obtenidos por el TOC.  | 132  |
| Tabla 6.2: Resultados de carbono orgánico total degradado.   | 133  |
| Tabla 6.3: Diseño factorial.   | 135  |
| Tabla 6.4: Resultados obtenidos del diseño factorial.  | 136  |

## LISTA DE FIGURAS

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Figura 1.1. Esquema de distribución del agua en el planeta.  | 4           |
| Figura 1.2 El número de artículos relacionados al TiO <sub>2</sub> y titanato nanotubo como una función del año de publicación. (Los datos fueron coleccionados de la Web sciencedirect ( <a href="http://www.sciencedirect.com">http://www.sciencedirect.com</a> ) de base de datos de Ciencia utilizando a "nanotube TiO <sub>2</sub> " como las palabras claves).   | 12          |
| Figura 1.3. (a) Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal); ER: electrodo de referencia. (b) circuito con celda de dos electrodos. (c) circuito con celda de 3 electrodos. En la celda de 3 electrodos se mantiene fijo el potencial del ET con respecto a un electrodo de referencia (ER) de alta impedancia y circula corriente entre ET y CE. El control de potencial se realiza mediante un potencióstato que contiene una fuente y un circuito de realimentación que da la lectura de corriente. La celda de 3 electrodos puede operar en sentido inverso con un galvanostato que fija la corriente entre ET y CE. En este caso se mide la diferencia de potencial entre ET y ER. | 16          |
| Figura 2.1: Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.   | 20          |
| Figura 2.2: Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a T » 0 K. El color azul indica los estados ocupados por electrones; EF es la energía de Fermi.  | 21          |
| Figura 2.3: Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.  | 22          |
| Figura 2.4: Estructura de la celda unidad del cristal de TiO <sub>2</sub> en fase (a) anatasa, (a = b = 3,782 Å, c = 9,502 Å) temperatura de formación 450 °C y (b) rutilo (a = b = 4,584 Å, c = 2,953 Å) temperatura de formación 700 °C.   | 24          |
| La Figura 2.5. Esquema para los experimentos de anodización. La anodización conduce a una oxidación de las especies metálicas que forman un óxido sólido sobre la superficie del metal (a). Dependiendo de las condiciones de anodización (principalmente potencial, electrolito y temperatura), la capa de óxido sólido puede ser compacta, o nanotubular (nanoporoso), es para lograr un ideal de auto-ordenamiento de los nanotubos.  | 27          |
| La figura 2.6 Representación esquemática de la anodización de Ti (a) en ausencia de fluoruros (resultados en capas planas), y (b) en presencia de fluoruros (resultados en el crecimiento del nanotubo).   | 28          |
| Figura. 2.7. (a) Características transitorias de corriente de anodización Ti con y sin fluoruros en el electrolito, (b) la evolución correspondiente de la morfología TiO <sub>2</sub> ; (c) situación en constante crecimiento, estado que se caracteriza por tasas iguales de disolución TiO <sub>2</sub> (V1) y la formación de (V2).   | 29          |

La figura. 2.8: (a) Modelo para el crecimiento controlado de difusión de los tubos: supone es la difusión de  $[\text{TiF}_6]^{-2}$  dentro del tubo con la porosidad y la capa de difusión  $\rho$  adyacente en electrolito controla la corriente anódica. Esto conduce a una relación recta  $1/i \sim t$ ; (b) modelo para evaluar la eficiencia de corriente: suponiendo que toda la carga es la conversión de Ti a  $\text{TiO}_2$ , un espesor teórico  $t_{100}$  se obtiene. Esta aproximadamente se observa en los experimentos. Sin embargo, el análisis detallado muestra que típicamente incluso una expansión longitud del orden de 20% se obtiene. Esto se puede explicar por (c); (c) modelo para la expansión longitud, Stress 'empuja' parte del óxido de la pared, flujo de especies de óxido en la dirección de la pared del tubo tiene lugar.

Figura 2.9: (a) Esquema de los pasos de una reacción electroquímica; 1: difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo 2: procesos de relajación: reordenamiento de la atmósfera iónica ( $\sim 10\text{ns}$ ), reorientación de los dipolos del solvente ( $\sim 10\text{ps}$ ), alteración de distancias de enlace ( $\sim 10\text{fs}$ ) 3: transferencia de un electrón ( $\sim 0,1\text{fs}$ ) 4: relajación en sentido inverso a (2) 5: difusión del producto desde la superficie hacia el seno de la solución 6: proceso global de transferencia de carga (2+3+4). (b) procesos de recombinación y transferencia de electrones y huecos; Los pares electrón hueco fotogenerados que escapan a la recombinación en volumen, llegan a la superficie y pueden ser transferidos a aceptores de electrones (O) o de huecos (R). Estos procesos se indican con la flechas B y D, respectivamente. Las flechas A y C indican los procesos de recombinación en superficie (A) y en volumen (C). Otro proceso (no mostrado en la figura) es la retrodonación después de la transferencia de carga a una especie adsorbida. El tiempo de vida media de un único par  $e^- h^+$  es de aprox.  $30\text{ns}$ . En presencia de trampas superficiales, la recombinación de electrones atrapados con huecos libres o atrapados ocurre entre  $100\text{ns}$  y  $1\mu\text{s}$ .

Figura 2.10: Interfaz semiconductor - electrolito polarizada con respecto a un electrodo de referencia, para un semiconductor monocristalino tipo n. Cuando  $U=U_{fb} \equiv -V_s$ , eq, no hay diferencia entre las bandas en el seno y en la superficie del material. Si  $U > U_{fb}$ , la superficie presenta un exceso de carga positiva (agotada en electrones). Si  $U < U_{fb}$ , hay un exceso de carga negativa en la superficie por acumulación de electrones

Figura 2.11: (a) fotocorriente en función del potencial aplicado para un monocristal de rutilo con  $N_d = 10^{19}\text{cm}^{-3}$  (—) y para un film de  $\text{TiO}_2$  de 300 nm de espesor (—•—), ambas medidas en  $\text{HClO}_4$  0,1 M (pH = 3,00). Notar que la curva correspondiente al monocristal sube más abruptamente y a potenciales más negativos que la del film. (b) curva de polarización catódica para el mismo film de  $\text{TiO}_2$  (—•—) y para el mismo monocristal de rutilo (- - -) en el mismo electrolito saturado con  $\text{O}_2$

Figura 2.12: Experimentación pasiva y Experimentación activa.

Figura 2.13: Domino experimental para tres factores continuos en variables codificadas (izquierda) y dos factores continuos y uno discontinuo en variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo 2<sup>3</sup>.

Figura 2.14: Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2<sup>3</sup>.

Figura 2.15: Gráfica para los efectos principales.

Figura 2.16: Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2<sup>3</sup>-1.

Figura 2.17: grafica para los efectos principales.

Figura 2.18: Interpretación geométrica de un PCA.

|   |     |
|---|-----|
| Figura 3.1: a) Lijado de la placa de titanio, b) desengrasado de la placa de titanio y c) placa de titanio lista para la anodización.   | 69  |
| Figura 3.2: a) Equipo necesario para la anodización electroquímica, b) incremento de la corriente y c) placa de titanio anodizada.  | 70  |
| Figura 3.3: a) Placa de titanio anodizada listas para la calcinación, b) calcinación de la placa de titanio anodizada y c) oxido de titanio soportado en la placa de titanio. | 71  |
| Figura 3.4: 4-((E)-(4-((E)-(2-hydroxinafaleno-1-il)diazenil)fenil)diazenil)benzenosulfónico ácido, sodio (Acid red 151).  | 72  |
| Figura 3.5: vaso refrigerante de 19 cm x15 cm.  | 73  |
| Figura 3.6: Baño Ultratermostático Microprocesado con circulador  | 73  |
| Figura 3.7: a) Potenciostato/Galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 263 y b) programación del método de cronoamperometría.  | 74  |
| Figura 3.8: a) Instalación del equipo, b) conexión del equipo al potenciostato, c) comienzo de la fotoelectrodegradación y d) final de la fotoelectrodegradación.             | 75  |
| Figura 4.1: Imágenes de las películas de nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> , (a) "T1", (b) "T2", (c) "T3", (d) "T4", (e) "T5" y (f) "T6".                                 | 80  |
| Figura 4.2: Imagen SEM de la placa de titanio (a)(x50000) e imagen SEM de la placa de titanio (b)(x200000).   | 82  |
| Figura 4.3: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T1" para un aumento de x200000(a), x100000(b) y x50000(c).  | 83  |
| Figura 4.4: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T2" para un aumento de x100000(a), x50000 (b) y x20000(c).  | 84  |
| Figura 4.5: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T3" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).   | 85  |
| Figura 4.6: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T4" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).   | 86  |
| Figura 4.7: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T4" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).   | 87  |
| Figura 6.8: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T4" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).   | 88  |
| Figura 4.9: Diámetro de Feret.  | 89  |
| Figura 4.10: Determinación del diámetro de los nanotubos para la figura 4.3.a (a) y figura 4.6.a (b).   | 90  |
| Figura 4.11: Factores que afectan a la formación de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> .   | 100 |
| Figura 4.12: ingreso de los datos al programa The Unscrambler.  | 104 |
| Figura 5.1. Celda de cuarzo con estructura de Teflón de 5 x 4 x 3 cm.   | 120 |
| Figura 5.2. Esquema de la instalación de la celda con el potenciostato.   |     |

## LISTA DE GRÁFICOS

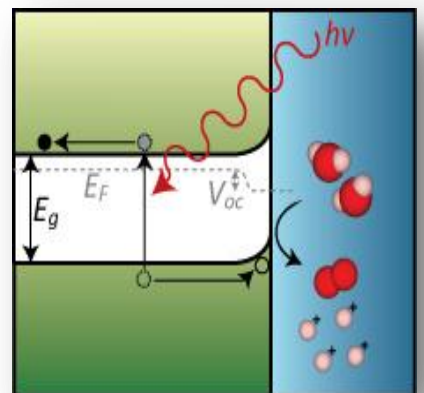
|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| Gráfica 4.1: Prueba de Bartlet para los 6 grupos de datos que corresponden para cada película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .   | 92          |
| Gráfica 4.2: Espectros de difracción de rayos X para la placa de titanio y las películas de nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizadas.  | 102         |
| Gráfica 4.3: Comparación de los espectros de difracción de rayos x de todas las películas de nanotubos de TiO <sub>2</sub> con la placa de titanio y la placa de titanio anodizado sin tratamiento térmico con los planos cristalográficos del titanio [87], TiO <sub>2</sub> anatasa [88] y TiO <sub>2</sub> rutilo [89].   | 103         |
| Gráfica 4.4: Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1 y PC2.   | 104         |
| Gráfica 4.5: Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1, PC3 y PC4.  | 105         |
| Gráfica 4.6 Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1 y PC5.  | 106         |
| Gráfica 4.7: Correlación entre las variables PC2, PC1 y PC3, PC1.  | 107         |
| Gráfica 4.8: Correlación entre las variables PC4, PC1 y PC5, PC1.  | 108         |
| Gráfica 4.9: Varianza residual de la Calibración.  | 109         |
| Gráfica 4.10: Espectro FTIR del acid red 151 con discos de KBr[90].  | 112         |
| Gráfica 4.11: Gráfica 4.11: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T1" (a) y "T2" (b).   | 113         |
| Gráfica 4.12: Gráfica 4.11: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T3" (a) y "T4" (b).   | 114         |
| Gráfica 4.13: Gráfica 4.11: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T5" (a) y "T6" (b).   | 115         |
| Gráfica 5.1: Voltametría cíclica para las películas de nanotubos de óxido de titanio soportado en la placa de titanio (T1, T2, T3, T4, T5 y T6) sumergida en una solución 0,5 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 100m V/s para "sin luz UV" y con una velocidad de barrido de 50 mV/s para "con luz UV", con una lámpara UV de 300 W de potencia. | 121         |
| Gráfica 6.1: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T1".  | 127         |
| Gráfica 6.2: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T2".  | 127         |
| Gráfica 6.3: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T3".  | 128         |
| Gráfica 6.4: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T4".  | 128         |
| Gráfica 6.5: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T5".  | 129         |



|   |     |
|---|-----|
| Gráfica 6.6: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> "T6". | 129 |
| Gráfica 6.7: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotolisis (a) y el colorante en oscuridad (b).  | 130 |
| Gráfica 6.8: Variación del porcentaje de degradación del contaminante con respecto al diámetro promedio del nanotubo de TiO <sub>2</sub> .  | 133 |

# PARTE 1: MARCO CONCEPTUAL

---





# CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

---

## **CAPITULO I: INTRODUCCIÓN**

### **1.1. CONTAMINACIÓN DE AGUAS.**

### **1.2. CONTAMINACIÓN POR CONTAMINANTES ORGÁNICOS.**

#### **1.2.1. Los efluentes textiles como contaminantes.**

#### **1.2.2. Contaminantes orgánicos del tipo AZO.**

#### **1.2.3. Métodos para remoción y eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa.**

### **1.3 LA IMPORTANCIA DE $\text{TiO}_2$ .**

### **1.4 PROPUESTA DEL USO COMBINADO DE CORRIENTE Y LUZ PARA LA OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES.**

---



### **1.1. CONTAMINACIÓN DE AGUAS.**

En la historia del planeta, la especie humana es relativamente joven. Apareció hace 100 000 años y hace solo unos 10 000 años comenzó el desarrollo de centros poblados, con la agricultura y la domesticación de animales y plantas. Desde entonces la población ha crecido continuamente, aumentando casi nueve veces desde mediados del siglo XVIII a la actualidad. La actividad humana implica, naturalmente, una interacción del hombre con su hábitat que resulta en la modificación del medioambiente. Si bien el ser humano no es la única especie capaz de alterar su entorno, ninguna otra lo hace tan rápida y profundamente. La actitud del hombre hacia el ambiente se ha transformado gradualmente desde la exploración, hasta la explotación de los recursos del planeta. El crecimiento industrial, la explotación agropecuaria y la expansión demográfica dan lugar a la aparición de emisiones y residuos. La introducción de estos residuos al medio en cantidades superiores a la capacidad de éste para eliminarlos, supone un desequilibrio en el biosistema traducido en cambios que afectan la calidad de vida y la salud de los seres que habitan el ambiente pudiendo, incluso, llegar a imposibilitar la vida de las especies existentes. Este panorama exige con premura el estudio de las formas contaminantes del medio ambiente que afectan el hábitat, así como la aplicación de las técnicas y procedimientos para su monitoreo, prevención y remediación. Uno de los tres medios susceptibles a ser contaminados es el agua. La protección de este recurso es esencial tanto por ser vital para el desarrollo de la vida como por su escasez. Si bien alrededor del 70% de la superficie terrestre está cubierta por agua, sólo un 2.5% del agua del planeta es dulce, de la cual más del 99.5% se encuentra como agua congelada (casquetes polares, glaciares) o subterránea. Debido al difícil acceso y al enorme costo tecnológico y económico que involucra la extracción de esta fracción de agua, el hombre históricamente ha recurrido al uso y explotación de ríos y lagos superficiales, los cuales representan un escaso 0.01% del agua total, una mejor apreciación se de en la figura 1.1. [1].

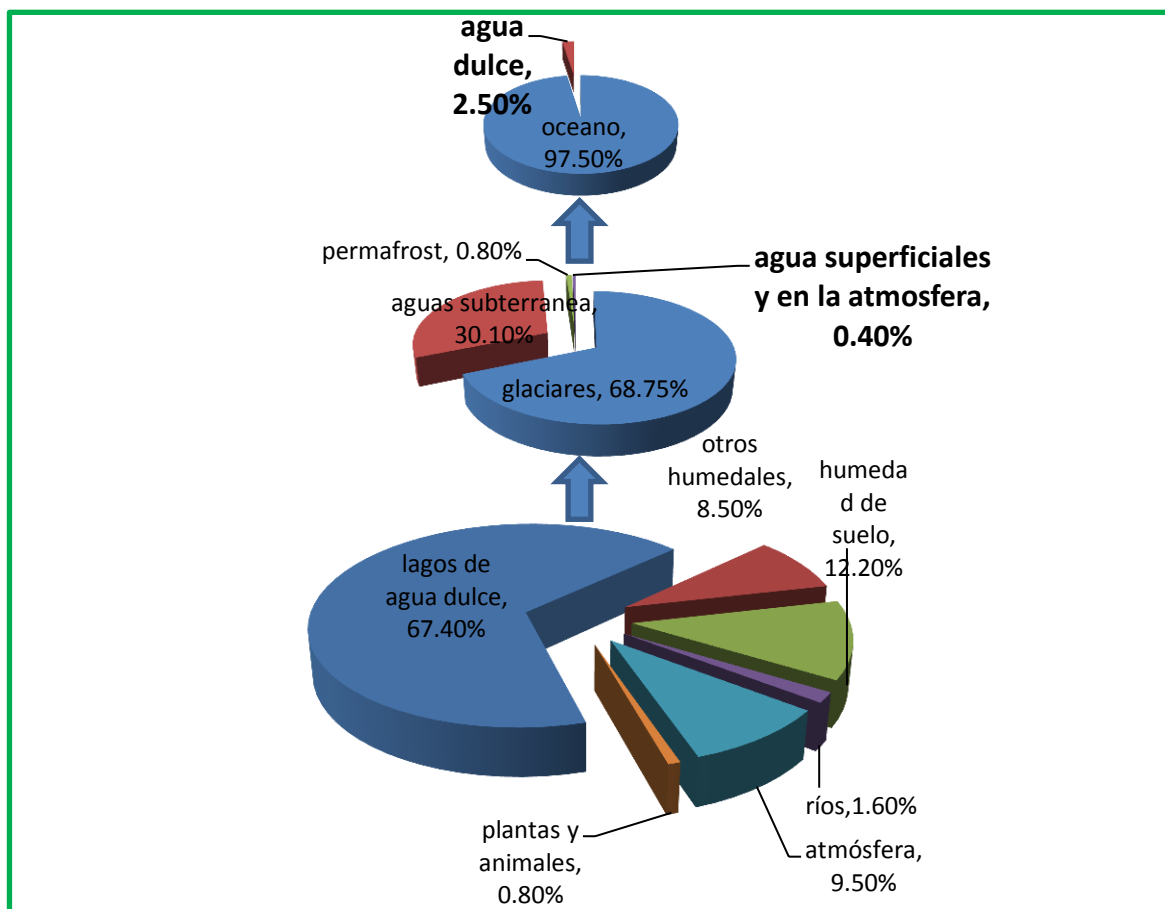


Figura 1.1. Esquema de distribución del agua en el planeta [1].

En el Perú, la distribución de la disponibilidad de los recursos hídricos según la vertiente se muestra en la Tabla 1.1.

Durante el año 2012 los sistemas de alcantarillado recolectaron aproximadamente 747,3 millones de metros cúbicos de aguas residuales, producto de las descargas de

Tabla 1.1. Disponibilidad de los recursos hídricos a nivel nacional, según vertiente [2].

| Vertiente        | Disponibilidad del agua (Hm <sup>3</sup> ) |       |                  |                  |
|------------------|--|-------|------------------|------------------|
|                  | Total                                      | %     | Agua superficial | Agua subterránea |
| <b>Total</b>     | 2 046 287                                  | 100,0 | 2 043 548        | 2 739            |
| <b>Pacífico</b>  | 37 363                                     | 1,8   | 34 624           | 2 739            |
| <b>Atlántico</b> | 1 998 752                                  | 97,7  | 1 998 752        | -                |
| <b>Titicaca</b>  | 10 172                                     | 0,5   | 10 172           | -                |

Hm<sup>3</sup> = 1 millón de metros cúbicos.



los usuarios (domésticos, comerciales, industriales y sociales). De ese volumen, sólo el 29.1% ingresaron a un sistema de tratamiento de aguas residuales, muchos de los cuales con deficiencias operativas y de mantenimiento, y el resto se descargó directamente a un cuerpo de agua (mar, ríos o lagos), se filtró en el suelo o se usó clandestinamente para fines agrícolas. Es decir, al menos 530 millones de metros cúbicos de aguas residuales pasaron a contaminar los cuerpos de agua superficial que se usan para la agricultura, pesca, recreación e incluso para el abastecimiento de agua potable. Esto constituye, un escenario que pone en peligro la salud pública, genera deterioro de ecosistemas, produce limitaciones para la agro exportación e incrementa los costos de tratamiento del agua para fines de abastecimiento poblacional [3].

### 1.2. CONTAMINACIÓN POR CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se incrementó drásticamente desde los inicios del siglo XX, debido al crecimiento exorbitante de la industria. Esto ha contribuido a la acumulación de sustancias contaminantes, en muchos casos persistentes en el ambiente, debido al aumento en la producción y uso de compuestos orgánicos de origen antropogénico. En la tabla 1.2. se listan algunas de las industrias ligadas a la polución.

**Tabla 1.2. : Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente**

|  |  |
|--|--|
| Asbestos                               | Productos farmacéuticos, perfumes cosméticos |
| Productos químicos y derivados         | Polímeros y recubrimiento                    |
| Explosivos y municiones                | Rieles de tren                               |
| Fábricas y almacenamiento de gas       | Astilleros                                   |
| Minería e industrias extractivas       | Tratamientos de residuos sólidos             |
| Producción y almacenamiento de aceites | Industrias de curtidos                       |
| Pinturas                               | Vertederos industriales                      |
| Manufacturas de plaguicidas            | Preservación de maderas                      |



Además de la industria, las prácticas agrícolas, comerciales y pesqueras, el control de vectores de enfermedades endémicas y el turismo, son otras actividades humanas productoras de contaminantes orgánicas. Muchos de estos compuestos tienen propiedades fisicoquímicas que los hacen resistentes, en grado variable, a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que causa que su vida media en el ambiente sea elevada. Además, de la persistencia, son características de gran relevancia para el comportamiento ambiental de estos compuestos tanto la solubilidad en agua como la presión de vapor, ya que éstas determinarán su movilidad. Estas propiedades varían muy ampliamente dependiendo de la naturaleza de las moléculas. Aquellos compuestos con baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y presión de vapor relativamente altas a temperatura ambiente, serán bastante volátiles y tendrán gran movilidad y representan, entonces, el grupo más peligroso y de mayor interés desde el punto de vista ambiental y de salud. Debido a estas características se han identificado estas sustancias persistentes en todos los compartimientos ambientales: aire, agua, lluvia, nieve, sedimentos y suelos de todas las regiones del mundo, incluyendo aquéllas como los océanos, desiertos y las zonas polares, que son muy remotas al sitio original de su liberación ambiental. Igualmente su presencia se ha demostrado en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y animales de zonas polares. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación, y se han podido identificar compuestos orgánicos en tejidos y secreciones de habitantes de regiones donde no hay fuentes de estas sustancias. El efecto que produce en la salud la exposición a los contaminantes orgánicos puede ser de corto o largo plazo, dependiendo del contaminante del que se trate y del carácter directo o indirecto de la exposición. Esto determinará un cuadro agudo o crónico de la sintomatología [4].

### 1.2.1. Los efluentes textiles como contaminantes.

De todos los tipos de industria, la industria textil es una de las principales industrias que se ha caracterizado por ser de las más contaminantes, ya que en este tipo de industria se requiere grandes volúmenes de agua, energía y



reactivos químicos lo que originan grandes cantidades de aguas residuales. Estos efluentes poseen elevadas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos clorados, por lo que son considerados uno de los efluentes de más difícil tratamiento [5]. De entre todos los colorantes aplicados en la industria textil, los colorantes azoicos constituyen el mayor grupo. Los colorantes azoicos, generalmente no son tóxicos. Sin embargo, bajo condiciones anaeróbicas, son degradados por microorganismos formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas [6]; también están la disminución del oxígeno disuelto, la eutrofización, la formación de compuestos recalcitrantes, la obstaculización de la luz a los cuerpos de aguas y su deterioro estético [7,8].

### 1.2.2. Contaminantes orgánicos del tipo AZO.

Un grupo azo es un grupo funcional del tipo  $R-N=N-R'$ , en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace  $-N=N-$  se denominan **azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos [9]**.

Cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto que lo contiene absorbe radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración y, además, ésta es intensa. Por esto son empleados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, etc. Por ejemplo, el p-dimetilaminoazobenceno se empleó como colorante en la margarina[10].

La presencia de otros grupos en el compuesto puede provocar que éste absorba a distintas longitudes de onda (por tanto se obtienen distintos compuestos con distintos colores). También, pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad. Asimismo, algunos grupos (por ejemplo grupos sulfónicos), sirven para que el compuesto sea soluble en el medio en el que se va a aplicar [11].





El tratamiento de efluentes textiles ha recibido atención recientemente, debido a las características tóxicas y/o recalcitrantes que presentan tanto los colorantes como los auxiliares aplicados a la fibra durante su procesamiento, los cuales limitan la eficiencia de procesos fisicoquímicos y biológicos [12]. Aunque, los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para el tratamiento de colorantes [13], la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de tinción limitan de manera apreciable su estabilidad operativa [14].

Los compuestos azo representan al menos 70% de las  $10^6$  toneladas de colorantes producidas anualmente [15]. Adicionalmente, los colorantes presentan rangos de fijación variable, por lo que se esperan pérdidas del mismo en el efluente en un intervalo del 5-20%, en el caso de colorantes azo tipo ácido y hasta un 50% para los de tipo reactivo [16]. La descarga de tales efluentes resulta problemática, debido a razones estéticas y a los efectos negativos causados por algunos de sus sub-productos de degradación, aminas aromáticas principalmente, los cuales podrían resultar tóxicos y mutagénicos [17].

### 1.2.3. Métodos para remoción y eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa.

Con el fin de remediar este tipo de situaciones, existen distintas metodologías para el tratamiento del agua que, según la naturaleza del agente activo y del cambio que provoquen en el contaminante, se clasifican en biológicos (biorremediación), químicos (cloración, oxidación térmica, yodación, etc.) y físicos (sedimentación, flotación, filtración, etc.). Éstas técnicas suelen aplicarse en forma combinada en plantas depuradoras de efluentes industriales y urbanos para procesar eficientemente aguas contaminadas por la actividad humana. Sin embargo, existen ciertos compuestos refractarios a estos métodos, los cuales resultan, en estos casos, inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior de las aguas tratadas. Es en este marco en el que, durante los últimos años, se han venido desarrollando los denominados



procesos avanzados de oxidación (PAOs). Éstas técnicas se basan en procesos fisicoquímicos que involucran la generación de especies oxidantes poderosamente reactivas, principalmente el radical  $\cdot\text{OH}$  (con excepción de algunos procesos que atacan sustancias poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos y compuestos halogenados, recurriendo a reductores químicos). En la tabla 1.3. se listan los potenciales de reducción de distintas especies

**Tabla 1.3.: Potenciales redox de algunas especies oxidantes.**

| Especie                  | E° (V, 25°C) |
|--------------------------|--------------|
| Flúor                    | 3.03         |
| Radical $\cdot\text{OH}$ | 2.80         |
| Oxígeno atómico          | 2.42         |
| Ozono                    | 2.07         |
| Peróxido de hidrogeno    | 1.78         |
| Radical perhidroxilo     | 1.70         |
| Permanganato             | 1.68         |
| Ácido hipobromoso        | 1.59         |
| Dióxido de cloro         | 1.57         |
| Ácido hipocloroso        | 1.49         |
| Ácido hipoyodoso         | 1.45         |
| Cloro                    | 0.36         |
| Bromo                    | 1.09         |
| Yodo                     | 0.54         |

Puede observarse que, después del flúor, el  $\cdot\text{OH}$  es el agente oxidante más poderoso. Esta característica le confiere gran reactividad y muy baja selectividad, haciendo posible su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos, conduciendo en muchos casos a la mineralización del contaminante (esto es, su transformación en formas minerales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos). Las constantes de velocidad para las reacciones del  $\cdot\text{OH}$  con sustancias orgánicas son generalmente elevadas (orden de  $10^8$  a  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [18]), haciendo que estos métodos resulten efectivos como tratamientos de degradación de contaminantes.



Tabla 1.4. Procesos de Oxidación Avanzada [19].

| Procesos Homogéneos   |
|---|
| a) <u>Sin soporte externo de energía.</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>).</li><li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math> y <math>O_3/OH^-/H_2O_2</math>).</li><li>• Peróxido de hidrógeno y catalizador (reacción Fenton, tipo Fenton y relacionados: <math>H_2O_2/Fe^{2+}</math>, <math>H_2O_2/Fe^{3+}</math>, <math>H_2O_2/Cu^{2+}</math>, etc.).</li></ul>  |
| b) <u>Con aporte externo de energía.</u>  |
| b1) Energía procedente de radiación. <ul style="list-style-type: none"><li>• Fotólisis directa (UV).</li><li>• Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV).</li><li>• Ozonización y radiación ultravioleta (<math>O_3/UV</math>).</li><li>• Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (<math>H_2O_2/UV</math>).</li><li>• Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (<math>O_3/H_2O_2/UV</math>).</li><li>• Catalizador, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (Foto Fenton: <math>Fe^{2+}/H_2O_2/UV</math>, <math>Fe^{3+}/H_2O_2/UV</math>, <math>Cu^{2+}/H_2O_2/UV</math>, etc.).</li></ul> |
| b2) Energía procedente de ultrasonido (US). <ul style="list-style-type: none"><li>• Ozonización y ultrasonido (<math>O_3/US</math>).</li><li>• Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (<math>H_2O_2/US</math>).</li></ul>  |
| b3) Electroquímica (e-). <ul style="list-style-type: none"><li>• Electro-Fenton (<math>Fe^{3+}/H_2O_2/e^-</math>, <math>Cu^{2+}/H_2O_2/e^-</math>).</li></ul>   |
| Procesos Heterogéneos   |
| a) <u>Sin aporte externo de energía.</u> <ul style="list-style-type: none"><li>• Ozonización catalítica (<math>O_3/Cat</math>).</li><li>• Fenton heterogéneo (<math>FeO/Fe_3O_4/H_2O_2</math>, <math>Fe_2O_3/H_2O_2</math>, <math>FeZSM-5/H_2O_2</math>, etc.)</li></ul>  |
| b) <u>Con aporte externo de energía</u>   |
| b1) Energía procedente de radiación <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Fotocatálisis heterogénea (<math>TiO_2/UV</math>, <math>ZnO/UV</math>, etc.)</b></li><li>• Fotocatálisis heterogénea con peróxido de hidrógeno (<math>TiO_2/H_2O_2/UV</math>)</li><li>• FotoFenton heterogéneo (<math>\beta-FeOOH/resina/H_2O_2/UV</math>, <math>Fe(III)/zeolita/H_2O_2/UV</math>, etc.)</li><li>• Ozonización fotocatalítica (<math>O_3/TiO_2/UV</math>)</li></ul>  |
| b2) Electroquímica (e-). <ul style="list-style-type: none"><li>• Oxidación anódica.</li></ul>   |

Los PAOs, pueden clasificarse, según el estado de agregación del sistema generador de radicales  $\cdot OH$ , en heterogéneos y homogéneos. Si bien los primeros, tienen la ventaja de una fácil separación de los productos del medio de reacción, poseen la limitación por la transferencia de materia inherente a los sistemas con más de una fase, problemas que no existen en el caso de los procesos homogéneos. En la Tabla 1.4. se da un listado de las PAOs clasificadas según el criterio mencionado.



Según la naturaleza y características del efluente a tratar, es la elección del PAO a utilizar. Estos procesos, se emplean a menudo como pre-tratamiento de procesos biológicos; como post-tratamiento para efectuar el acabado de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores o combinados entre sí, aprovechando las ventajas de cada método en particular (sono-foto, Fenton heterogéneo, foto-electro-catálisis, etc.). Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores de 5 g/L de demanda química de oxígeno. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa [19].

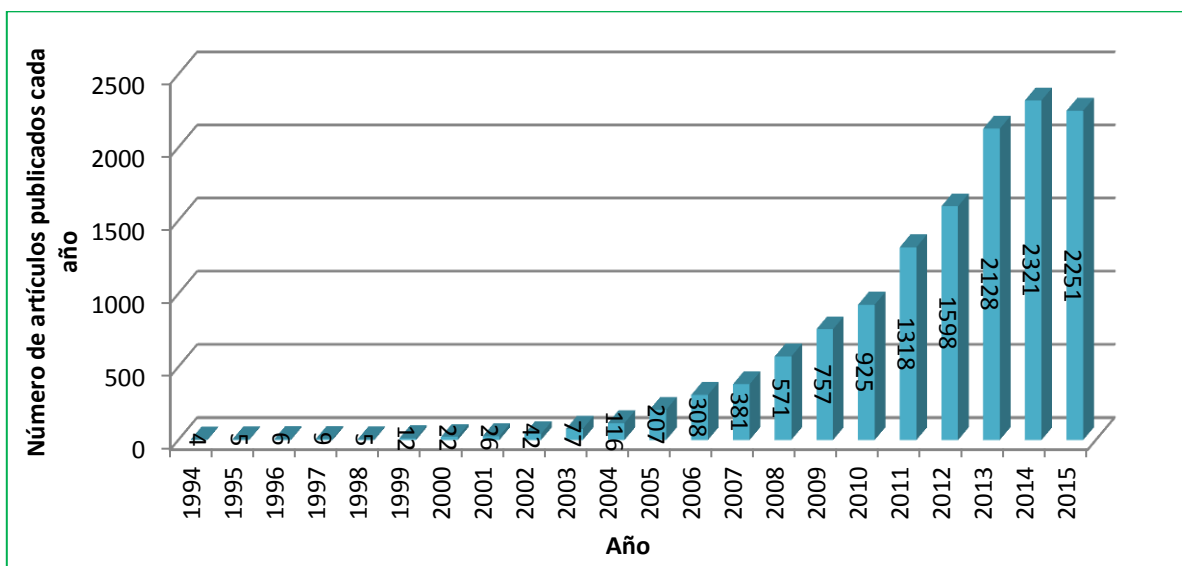
### 1.3 LA IMPORTANCIA DE TiO<sub>2</sub>.

A pesar de la abundancia relativamente alta de titanio en la naturaleza y la toxicidad baja de la mayor parte de sus compuestos inorgánicos, el costo metalúrgico de extraer metal de titanio es alto debido a la complejidad del proceso de Kroll. A finales de los 1960s, aproximadamente 80 % del titanio producido estaba usado en el industria aeroespacial [20]. Reducciones en el costo manufacturero de titanio también ha estimulado el uso de compuestos de titanio. El dióxido de titanio por mucho tiempo ha sido utilizado como un pigmento blanco en pinturas y polímeros. Después del descubrimiento de la división del agua por fotocátalisis usando al TiO<sub>2</sub> bajo luz UV [21] a finales de los 1970s, una era nueva de materiales basados a TiO<sub>2</sub> han emergido [22]. Después de los desarrollos en nanotecnología, tendencia similar ha ocurrido en la síntesis del dióxido de titanio nanoestructurado y los materiales de titanato. Inicialmente, muchos de los materiales nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>, producidos principalmente por una colección variada de técnicas sol gel, constituida en partículas esféricas cuyo tamaño difirió sobre una gran variedad hasta algunos nanómetros. Las aplicaciones más alentadoras de tal TiO<sub>2</sub> como nanomaterial fueron fotocátalisis [22].



En 1998, Kasuga y colegas [23] descubrieron la ruta hidrotermal alcalina para la síntesis de nanoestructuras de óxido de titanio teniendo una forma tubular. La búsqueda para materiales nanotubulares estaba inspirada por el redescubrimiento de nanotubos de carbón en 1991.

Los estudios de su estructura elegante y el comportamiento inusual de físico-química, significativamente han mejorado nuestra comprensión fundamental de un nanoestructura. En contraste al carbón nanoestructurado, titanato y nanotubos de dióxido de titanio están fácilmente sintetizados por métodos químicos simples (*por ejemplo* hidrotermal), usando materiales de bajo costo. Después del descubrimiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , muchos esfuerzos han sido hechos para: (a) comprenda el mecanismo de formación del nanotubo, (b) mejore el método de síntesis, y (c) a fondo estudiar las propiedades de los nanotubos. Otras morfologías alargadas de nanoestructuras de titanatos, nano-rod inclusivo, nanofibras y nanosheets, también han sido encontradas. Muchos datos han sido coleccionados y se han replanteado en las revisiones recientes [24-25].



**Figura 1.2** El número de artículos relacionados al  $\text{TiO}_2$  y titanato nanotubo como una función del año de publicación. (Los datos fueron coleccionados de la Web sciencedirect (<http://www.sciencedirect.com>) de base de datos de Ciencia utilizando a “nanotube  $\text{TiO}_2$ ” como las palabras claves).



Un método alternativo, que facilita un conjunto imponente estructurado de nanotubos con una distribución más estrecha de parámetros morfológicos, más conocida como **anodización**. La síntesis anódica fue inicialmente desarrollada para la preparación de óxido de aluminio en nanotubos, y más tarde adaptada para nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . El método incluye oxidación anódica de metal de titanio en un electrolito, usualmente conteniendo iones de fluoruro. El control de las condiciones de fabricación permite una variación en el diámetro interno de tales nanotubos del 20 al 250 nm, con un espesor de la pared del 5 al 35 nm y una longitud de hasta varios centenares de micrones [26].

Desde que el descubrimiento de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , la cantidad de material publicado referente a este tema aumenta exponencialmente año tras año (vea Figura 1.2), lo cual el gran interés. La cantidad de trabajos publicados en el área de titanatos alargados y  $\text{TiO}_2$  puede estar clasificada según varios temas: (a) la mejora en los métodos de formación del nanoestructuras para mejor controlar morfología y costos inferiores de manufactura, incluyendo estudios mecanicistas, (b) la exploración de las propiedades químicas físicas de nanoestructuras, con un nuevo enfoque en aplicaciones potenciales, y (c) el uso de titanatos alargados en una gran variedad de aplicaciones. Desde el descubrimiento de titanato nanotubo, la cantidad de trabajos publicados referente a los primeros dos temas rápidamente ha crecido (y puede estar cercano a un estado estable), mientras que el tercer tema haya aparecido sólo recientemente y experimenta un crecimiento rápido.

#### 1.4 PROPUESTA DEL USO COMBINADO DE CORRIENTE Y LUZ PARA LA OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES.

“El término catálisis describe la aceleración de una reacción lenta, aceleración que se logra aportando un camino alternativo de reacción con menor energía de activación”. Para ello se agregan catalizadores (homogéneos o heterogéneos), sustancias que participan en el proceso que conduce al estado activado, pero que



no intervienen en la estequiometría de la reacción. Por supuesto, es posible catalizar sólo reacciones termodinámicamente espontáneas, con  $\Delta G < 0$ .

Las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos son todas exoergónicas y lentas, y por lo tanto susceptibles de catálisis, si se tiene un catalizador adecuado. Las enzimas son catalizadores muy específicos que actúan aumentando la velocidad de una determinada reacción dentro de la gran cantidad de reacciones en las que puede participar un compuesto (reacciones de oxidación u otras). La fotocatalisis emplea como catalizador un semiconductor de banda prohibida ancha; a diferencia de la catálisis enzimática, la reacción de oxidación de materia orgánica es casi completamente inespecífica (por lo menos en la escala de tiempo total del proceso, si éste está bien diseñado). La novedad conceptual adicional es el uso de luz para generar el par electrón-hueco ( $h_{\text{bv}}^+$  y  $e^-$ ) que catalizan la reacción; la luz usada no se recupera, sino que se degrada, en forma de calor. De esta forma, los procesos de fotólisis heterogénea pueden o no ser verdaderamente fotocatalíticos, ya que es también posible aprovechar parte de la energía del fotón para llevar a cabo reacciones endoergónicas (basta recordar la fotosíntesis, que es esencialmente el proceso inverso al de fotooxidación catalizada por semiconductores iluminados).

La **oxidación fotocatalítica** de materia orgánica aprovecha la aceleración de la semirreacción de oxidación, en la que participan los huecos fotogenerados. En cambio, sobre la superficie de dióxido de titanio, la reacción catódica, en la que el oxígeno (u otro oxidante) debe intercambiar electrones con la superficie, **es relativamente lenta**. Usando la terminología electroquímica, esa semirreacción tiene un sobrepotencial elevado o, lo que es lo mismo, tiene una alta energía de activación. Algunas superficies metálicas son, en cambio, buenos catalizadores de estos procesos de intercambio de electrones; en el caso del oxígeno, el platino (especialmente platinizado) es uno de ellos. En otras palabras, la fotocatalisis es óptima para la reacción anódica, y la electrocatalisis para la catódica.



La presente discusión, sugiere que también es posible usar procesos **electrocatalíticos** para la destrucción de contaminantes orgánicos. En una celda electrocatalítica para tal fin, los compuestos orgánicos se oxidan cediendo electrones al ánodo y el oxígeno se reduce en el cátodo. Como la reacción de oxidación de los contaminantes orgánicos es espontánea, los electrones fluyen espontáneamente desde el ánodo hacia el cátodo. Conceptualmente, una celda electrocatalítica comparte muchos ingredientes con una celda de combustible en la cual se obtiene energía eléctrica a partir de la oxidación de materia orgánica (o hidrógeno) en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo. No hay impedimentos conceptuales para imaginar una celda de combustibles que “queme” contaminantes; sin embargo, el estado actual de la tecnología de celdas de combustibles está muy lejos de poder vislumbrar tal aplicación. Por el momento los únicos combustibles viables son hidrógeno y metanol.

La celda **fotoelectrocatalítica** busca combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para **acelerar ambas semirreacciones**. La diferencia de potencial aplicada además inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos. Queda claro pues que superpuesto a dos fenómenos de catálisis diferentes, este dispositivo requiere de dos fuentes de energía: **luz y energía eléctrica**. El objetivo final sigue siendo, sin embargo, **acelerar una reacción espontánea**. Como antes, en el caso de la remoción de metales, la distinción entre catálisis y electrólisis se vuelve borrosa, y el aprovechamiento de la fotocorriente generada puede permitir recuperar en parte la energía de la luz utilizada.

Conceptualmente, la aplicación de un campo eléctrico es una manera de aumentar la separación espacial de portadores de carga, de forma tal que los electrones sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en otro electrodo, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3.





De este modo, la reacción de reducción que normalmente limita el proceso ocurre con una energía de activación menor (o, en términos electroquímicos, con un menor sobrepotencial); consecuentemente, la velocidad de fotooxidación aumenta. Para construir este dispositivo es necesario establecer un buen

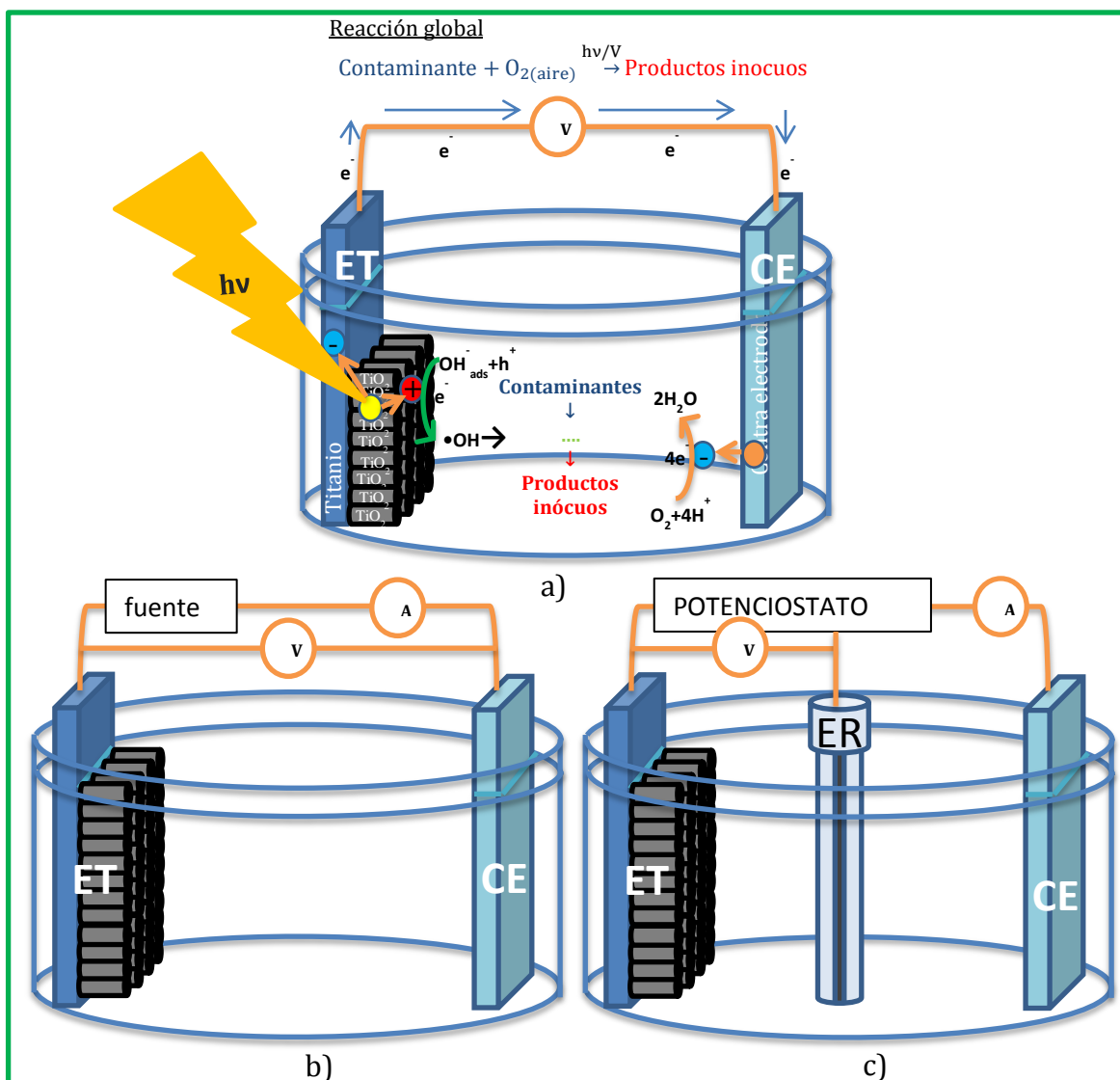
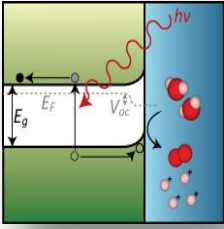


Figura 1.3. (a) Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal); ER: electrodo de referencia. (b) circuito con celda de dos electrodos. (c) circuito con celda de 3 electrodos. En la celda de 3 electrodos se mantiene fijo el potencial del ET con respecto a un electrodo de referencia (ER) de alta impedancia y circula corriente entre ET y CE. El control de potencial se realiza mediante un potenciostato que contiene una fuente y un circuito de realimentación que da la lectura de corriente. La celda de 3 electrodos puede operar en sentido inverso con un galvanostato que fija la corriente entre ET y CE. En este caso se mide la diferencia de potencial entre ET y ER [27].



contacto eléctrico, preferentemente óhmico, entre el semiconductor y el metal. Al iluminar el electrodo, se genera un flujo adicional de electrones a través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento en la concentración de electrones en la banda de conducción. Como el pasaje de corriente por el circuito modifica el potencial de cada uno de los electrodos, un dispositivo alternativo es una celda de tres electrodos como el de la Figura 1.3.c.

**El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química. En la práctica, este objetivo requiere que la transferencia de huecos a través de la interfaz sea efectiva, que el transporte de electrones a través del semiconductor sea rápido y que los contactos semiconductor / metal y semiconductor / electrolito no impongan barreras adicionales de energía.**



## CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

---

### **CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO.**

#### **2.1. MATERIALES SEMICONDUCTORES.**

##### **2.1.1 Estructura De Bandas.**

#### **2.2. EL $TiO_2$ , FASES, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES QUÍMICAS.**

#### **2.3. FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOTUBOS POR ANODIZACIÓN.**

#### **2.4. FOTOELECTROCATALISIS.**

##### **2.4.2. Interfaz semiconductor- electrolito con polarización externa.**

##### **2.4.3. Transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito (bajo iluminación).**

##### **2.4.4. FOTOCORRIENTE Y VELOCIDAD DE REACCIÓN.**

#### **2.5. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS.**

##### **2.5.1. Potencial aplicado y control del potencial.**

##### **2.5.2. Electrodo de trabajo (ET).**

##### **2.5.3. Contra electrodo (CE).**

##### **2.5.4. Compartimientos y separadores.**

##### **2.5.5. Iluminación.**

#### **2.6. DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS.**

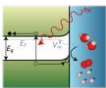
##### **2.6.1. Construcción de un diseño factorial completo $2k$ .**

##### **2.6.2. Construcción de un diseño factorial fraccionado $2k-p$ .**

#### **2.7. ANALISIS MULTAVARIADOS.**

##### **2.7.1. Análisis por componentes principales.**

---



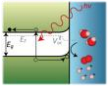
## 2.1. MATERIALES SEMICONDUCTORES.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales; las propiedades generales de estos materiales, y sus numerosas aplicaciones, son descritas por varios autores [28-29]. En este capítulo nos ocuparemos sólo de los aspectos relevantes para la fotocatalisis, tales como la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

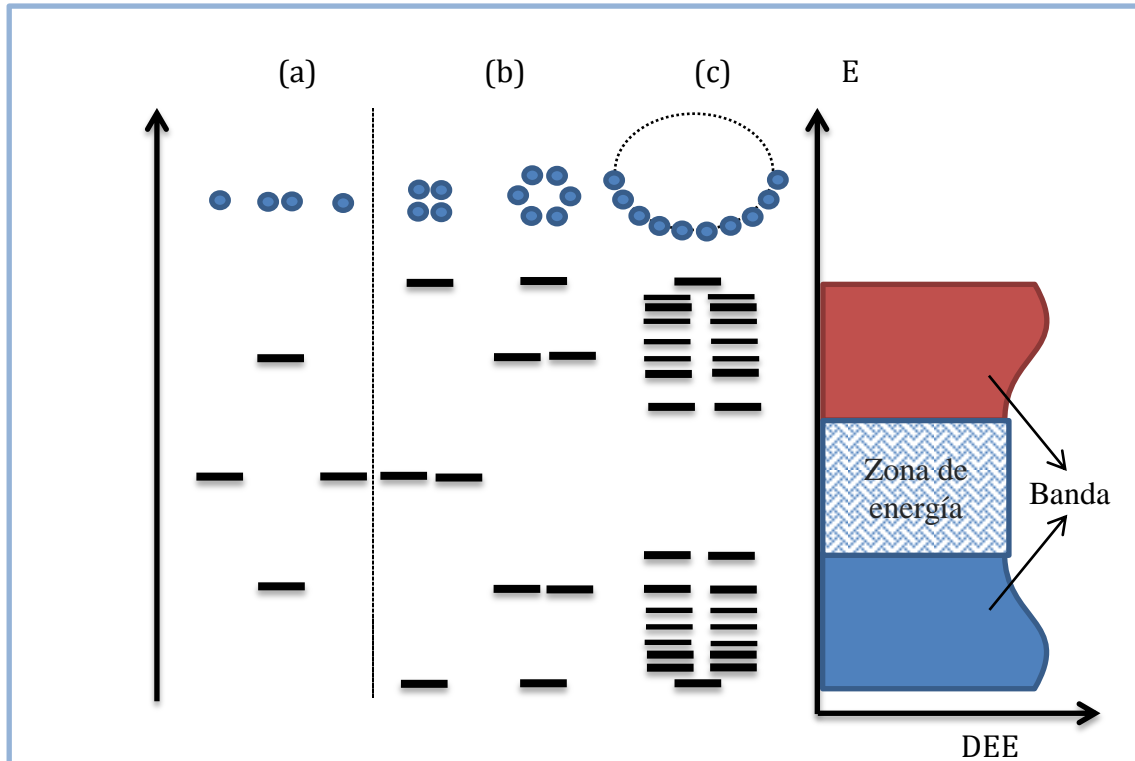
### 2.1.1 Estructura de bandas.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 2.1. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen, del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración

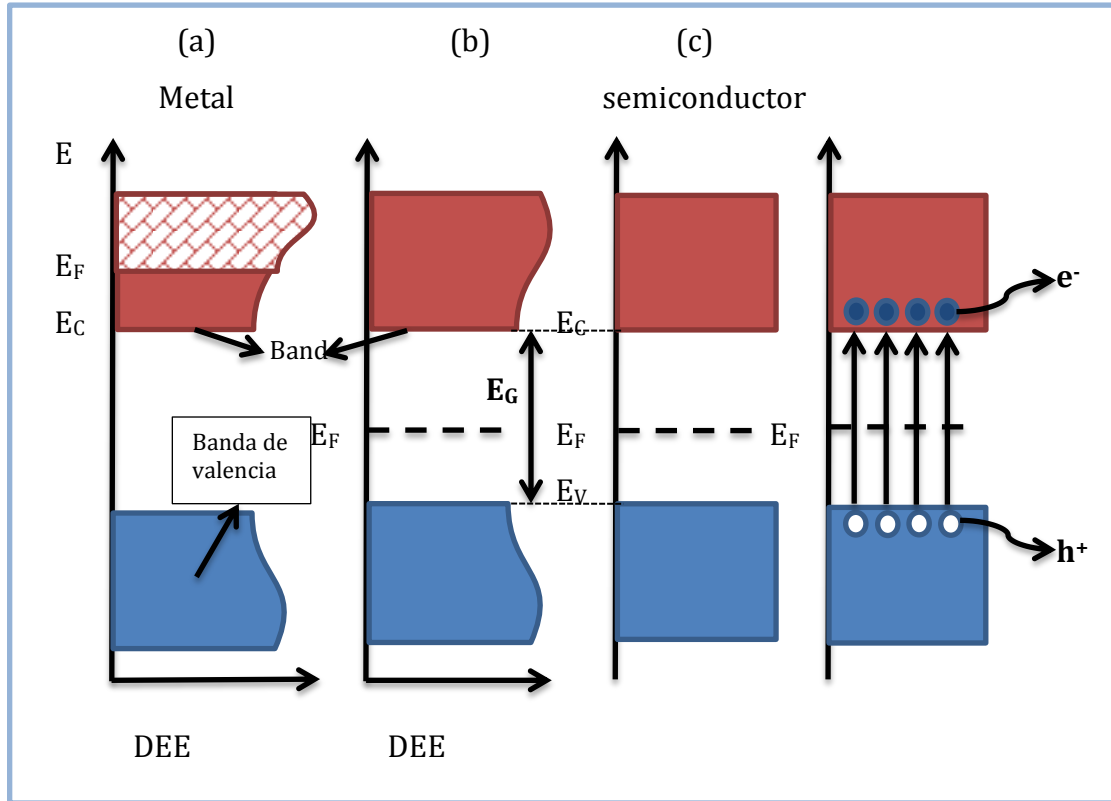
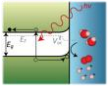


electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.



**Figura 2.1: Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.**

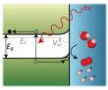
En el estado fundamental y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado), hasta un determinado valor de energía ( $E_F$ ), quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la Figura 2.2. La energía de Fermi,  $E_F$ , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_F$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_B T$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_B T$ .



**Figura 2.2:** Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a  $T \gg 0$  K. El color azul indica los estados ocupados por electrones;  $E_F$  es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ . Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas), electrones de la banda de valencia a la de conducción [30].

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 2.2.a), en los semiconductores los



portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 2.2.d). Electrones ( $e_{bc}^-$ ) y huecos ( $h_{bv}^+$ ) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo [31].

Algunos semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores son:  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $CdSe$ ,  $ZnO$ , y  $ZnS$ , entre otros, para los cuales se muestran en la figura 2.3 los potenciales de banda en electrolito acuoso a  $pH=1$  :

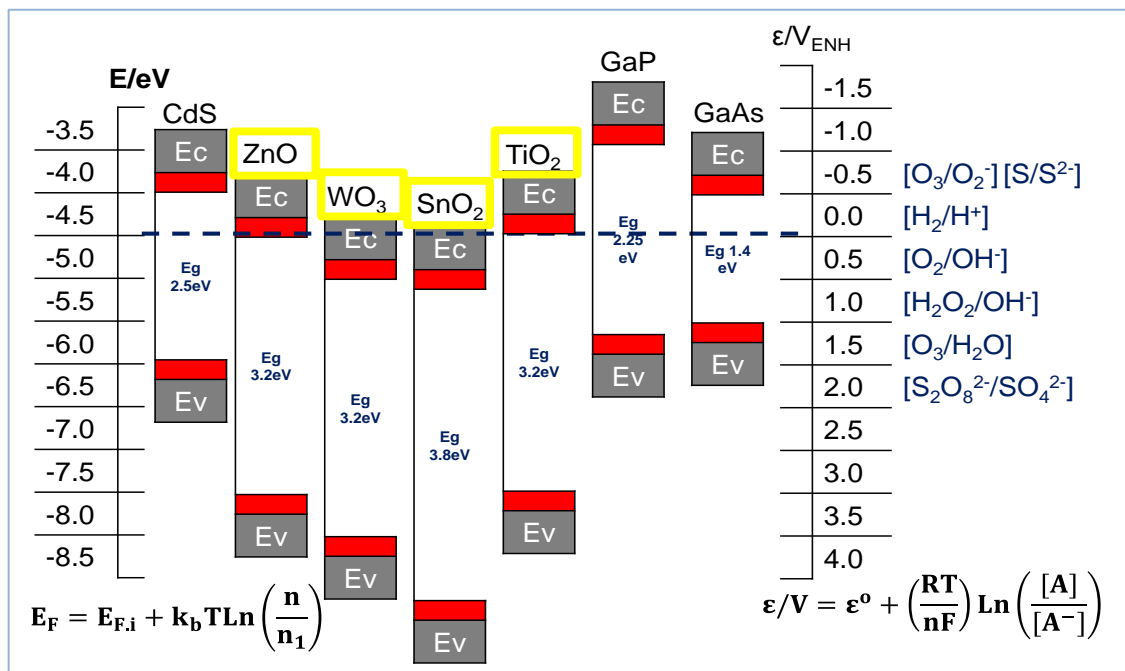
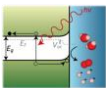


Figura 2.3: Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

## 2.2. EL $TiO_2$ , FASES, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES QUÍMICAS.

El dióxido de titanio es un material extensamente investigado debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, ópticas y físico-químicas [32]. El  $TiO_2$  es utilizado como pigmento blanco en pinturas y cosméticos, como aislante en

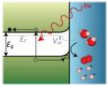


transistores MOSFETS, como catalizador en celdas solares para la producción de energía eléctrica y como recubrimiento protector contra la corrosión. Su alto índice de refracción y su alta constante dieléctrica le permiten ser un excelente recubrimiento óptico en lentes, fibras ópticas y espejos dieléctricos. Se ha estudiado también que el uso del  $\text{TiO}_2$  como película protectora en implantes médicos mejora su bio- y hemo-compatibilidad, al mismo tiempo que incrementa su dureza y su resistencia al desgaste [33]. Entre las aplicaciones que han provocado mayor atención en estas películas semiconductoras se encuentra su utilización como material en sensores de gases tóxicos como el monóxido de carbono y el metano [34,35]. El empleo de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en la degradación foto-asistida de moléculas orgánicas, es otra de las áreas más investigadas sobre este material. Este proceso presenta un extenso rango de aplicaciones, entre ellas: purificación o potabilización de agua, esterilización o desinfección de superficies, purificación de aire, etc. [36,37]. Es por ello que en la literatura, ya sea en artículos o en libros, se discuten aspectos científicos y técnicos sobre fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  [38].

Las estructuras cristalinas del rutilo y la anatasa del  $\text{TiO}_2$  se describen comúnmente mediante diferentes arreglos del mismo bloque constructor: un grupo de  $[\text{TiO}_6]^{2-}$  donde el átomo de titanio (catión), se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones), situados en las esquinas de un octaedro distorsionado [39]. Cada estructura se caracteriza por una distorsión particular del octaedro y por diferentes patrones de apilamiento. En todas las modificaciones naturales del  $\text{TiO}_2$ , el octaedro está distorsionado, donde los dos átomos de oxígeno (átomos apicales), están ligeramente más distantes del átomo central de titanio que los cuatro restantes (átomos ecuatoriales) [40].

Las celdas primitivas convencionales del rutilo y la anatasa se muestran esquemáticamente en la Figura 2.4. En ambas estructuras existen seis átomos por





celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetría [41]. La anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos).

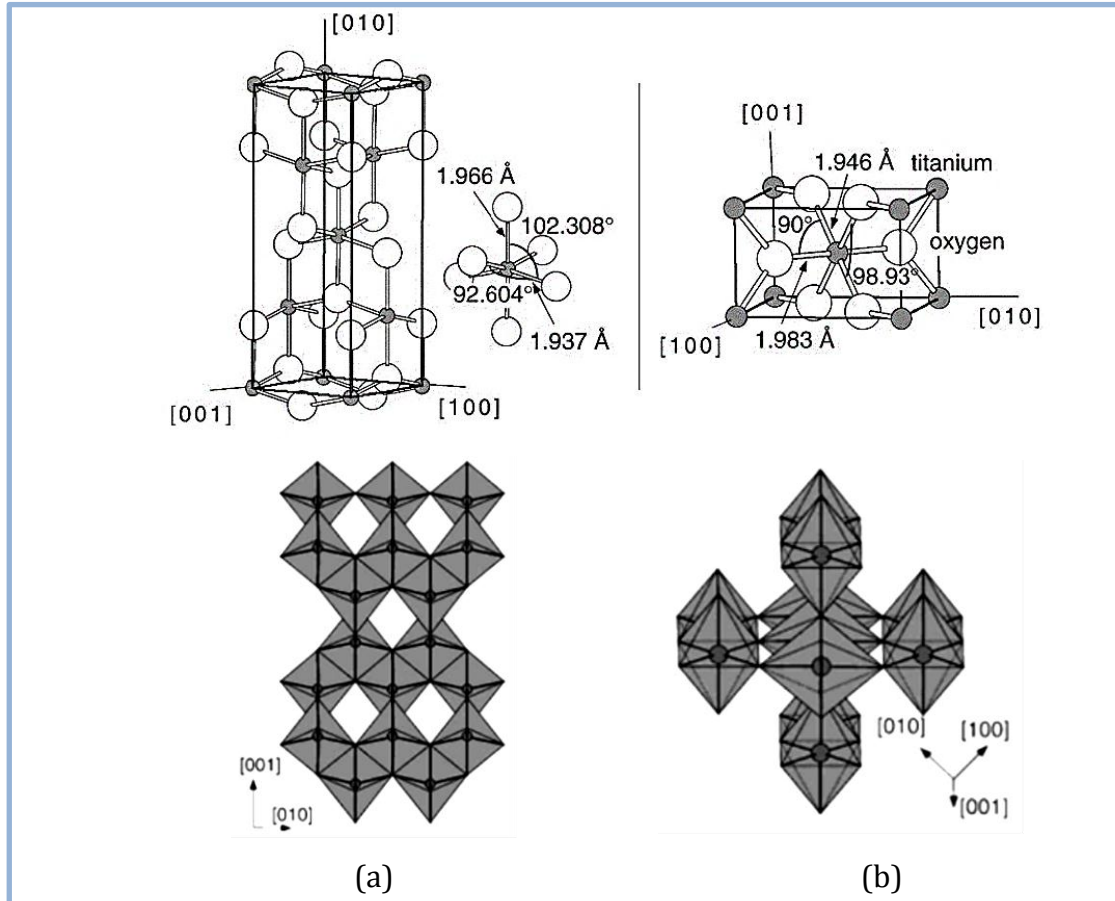
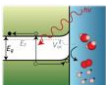


Figura 2.4: Estructura de la celda unidad del cristal de  $\text{TiO}_2$  en fase (a) anatasa, ( $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ ) temperatura de formación  $450^\circ\text{C}$  y (b) rutilo ( $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ ) temperatura de formación  $700^\circ\text{C}$ . [32].

Además de los dos parámetros estándares,  $a$  y  $c$  de la red tetragonal de Bravais, se requiere de un parámetro interno ( $u$ ) para determinar completamente las dos estructuras [42]. El parámetro ( $u$ ), describe las posiciones relativas de los átomos de oxígeno y de titanio: si un átomo de titanio se localiza en el origen, entonces sus dos átomos de oxígeno (apicales) estarán localizados a  $(0, 0, \pm uc)$  y  $(\pm ua, \pm ua, 0)$ , con una distancia apical Ti-O  $uc$  y  $\sqrt{2}ua$  para la anatasa y el rutilo,



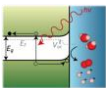
respectivamente. La ubicación de los átomos en la celda unitaria se describe en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1: Localización de los átomos en la celda unitaria de rutilo y anatasa [32].**

|    |   | Rutilo                     | Anatasa            |
|----|---|----------------------------|--------------------|
| Ti | 1 | (0,0,0)                    | (0,0,0)            |
| Ti | 2 | (a/2,a/2,c/2)              | (0,a/2,c/4)        |
| O  | 1 | (-ua, -ua, 0)              | (0,0, -uc)         |
| O  | 2 | (+ua, +ua, 0)              | (0,0, +uc)         |
| O  | 3 | (a/2, - ua, a/2 + ua, c/2) | (0, a/2, c/4 - uc) |
| O  | 4 | (a/2, + ua, a/2 - ua, c/2) | (0, a/2, c/4 + uc) |

Los átomos de titanio, por lo tanto, están distribuidos de tal forma que cada átomo de oxígeno es al mismo tiempo un átomo ecuatorial para un átomo de titanio y un apical para el otro átomo de titanio en la celda unitaria. Es por lo anterior, que el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en uno de sus bordes de 5.25 u. a. (valor para un octaedro regular) a menos de 4.8 u.a., y consecuentemente el octaedro sufre una elongación en el borde contrario de hasta 5.74 u.a. Esta interpretación de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , con la distorsión del octaedro, permitió a Pauling predecir la estructura de la brookita en 1929 [42].

Para el caso ideal de un tetraedro perfecto  $u = 1/4$ . Los titanios ocupan las posiciones (0,0,0), y todos los oxígenos son equivalentes y se localizan en (0,0,u). Esta estructura se describe frecuentemente como formada por las cadenas de octaedros  $[\text{TiO}_6]^{2-}$  conectadas a través de sus vértices). Estos octaedros están distorsionados y presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que



involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c (apicales,  $d_{100}$ ); y cuatro mas cortas (ecuatoriales,  $d_{110}$ ) entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno ecuatoriales restantes, que no forman un plano, sino que describen un tetraedro alargado a lo largo del uno de sus ejes [43].

La estructura del rutilo está más densamente empaquetada que la de la fase anatasa. Como punto de referencia, la densidad de las fases anatasa y rutilo son de  $3.830 \text{ g cm}^{-3}$  y de  $4.240 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente [44]. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, que en contraste, presenta una estructura abierta, siendo al menos 10% menos densa que el rutilo. La notable diferencia de densidades entre la anatasa y el rutilo desempeña un factor importante en las propiedades de las dos estructuras [45]. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan solo aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica [46].

### 2.3. FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOTUBOS POR ANODIZACIÓN.

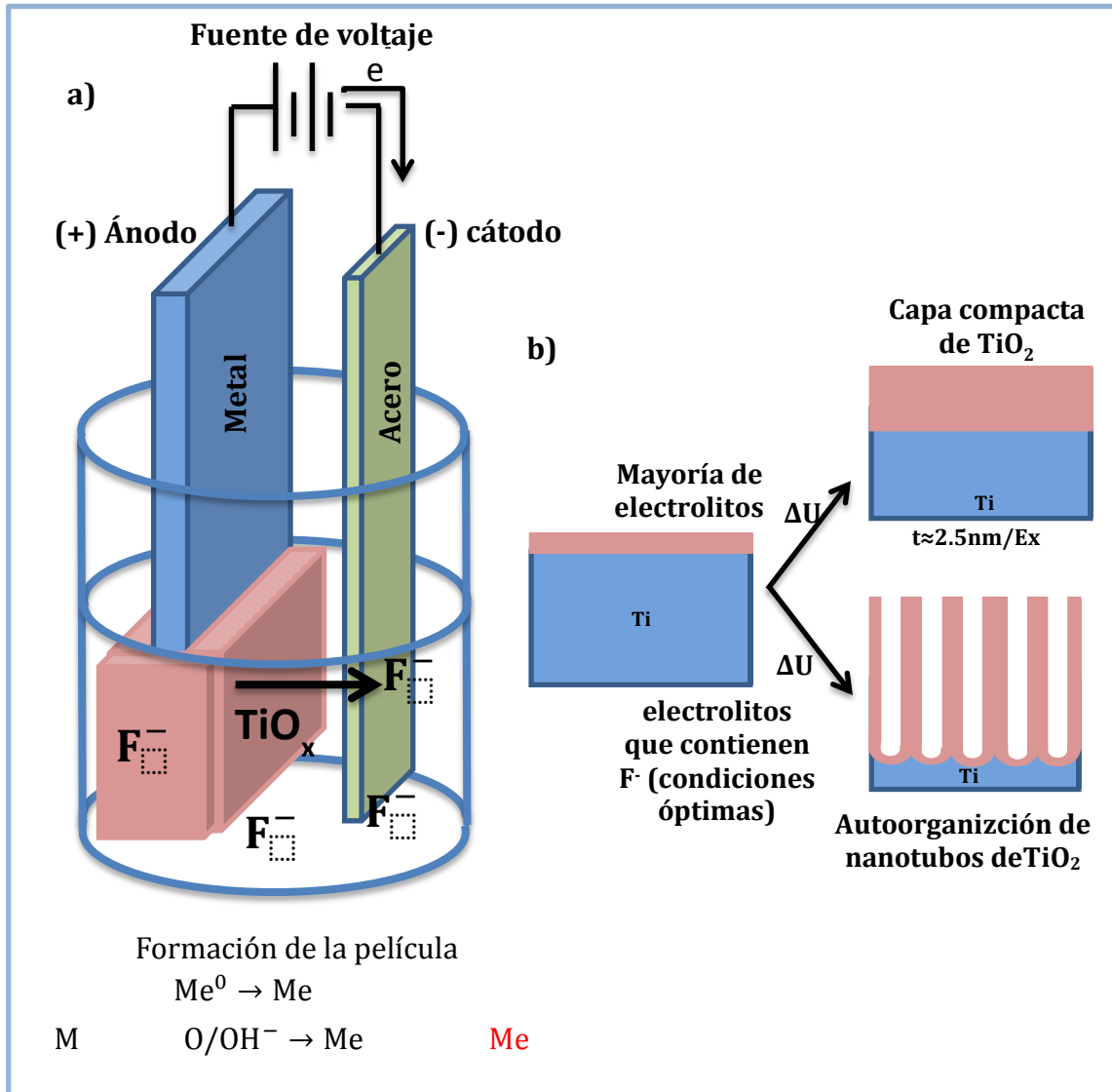
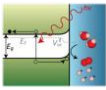
El crecimiento anódico de óxidos compactos sobre superficies del metal y la formación de tubos están, en un enfoque más simple, gobernado por una competición entre la formación de óxido anódico según la reacción (1).

(1)

La química de la disolución de óxido en forma de complejos de fluoruro solubles, está dada por;

(2)

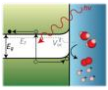
La formación directa de los complejos de campo alto catiónico, son transportados desde la interface electrolito/óxido:



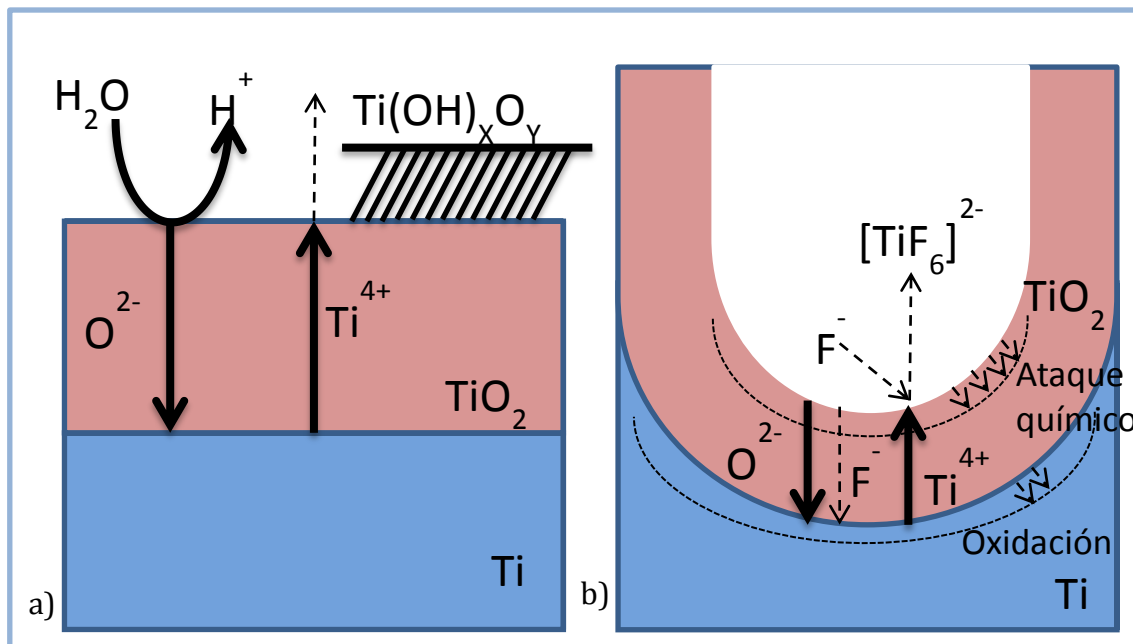
La Figura 2.5. Esquema para los experimentos de anodización. La anodización conduce a una oxidación de las especies metálicas que forman un óxido sólido sobre la superficie del metal (a). Dependiendo de las condiciones de anodización (principalmente potencial, electrolito y temperatura), la capa de óxido sólido puede ser compacta, o nanotubular (nanoporoso), es para lograr un ideal de autoordenamiento de los nanotubos.

(3)

La reacción (1) describe el crecimiento de óxido sobre una superficie metálica anodizada en un electrolito libre de iones  $F^-$ , tal como se representa

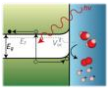


esquemáticamente en la figura 2.5. Las especies oxidadas metálicas reaccionan con los iones  $O_{(ac)}^{2-}$  (desde  $H_2O$ ) para formar una capa de óxido insoluble. Además el crecimiento del óxido es controlado por el campo eléctrico asistido que transporta los iones ( $O_{(ac)}^{2-}$  y  $Ti_{(ac)}^{4+}$ ) a través del óxido en crecimiento. Como el sistema está bajo una tensión constante, el campo eléctrico dentro del óxido se reduce progresivamente por el aumento de espesor de óxido, el proceso es auto-limitante. La figura 2.6.a muestra un esquema de proceso transitorio para anodización de Titanio en un electrolito libre de fluoruro. La intensidad del campo disminuye, lo cual conduce a una disminución de corriente exponencial y por lo tanto el crecimiento de una capa de óxido compacta con un espesor finito. Si el ion que llega a la interfaz



La figura 2.6 Representación esquemática de la anodización de Ti (a) en ausencia de fluoruros (resultados en capas planas), y (b) en presencia de fluoruros (resultados en el crecimiento del nanotubo).

óxido/electrolito no se hace soluble por complejación con F<sup>-</sup>, una capa de hidróxido precipitará en la mayoría de los electrolitos [47]. Esta capa es típicamente suelta y porosa y no contribuye a los efectos del campo; pero ejerce, en cierta medida, efectos retardantes en la difusión.



En presencia de iones de fluoruro, el proceso en la superficie se vuelve menos plano, como se muestra esquemáticamente en la figura. 2.6.b. Esto es principalmente, debido a dos efectos del ion fluoruro: (i) la capacidad de formar complejos de  $[\text{TiF}_6]_{(\text{ac})}^{2-}$  solubles en agua de acuerdo con la reacción (2), y (ii) el radio iónico pequeño que los hace adecuados para producir el crecimiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y ser transportado a través del óxido por el campo aplicado (por lo que compiten con  $\text{O}_{(\text{ac})}^{2-}$  transportado).

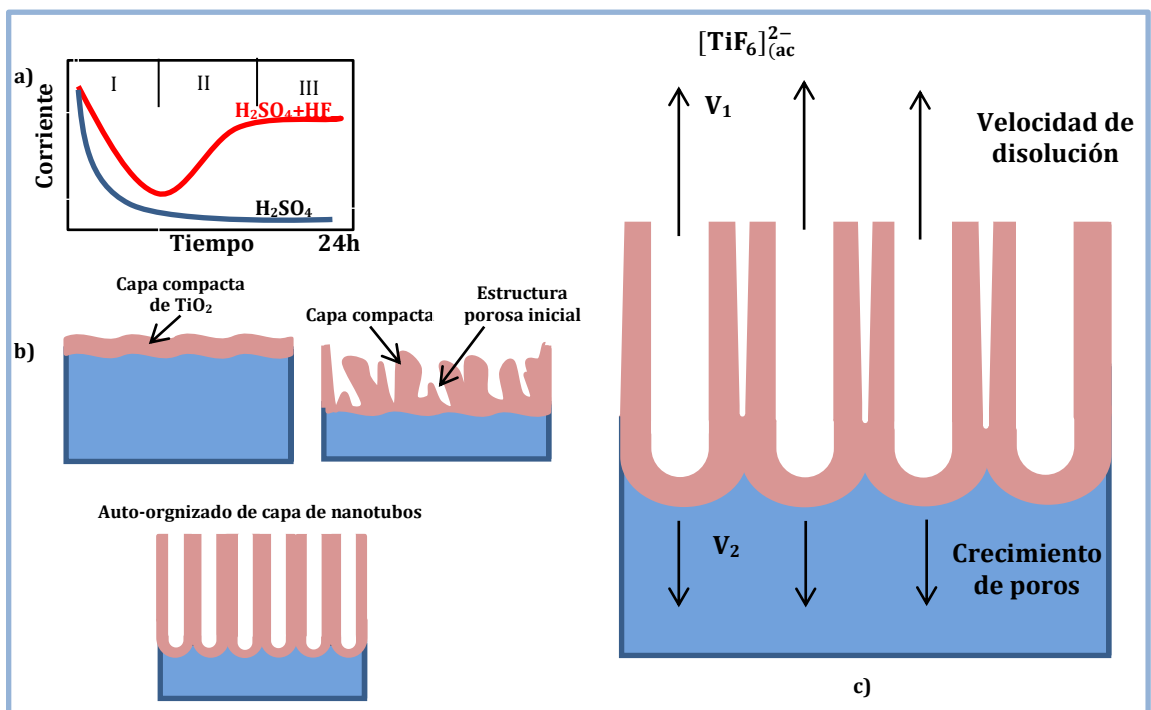
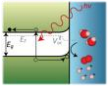


Figura. 2.7. (a) Características transitorias de corriente de anodización Ti con y sin fluoruros en el electrolito, (b) la evolución correspondiente de la morfología  $\text{TiO}_2$ ; (c) situación en constante crecimiento, estado que se caracteriza por tasas iguales de disolución  $\text{TiO}_2$  ( $V_1$ ) y la formación de ( $V_2$ ).

La capacidad de formación de complejos conduce a un ataque químico permanente (disolución) de  $\text{TiO}_2$  evitando que el ion  $\text{Ti}^{4+}$  precipitara, como

$\text{O}$ , y llegara a la interfaz óxido/solución, puede solubilizar a  $[\text{Ti}$

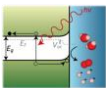
(reacción (3)), antes de reaccionar a un precipitado  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_y$ . Como resultado, la curva de tiempo actual para los fluoruros electrolíticos que contengan se aparta del clásico campo alto de crecimiento (Fig. 2.7.a). Esto es, después de un



decaimiento exponencial inicial (fase I), la corriente aumenta de nuevo (fase II), con un desfase de tiempo que es más corto, siendo mayor la concentración de fluoruro, entonces, la corriente alcanza un estado casi estable (fase III), esto aumenta la corriente en el estado estacionario con la concentración de fluoruro en aumento [48].

Este tipo de curva de tiempo actual se ha reportado como una auto-organizada formación de poros para otros materiales. Típicamente, tal comportamiento actual puede atribuirse a las diferentes etapas en el proceso de formación de poros, como se ilustra esquemáticamente en la figura. 2.7.b. En la primera etapa, un óxido se forma como barrera, dando lugar a una disminución de corriente (I). En la siguiente etapa, la superficie está localmente activada y los poros comienzan a crecer al azar (II). Debido al crecimiento de los poros aumenta el área activa y la corriente aumenta. Después de algún tiempo, muchos poros han iniciado con un crecimiento ramificado. Por lo tanto, los poros individuales empiezan a interferir unos con otros, y comenzar a competir por la corriente disponible. Esto conduce bajo condiciones optimizadas para una situación en la que los poros igualmente comparten la corriente disponible, y el auto-ordenamiento bajo condiciones de estado estacionario se establece (III). En efecto, la fase de iniciación de poro ser monitoreado por imágenes de SEM, exactamente con la secuencia descrita en la figura. 2.7.b. [49].

El hecho de que el espesor de la capa y la densidad de corriente alcance un valor límite después de un tiempo de polarización determinado, puede ser explicado por una situación de estado estacionario representado en la figura. 2.7.c. Durante el crecimiento de anodización continua del óxido tiene lugar en la interface interna, y la disolución química de la capa de óxido se produce simultáneamente. El estado de equilibrio se establece cuando la tasa de crecimiento de los poros en la interface óxido metálico es idéntica al espesor de la reducción de la velocidad de disolución de la película de óxido en la interfaz externa. En esta situación, la capa de óxido de nanotubos sólo continúa a través del sustrato de titanio sin

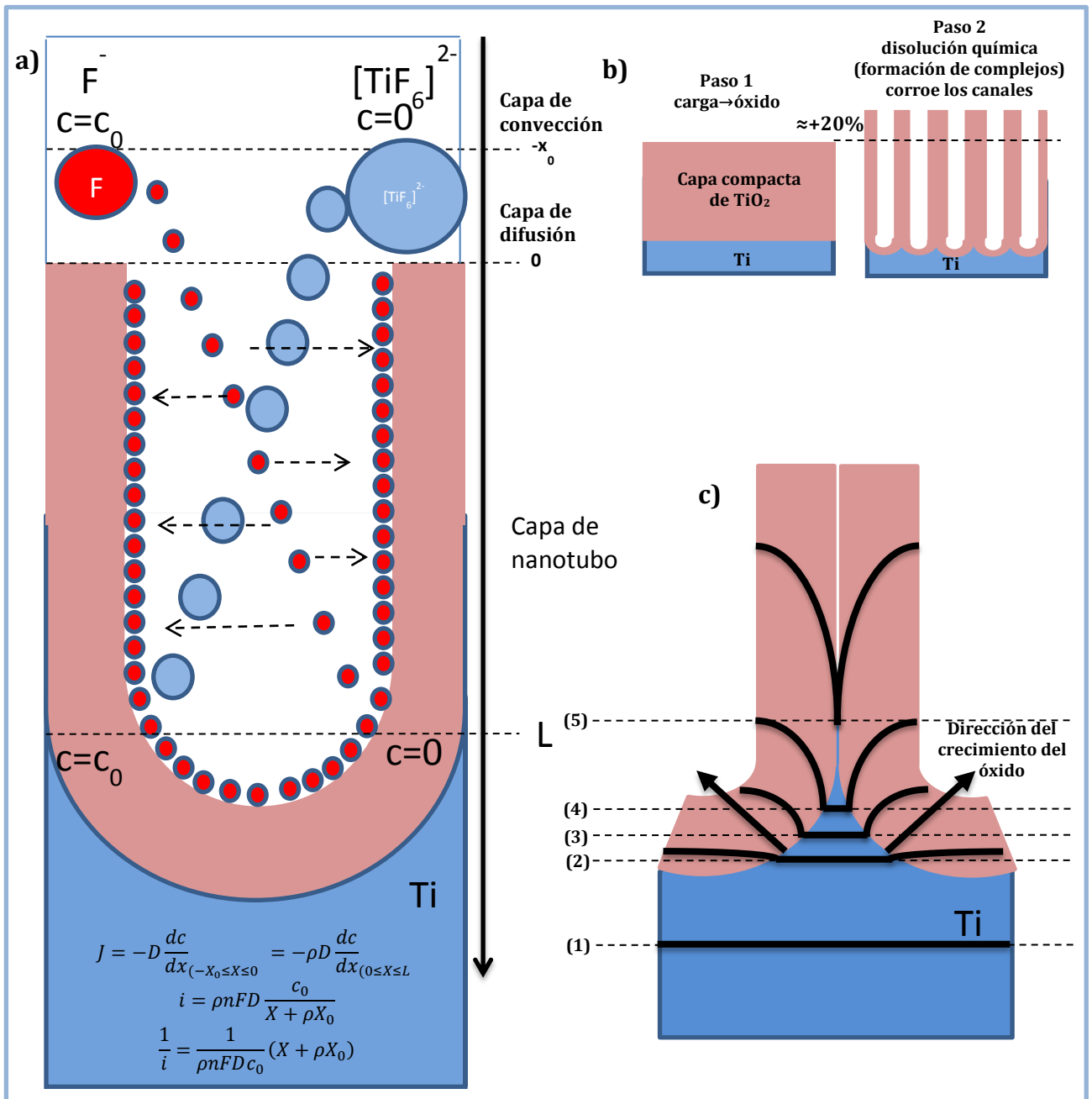
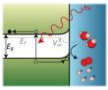


engrosamiento de la capa de óxido. Como las densidades de corriente de estado estacionario son típicamente altas, esto se produce incluso con una velocidad comparativamente alta. Este hallazgo explica también los rendimientos de corriente bajas (para la formación de óxido) en electrolitos ácidos (3-10%), y, en particular, su caída continua con el tiempo de anodización extendida.

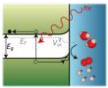
Hay que notar que la disolución química de  $\text{TiO}_2$  se produce, por supuesto, sobre la longitud completa del tubo, con lo que los tubos con el tiempo cada vez más extendida en forma de V en la morfología, es decir, en las partes superiores de los tubos poseen paredes significativamente más delgadas que en sus partes inferiores [49, 50]. La razón para la separación en tubos, en lugar de una estructura nanoporosa, todavía no es totalmente clara, sin embargo, puede ser atribuida a la acumulación de especies de fluoruro en la parte inferior del tubo y por lo tanto para el establecimiento de un anión más débiles (y más solubles) que está contenido en la estructura de poros y entre vecinos / tubos.

En cuanto a la velocidad de crecimiento de los tubos y el paso determinante de la velocidad, es evidente que algunas veces de crecimiento más largos (generalmente después de varios minutos), el crecimiento se vuelve difusión controlada como se representa esquemáticamente en la figura 2.8a. Esto significa que la difusión de las especies de fluoruro a la parte inferior del tubo, o el transporte de reaccionar  $[\text{TiF}_6]_{(\text{ac})}^{2-}$  especies convierte en la actual determinación. Hasta el momento, cuando la disolución química de los tubos se inicia acortándolos significativamente, la longitud de los tubos es por lo tanto, controlada por la difusión [50]. El modelo se indica en la ecuación (4) en la que  $1/i$  es proporcional a la longitud del tubo y, en efecto, observado para muchos sistemas [50]. Teniendo en cuenta la relación entre la longitud del tubo y la carga eléctrica total, un modelo adecuado es asumir que primero todos los actuales (carga) se traduce en un óxido de un espesor dado, a continuación, la disolución (y complejación) sólo químicamente graba canales de este material. En otras





La figura. 2.8: (a) Modelo para el crecimiento controlado de difusión de los tubos: supone es la difusión de  $[TiF_6]_{(ac)}^{2-}$  dentro del tubo con la porosidad y la capa de difusión  $\rho$  adyacente en electrolito controla la corriente anódica. Esto conduce a una relación recta  $1/i \sim t$ ; (b) modelo para evaluar la eficiencia de corriente: suponiendo que toda la carga es la conversión de Ti a  $TiO_2$ , un espesor teórico  $t_{100}$  se obtiene. Esta aproximadamente se observa en los experimentos. Sin embargo, el análisis detallado muestra que típicamente incluso una expansión longitud del orden de 20% se obtiene. Esto se puede explicar por (c); (c) modelo para la expansión longitud, Stress 'empuja' parte del óxido de la pared, flujo de especies de óxido en la dirección de la pared del tubo tiene lugar [49, 50].



palabras, el espesor de la capa de tubo es esencialmente reflejado por el espesor de una capa hipotética y compacta correspondiente. Esto significa que en términos de longitud de tubo, una eficiencia de 100% de la corriente se obtiene, mientras que en términos de masa oxidada (o volumen) debido a los canales, por supuesto, se obtiene una menor eficiencia. En general, este modelo se mantiene bien en las primeras etapas de crecimiento del tubo [51], sin embargo, sorprendentemente se encuentra en experimentos que los tubos son incluso aproximadamente 10-20% más largo que esta expectativa de longitud efectiva (como se representa en la fig. 2.8.b). Por lo tanto, se ha propuesto que durante el crecimiento del tubo de un mecanismo de flujo es operativo, [50] como se observa para el que empuja el óxido de encima de la pared, como se muestra esquemáticamente en la figura. 2.8.c. (por ejemplo, debido a los efectos del estrés), y por lo tanto, conduce a la expansión “a priori” de una sorprendente longitud.

$$- = \text{—————} \quad (4)$$

Dónde:

**i**: Corriente de anodización

**n**: numero de moles

**F**: Constante de Faraday

**D**: Coeficiente de difusión

**C** : Concentración de iones F<sup>-</sup>

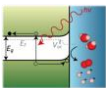
**X**: LONGITUD DEL NANOTUBO

**X** : Capa de Nernst

**ρ**: Capa de difusión adyacente en electrolito

#### 2.4. **FOTOELECTROCATALISIS.**

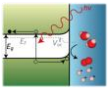
Los reactores fotocatalíticos cuyo diseño se basa en el uso de sólidos en suspensión requieren de una etapa de proceso para la separación y recuperación del catalizador.



El empleo de catalizadores soportados sobre un sustrato provee una alternativa para suprimir la etapa de separación pero en este caso, además de las reacciones superficiales y de transferencia de carga, el transporte de materia hacia (reactivos) o desde (productos) la superficie del semiconductor puede limitar la velocidad de fotodegradación (Figura 2.9.a). Esta limitación difusional pone en evidencia la baja eficiencia cuántica para la generación de radicales en la superficie del semiconductor, que es aproximadamente 4% [52], ya que deben coincidir en la superficie la llegada del fotolito desde la solución con la presencia de huecos fotogenerados o con la de radicales  $\text{-OH}^\bullet$  (huecos atrapados en estados superficiales). En primera aproximación, el origen del bajo rendimiento cuántico es la alta velocidad de recombinación entre electrones y huecos con respecto a la transferencia de carga a aceptores en solución.

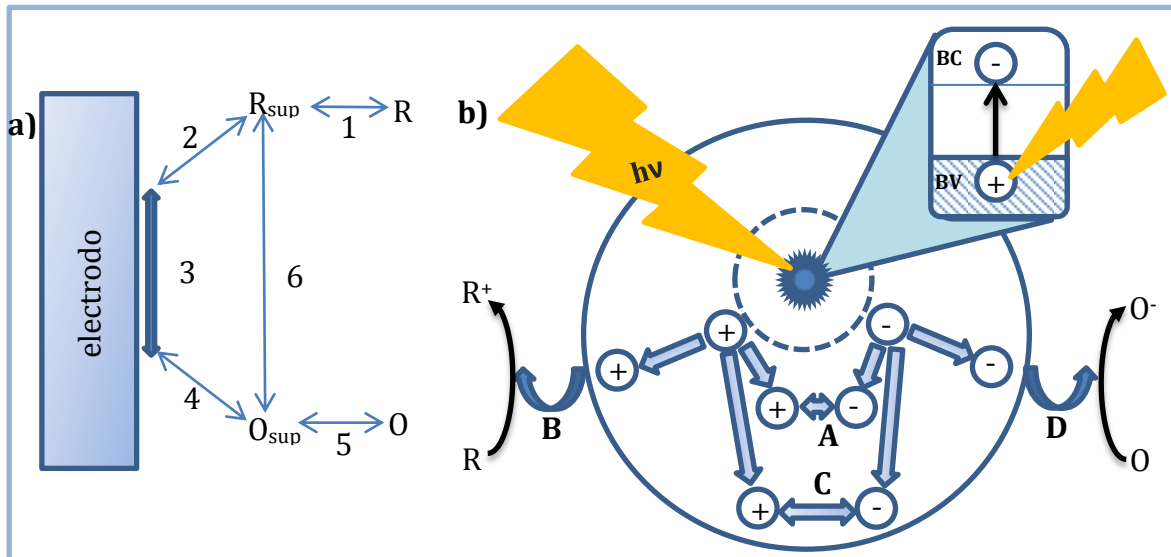
Una vía para aumentar la eficiencia cuántica y por lo tanto, para optimizar el funcionamiento del fotocatalizador soportado, es minimizar la recombinación de pares electrón - hueco fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y de huecos a sus respectivos aceptores. Minimizar la recombinación implica aumentar la disponibilidad de portadores de carga para los procesos de oxidación y de reducción que ocurren en sitios de la superficie espacialmente diferenciados.

Cada partícula de  $\text{TiO}_2$  puede pensarse como una celda electroquímica a escala atómica (Figura 2.9.b). Un electrodo, el cátodo, es el sitio donde un electrón fotogenerado es atrapado en la superficie (como  $\text{Ti}^{3+}$ ) y posteriormente transferido a un aceptor de electrones, O, en el electrolito. El otro electrodo es el sitio donde el hueco atrapado (radical  $\text{-OH}^\bullet$ ) es transferido a un aceptor de huecos (o dador de electrones), R, también en el electrolito. Como ya se ha visto en otros capítulos, O suele ser  $\text{O}_2$ , aunque también son eficientes otros aceptores de electrones como algunos cationes metálicos, o peróxido de hidrógeno. El aceptor de huecos es normalmente el contaminante a mineralizar. Cuando los portadores atrapados no son rápidamente transferidos a especies en solución o adsorbidas, ocurren cambios



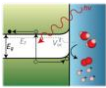
químicos en la superficie del mismo semiconductor que pueden conducir a la disolución del material.

En estado estacionario, la velocidad de oxidación por huecos es igual a la de reducción por electrones. Si el  $O_2$  no se reduce a una velocidad apreciable, los electrones se



**Figura 2.9:** (a) Esquema de los pasos de una reacción electroquímica; 1: difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo 2: procesos de relajación: reordenamiento de la atmósfera iónica ( $\sim 10$ ns), reorientación de los dipolos del solvente ( $\sim 10$ ps), alteración de distancias de enlace ( $\sim 10$ fs) 3: transferencia de un electrón ( $\sim 0,1$ fs) 4: relajación en sentido inverso a (2) 5: difusión del producto desde la superficie hacia el seno de la solución 6: proceso global de transferencia de carga (2+3+4). (b) procesos de recombinación y transferencia de electrones y huecos; Los pares electrón hueco fotogenerados que escapan a la recombinación en volumen, llegan a la superficie y pueden ser transferidos a aceptores de electrones (O) o de huecos (R). Estos procesos se indican con la flechas B y D, respectivamente. Las flechas A y C indican los procesos de recombinación en superficie (A) y en volumen (C). Otro proceso (no mostrado en la figura) es la retrodonación después de la transferencia de carga a una especie adsorbida. El tiempo de vida media de un único par  $e^- h^+$  es de aprox. 30ns. En presencia de trampas superficiales, la recombinación de electrones atrapados con huecos libres o atrapados ocurre entre 100ns y 1 $\mu$ s [52].

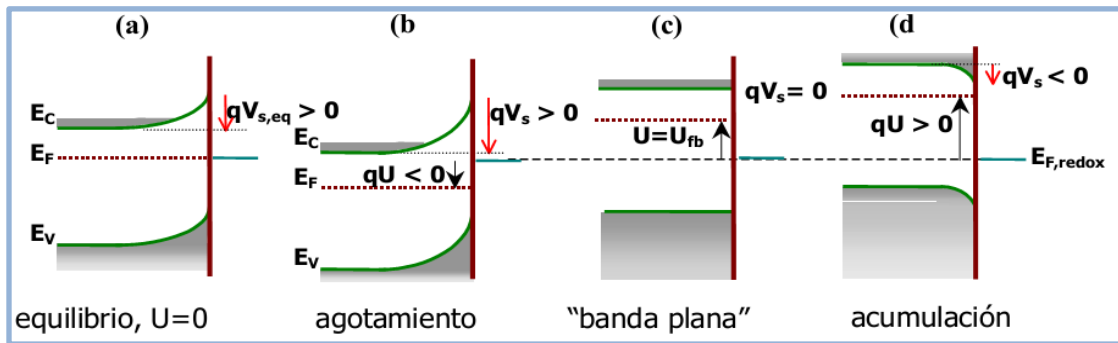
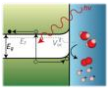
acumulan en el semiconductor; y aumenta la recombinación hasta que la suma de las velocidades de recombinación y transferencia de electrones iguala la velocidad de fotogeneración



#### 2.4.1. Interfaz semiconductor- electrolito con polarización externa.

Cuando un electrodo semiconductor está polarizado con respecto a un electrodo de referencia, como en el caso de la Figura 1.3.C, el sistema se aleja de la condición de equilibrio; el nivel de Fermi se mueve con respecto al potencial electroquímico de la solución (Figura 2.10) y cambia la carga en la superficie [53-54]. La posición del fondo de la banda de conducción en la superficie de los óxidos metálicos semiconductores en medios acuosos, ( $E_{c,s}$ ) suele estar fijada por un equilibrio ácido-base. En estas condiciones, mover el nivel de Fermi del sólido con respecto al de la solución implica modificar el doblado de las bandas con respecto a la posición de equilibrio. Para un semiconductor tipo n, a medida que el potencial aplicado,  $U$ , es más positivo (energía más negativa), la superficie tiene una mayor carga positiva y aumenta la extensión de la región de agotamiento,  $W$ , (Figura 2.10.b). Cuando el potencial aplicado es tal que no hay diferencia de potencial entre el seno del material y la superficie, las bandas son “planas” (Figura 2.10.c). Esta condición corresponde a un único potencial para cada sistema, llamado potencial de banda plana, para el cual se verifica  $U_{fb} = -V_{s,eq}$ . En cambio, si el potencial es más negativo que  $U_{fb}$ , se forma una región de acumulación, con un exceso de electrones en la superficie con respecto al seno del material (Figura 2.10.d). Dado que para un determinado semiconductor  $V_{s,eq}$  depende sólo del nivel de Fermi de la solución,  $U_{fb}$  es función de la composición del electrolito y, en particular para óxidos, del pH de la solución [55]. El potencial de banda plana se determina experimentalmente con medidas de capacidad, empleando el modelo de Mott-Schottky para juntas metal-semiconductor [56-57]. A partir de este análisis, se puede expresar el potencial aplicado en términos del potencial de banda plana y de la caída de potencial en la región de carga espacial, ecuación (5).

$$- U_{fb} = -V_s \quad (5)$$



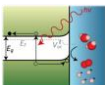
**Figura 2.10: Interfaz semiconductor - electrolito polarizada con respecto a un electrodo de referencia, para un semiconductor monocristalino tipo n. Cuando  $U=U_{fb} \equiv -V_{s,eq}$ , no hay diferencia entre las bandas en el seno y en la superficie del material. Si  $U > U_{fb}$ , la superficie presenta un exceso de carga positiva (agotada en electrones). Si  $U < U_{fb}$ , hay un exceso de carga negativa en la superficie por acumulación de electrones [57].**

Cuando se modifica externamente el potencial  $U$ , se está cambiando la concentración de electrones en la superficie con respecto a los valores de equilibrio. Para un semiconductor tipo n, la densidad de electrones en la superficie aumenta a medida que el potencial aplicado es más negativo que  $U_{fb}$ , ecuación (6).

$$= \frac{|q|U}{kT} = \frac{|q|C_{s,eq} U}{kT} \quad (6)$$

#### 2.4.2. Transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito (bajo iluminación).

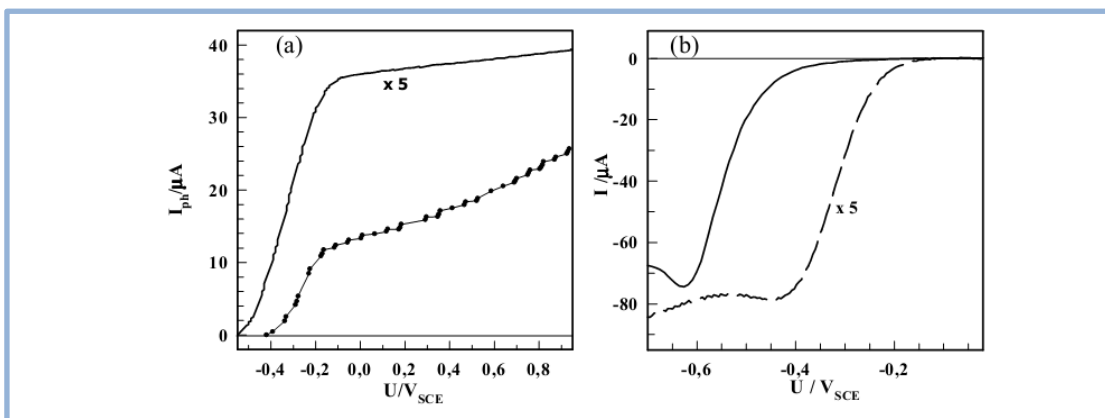
Para un semiconductor tipo n, la densidad de huecos (portadores minoritarios) en la superficie aumenta significativamente bajo iluminación, mientras que la de electrones permanece prácticamente constante. Para cualquier situación tal que  $U > U_{fb}$ , el campo en la interfaz impulsa los huecos hacia el electrolito y los electrones hacia el seno del sólido. Si no hubiera recombinación, por cada fotón absorbido se obtiene un electrón y un hueco, y la corriente bajo iluminación es el producto de la carga generada por cada fotón (equivalente a dos unidades de carga electrónica) por el flujo fotónico,  $\Phi_o$ . Como la luz se atenúa al penetrar en el sólido, disminuye la cantidad de pares electrón-hueco a medida que nos alejamos de la superficie sobre la cual incide la luz (que no necesariamente es la



expuesta al electrolito). Además, sólo una fracción de los huecos,  $\beta(U)$ , escapa a la recombinación en volumen (Figura 2.9.b). La ecuación (7) de la expresión general de la fotocorriente [58].

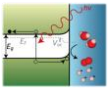
$$I = |q|\Phi_0(1 - \beta(U)e^{-\alpha W(U)}) \quad (7)$$

La Figura 2.11.a y 2.11.b muestran, respectivamente, curvas de fotocorriente y de polarización anódica para películas (de 300 nm de espesor) y para monocristales (rutilo,  $N_d = 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) de  $\text{TiO}_2$ . La corriente oscura esta medida en un electrolito saturado con  $\text{O}_2$  (aceptor de electrones) y corresponde a la reacción:  $\text{O}_2 + e_{bc}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ . La fotocorriente está medida en el mismo electrolito saturado con  $\text{N}_2$  y corresponde a la reacción:  $\text{H}_2\text{O} + 2h_{bv}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ . En general, las películas de  $\text{TiO}_2$  presentan curvas de corriente oscura ( $I$ ) vs.  $U$  similares a las de un material compacto y cristalino mientras que las de fotocorriente ( $I_{ph}$ ) tienen una subida más suave; la diferencia se atribuye a una mayor fracción de recombinación en los defectos del material [59].



**Figura 2.11:** (a) fotocorriente en función del potencial aplicado para un monocristal de rutilo con  $N_d = 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (—) y para un film de  $\text{TiO}_2$  de 300 nm de espesor (—•—), ambas medidas en  $\text{HClO}_4$  0,1 M (pH = 3,00). Notar que la curva correspondiente al monocristal sube más abruptamente y a potenciales más negativos que la del film. (b) curva de polarización catódica para el mismo film de  $\text{TiO}_2$  (—•—) y para el mismo monocristal de rutilo (- - -) en el mismo electrolito saturado con  $\text{O}_2$  [58].

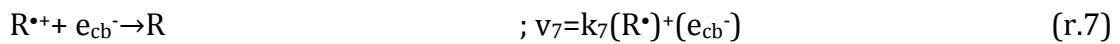
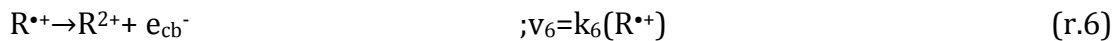
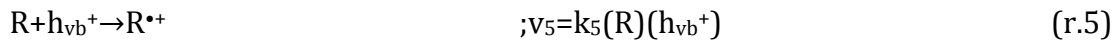
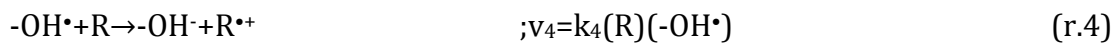
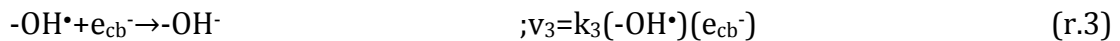
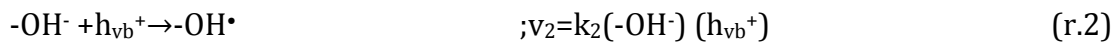
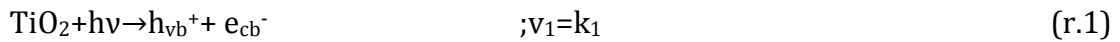
El formalismo desarrollado para un semiconductor ideal (ecuación (7)) tampoco es estrictamente aplicable a materiales nanoparticulados y nanoporosos [60]. Cuando las partículas son suficientemente pequeñas, no se desarrolla



completamente la región de carga espacial en el interior del semiconductor y las junturas entre partículas generan barreras de potencial adicionales [61].

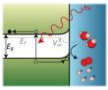
#### 2.4.3. Fotocorriente y Velocidad de Reacción.

En una celda fotoelectroquímica, en ausencia de reacciones directas entre el oxidante y la materia orgánica, la fotocorriente provee una medida de la velocidad de reacción ya que, por cada hueco que se transfiere circula un electrón por el circuito. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que algunos intermediarios pueden inyectar electrones en la banda de conducción. Un esquema cinético sencillo de fotooxidación de una especie R está dado por las ecuaciones (r.1)-(r.7) [62].



El paso (r.1) corresponde a la generación de pares efectivos electrón - hueco (descontando la recombinación). Los pasos (r.2) y (r.5) corresponden a la transferencia de huecos a especies en superficie, mientras que el paso (r.4) corresponde a la oxidación del fotolito R mediada por radicales  $-\text{OH}^\bullet$ . Los pasos (r.3) y (r.7) describen la recombinación con electrones en la banda de conducción; (r.6) describe la inyección de electrones en la banda de conducción que ocurre cuando energía del par  $\text{R}^\bullet/\text{R}^{2+}$  se ubica encima del fondo de la banda de conducción. Este conjunto de reacciones elementales lleva a las siguientes ecuaciones diferenciales:





$$\frac{d[h^+]}{dt} = -v_6 - \dots \quad (8)$$

$$\dots = - \dots \quad (8b)$$

$$\dots = -v_6 - \dots \quad (8c)$$

$$\dots = - \dots \quad (8d)$$

En la ecuación (8b), F es la constante de Faraday y "A" el área del electrodo. Suponiendo que la electroneutralidad se alcanza instantáneamente,  $(d[h_{vb}^+]/dt=d[e_{cb}^-]/dt)$ , se obtiene la ecuación (9) para la fotocorriente:

$$\dots = - \dots \quad (9)$$

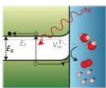
Los pasos de transferencia de huecos a especies adsorbidas o en solución junto con los de inyección de carga conducen a un incremento de la fotocorriente. Por el contrario, los pasos de recombinación llevan a una disminución de  $I_{ph}$ .

## 2.5. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS.

Para el diseño de reactores fotoelectroquímicos, deben tenerse en cuenta los factores de hidrodinámica y transporte de masa, bien conocidos en la tecnología electroquímica [63-64] y los factores de iluminación propios de los reactores fotoquímicos.

### 2.5.1. Potencial aplicado y control del potencial.

En general, el potencial aplicado no supera los 2 V (medidos contra electrodo de Ag/AgCl). El uso de potenciales más positivos no mejora la separación hueco electrón y puede dar origen a reacciones secundarias puramente electroquímicas, con el consiguiente desaprovechamiento de energía. En general



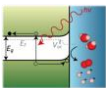
se escoge el modo potencioestático, con sistemas de tres electrodos (ver Figura 1.3.c), fijando el potencial del fotoánodo con respecto a un electrodo de referencia (ER). Sin embargo, en ciertos casos no se encuentran grandes diferencias entre un reactor de dos (Figura 1.3.b o de tres (Figura 1.3.c) electrodos [65].

### 2.5.2. Electrodo de trabajo (ET).

Se debe demostrar que el fotoánodo es resistente a la corrosión y a la abrasión producida por el líquido mediante pruebas de largo plazo. Para alcanzar valores bajos de resistencia a la corriente eléctrica, se usan electrodos de películas delgadas (espesor  $< 1 \mu\text{m}$ ) soportadas sobre sustratos conductores. El tipo de sustrato depende de la geometría de la celda y de la iluminación. Los sustratos más comunes son vidrio conductor o titanio, y la película de  $\text{TiO}_2$  se prepara ya sea por “dip-coating” o “spin-coating” a partir de suspensiones, o por el método sol-gel, para este caso se preparó la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización electroquímica[65].

### 2.5.3. Contra electrodo (CE).

La reacción en el CE debe tener el menor sobrepotencial posible y generalmente se prefiere la reducción de  $\text{O}_2$ , que favorece la longitud de oxidación y no la liberación de  $\text{H}_2$ . La reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , que es atractiva como una forma de conversión del residuo en combustible fácilmente utilizable, se realiza más eficientemente acidificando la solución en el compartimiento del CE. En algunos casos se busca aprovechar la corriente producida por iluminación del fotoánodo para reducir metales en el CE, para lo cual hay que seleccionar el material de acuerdo con el metal a depositar. Hasta el momento, los CE más empleados se construyen en platino que, como ya se dijo, es un excelente catalizador para la reducción de  $\text{O}_2$ . También se han obtenido buenos resultados con carbón vítreo

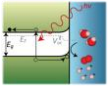


[66], y se ha propuesto el uso de cátodos de acero inoxidable, para este trabajo se usó como cátodo el rutenio.

#### 2.5.4. Compartimientos y separadores.

Algunos modelos de celdas fotoelectroquímicas ubican al fotoánodo y al CE en compartimientos separados para evitar la mezcla de los productos generados en cada electrodo. Los resultados de estos diseños son dispares y dependen del fotolito empleado, cambio de pH durante la reacción y el potencial de reducción de las distintas especies. Se ha encontrado tanto un aumento [67-68] como una disminución de la eficiencia [69]. A modo de ejemplo, se ha mineralizado ácido fórmico con reducción simultánea de Cu(II) a Cu(0), en un reactor de un solo compartimento [70], mientras que para la oxidación de ácido oxálico y reducción simultánea de Ag(I) a Ag(0) se obtuvieron buenos resultados sólo con reactores de dos compartimentos [68].

En los diseños de dos compartimentos, para mantener la electroneutralidad, se utilizan separadores que permiten el intercambio de iones. Los separadores permeables (o diafragmas), se construyen habitualmente de vidrio poroso que limita inespecíficamente la migración de aniones y cationes de un compartimento al otro. Los separadores semipermeables (o membranas) emplean una matriz polimérica con grupos iónicos fijos que actúan como intercambiadores de aniones; estas membranas dejan pasar selectivamente cationes o aniones y son impermeables al solvente y a moléculas no ionizadas. Si bien las membranas permiten una mejor separación de los productos, los diafragmas de vidrio tienen un costo mucho menor y se usan ampliamente. Las tecnologías de celdas de combustible están desarrollando membranas poliméricas muy eficientes, y no debe descartarse que, en el futuro mediato, tales materiales encuentren su uso más generalizado en las celdas fotoelectrocatalíticas.



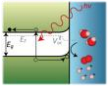
### 2.5.5. Iluminación.

Para alcanzar una iluminación homogénea del fotoánodo, la localización de los electrodos debe tener en cuenta no solo la distribución del campo eléctrico, sino también la posición de la fuente de radiación, de forma tal de evitar (o disminuir al mínimo posible) efectos de pantalla entre los electrodos. Para ello colocan el CE en un compartimiento separado, o emplean como ventana un CE transparente (vidrio conductor o vidrio conductor platinizado); en este caso, es imposible evitar una pérdida de intensidad de iluminación. También se puede usar un fotoelectrodo transparente ( $\text{TiO}_2$  soportado sobre vidrio conductor) como ventana; en este caso debe compatibilizarse la integridad a largo plazo de la película de  $\text{TiO}_2$  con un espesor adecuadamente delgado, que permita que la luz llegue a la superficie.

Respecto a las fuentes de radiación, se han utilizado lámparas de arco (Hg-Xe o Xe), tubos fluorescentes (luz negra) y luz solar. Cuando se utilizan lámparas de arco, habitualmente se filtra la radiación infrarroja (comúnmente con filtros de agua), y la radiación UV de longitud de onda menor a 300 nm [71].

## 2.6. DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS.

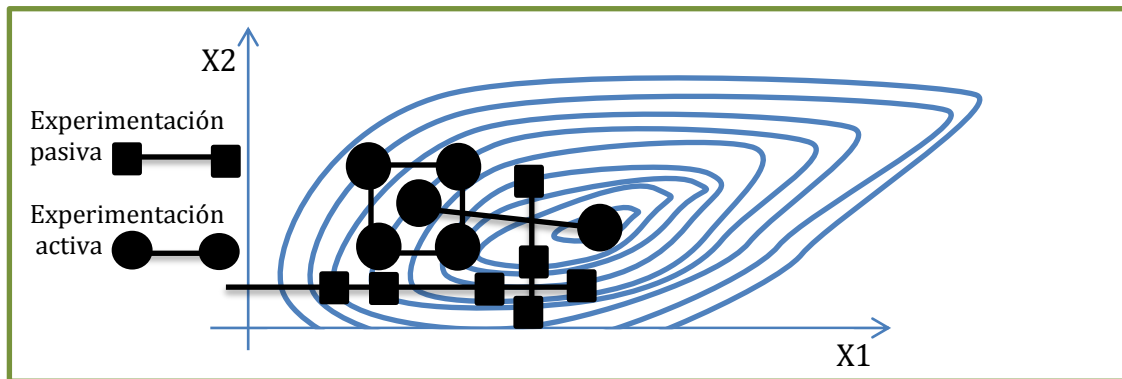
Los investigadores e ingenieros realizan experimentos virtualmente en todos los campos del saber, por lo general para descubrir algo acerca de un proceso o sistema particular. Literalmente un experimento es una *prueba o ensayo*. Un *experimento diseñado* es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en el criterio de optimización.



Ahora bien, la manera como pueden ser llevados a cabo estos experimentos pueden ser de dos formas: experimentación pasiva (denominada también clásica) y experimentación activa (comúnmente conocida como diseños experimentales).

Experimentación pasiva.

Denominada también convencional o clásica, donde una gran cantidad de experimentos son llevados a cabo *variando una variable a la vez*. Esto es, por ejemplo en el caso de dos variables controlables, en una primera corrida experimental, se hace variar la primera variable mientras que la segunda se mantiene constante, y después variar la segunda variable mientras la primera se mantiene constante. (ver cuadrados llenos en la figura 2.12).



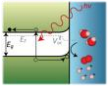
**Figura 2.12: Experimentación pasiva y Experimentación activa.**

Este método no es muy conveniente cuando se investiga más de dos variables, ya que no considera la posible interacción que ocurre entre las variables, teniendo además una alta probabilidad de conducirnos a un falso óptimo.

El concepto de experimentación pasiva se aplica también a la colección de datos estadísticos en una planta industrial, los datos obtenidos son clasificados y seleccionados para el desarrollo posterior de modelos matemáticos por métodos de regresión múltiple y análisis de variancia.

Experimentación activa.

Los experimentos son llevados a cabo mediante un diseño predeterminado (diseño de experimentos), el cual es un plan organizado de experimentos que

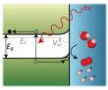


permiten evaluar *simultáneamente* todas las variables consideradas y, además, evaluar la *fuerza de interacción* entre las variables y reducir el número de experimentos a llevarse a cabo (ver figura 2.12).

En la optimización de procesos, la utilización racional de los diseños experimentales, junto con una estrategia adecuada de optimización, es el mejor método para encontrar los valores óptimos de las variables de la manera rápida y eficiente posible. Las ventajas más importantes del uso de los diseños experimentales pueden resumirse de la siguiente manera:

- a) Quizá una de las más importantes es la de dar *mayor información por experimento*, que la experimentación clásica (pasiva). El investigador que hace uso de esta técnica reduce el tiempo de experimentación y mejora su eficiencia. Particularmente cuando son muchas las variables de potencial importancia.
- b) Un segundo beneficio es una organizada colección y análisis de la información obtenida, que conduce a conclusiones confiables mediante un análisis estadístico; a diferencia de la experimentación no planeada que puede conducir a conclusiones que no son confiables, y que son dificultosas de extraer aun con un buen conocimiento de estadística.
- c) Otra ventaja es la confiabilidad de los resultados que cuando son presentados en un reporte, dan mayor credibilidad a las conclusiones del experimento.
- d) Un cuarto beneficio, quizá el más importante, es la capacidad de evaluar las interacciones entre las variables experimentales. y que conducen de esta manera a predicciones más confiables de las respuestas en áreas no directamente cubiertas por la experimentación [72].

La experimentación activa tiene varios tratamientos estadísticos, de las cuales citaremos dos, **diseño factorial fraccionado ( $2^{k-1}$ )** y **diseño factorial completo ( $2^k$ )**. El **diseño factorial** consta de dos o más factores (**k**), cada uno de los cuales



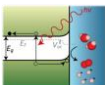
con distintos valores o *niveles*, cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones de esos niveles en todo los factores. Este tipo de experimentos permiten el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre dicha variable.

2.6.1. Construcción de un diseño factorial completo  $2^k$ .

Por su sencillez, una matriz de experimentos factorial completa  $2^k$  no requiere un software especializado para construirla ni para analizar sus resultados. En estos diseños, cada factor se estudia a sólo dos niveles y sus experimentos

**Tabla 2.2. Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos  $2^2$ ,  $2^3$  y  $2^4$ .**

|   | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> |   | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |    | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> |
|---|----------------|----------------|---|----------------|----------------|----------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | -              | -              | 1 | -              | -              | -              | 1  | -              | -              | -              | -              |
| 2 | +              | -              | 2 | +              | -              | -              | 2  | +              | -              | -              | -              |
| 3 | -              | +              | 3 | -              | +              | -              | 3  | -              | +              | -              | -              |
| 4 | +              | +              | 4 | +              | +              | -              | 4  | +              | +              | -              | -              |
|   |                |                | 5 | -              | -              | +              | 5  | -              | -              | +              | -              |
|   |                |                | 6 | +              | -              | +              | 6  | +              | -              | +              | -              |
|   |                |                | 7 | -              | +              | +              | 7  | -              | +              | +              | -              |
|   |                |                | 8 | +              | +              | +              | 8  | +              | +              | +              | -              |
|   |                |                |   |                |                |                | 9  | -              | -              | -              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 10 | +              | -              | -              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 11 | -              | +              | -              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 12 | +              | +              | -              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 13 | -              | -              | +              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 14 | +              | -              | +              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 15 | -              | +              | +              | +              |
|   |                |                |   |                |                |                | 16 | +              | +              | +              | +              |



contemplan todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los niveles de los otros factores. La Tabla 2.2 muestra las matrices  $2^2$ ,  $2^3$  y  $2^4$ , para el estudio de 2, 3 y 4 factores respectivamente. La matriz comprende  $2^k$  filas ( $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$  experimentos) y  $k$  columnas, que corresponden a los  $k$  factores en estudio. Si se construye en el orden estándar, cada columna empieza por el signo  $-$ , y se alternan los signos  $-$  y  $+$  con frecuencia  $2^0$  para  $x_1$ ,  $2^1$  para  $x_2$ ,  $2^2$  para  $x_3$ , y así sucesivamente hasta  $x_k$ , donde los signos se alternan con una frecuencia  $2^{k-1}$ .

### ESTUDIO DEL EFECTO DE TRES FACTORES EN UNA REACCIÓN QUÍMICA.

#### **1. Planteamiento del problema**

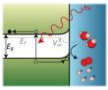
Para ilustrar el uso de un diseño factorial  $2^3$ , consideremos una reacción de síntesis catalizada. Se quiere comprobar qué efecto tienen dos catalizadores A y B sobre el rendimiento de la reacción. Se cree que el tiempo de reacción y la temperatura también pueden influir, y quizás de modo distinto según qué catalizador se utilice.

Por tanto, se decide estudiar estos tres factores. Este ejemplo es continuación del utilizado en [73], añadiendo el factor catalizador.

#### **2. Factores y dominio experimental**

Los factores escogidos por el experimentador y su dominio experimental se muestran en la Tabla 2.3. El dominio experimental de un factor continuo se expresa con los valores mínimo y máximo que puede tomar, y se asigna la notación codificada  $-1$  al nivel inferior y  $+1$  al superior ( $-$  y  $+$  para simplificar). El dominio experimental de un factor discreto (el catalizador) se expresa con la lista de valores que tomará. Y en este caso es irrelevante qué nivel es el  $-1$  y cuál





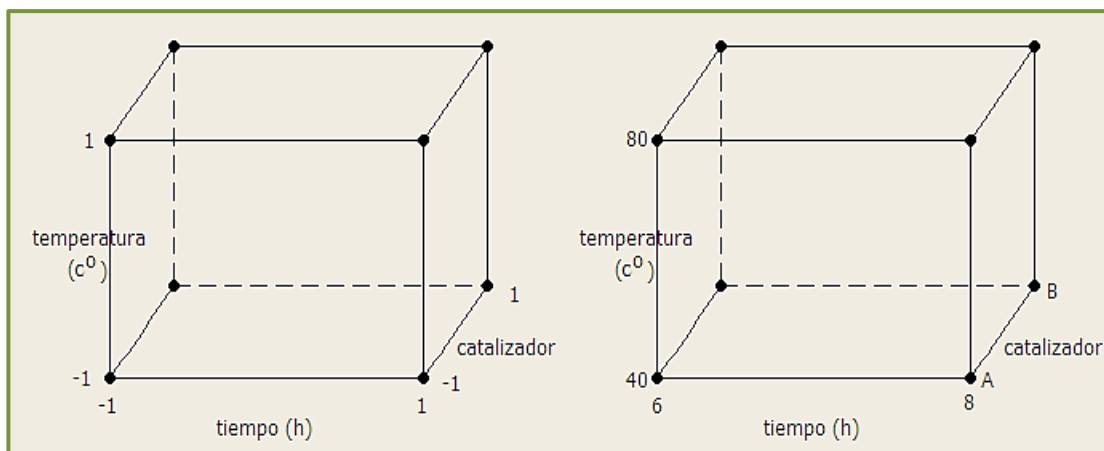
es el +1. La notación codificada es especialmente útil para el factor discreto, ya que permitirá obtener una estimación numérica de su efecto a pesar de que el factor no toma valores numéricos.

**Tabla 2.3. Factores y dominio experimental.**

| Factores   | Dominio Experimental |           |
|--|----------------------|-----------|
|  | Nivel (-)            | Nivel (+) |
| <b>x<sub>1</sub>: Tiempo de reacción (horas)</b> | 6                    | 8         |
| <b>x<sub>2</sub>: Temperatura (°C)</b>           | 40                   | 80        |
| <b>x<sub>3</sub>: Catalizador</b>                | A                    | B         |

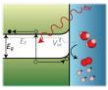
### 3. Matriz de experimentos: el diseño factorial completo $2^3$

La Figura 2.13 representa el dominio experimental combinado para los tres factores. Cada punto negro indica un posible experimento con unos valores concretos de cada factor. ¿Qué experimentos son los más apropiados para conocer cómo afecta cada factor al rendimiento de la reacción?



**Figura 2.13: Dominio experimental para tres factores continuos en variables codificadas (izquierda) y dos factores continuos y uno discontinuo en variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo  $2^3$ .**

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los más adecuados son los extremos de su dominio experimental: entre

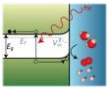


el nivel  $-1$  y el  $+1$ . Y además esta variación se debe realizar para cada posible combinación de los valores de los demás factores. Esto permitirá descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. Todas estas

**Tabla 2.4. Matriz de experimentos de un diseño factorial completo  $2^3$ , plan de experimentación y respuestas medidas.**

|   | Matriz de experimentos |       |       | Plan de experimentación |                  |             | Respuesta |
|---|------------------------|-------|-------|-------------------------|------------------|-------------|-----------|
|   | $x_1$                  | $x_2$ | $x_3$ | Tiempo (h)              | Temperatura (C°) | catalizador |           |
| 1 | -                      | -     | -     | 6                       | 40               | A           | 49(y1)    |
| 2 | +                      | -     | -     | 8                       | 40               | A           | 54(y2)    |
| 3 | -                      | +     | -     | 6                       | 80               | A           | 73(y3)    |
| 4 | +                      | +     | -     | 8                       | 80               | A           | 80(y4)    |
| 5 | -                      | -     | +     | 6                       | 40               | B           | 31(y5)    |
| 6 | +                      | -     | +     | 8                       | 40               | B           | 40(y6)    |
| 7 | -                      | +     | +     | 6                       | 80               | B           | 76(y7)    |
| 8 | +                      | +     | +     | 8                       | 80               | B           | 89(y8)    |

combinaciones están contempladas en el diseño factorial completo  $2^3$  de la Tabla 2.4. En total ocho experimentos correspondientes a 2 niveles del tiempo de reacción x 2 niveles de la temperatura x 2 niveles del catalizador. La Figura 2.14 muestra que estos experimentos se realizan en los extremos del dominio experimental. Notar que ningún par de factores varía siempre en la misma dirección. Las columnas no están correlacionadas sino que son ortogonales, con



tantos signos + como signos -. Esto permitirá, como veremos, estimar un efecto independientemente de los otros, utilizando las fórmulas de la Tabla 2.5.

#### 4. Plan de experimentación y realización de los experimentos

La Tabla 4.3 muestra el plan de experimentación que se obtiene al reemplazar los valores - y + por los valores de las variables reales. También muestra los rendimientos obtenidos al realizar los experimentos en orden aleatorio. En la Figura 2.14 se han representado estos valores en el dominio experimental.

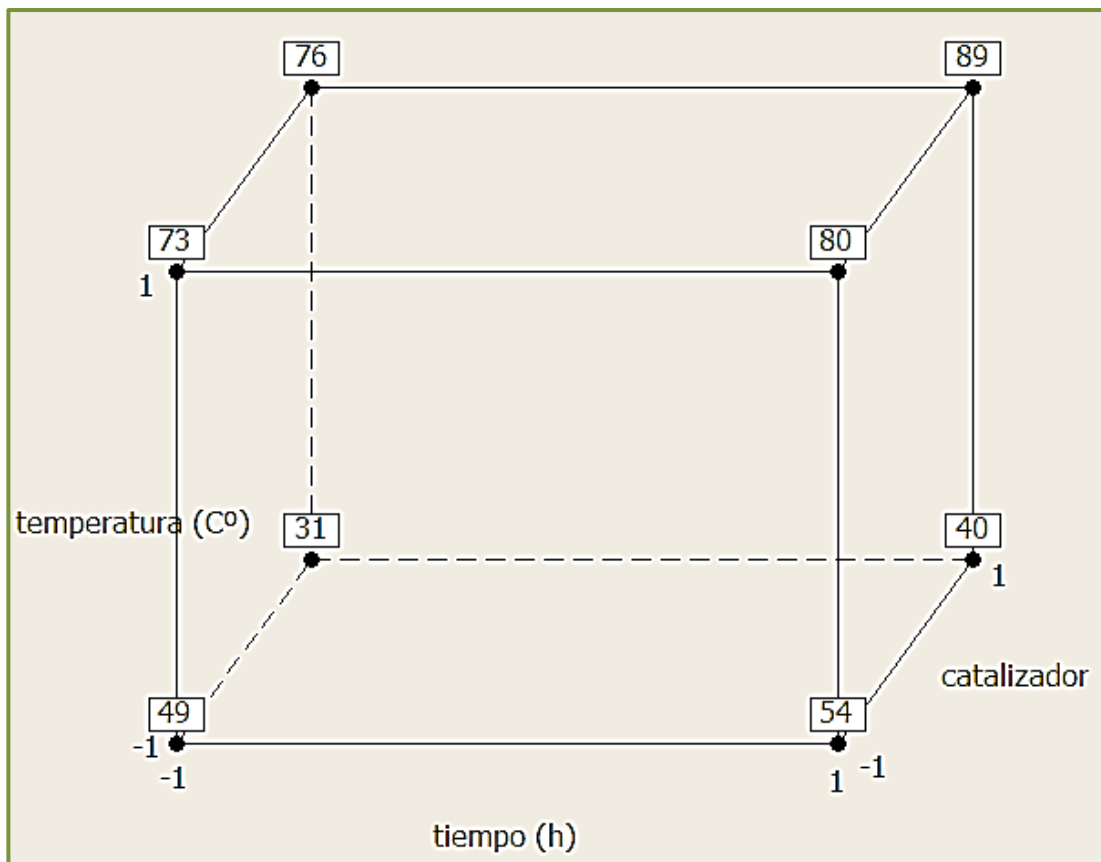
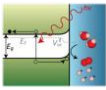


Figura 2.14: Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo  $2^3$ .

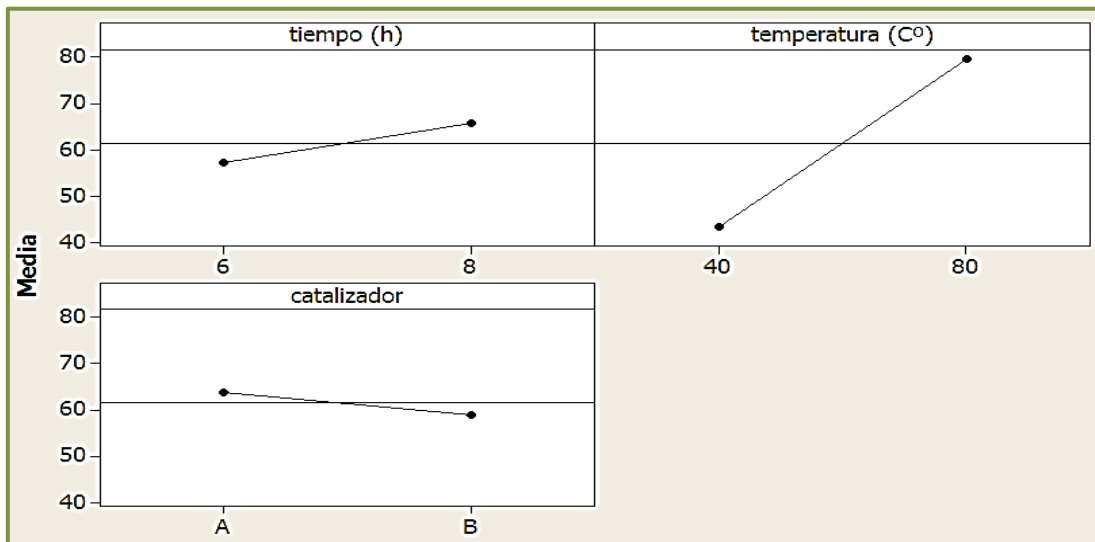
Las ocho respuestas se pueden combinar para obtener ocho informaciones (tantas como experimentos): el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores. La Tabla 2.5 muestra estas ocho combinaciones.



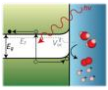
**Tabla 2.5: Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.**

| Efecto   |             |   | valor |
|----------|-------------|---|-------|
| promedio | $b_0$       | _____   | 61.5  |
| t        | $b_t$       | $\frac{(-y \quad - \quad - \quad -)}{\quad}$          | 8.5   |
| T        | $b_T$       | $\frac{(-y_1 \quad - \quad - \quad -)}{\quad}$        | 36.0  |
| C        | $b_C$       | $\frac{(-y_1 \quad - \quad - \quad -)}{\quad}$        | -5    |
| txT      | $b_{txT}$   | $\frac{\quad - \quad - \quad \quad - \quad -}{\quad}$ | 1.5   |
| txC      | $b_{txC}$   | $\frac{\quad - \quad - y_4 \quad - \quad -}{\quad}$   | 2.5   |
| TxC      | $b_{TxC}$   | $\frac{\quad - \quad - y_4 \quad -}{\quad}$           | 11.0  |
| txTxC    | $b_{txTxC}$ | $\frac{(-y \quad - \quad - \quad -)}{\quad}$          | 0.5   |

Para graficar los efectos principales en el eje X van los niveles -1 y +1, y en el eje Y va el promedio de las respuestas de los niveles -1 y +1 (figura 2.15):



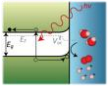
**Figura 2.15: Gráfica para los efectos principales.**



El orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) de la Tabla 2.6. Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estimarán. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna. Esta forma rápida y sistemática de calcular los efectos será muy útil cuando tratemos los diseños factoriales fraccionados.

**Tabla 2.6. Matriz de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar  $b_0$  se añade una columna de +. Para los efectos de interacción txT, txC y TxC, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas t y T, t y C, T y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas t, T y C. Las nuevas columnas sólo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación.**

|   | promedio | t | T | C | txT | txC | TxC | txTxC |
|---|----------|---|---|---|-----|-----|-----|-------|
| 1 | +        | - | - | - | +   | +   | +   | -     |
| 2 | +        | + | - | - | -   | -   | +   | +     |
| 3 | +        | - | + | - | -   | +   | -   | +     |
| 4 | +        | + | + | - | +   | -   | -   | -     |
| 5 | +        | - | - | + | +   | -   | -   | +     |
| 6 | +        | + | - | + | -   | +   | -   | -     |
| 7 | +        | - | + | + | -   | -   | +   | -     |
| 8 | +        | + | + | + | +   | +   | +   | +     |



## 5. Interpretación de los resultados

Aunque los efectos se deben analizar siguiendo el orden descrito en [74], por motivos pedagógicos los interpretaremos por orden creciente de complejidad.

### Valor medio.

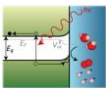
El valor  $b_0 = 61.5$  indica alrededor de qué valor han variado las respuestas. Generalmente también corresponde al valor predicho en el centro del dominio. Esta segunda interpretación en nuestro caso carece de sentido porque es imposible experimentar en estas condiciones (no existe un catalizador intermedio entre A y B).

### Efectos principales.

Los efectos  $b_T$ ,  $b_t$  y  $b_C$  miden cómo afecta cada factor a la respuesta. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es variar la temperatura de 40°C a 80°C. El valor  $b_T = 36$  indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad. Variar el tiempo de reacción de 6h a 8h también aumenta el rendimiento ( $b_t = 8.5$ ), aunque su efecto es menor que el del cambio de temperatura. Finalmente, el catalizador es el que tiene menor influencia. El signo negativo de su efecto ( $b_C = -5.0$ ) indica que el rendimiento disminuye al cambiar del catalizador A al B.

Es interesante interpretar estos efectos a partir de la Figura 2.15. Para el efecto de la temperatura, se debe considerar la cara superior del cubo frente a la cara inferior. Se calcula la respuesta media de los cuatro experimentos a 80°C (nivel+1),  $y_{T^+}$ , y la respuesta media de los cuatro experimentos a 40°C (nivel -1),  $y_{T^-}$ . El efecto es:

$$b_T = y_{T^+} - y_{T^-} = 36 \quad (20)$$



De modo parecido, el efecto del tiempo de reacción es la media de los rendimientos de los cuatro experimentos realizados durante 8 h. (cara derecha del cubo) menos la media de los rendimientos obtenidos durante 6 h (cara izquierda). Y para el catalizador, es la diferencia entre las caras delantera y trasera del cubo. El valor negativo  $b_C = -5.0$  se debe a que la media de los cuatro rendimientos obtenidos con el catalizador A es mayor que la media de los rendimientos obtenidos con el B.

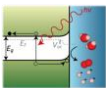
Observando sólo los efectos principales, las mejores condiciones parecen ser valores altos de tiempo de reacción y temperatura, y el catalizador A. Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones.

### Efectos de interacción de dos factores

Los efectos  $b_{T \times C}$ ,  $b_{T \times T}$  y  $b_{T \times C}$  miden la influencia que tiene una combinación de factores en la respuesta. Existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Se puede comprender fácilmente si evaluamos el efecto de cada factor por pares de experimentos.

Comparemos cada par de experimentos con el mismo tiempo de reacción y catalizador: cada experimento de la cara inferior del cubo frente al de la cara superior. Variar de 40°C a 80°C siempre aumenta el rendimiento. Sin embargo, con el catalizador B aumenta aproximadamente un 47% mientras que con el catalizador A sólo aumenta un 25%. Por tanto, cambiar de temperatura tiene un efecto distinto según qué catalizador se utilice. Esto se traduce en que el efecto de interacción entre temperatura y catalizador es elevado  $b_{T \times C} = 11.0$ . Este valor alerta de que  $b_T = 36$  es un promedio entre valores muy distintos (47% y 25%).

Si el efecto de la temperatura depende del catalizador, el efecto del catalizador depende de la temperatura. Así que también debemos reinterpretar el efecto principal del catalizador. El efecto principal  $b_C = -5.0$  indica que, en promedio, es preferible utilizar el catalizador A. Sin embargo, el elevado valor de  $b_{T \times C}$  indica



que puntualmente el efecto puede ser distinto. En la Figura 2.15 vemos que, para cualquier tiempo de reacción, el catalizador A proporciona mejores rendimientos que el B a 40°C. Pero a 80°C los mayores rendimientos los produce el B. Incluso el máximo rendimiento se ha obtenido con el catalizador B.

En conclusión, antes de interpretar los efectos principales, hay que considerar si existen efectos de interacción significativos. Si es así, no se puede interpretar individualmente el valor de cada efecto principal.

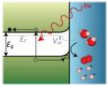
Respecto a las dos interacciones restantes que involucran al tiempo de reacción, vemos que para cada par de experimentos con la misma temperatura y catalizador, el rendimiento en 8 h. siempre es mayor rendimiento que en 6h. Y todos los incrementos son parecidos, lo cual se refleja en que la interacción del tiempo de reacción con los otros dos factores es menor ( $b_{txT} = 1.5$  y  $b_{txC} = 2.5$ ). Para conocer si estas interacciones son significativas hay que compararlas con una estimación del error experimental.

### **Efecto de interacción de tres factores**

El valor  $b_{txTxC} = 0.5$  indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. En nuestro ejemplo este efecto es muy pequeño comparado con el de los efectos principales y las interacciones de dos factores. Es habitual que los efectos de interacción sean cada vez menos importantes cuantos más factores se consideran en la interacción.

En conclusión, los experimentos del diseño factorial  $2^3$  han permitido descubrir que el rendimiento mejora al aumentar el tiempo de reacción y la temperatura, y que el catalizador B proporciona mayores rendimientos, pero sólo a temperatura alta. Esta dirección del dominio experimental podría ser objeto de una exploración más detallada.





### 2.6.2. Construcción de un diseño factorial fraccionado $2^{k-p}$ .

El número de experimentos necesarios para un diseño factorial completo con  $k$  factores es de  $2^k$  experimentos. Estos experimentos pueden ser excesivos si tuviéramos más de 7 factores. Es posible obtener la información deseada con un número de experimentos menor:

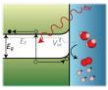
- Las interacciones de alto orden tiene pequeño valor y no presenta importancia práctica.
- Los efectos principales están poco influenciados por los de interacción.

Un nuevo diseño debería conservar las siguientes características:

- Debe ser balanceado en niveles.
- Debe mapear el dominio experimental tan bien como sea posible.
- Debe conservar la ortogonalidad.

Un nuevo diseño es el Diseño Factorial Fraccionario  $2^{k-p}$ , que es una fracción  $2^p$  ( $p < k$ ) del diseño factorial total  $2^k$  ( $k \geq 2$ ). Para una mejor ilustración usaremos ejemplo anterior [73].

Los factores escogidos y su dominio experimental serían los mismos que en el diseño factorial completo (tabla 2.3. y figura 2.14), entonces el valor de  $k=3$  y el valor de  $p=1$ . La matriz de experimentos de  $2^{3-1}=4$ , 4 experimentos menos que el diseño factorial completo  $2^3$ , su diseño es parecido al mostrado en la tabla 1 para un diseño factorial completo de  $2^2$ , pero los niveles para el tercer factor proviene del producto de los niveles de los dos primeros factores, esto se muestra en la tabla 2.7:

**Tabla 2.7: Matriz de experimentos de un diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$ , plan de experimentación y respuestas medidas.**

|   | Matriz de experimentos |           |              | Plan de experimentación |                  |             | Respuesta |
|---|------------------------|-----------|--------------|-------------------------|------------------|-------------|-----------|
|   | $x_1(f1)$              | $x_2(f2)$ | $x_3(f1xf2)$ | Tiempo (h)              | Temperatura (C°) | Catalizador |           |
| 1 | -                      | -         | +            | 6                       | 40               | B           | 31(y1)    |
| 2 | +                      | -         | -            | 8                       | 40               | A           | 54(y2)    |
| 3 | -                      | +         | -            | 6                       | 80               | A           | 73(y3)    |
| 4 | +                      | +         | +            | 8                       | 80               | B           | 89(y4)    |

En la tabla 2.7 se muestra el plan de experimentación que se obtiene al reemplazar los valores - y + por los valores de las variables reales. También muestra los rendimientos obtenidos al realizar los experimentos en orden aleatorio. En la figura 4,5 se representado estos valores en el dominio experimental.

Las cuatro respuestas se pueden combinar para obtener cuatro informaciones (tantas como experimentos): el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores. La Tabla 2.8 muestra estas ocho combinaciones.

Para graficar los efectos principales en el eje X van los niveles -1 y +1, y en el eje Y va los promedio de las respuestas de los niveles -1 y +1 (figura 2.17):

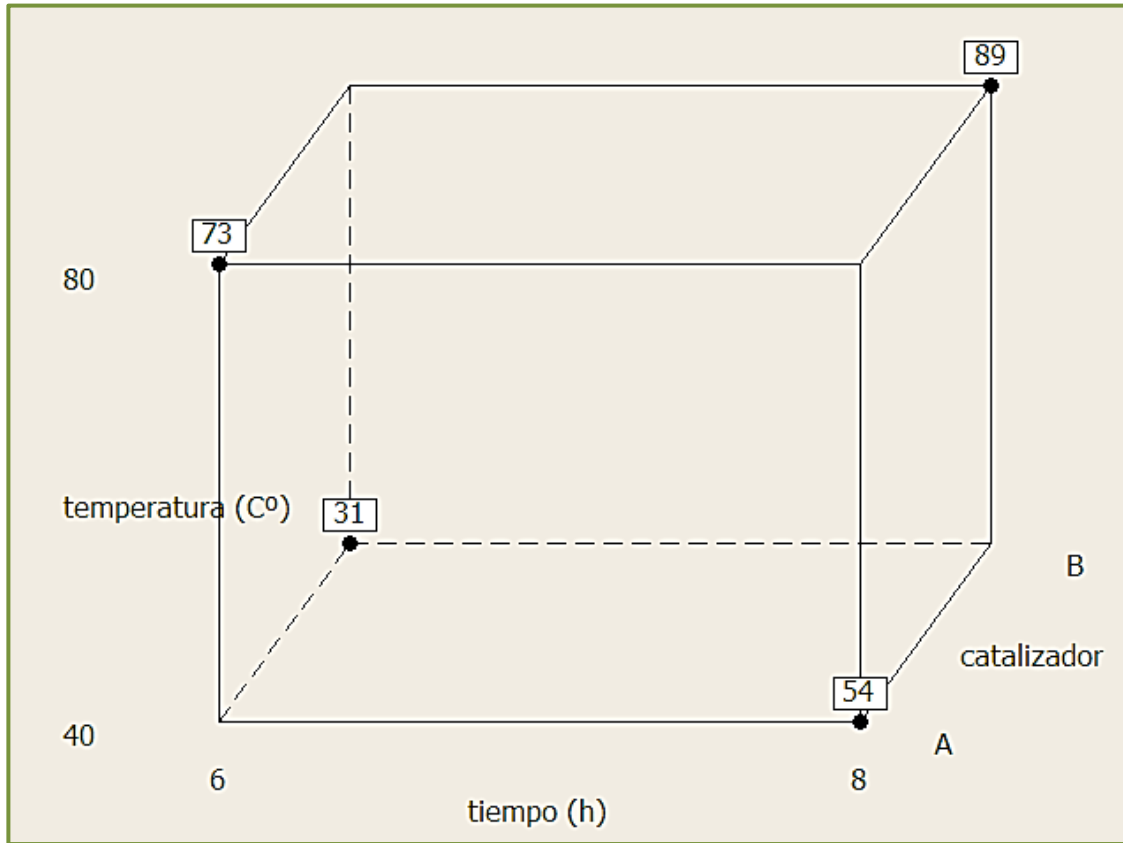
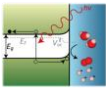


Figura 2.16: Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo  $2^{3-1}$ .

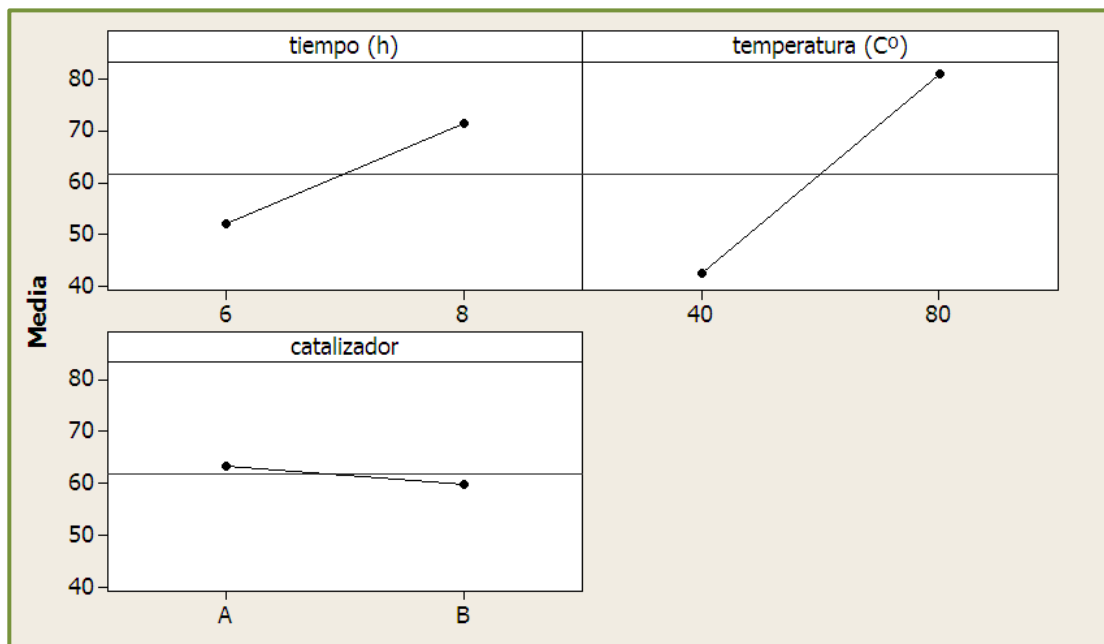


Figura 2.17: grafica para los efectos principales.

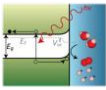
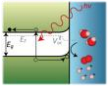


Tabla 2.8: Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.

| Efecto   |             |                                       | valor |
|----------|-------------|---------------------------------------|-------|
| promedio | $b_0$       | _____                                 | 61.75 |
| t        | $b_t$       | $\frac{(-y \quad -)}{\quad}$          | 19.5  |
| T        | $b_T$       | $\frac{(-y_1 \quad -)}{\quad}$        | 38.5  |
| C        | $b_C$       | $\frac{\quad \quad - \quad -}{\quad}$ | -3.5  |
| txT      | $b_{txT}$   | $\frac{\quad \quad - \quad -}{\quad}$ | -3.5  |
| txC      | $b_{txC}$   | $\frac{(-y_1 \quad -)}{\quad}$        | 38.5  |
| TxC      | $b_{TxC}$   | $\frac{(-y \quad -)}{\quad}$          | 19.5  |
| txTxC    | $b_{txTxC}$ | _____                                 | 123.5 |

Tabla 2.9. Matriz de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar  $b_0$  se añade una columna de +. Para los efectos de interacción txT, txC y TxC, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas t y T, t y C, T y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas t, T y C. Las nuevas columnas sólo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación.

|   | promedio | t | T | C | txT | txC | TxC | txTxC |
|---|----------|---|---|---|-----|-----|-----|-------|
| 1 | +        | - | - | + | +   | -   | -   | +     |
| 2 | +        | + | - | - | -   | -   | +   | +     |
| 3 | +        | - | + | - | -   | +   | -   | +     |
| 4 | +        | + | + | + | +   | +   | +   | +     |

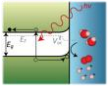


El orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) de la Tabla 2.9 (igual que la tabla 2.6). Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estimarán. Pero en el proceso se observa que hay interacciones que son iguales a los efectos, esto lo discutiremos más adelante.

Comparando los valores de los efectos obtenidos del diseño completo (tabla 2.6) con los contrastes calculados utilizando sólo la mitad de la fracción (Tabla 2.9), vemos que las estimaciones de la media y los efectos principales son más o menos los mismos en ambos casos. Esto significa que podemos hacer estimaciones precisas de la media y los efectos principales con sólo 4 corridas, es decir, con la mitad del esfuerzo necesario para ejecutar el diseño factorial completo, en cambio las interacciones  $\mathbf{b}_{\text{TxT}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{TxC}}$  y  $\mathbf{b}_{\text{TxT}}$  del diseño factorial fraccionado (tabla 2.6) comparadas con las interacciones del diseño factorial completo (tabla 2.8) hay demasiada discrepancia, al observar la matriz de interacciones (tabla 2.9) los efectos de  $\mathbf{b}_C$  y  $\mathbf{b}_{\text{TxT}}$ ,  $\mathbf{b}_T$  y  $\mathbf{b}_{\text{TxC}}$ , y  $\mathbf{b}_T$  y  $\mathbf{b}_{\text{TxT}}$  son iguales, con lo cual el valor de las interacciones se pierde por el arreglo de signos, entonces solo observando los efectos principales, las mejores condiciones parecen ser valores altos de tiempo de reacción y temperatura, y el catalizador A.

## 2.7. ANÁLISIS MULTIVARIADOS.

En un sentido amplio, el análisis multivariante hace referencia a cualquier método estadístico que analice simultáneamente múltiples características en cada uno de los individuos o muestras objeto de la investigación. Una de las dificultades en definir que es el análisis multivariante reside en el hecho de que el término multivariante (o multivariado) no ha sido usado de manera consistente en la literatura. Algunos investigadores usan el término multivariado simplemente para referirse a las relaciones existentes entre más de dos variables. Sin embargo, para que un análisis sea considerado verdaderamente multivariante, todas las



variables deben de ser aleatorias y deben de estar interrelacionadas de tal manera que los diferentes efectos no puedan ser interpretados significativamente de manera independiente. Por ejemplo, si queremos ver el efecto de una variable ambiental sobre las diferentes especies de peces que hay en un río, tiene sentido considerar todas las abundancias de cada una de las especies en su conjunto y no la abundancia de cada una de las especies por separado, ya que las diferentes especies se interrelacionan entre sí por medio de interacciones bióticas (competencia por recursos, predación, etc.) y es difícil de separar estos efectos de los efectos puramente ambientales.

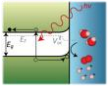
Podemos considerar como técnicas multivariantes, entre otras:

- **Análisis de componentes principales.**
- Análisis discriminante.
- Análisis clúster (técnica de agrupación).
- Análisis de correspondencias.
- Escalamiento multidimensional.
- Análisis de correspondencias canónico.
- Modelo de ecuaciones estructurales (análisis causal).
- Análisis de la varianza multivariado (incluyendo la regresión multivariada).

En este capítulo veremos y hablaremos del análisis por componentes principales [75].

### 2.7.1. Análisis por componentes principales.

El análisis por componentes principales (PCA) se aplica en química con diferentes finalidades [76]. Entre ellas cabe destacar la clasificación de muestras y la reducción en la dimensionalidad de los datos, siendo este el paso previo de muchos métodos multivariantes de análisis de datos.



En la técnica multivariable PCA, un número elevado de variables, más o menos correlacionadas, son transformadas en un número inferior de variables ortogonales (no correlacionadas) y que contienen la información principal del sistema, eliminando la información redundante o reduciendo la contribución del ruido.

Se parte de una matriz de datos  $\mathbf{X}$ , donde cada fila es una muestra u objeto, y cada columna una variable, que puede ser la absorbancia a una longitud de onda y tiempo determinados. La dimensionalidad de esta matriz, si se han registrado  $m$  muestras y  $k$  variables, será  $m \times k$ .

Geoméricamente, el PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes (figura 2.18). Busca las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad de las muestras y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas llamados componentes principales (PCs) para representarlas. El primer componente principal es la dirección que explica la máxima variabilidad; el segundo se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y que explique

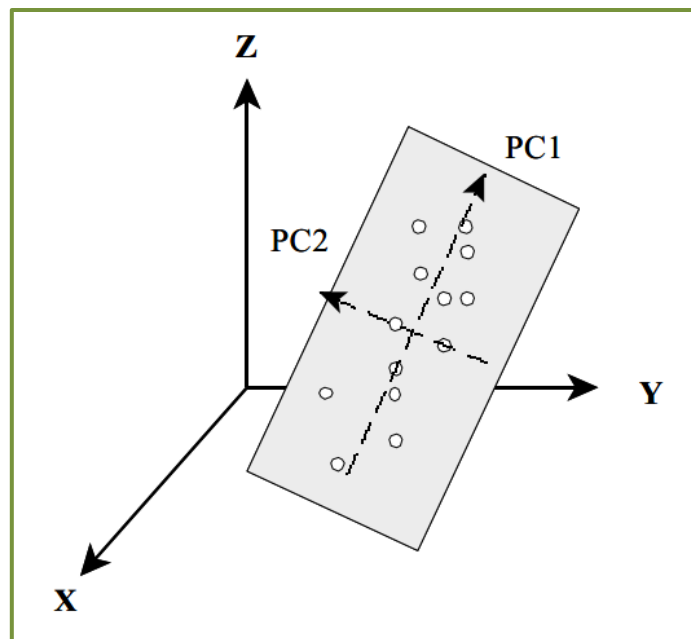
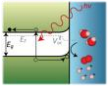


Figura 2.18: Interpretación geométrica de un PCA.



la máxima variabilidad una vez extraída la explicada por el primer componente principal, y así sucesivamente. Para poder definir estos nuevos ejes se utilizan sus *loadings* que son los cosenos de los ángulos que forman con los ejes antiguos. Los *scores* son las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes.

Matemáticamente, la matriz de datos  $X$  (datos cinético-espectrales) se descompone en el producto de dos matrices,  $T$  (matriz de *scores*) y  $P$  (matriz de *loadings*), más una matriz  $E$  de residuales de  $X$ .

Los diferentes componentes principales no contienen la misma información. Los primeros describen la fuente de variación más importante de los datos, que se

$$X=TP^T + E \quad (21)$$

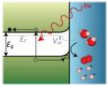
puede asociar a la información más relevante. Para tener una reproducción perfecta de la matriz  $X$  se necesitan  $k$  vectores de *loadings* y *scores*, sin embargo, es posible representar la matriz original con un número  $a < k$  de vectores

$$= \quad (22)$$

Puesto que la información relevante está contenida en los  $a$  primeros componentes, mientras que los últimos solo describen variaciones debidas al ruido. Esto permite una reducción importante del número de variables. Resumiendo, se puede decir que el conjunto de datos  $X$ , que estaba descrito por variables correlacionadas, en este momento está definido por un nuevo conjunto de variables, llamadas componentes principales, que son variables no correlacionadas entre sí, en un nuevo sistema de ejes ortogonales.

Existen diferentes algoritmos de cálculo para obtener las matrices  $T$  y  $P$ . Uno de ellos es el NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) [Wold, 1966], y es

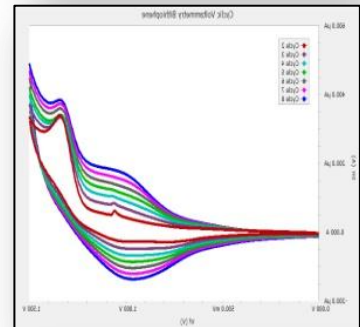
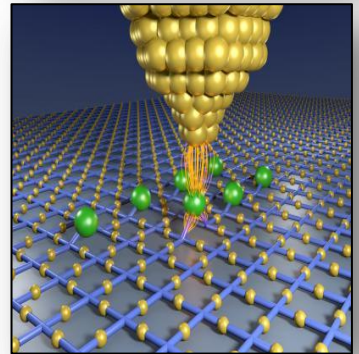
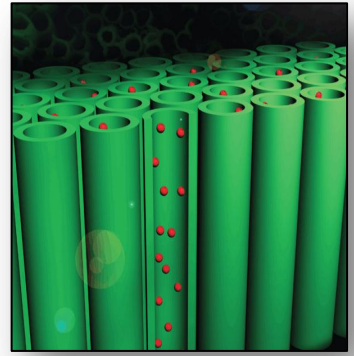


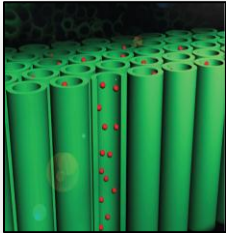


el algoritmo que utiliza el software *The Unscramble)*' [CAMO AS, 1996] utilizado para realizar alguno de los cálculos de esta memoria [77].

# PARTE 2: TRABAJO EXPERIMENTAL

---





## CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL

---

### CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL

#### **3.1. EQUIPOS EXPERIMENTALES MATERIALES Y REACTIVOS.**

##### **3.1.1. Equipo experimental.**

##### **3.1.2. Materiales.**

##### **3.1.3. Reactivos.**

#### **3.2. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>.**

#### **3.3. DEGRADACIÓN POR FOTOELECTROCATALISIS DEL COLORANTE ÁCIDO ROJO 151 POR NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>.**

##### **3.3.1. Preparación de la solución del colorante Acid Red 151.**

##### **3.3.2. Determinación de la influencia de luz UV y el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio como fotoelectrocatalizador sobre la degradación del Acid red 151.**

###### **3.3.2.1. Instalación del equipo para la degradación del Acid red 151.**

###### **3.3.2.2. En presencia de la luz UV y aplicando corriente al TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotoelectrocatalisis).**

###### **3.3.2.3. En presencia de la Luz UV sin aplicar corriente al TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotocatálisis).**

###### **3.3.2.4. En presencia de la Luz UV sin la presencia del TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotolisis).**

###### **3.3.2.5. Sin la presencia de la Luz UV (en oscuridad) y con la presencia del TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio.**

---



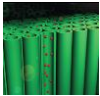
### 3.1. EQUIPOS EXPERIMENTALES MATERIALES Y REACTIVOS.

#### 3.1.1. Equipo experimental.

- Sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de 18,2 M $\Omega$ .cm medida a 25°C.
- Potenciostato-GalvanostatoAutoLab 12.
- Celda de cuarzo con estructura de Teflón de 5x4x3cm.
- Electrodo de referencia Hg/HgO.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl.
- Fuente de alimentación Minipa - MPL-1303M.
- Fuente de alimentación Minipa - MPL-3303M.
- Lavadora Ultra-Sónicas UNIQUE modelo USC-1850 FURLAB
- F7000 Burn out furnace (mufla) – EDG 3P-S 7006.
- HP/Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer with Chemstation.
- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 7500F (SEM-EDX).
- Difractómetro de rayos X para policristales, D5000 (SIEMENS).
- Potentiostat/Galvanostat EG&G Princeton Applied Research Model 263.
- FT-IR 8300 Shimadzu.
- Carbon analyser TOC - VCPN, Shimadzu serial h51404500158AE.

#### 3.1.2. Materiales.

- Fiolas de 2000, 500, 250 mL
- Baguetas tipo “policía”.
- Micropipeta 5 mL, clase A, marca Fortuna.
- Pipeta de 20 mL clase A.
- Vasos de precipitados 1000, 500, 100 mL, marca Pyrex.
- Agitador magnético
- 4 cables con conexión cocodrilo.
- Vaso refrigerante de 500 mL.



- Papel aluminio.
- Baño Ultratermostático Microprocessado con circulador
- Porta muestra de 2.5 mL, 5 mL y 20 mL.
- papel lija de grano 300, 600 y 1200.
- Lámpara UV-125 W.

### 3.1.3. Reactivos.

**Tabla 3.1: reactivos utilizados.**

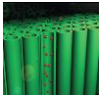
| Reactivo   | Calidad       | Marca         |
|--|---------------|---------------|
| <b>Láminas de Titanio</b>  | 99% de pureza | GOODFELLOW    |
| <b>Rutenio</b>   | 90% de pureza | -----         |
| <b>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 40%</b>                            | para análisis | MERCK         |
| <b>Acetona<br/>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>                | para análisis | MERCK         |
| <b>Propanol<br/>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b> | para análisis | MERCK         |
| <b>Nitrógeno<br/>N<sub>2</sub></b>                               | Grado 3.0     | PRAXAIR       |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anhidro)</b>                    | para análisis | MERCK         |
| <b>Acid Red 151</b>  | 40% de pureza | SIGMA-ALDRICH |

\*Las hojas de seguridad de cada reactivo se anexara en el anexo 1

### 3.2. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>.

Para la fabricación de las 6 películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se procedio de la siguiente manera:

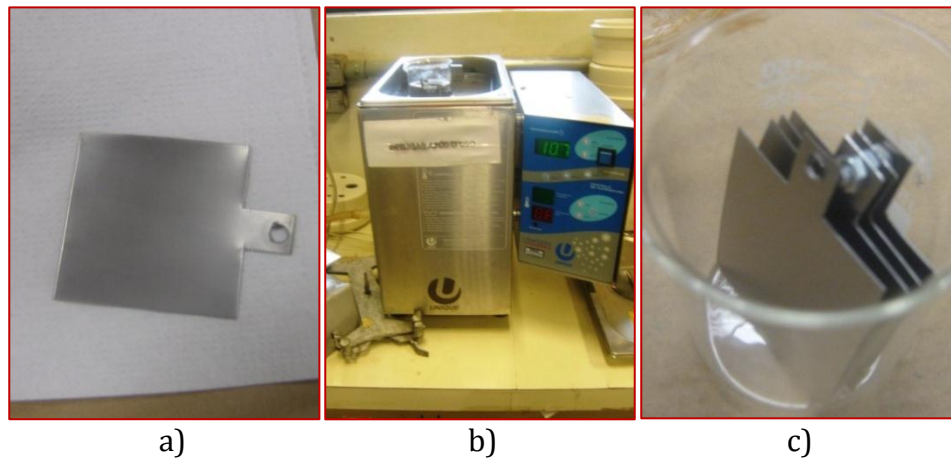
- a) Se preparó 14 placas de titanio puro, (un duplicado de las 6 películas de nanotubos sintetizadas y dos placas de titanio se usaron como blanco). Cada placa de titanio debe tener una superficie de 25 cm<sup>2</sup> (5cmx5cm), se procede con la limpieza, se lijó la superficie del metal con papel lija de grano 300 hasta eliminar impureza, luego con papel lija de grano 600 hasta eliminar



todas las ralladura y finalmente con papel lija de grano 1200 para tener una superficie uniforme (Figura 3.1.a).

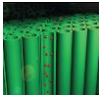
b) Luego se desengrasó con acetona en ultrasonido por 15 minutos (Figura 3.1.b), luego de la misma manera que el anterior pero con propanol y finalizando con agua ultra pura

c) Finalmente se lavaron las placas de titanio con detergente líquido neutro para eliminar cualquier rastro de grasa y secar con nitrógeno (Figura 3.1.c).



**Figura 3.1: a) Lijado de la placa de titanio, b) desengrasado de la placa de titanio y c) placa de titanio lista para la anodización.**

Al tener las 13 placas de titanio limpias se procedió a la **anodización electroquímica**, en una **solución de  $H_2F_2$** , haciendo uso de una fuente de poder. Se colocó cada placa de titanio como ánodo y rutenio depositado en una placa de titanio como cátodo, de las mismas dimensiones que la placa de titanio a temperatura ambiental. Acto seguido se aplicó un **potencial de anodización**, de manera que se incremente el potencial a razón de 2 V/min hasta alcanzar los 30 V o 1V/min y llegar a los 10 V (se da gradualmente el potencial para tener una formación uniforme de los nanotubos) (Figura 3.2.a), después de alcanzado el potencial deseado se da el **tiempo de anodización** (Figura 3.2.b). Finalizado el tiempo se procede a enjuagar el electrodo con agua ultra pura y luego secar con nitrógeno (Figura 3.2.c).



Las condiciones de anodización electroquímica se basaron en dos publicaciones cuyas referencias son [78] y [79], cada publicación trabaja en condiciones distintas, se tomó como base estos dos puntos y se realizó las combinaciones necesarias para que cada placa de titanio tenga condiciones de anodización distintas, las cuales se detallaron en la tabla 3.2. Se realizó un duplicado por cada película para poder realizar la caracterización física (SEM, DRX y FTIR), la caracterización electroquímica (Voltametría cíclica) y para el estudio de la degradación fotoelectroquímica del contaminante orgánico “acid red 151” (UV, TOC y FTIR).

Tabla 3.2: condiciones de anodización para cada película de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

| Película nanoestructurada de TiO <sub>2</sub> | potencial de anodización (V) | tiempo de anodización (hora) | solución de HF (% V/V) |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| T1  | 10                           | 1                            | 0.5                    |
| T2  | 30                           | 1                            | 0.5                    |
| T3  | 10                           | 2                            | 0.5                    |
| T4  | 30                           | 2                            | 0.5                    |
| T5  | 10                           | 1                            | 1                      |
| T6  | 30                           | 2                            | 1                      |

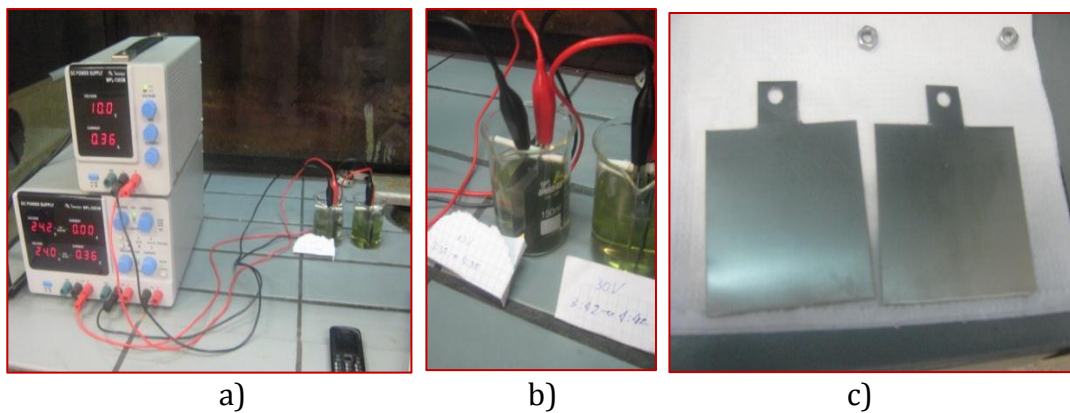
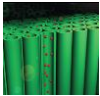
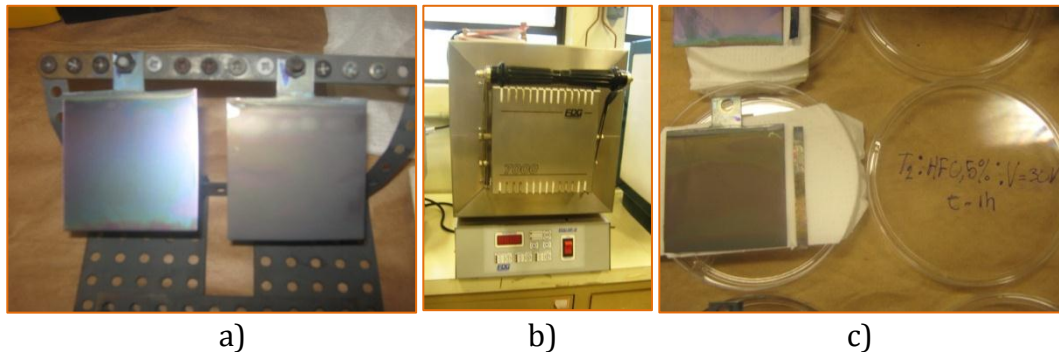


Figura 3.2: a) Equipo necesario para la anodización electroquímica, b) incremento de la corriente y c) placa de titanio anodizada.

Finalmente se procedió con la calcinación, lo cual consiste en llevar a cada placa de titanio anodizado a 450 °C por 4 horas, para esto se colocó la placa de



titanio anodizada en la estufa (Figura 3.3.a), luego se programó la estufa para incrementar la temperatura a razón de 3 °C/min hasta llegar a 450 °C, llegado a esta temperatura se deja por 4 horas, luego se enfrió a hasta los 35 °C a razón de 5 °C/min (Figura 3.3.b), obtenido **óxido de titanio soportado en la placa de titanio**, se lava con agua ultra pura y se seca con nitrógeno (Figura 3.3.c).



**Figura 3.3: a) Placa de titanio anodizada listas para la calcinación, b) calcinación de la placa de titanio anodizada y c) óxido de titanio soportado en la placa de titanio.**

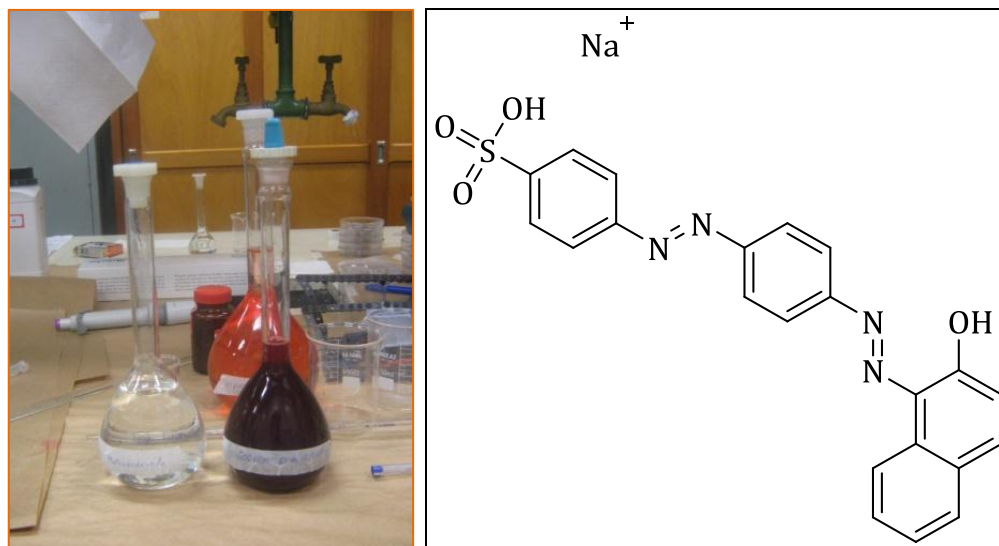
### **3.3. DEGRADACIÓN POR FOTOELECTROCATALISIS DEL COLORANTE ÁCIDO ROJO 151 POR NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>.**

#### **3.3.1. Preparación de la solución del colorante Acid Red 151.**

Para la preparación de la solución del colorante Acid Red 151 (Figura 3.4), se procedió a preparar la solución de 500 ppm del colorante, para ello, se pesó 125 mg del colorante, luego se disolvió y se enrasó en una fiola de 250 mL con agua ultra pura. De esta solución prepararemos una solución de 25 ppm del colorante, por el método de dilución (ecuación (23)), para que se dé la fotoelectrocatalisis es necesario un medio con electrolitos libre, en una fiola de 500 mL se agrega 10 mL de la solución de 500 ppm, luego se lo enrasa con la solución 0.1 M de NaSO<sub>4</sub>, esta solución aparte de tener electrolitos libres su pH es de 6.5-6.8.

(23)





**Figura 3.4: 4-((E)-4-((E)-(2-hydroxinafaleno-1-il)diazenil)fenil)diazenil)benzenosulfónico ácido, sódico (Acid red 151)**

### 3.3.2. Determinación de la influencia de luz UV y el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio como fotoelectrocatalizador sobre la degradación del Acid red 151.

Para realizar la fotoelectrodegradación del colorante Acid red 151 se necesita un medio donde se dé la radiación UV desde el seno de la solución, mantener la solución a una temperatura y agitación constante, para lo cual se colocó el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado soportado en una placa de titanio como electrodo de trabajo, rutenio depositado en una placa de titanio como contra electrodo y el electrodo de referencia Ag/AgCl. Todos los detalles se explicaran a continuación.

#### 3.3.2.1. Instalación del equipo para la degradación del Acid red 151.

Primero se dispone de un vaso refrigerante de 500 mL (Figura 3.5) cuyas dimensiones son de 19 cm de alto por 12 cm de diámetro, luego se conectó la entrada y salida de agua con el termostato (Figura 3.6) el cual se programa para mantenga la temperatura del agua que pasa a través del vaso refrigerante a 15 °C, mantener la temperatura constante es vital para

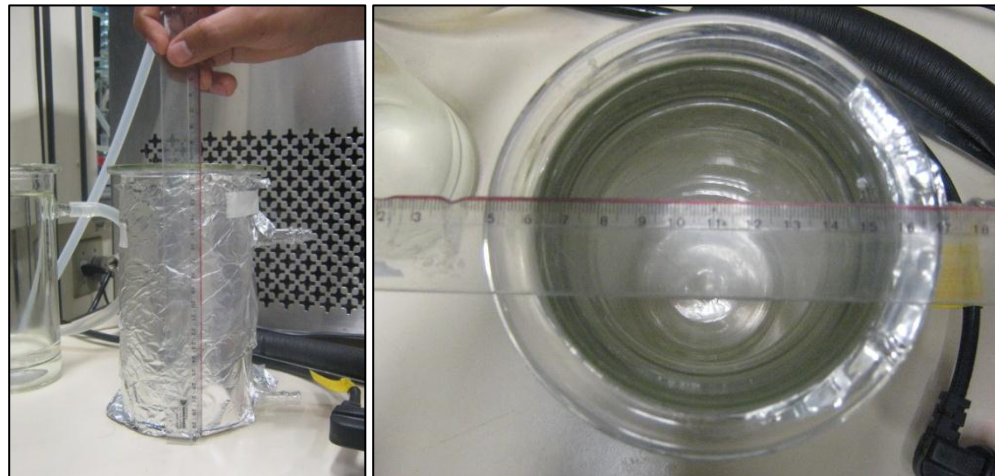


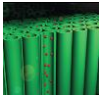
Figura 3.5: vaso refrigerante de 19 cm x15 cm.



Figura 3.6: Baño Ultratermostático Microprocesado con circulador

tener una buena reproducibilidad del experimento ya que los electrones fotogenerados depende de la temperatura (ecuación (6)), en seguida se vertió la solución de 25 ppm del colorante con la pastilla de agitación en el vaso refrigerante y se forró las paredes exteriores del vaso con papel aluminio, se espera por lo menos 20 minutos para que el sistema alcance los 15 °C.

Luego se procedió a colocar los electrodos dentro de la solución y la lámpara UV dentro de la solución, para ello el vaso refrigerante tiene una tapa con las aberturas para poner cada electrodo (Figura 3.8a).



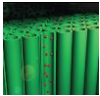
### 3.3.2.2. En presencia de la luz UV y aplicando corriente al TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotoelectrocatalisis).

Se conectó los electrodos con el Potentiostato/Galvanostato (Figura 3.7a), el cual se programaremo el equipo en la opción de “cronoamperometria” luego se programó las condiciones necesarias; opción “Elec. Area” 25 cm<sup>2</sup>, en “Initial Pot.” 0V (cero de voltaje), en “Pot. Step 1” **1.2 V**, en “Time Step 1” **10.800 E3** (3 horas) y en “Ref. Elec.” AgCl 222.0 E-3V (Figura 3.7b). Luego, se conectó el equipo a cada uno de los electrodos, se sumergió los electrodos en la solución. Finalizado para la lámpara de UV de 125 W (figura 3.8a), se lo introduce en un tubo de cuarzo y dentro del tubo de cuarzo se sumerge en la solución (Figura 3.8b).

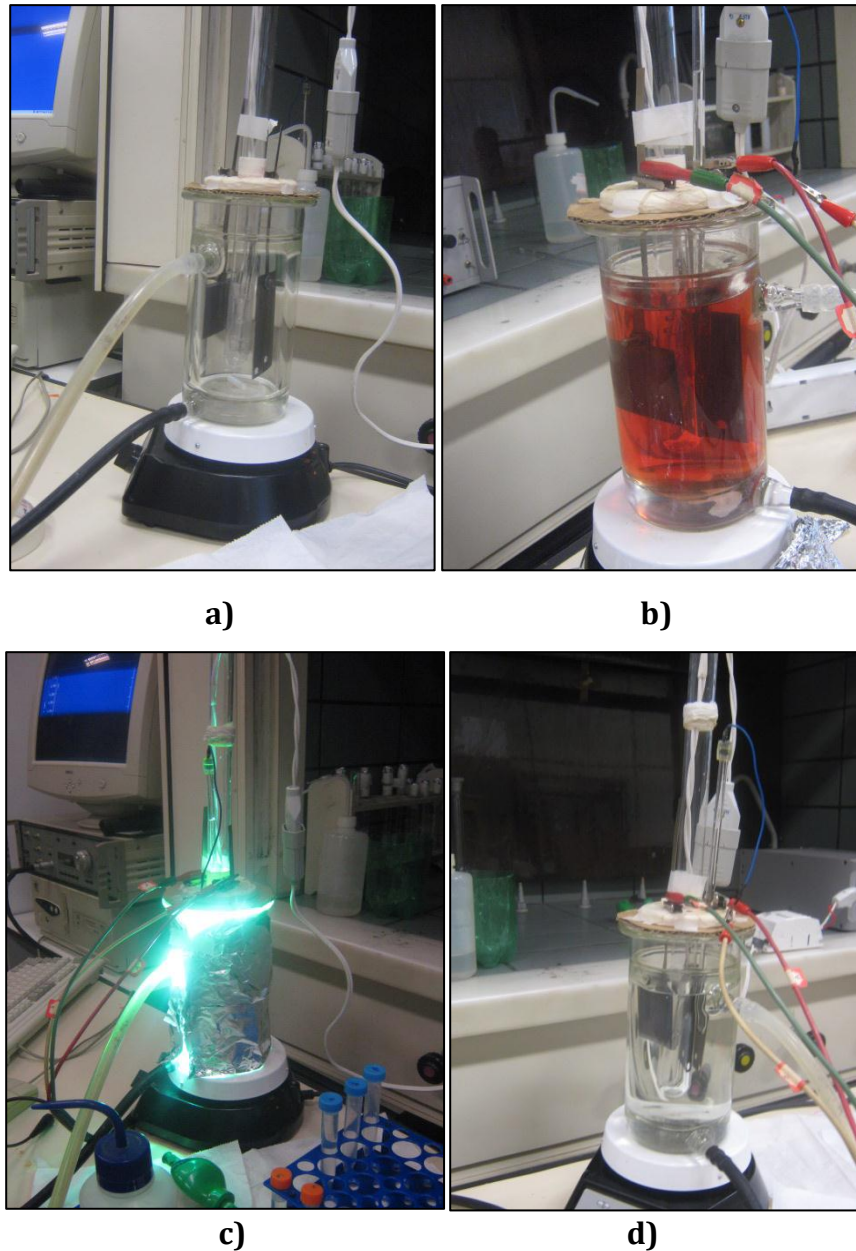


**Figura 3.7: a) Potentiostato/Galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 263 y b) programación del metodo de cronoamperometria.**

Se inició el sistema primero encendiendo la lámpara UV de 125 W, se espera 5 minutos para que la radiación se estabilice, pasado este tiempo se procede con la cronoamperometria. Desde el tiempo de inicio (Figura 3.8c) hasta las 3 horas (Figura 3.8d) se tomó muestras de las solución en los tiempos de: 0 min, 3 min, 6 min, 10 min, 15 min, 20 min, 1 hora, 2 horas y 3 horas, una cantidad de 5 mL aproximadamente, estas muestras se guardó en un



congeladora a 0 °C para su posterior análisis con el espectrómetro UV-VIS y el TOC.



**Figura 3.8:** a) Instalación del equipo, b) conexión del equipo al potenciostato, c) comienzo de la fotoelectrodegradación y d) final de la fotoelectrodegradación.

Para representar de manera gráfica se plateó cada muestra recolectada median una curva de longitud de onda (nm) Vs. Absorbancia en un intervalo de 190 nm a 1100 nm. Para una buena representación de los resultados se



graficó una curva que representa el cociente entre la concentración final del colorante y su concentración inicial Vs. el tiempo (en minutos) que tarda la reacción.

3.3.2.3. En presencia de la Luz UV sin aplicar corriente al TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotocatálisis).

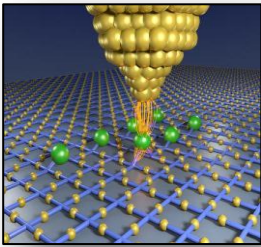
De la misma manera que se armó el equipo al comienzo, pero, para esta ocasión se desconectó los electrodos de la fuente de corriente y se retiró el electrodo de referencia, a continuación se procedió a encender la lámpara UV, en seguida recolectó una muestras para cada intervalo de tiempo, se realizó un barrido por UV-VIS y una cuantificación de carbón orgánico total TOC a cada muestra recolectada.

3.3.2.4. En presencia de la luz UV sin la presencia del TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio (fotólisis).

De la misma manera que se armó el equipo en el apartado 3.3.2.4, pero para esta ocasión se retira los electrodos y se deja sólo la solución con la lámpara UV, en seguida recolecta las muestras por cada intervalo de tiempo, se realizó un barrido por UV-VIS y una cuantificación de carbón orgánico total TOC a cada muestra recolectada.

3.3.2.5. Sin la presencia de la luz UV (en oscuridad) y con la presencia del TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en la placa de titanio.

De la misma manera que se armó el equipo en el apartado 3.3.2.5, pero, para esta ocasión no se enciende la lámpara UV, en seguida se recolectó muestras por cada intervalo de tiempo, se realizó un barrido por UV-VIS y una cuantificación de carbón orgánico total TOC a cada muestra recolectada.



## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA

---

### **CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA**

#### **4.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

#### **4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS PELÍCULA NANOESTRUCTURADAS DE $\text{TiO}_2$ SINTETIZADAS.**

#### **4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

##### **4.3.1. Determinación del Diámetro de los Nanotubos de $\text{TiO}_2$ .**

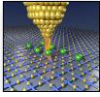
##### **4.3.2. Optimización y Factores que afectan al Diámetro de los Nanotubos de $\text{TiO}_2$ .**

#### **4.4. CARACTERIZACIÓN POR DRX.**

##### **4.4.1. Análisis por componentes principales de los espectros DRX.**

#### **4.5. CARACTERIZACIÓN POR FT-IR.**

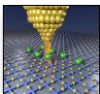
---



#### **4.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

Los alcances que abarca esta sección se enfoca en caracterizar físicamente la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  haciendo uso de los siguientes métodos.

- a) En primer lugar se usara la microscopia electrónica de barrido para observar los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , con el cual mediante un haz de electrones acelerados que impactan en los átomos de la superficie del material barriendo con el haz el área a examinar produciendo diferentes señales, entre las más importantes se tienen: Electrones secundarios, electrones retro dispersados y Rayos X. Estas señales se transforman en imágenes con lo cual se determinara el diámetro de los nanotubos mediante una técnicas estadísticas y diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ) y un diseño factorial completo ( $2^2$ ) para ver como es afectado el diámetro de los nanotubos por la condiciones de anodización (voltaje, tiempo y concentración de ácido fluorhídrico).
- b) En segundo lugar se usará la difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina que están conformados los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , el cual consiste en la radiación de rayos X que atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado. Mediante el método estadístico de análisis de Componentes Principales confirmar que el diámetro de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  son afectados por la condiciones de anodización.
- c) Y en tercer lugar se usará espectroscopia FT-IR, que consiste en brilla un rayo que contiene muchas frecuencias de la luz a la vez, y mide la cantidad de ese rayo es absorbido por la muestra. A continuación, el haz se modifica para contener una combinación diferente de frecuencias, dando un segundo punto



de datos. Este proceso se repite muchas veces. Después, una computadora toma todos estos datos y trabaja hacia atrás para inferir lo que la absorción es en cada longitud de onda. Cada tipo de enlace observe cierta radiación a cierta longitud de onda con lo cual que registrados en un espectrograma en el que se observar qué tipos de enlaces hay en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , aparte hacer una comparación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  antes y después de la degradación para observar que tipos de enlaces se han absorbidos en la superficie de los nanotubos.

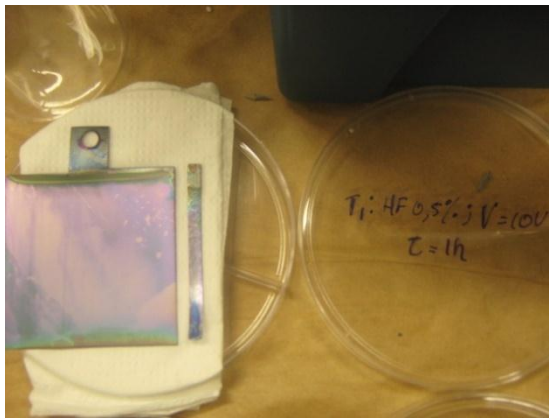
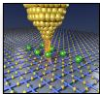
### **4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS PELICULAS NANOESTRUCTURADAS DE $\text{TiO}_2$ SINTETISADAS.**

Las pruebas se realizaron en el Instituto de Química Universidad Estadual Paulista (UNESP) Araraquara, Sao Paulo, Brasil en el laboratorio de fotoelectrocatalisis dirigido por la Doctora Maria Valnice Boldrin Zanoni en el mes de marzo del 2013.

Se obtuvieron 6 películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , de las cuales se tomaron las siguientes fotografías (figura 4.1).

En las imágenes se observa claramente que hay 2 grupos, en cada grupo hay tres películas parecidas entre sí, las películas codificadas como “T1”, “T3” y “T5” tienen un color morado brillante, lo cual indica que la luz se está reflejando sobre la superficie de estas películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , esto implicaría que la superficie de estas tres películas son **uniformes**, pero al mismo tiempo se observa pequeñas irregularidades en su superficie, pero esto no evita que la luz se refleje. En cambio las películas “T2”, “T4” y “T6” tienen un color gris opaco, esto indica que la luz no se refleja bien sobre estas películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , esto evidencia que la superficie de estas películas **no es uniforme**.

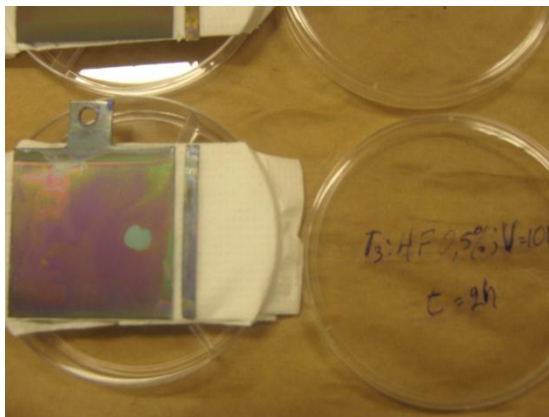




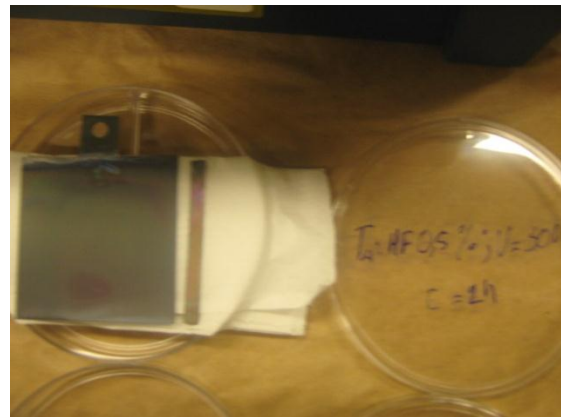
(a)



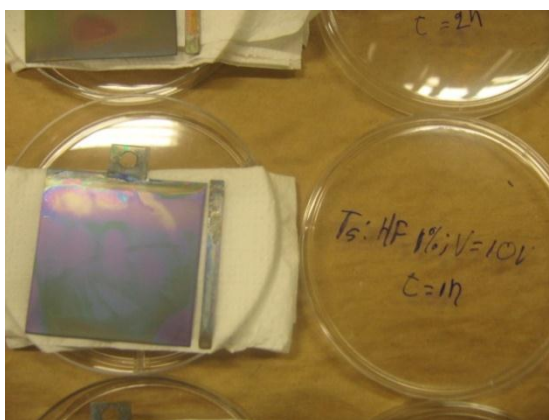
(b)



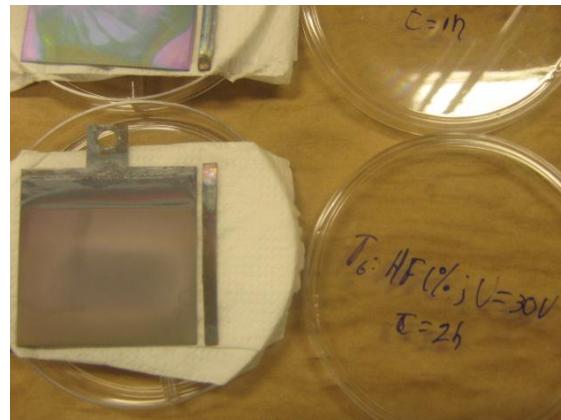
(c)



(d)

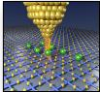


(e)



(f)

Figura 4.1: Imágenes de las películas de nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , (a) "T1", (b) "T2", (c) "T3", (d) "T4", (e) "T5" y (f) "T6".



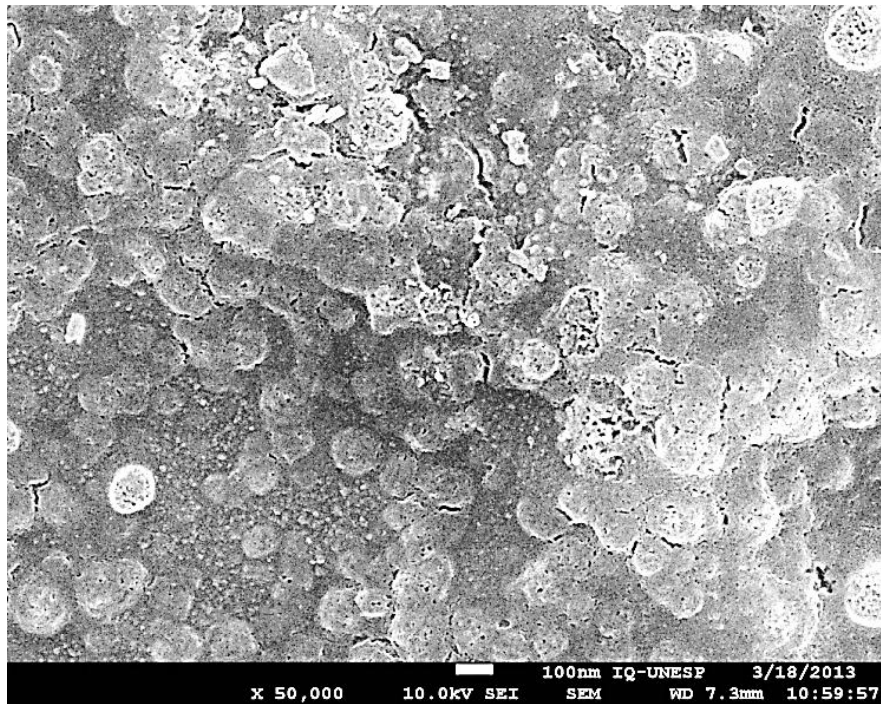
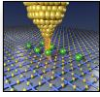
Esta información indicaría que en la superficie brillante encontraríamos nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  **ordenadas**, en cambio, en la superficie opaca encontraríamos nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  **irregulares**.

#### **4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.**

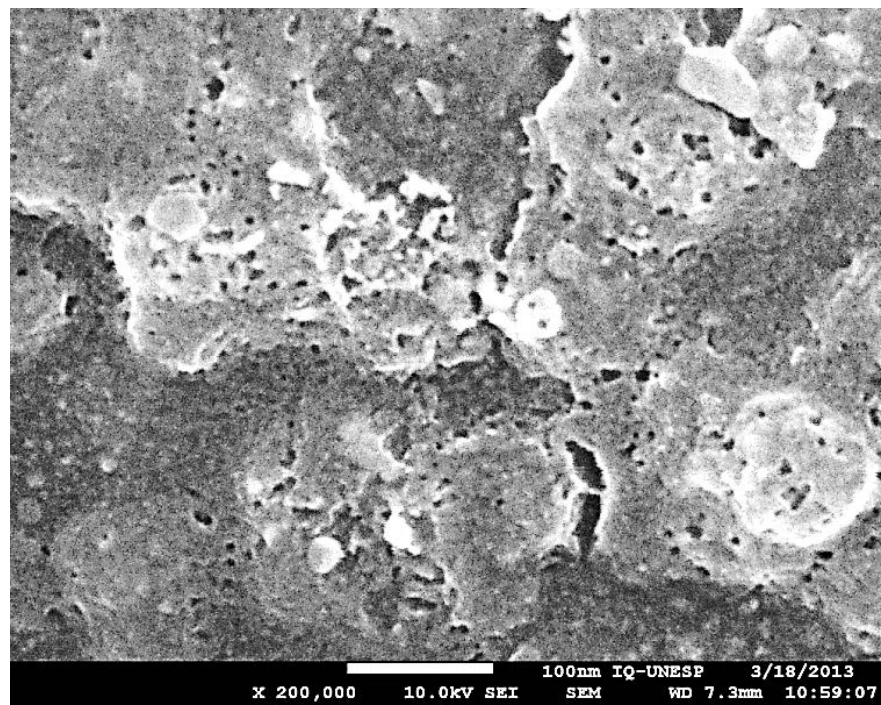
Para éste análisis se utilizó una película de 5 cm x 1 cm que proviene de la película de 5 cm x 5cm sintetizada, la cual fue analizada por el microscopio electrónico de barrido (SEM), de la cual se obtuvieron 3 imágenes por cada película nanoestructurada  $\text{TiO}_2$ , cada una con distintos aumentos para una mejor representación de las películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  y una imagen de una placa de titanio sin anodización electroquímica, pero con el mismo tratamiento de limpieza que de las demás placas de titanio.

La figura 4.1 corresponde a la imagen SEM de la placa de titanio (**blanco**), con un aumento de x50000 (figura 4.2.a) y x200000 (figura 4.2.b), se observa una superficie plana con grietas y pequeños huecos, probablemente es el óxido de titanio pero formado con el oxígeno del medio ambiente que entro en contacto con la superficie de la placa de titanio, dando como resultado un formación irregular de este óxido en la superficie de la placa de titanio.

Para obtener las imágenes SEM de las películas s de  $\text{TiO}_2$  codificada respectivamente como "T1", "T2", "T3", "T4", "T5" y "T6" se tomó una de las dos películas que se obtuvieron a las mismas condiciones de anodización electroquímica, se cortó una tira de 5 cm de largo con 0.5 cm de ancho y con esta muestra se obtuvieron la imagen SEM.

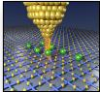


(a)



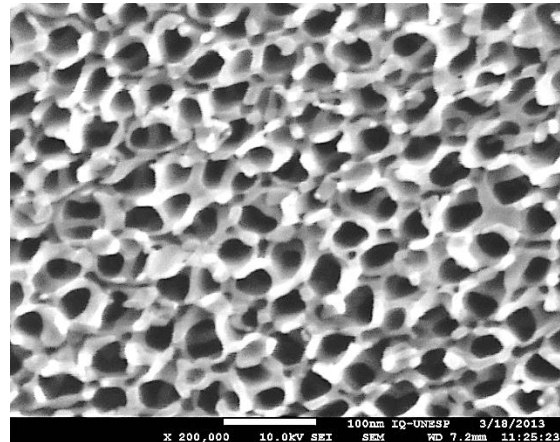
(b)

Figura 4.2: Imagen SEM de la placa de titanio (a)(x50000) e imagen SEM de la placa de titanio (b)(x200000).

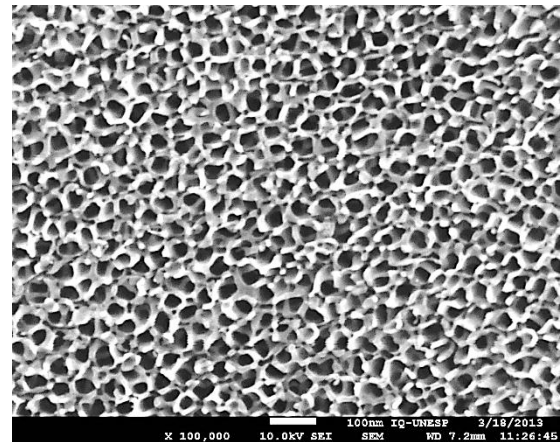


En la imagen SEM de la película “T1” (figura 4.3) se observa una gran cantidad de poros (figura 4.3.b) distribuidos en toda la imagen, a partir de ello podemos decir que tenemos una superficie porosa. Un acercamiento (figura 4.3.c) se observa que los poros aparentemente tienen las mismas dimensiones, se observa también que los poros no están distribuidos ordenadamente sobre toda la superficie.

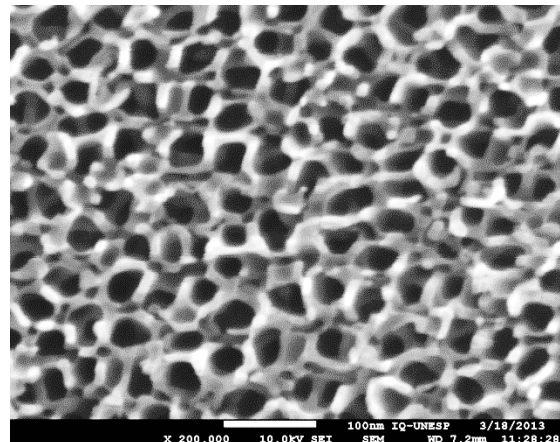
Un acercamiento aún mucho mayor (figura 4.3.a) se observa que los poros tienen forma de tubos, comparándolo con la escala ya fijada en la imagen se puede decir que son **nanotubos**, y ya que su procedencia se debe a la anodización del titanio, lo más lógico sería decir que son **NANOTUBOS** de  $\text{TiO}_2$ , entonces, cabe la redundancia, la película nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$  “T1” es una **película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportado en una placa de titanio**. En la misma imagen se observa que los nanotubos tienen formas distintas, pocos conservan formas iguales; pero visualmente se aprecia que tienen dimensiones parecidas.



(a)

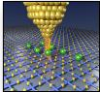


(b)



(c)

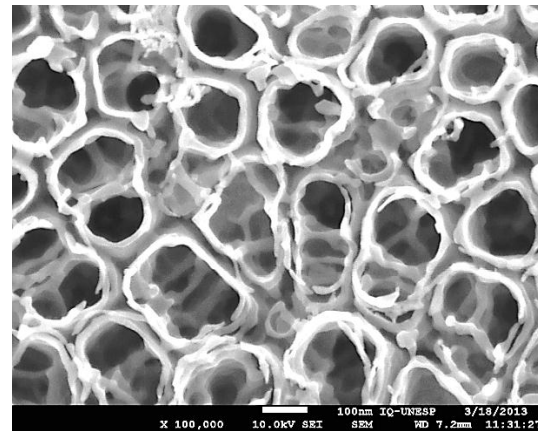
**Figura 4.3: Imagen SEM para la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  “T1” para un aumento de x200000(a), x100000(b) y x50000(c).**



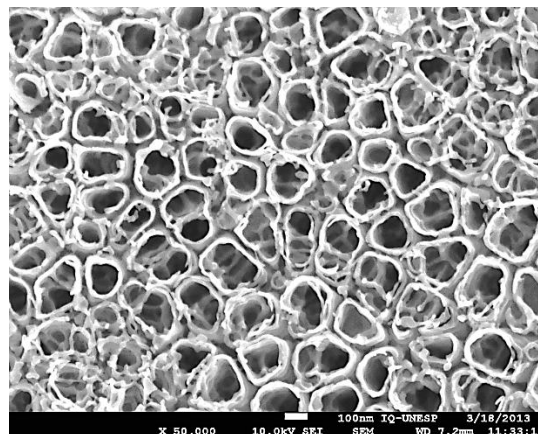
En la figura 4.4 corresponde a la imagen SEM de la **película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T2"**, se observa una gran cantidad de poros (figura 4.4.c) de distintas formas distribuidos por toda la superficie, entonces podemos decir que tenemos una superficie porosa.

Con un acercamiento (figura 4.3.b), se observa claramente estructuras **tubulares**, las cuales están distribuidas una al lado de la otra, pero también se observa estructuras ramificadas, la explicación sería que en el proceso de formación del tubo, (cuando la estructura tipo árbol pasa a estructura tubular, en la superficie de la placa de titanio) se posicionó una impureza, lo cual impidió un crecimiento uniforme del tubo.

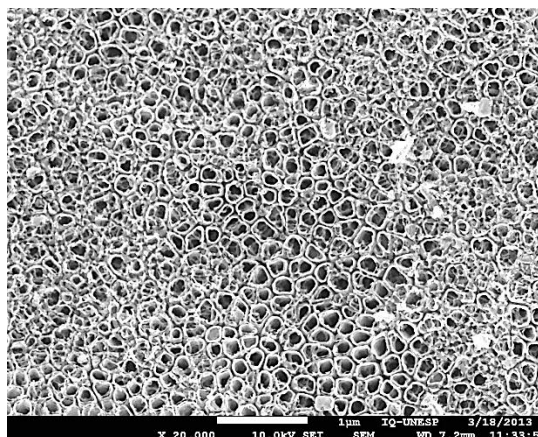
Con un acercamiento aún mucho mayor que el anterior (figura 4.3.a), se observa con mucho más detalles los tubos, en algunos tubos se observan estructuras ramificadas en el fondo, esto se debe a que el campo eléctrico aplicado no es uniforme en toda la superficie de la placa de titanio llevando a una mala distribución de los iones  $\text{F}^-$ .



(a)

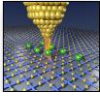


(b)



(c)

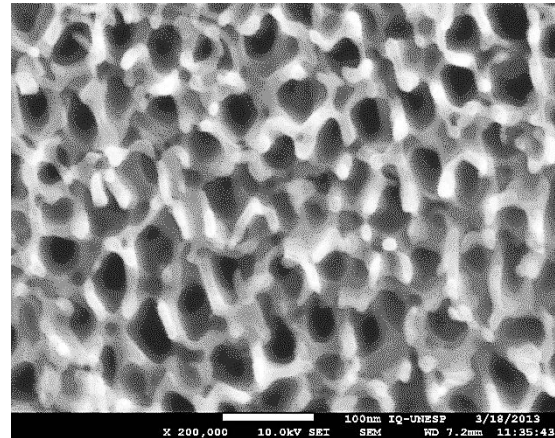
**Figura 4.4: Imagen SEM para la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T2" para un aumento de x100000(a), x50000 (b) y x20000(c).**



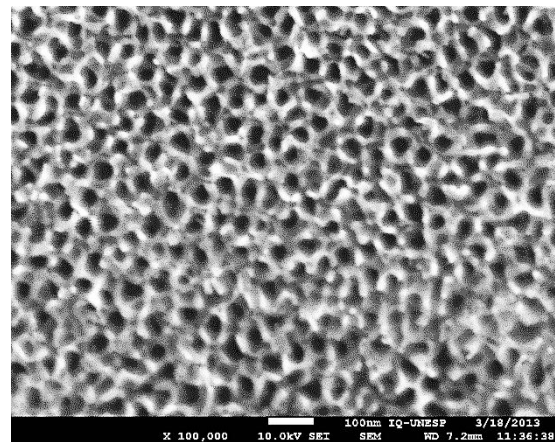
En la figura 4.5 corresponde a la imagen SEM de la **película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T3"**, se observa una gran cantidad de poros (figura 4.5.c) de formas muy parecidas y distribuidos por toda la superficie, entonces podemos decir que tenemos una superficie porosa.

Con un acercamiento (figura 4.5.b), se observa claramente que los poros tienen formas muy parecidas, las cuales están distribuidas una al lado de la otra, pero también aún no se observan estructuras tubulares. Comparándolo con la figura 4.3.a el diámetro de los poros "T3" es muy pequeño comparado a el diámetro de los nanotubos "T2".

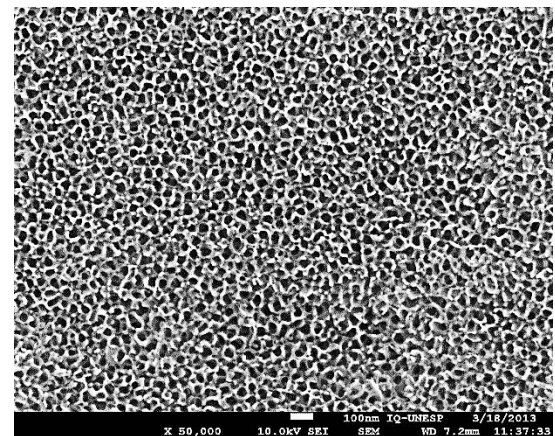
Un acercamiento aún mucho mayor (figura 4.5.a) se observa que los poros tienen forma de tubos, comparando con la escala ya fijada en la imagen se puede decir que son **nanotubos**, entonces "T3" es una **película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportado en una placa de titanio**. Se observa que los nanotubos son de formas parecidas, con lo cual se puede decir que tienen dimensiones parecidas.



(a)

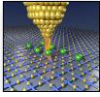


(b)



(c)

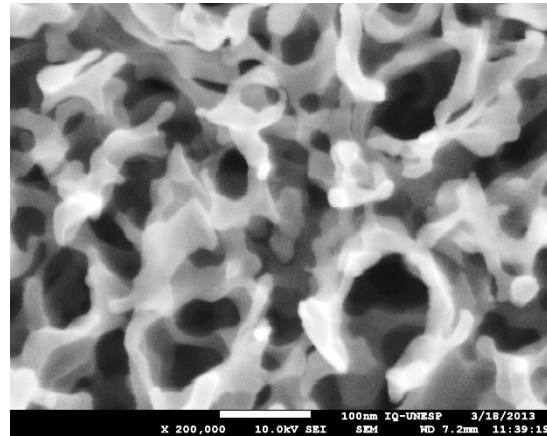
Figura 4.5: Imagen SEM para la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T3" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).



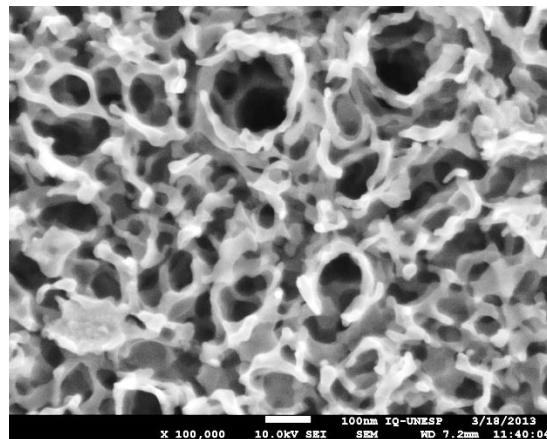
En la figura 4.6 corresponde a la imagen SEM de la **película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> "T4"**, se observa, a comparación de las demás imágenes, una superficie irregular (figura 4.6.c), tienden a una estructura ramificada con pocos poros formados.

Con un acercamiento (figura 4.6.b) se observa claramente que los poros tiene formas ramificadas, esto es debido a que las condiciones de anodización han sido muy severas lo que no ha permitido un crecimiento ordenado de los nanotubos, dando como resultado la formación de algunos pocos nanotubos y de nanoestructuras ramificadas. Comparándolo con las demás figuras su diámetro es mucho mayor que los demás pero no conserva un orden o una distribución uniforme.

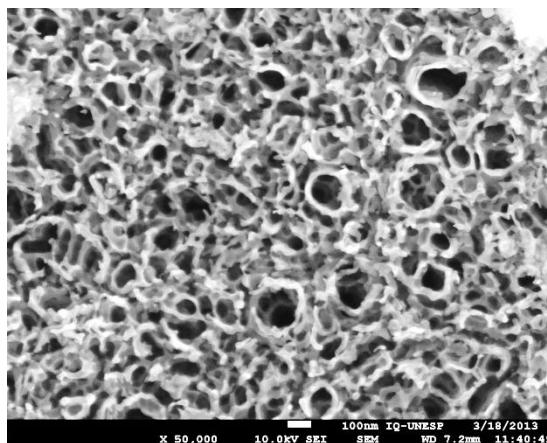
Un acercamiento (figura 4.6.a), se acentúa mucho más las estructuras ramificada, pero se puede ver zonas oscuras, lo que indicaría que la estructura sería muy delicada, fácil de desprender de la superficie de titanio ya que no tienen una estructura ordenada a la cual se sostenga.



(a)

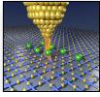


(b)

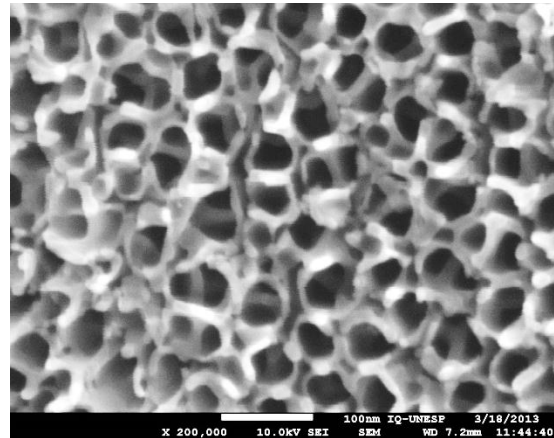


(c)

**Figura 4.6: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> "T4" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).**

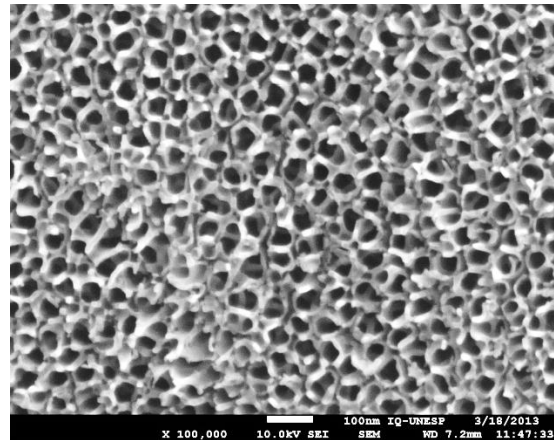


En la figura 4.7 corresponde a la imagen SEM de la **película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> "T5"**, se observa una gran cantidad de poros (figura 4.7.c) de formas muy parecidas y distribuidos por toda la superficie, entonces podemos decir que tenemos una superficie porosa.



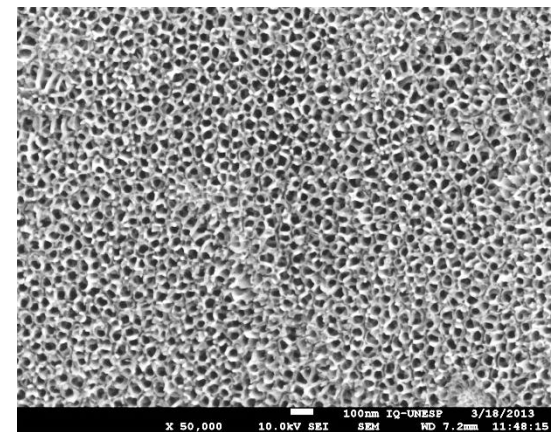
(a)

Con un acercamiento (figura 4.7.b), se observa claramente que los poros tienen formas muy parecidas, las cuales están distribuidas una al lado de la otra, pero también se observa estructuras tubulares. Comparándolo con las figuras 4.3.a y 4.5.a el diámetro de los poros "T5" es muy parecido al diámetro de los nanotubos "T1" y "T3".



(b)

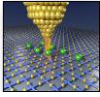
Un acercamiento aún mucho mayor (figura 4.7.a) se observa que los poros tienen forma de tubos, comparando con la escala ya fijada en la imagen se puede decir que son **nanotubos**, entonces "T5" es una **película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> soportado en una placa de titanio**. Se observa que los nanotubos son de formas distintas, pero visualmente se aprecia que tienen dimensiones parecidas.



(c)

**Figura 4.7: Imagen SEM para la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> "T5" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).**

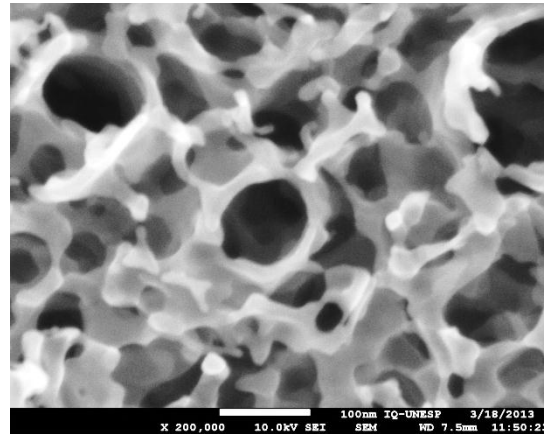




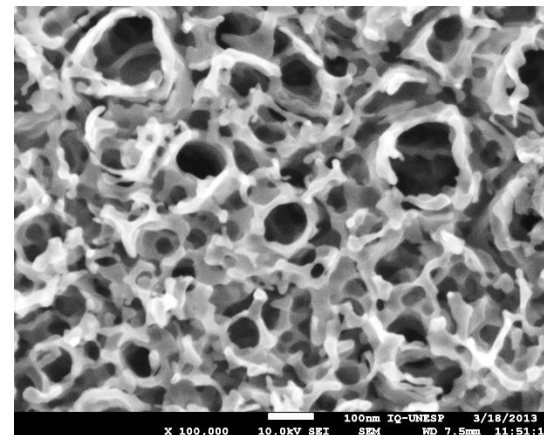
En la figura 4.8 corresponde a la imagen SEM de la **película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T6"**, se observa, a comparación de las demás imágenes, una superficie irregular (figura 4.8.c), tienden a una estructura ramificada con pocos poros formados.

Con un acercamiento (figura 4.8.b) se observa claramente que los poros tiene formas ramificadas, igual que en "T6", las condiciones de anodización han sido muy severas lo que no ha permitido un crecimiento ordenado de los nanotubos, dando como resultado la formación de algunos pocos nanotubos y de nanoestructuras ramificadas. Comparándolo con las demás figuras su diámetro es mucho mayor que los demás pero comparable con "T4".

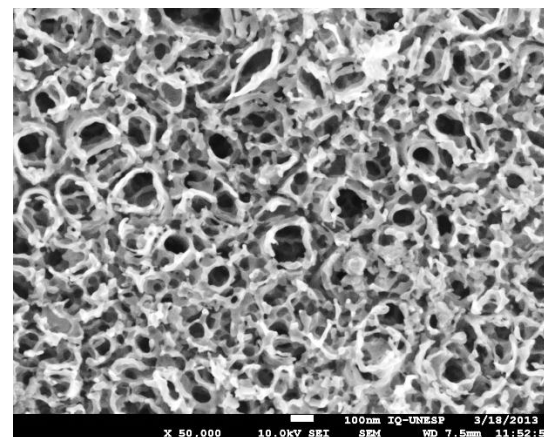
Un acercamiento (figura 4.6.a), se acentúa mucho más la estructura ramificada, pero se puede ver que los pocos nanotubos formados están bien definidos, al igual que "T4" la estructura sería fácil de desprender de la superficie de titanio ya que no tienen una estructura ordenada a la cual se sostenga.



(a)

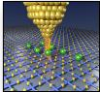


(b)



(c)

**Figura 4.8: Imagen SEM para la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T6" para un aumento de x200000(a), x100000 (b) y x50000(c).**



Observando y comparando cada película de nanotubos se puede ver que las películas “T1”, “T3” y “T5” tienen características parecidas, la película “T2” es el único nanotubo que tiene un diámetro alto, distribución y estructura definida, en cambio las películas “T4” y “T6” tienen pocos nanotubos formados, lo que más abunda son las estructuras ramificadas. Esto indica que las **condiciones de anodización son muy importantes para la formación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$** .

#### 4.3.1. Determinación del Diámetro de los Nanotubos de $\text{TiO}_2$ .

Haciendo uso de las imágenes por SEM obtenidas se determinó el diámetro promedio de película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Para dicho propósito se usaron dos software, el primero **ImageJ**, que es un programa de procesamiento de imagen digital de dominio público programado en Java desarrollado en el National Institutes of Health, el segundo **MINITAB16** que es un programa de computadora diseñado para ejecutar funciones estadísticas básicas y avanzadas, combina lo amigable del uso de Microsoft Excel con la capacidad de ejecución de análisis estadísticos. Con el **ImageJ** se determinó el diámetro del nanotubo por el concepto del “diámetro de FERET”, que usado en microscopía, representa la distancia entre dos líneas paralelas que son tangenciales al contorno de la proyección del nanotubo, tal como puede observarse en la figura 4.9, se puede

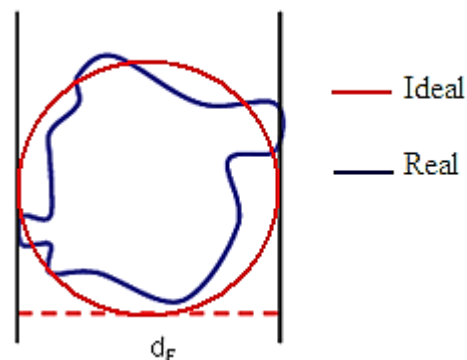
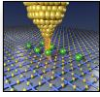


Figura 4.9: Diámetro de Feret.



determinar diferentes diámetros de Feret de acuerdo a la dirección con la que se tracen las tangentes. Como los nanotubos tiene formas muy singulares pero conservan dimensiones parecidas, se optará por contornear una figura elíptica o circular a la cual más se parezca, ya que el programa determina el diámetro de la mayor distancia posible entre las tangentes (figura 4.10), esto

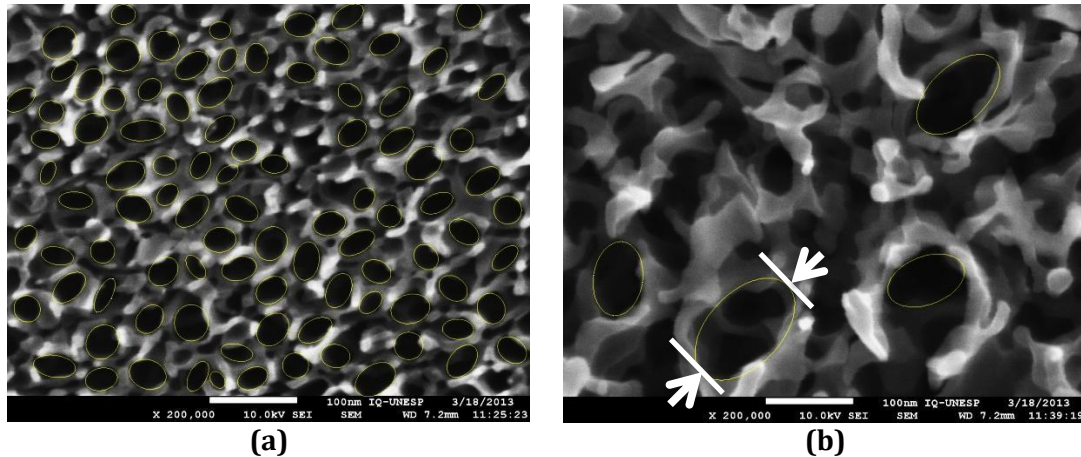
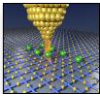


Figura 4.10: Determinación del diámetro de los nanotubos para la figura 4.3.a (a) y figura 4.6.a (b).

evitará, en la mayor medida posible, que se acumulen errores sistemáticos al tomar un par de tangentes que estén a corta distancia, el programa usa la escala que hay en la imagen para así determinar el diámetro y eso ya implica un adición de error. Mientras que con MINITAB16 se procesó toda la información obtenida para determinar si el **diámetro promedio**, así como los estadísticos necesarios para verificar que los diámetros de cada película sean distintos entre sí.

Toda la información obtenida se adjuntará en el **anexo 2** (resultados obtenidos del MINITAB 16). A continuación se presenta la tabla 4.1, donde se resume todos los parámetros estadísticos que se utilizaran para llegar a un diámetro promedio.



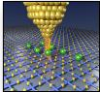
**Tabla 4.1: Resultados obtenidos por MINITAB 16.**

| Película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> | Figura | Numero de nanotubos | Diámetro promedio (nm) | Desviación estándar (nm) | %error | Prueba de normalidad de Anderson-Darling<br>Valor p ( $\alpha=0.05$ ) | Prueba de normalidad de shapiro-wilk<br>Valor W | Prueba de normalidad de shapiro-wilk<br>Valor E <sub>crítico</sub> ( $\alpha=0.05$ ) |
|---|--------|---------------------|------------------------|--------------------------|--------|---|---|--|
| T1  | 4.3.a  | 94                  | 36                     | 6                        | 17     | 0.340   | -----   | -----  |
|   | 4.3.b  | 307                 | 38                     | 6                        | 16     | 0.184   | -----   | -----  |
|   | 4.3.c  | 94                  | 35                     | 7                        | 20     | 0.209   | -----   | -----  |
| T2  | 4.4.a  | 20                  | 150                    | 28                       | 19     | -----   | 0.974   | 0.892  |
|   | 4.4.b  | 72                  | 158                    | 33                       | 21     | 0.789   | -----   | -----  |
|   | 4.4.c  | 287                 | 156                    | 28                       | 18     | 0.109   | -----   | -----  |
| T3  | 4.5.a  | 44                  | 51                     | 8                        | 16     | 0.587   | -----   | -----  |
|   | 4.5.b  | 203                 | 49                     | 7                        | 14     | 0.206   | -----   | -----  |
|   | 4.5.c  | 768                 | 48                     | 7                        | 15     | 0.087   | -----   | -----  |
| T4  | 4.6.a  | 5                   | 114                    | 26                       | 23     | -----   | 0.917   | 0.762  |
|   | 4.6.b  | 13                  | 114                    | 18                       | 16     | -----   | 0.895   | 0.865  |
|   | 4.6.c  | 29                  | 119                    | 35                       | 29     | -----   | 0.940   | 0.925  |
| T5  | 4.7.a  | 49                  | 46                     | 7                        | 15     | 0.891   | -----   | -----  |
|   | 4.7.b  | 204                 | 51                     | 7                        | 14     | 0.937   | -----   | -----  |
|   | 4.7.c  | 815                 | 51                     | 6                        | 12     | 0.102   | -----   | -----  |
| T6  | 4.8.a  | 5                   | 110                    | 14                       | 14     | -----   | 0.909   | 0.762  |
|   | 4.8.b  | 11                  | 146                    | 37                       | 25     | -----   | 0.940   | 0.850  |
|   | 4.8.c  | 34                  | 136                    | 34                       | 25     | -----   | 0.953   | 0.933  |

\*Para la prueba de shapiro -wilk se utilizó la página que está en la referencia [82]

Como se observa para cada figura se tiene un diámetro promedio. Se realizaron las pruebas de normalidad para cada grupo, donde la hipótesis nula ( $H_0$ ) se da cuando los datos siguen una distribución normal. Para la prueba de Anderson-Darling, si el valor p de la prueba es menor que el nivel  $\alpha$  que ha elegido ( $\alpha=0.05$ ), entonces se debe rechazar  $H_0$  y concluir que sus datos no siguen una distribución normal, y para la prueba de shapiro-wilk si el valor w de la prueba es menor que el  $E_{crítico}$  (elegido a  $\alpha=0.05$ ), entonces se debe rechazar  $H_0$  y concluir que sus datos no siguen una distribución normal. Con estas condiciones se deduce que todos los datos para cada grupo cumplen con una distribución normal a un nivel de confianza del 95%.

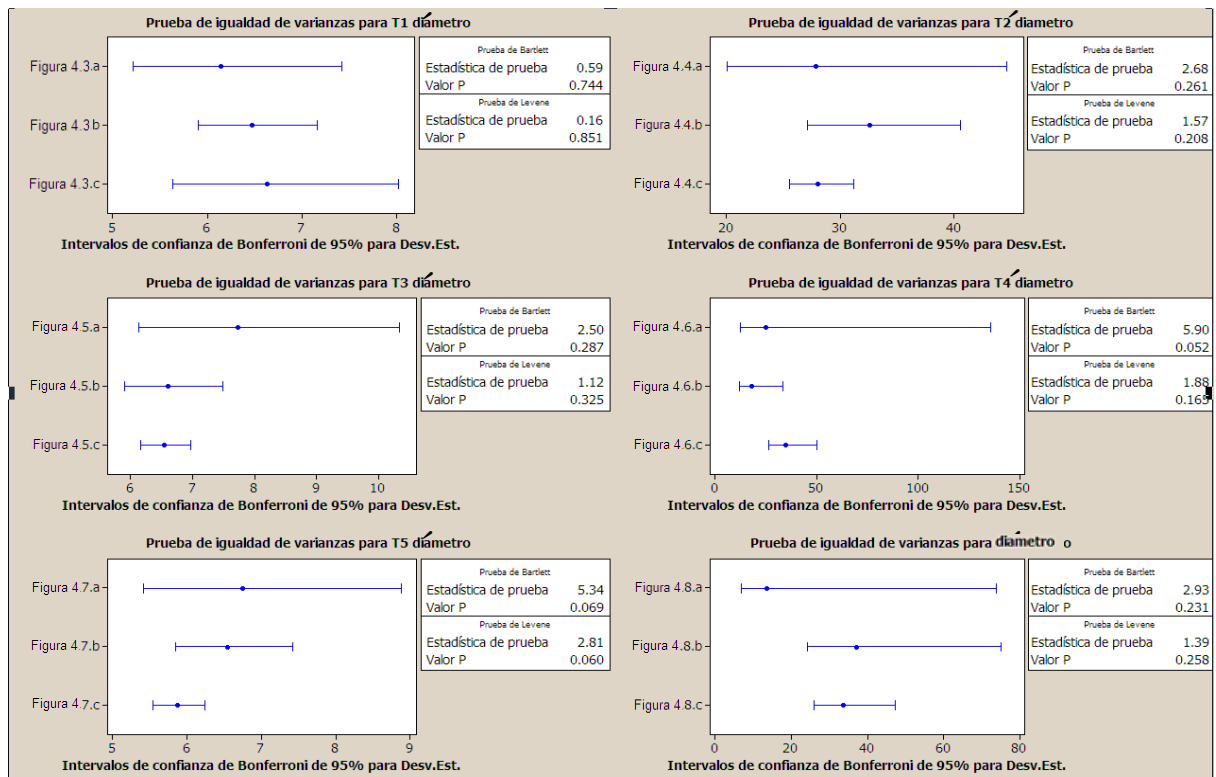
Las figuras de cada película de nanotubos tienen diámetros muy parecidos entre sí, para una mejor interpretación de estos resultados es necesario tener



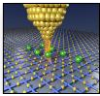
## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA

un diámetro que represente a toda la película de nanotubos, para usar los datos obtenidos y así obtener un diámetro promedio. Primero tenemos que ver que cada diámetro promedio de cada figura, que corresponda a una película de nanotubos, son comparables entre sí, entonces usaremos la prueba de Bartlett, lo cual consiste en evaluar la igualdad de varianzas. La hipótesis nula ( $H_0$ ) es que las varianzas de la población en consideración (o, equivalentemente, las desviaciones estándar de la población) son iguales, y la hipótesis alternativa ( $H_1$ ) equivale a que no todas las varianzas son iguales. La prueba de Bartlett se usa cuando los datos provengan de una distribución normal. La prueba de Bartlett no es robusta cuando existe distanciamiento con respecto a la normalidad.

A continuación se muestran los resultados de la prueba de Bartlett obtenidos con el minitab:



**Gráfica 4.1: Prueba de Bartlett para los 6 grupos de datos que corresponden para cada película de nanotubos de  $TiO_2$ .**



El valor  $p$  de cada una de las pruebas de Bartlett que se realizó para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es mayor que 0.05, entonces las varianzas de la población en consideración son iguales, por lo cual cada grupo de datos para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  **son comparables entre sí**.

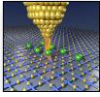
Con esta información se tomaron todos los datos de un solo grupo, ya que son comparables entre sí, y con esto se pudo obtener un solo diámetro promedio que represente a una sola película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , a continuación se presenta los resultados de cada diámetro con sus condiciones de anodización respectivas:

**Tabla 4.2: Resultados obtenidos por MINITAB 16.**

| Película de nanotubos de $\text{TiO}_2$ | Voltaje (V) | Tiempo (hora) | HF % (V/V) | Numero de nanotubos | Diámetro (nm) | Desviación estándar (nm) | Error (%) |
|---|-------------|---------------|------------|---------------------|---------------|--------------------------|-----------|
| T1                                      | 10          | 1             | 0.5        | 495                 | 37            | 7                        | 16        |
| T2                                      | 30          | 1             | 0.5        | 379                 | 156           | 29                       | 19        |
| T3                                      | 10          | 2             | 0.5        | 1015                | 49            | 7                        | 14        |
| T4                                      | 30          | 2             | 0.5        | 47                  | 118           | 30                       | 25        |
| T5                                      | 10          | 1             | 1          | 1068                | 51            | 6                        | 12        |
| T6                                      | 30          | 2             | 1          | 49                  | 136           | 34                       | 25        |

\*Los resultados obtenidos por el minitab están en el **anexo 3**.

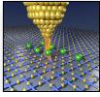
Se observó que hay dos grupos, el primer grupo de películas de  $\text{TiO}_2$  son "T1", "T3" y "T5", estas películas tiene la característica de que todos fueron sometidos a potencial de anodización de 10 V y al mismo tiempo tienen un diámetro promedio de 37 nm, 49 nm y 51 nm y una desviación estándar pequeña. En cambio el segundo grupo de películas de  $\text{TiO}_2$  que son "T2", "T4" y "T6" fueron sometidas a 30 V y tienen un diámetro promedio de 156 nm, 118 nm y 136 nm. Se observa la gran influencia que tiene el potencial de anodización, en cambio el tiempo de anodización y concentración de iones  $\text{F}^-$  ( $\text{H}_2\text{F}_2$ ) se observa que no influye tanto como el potencial de anodización, para evidenciar que hay diferencia significativa entre los diámetros "T1", "T3" y



“T5”, y también para los diámetros “T2”, “T4” y “T6” se realizó un T-student, con el objetivo de demostrar de que estamos hablando de diámetros distintos entre sí. A continuación se muestra los resultados obtenidos:

**Tabla 4.3: Resultados obtenidos del T-STUDENT de las películas T1, T3 y T5.**

| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T1 diámetro, T3 diámetro</b>                 |      |       |           |                            |
|--|------|-------|-----------|----------------------------|
| T de dos muestras para T1 diámetro vs. T3 diámetro                             |      |       |           |                            |
|  |      |       |           | Error estándar de la media |
|  | N    | Media | Desv.Est. |                            |
| T1 diámetro  | 495  | 37.21 | 4.54      | 0.29                       |
| T3 diámetro  | 1015 | 48.52 | 6.62      | 0.21                       |
| Diferencia = $\mu$ (T1 diámetro) - $\mu$ (T3 diámetro)                         |      |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: -11.308   |      |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (-12.015, -10.602)                               |      |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = -31.41 Valor <b>P = 0.000</b> |      |       |           |                            |
| GL = 990   |      |       |           |                            |
| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T1 diámetro, T5 diámetro</b>                 |      |       |           |                            |
| T de dos muestras para T1 diámetro vs. T5 diámetro                             |      |       |           |                            |
|  |      |       |           | Error estándar de la media |
|  | N    | Media | Desv.Est. |                            |
| T1 diámetro  | 495  | 37.21 | 4.54      | 0.29                       |
| T5 diámetro  | 1068 | 50.96 | 4.13      | 0.19                       |
| Diferencia = $\mu$ (T1 diámetro) - $\mu$ (T5 diámetro)                         |      |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: -13.741   |      |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (-14.425, -13.057)                               |      |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = -39.41 Valor <b>P = 0.000</b> |      |       |           |                            |
| GL = 908   |      |       |           |                            |
| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T3 diámetro, T5 diámetro</b>                 |      |       |           |                            |
| T de dos muestras para T3 diámetro vs. T5 diámetro                             |      |       |           |                            |
|  |      |       |           | Error estándar de la media |
|  | N    | Media | Desv.Est. |                            |
| T3 diámetro  | 1015 | 48.52 | 6.62      | 0.21                       |
| T5 diámetro  | 1068 | 50.96 | 4.13      | 0.19                       |
| Diferencia = $\mu$ (T3 diámetro) - $\mu$ (T5 diámetro)                         |      |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: -2.433  |      |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (-2.982, -1.884)                                 |      |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = -8.69 Valor <b>P = 0.000</b>  |      |       |           |                            |
| GL = 2047  |      |       |           |                            |

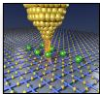


**Tabla 4.4: Resultados obtenidos del T-STUDENT de las películas T2, T4 y T6.**

| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T2 diámetro, T4 diámetro</b>                |     |       |           |                            |
|---|-----|-------|-----------|----------------------------|
| T de dos muestras para T2 diámetro vs. T4 diámetro                            |     |       |           |                            |
|   |     |       |           | Error estándar de la media |
|   | N   | Media | Desv.Est. |                            |
| T2 diámetro   | 379 | 154.2 | 28.9      | 1.5                        |
| T4 diámetro   | 47  | 118.1 | 30.1      | 4.4                        |
| Diferencia = $\mu$ (T2 diámetro) - $\mu$ (T4 diámetro)                        |     |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: 38.10  |     |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (28.82, 47.38)                                  |     |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = 8.22 <b>Valor P = 0.000</b>  |     |       |           |                            |
| GL = 57   |     |       |           |                            |
| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T2 diámetro, T6 diámetro</b>                |     |       |           |                            |
| T de dos muestras para T2 diámetro vs. T6 diámetro                            |     |       |           |                            |
|   |     |       |           | Error estándar de la media |
|   | N   | Media | Desv.Est. |                            |
| T2 diámetro   | 379 | 154.2 | 28.9      | 1.5                        |
| T6 diámetro   | 49  | 134.1 | 34.0      | 4.9                        |
| Diferencia = $\mu$ (T2 diámetro) - $\mu$ (T6 diámetro)                        |     |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: 20.09  |     |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (9.92, 30.27)                                   |     |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = 3.95 <b>Valor P = 0.000</b>  |     |       |           |                            |
| GL = 57   |     |       |           |                            |
| <b>Prueba T e IC de dos muestras: T4 diámetro, T6 diámetro</b>                |     |       |           |                            |
| T de dos muestras para T4 diámetro vs. T6 diámetro                            |     |       |           |                            |
|   |     |       |           | Error estándar de la media |
|   | N   | Media | Desv.Est. |                            |
| T4 diámetro   | 47  | 118.1 | 30.1      | 4.4                        |
| T6 diámetro   | 49  | 134.1 | 34.0      | 4.9                        |
| Diferencia = $\mu$ (T4 diámetro) - $\mu$ (T6 diámetro)                        |     |       |           |                            |
| Estimado de la diferencia: -18.01   |     |       |           |                            |
| IC de 95% para la diferencia: (-31.02, -5.00)                                 |     |       |           |                            |
| Prueba T de diferencia = 0 (vs. no =): Valor T = -2.75 <b>Valor P = 0.007</b> |     |       |           |                            |
| GL = 93   |     |       |           |                            |

Planteando la hipótesis nula ( $H_0$ ) que ambos diámetros son iguales cuando el p valor sea mayor que 0.05 y la hipótesis nula ( $H_1$ ) que indica los diámetros son diferentes cuando el p valor es menor que 0.05. Con los resultados obtenidos se





puede decir que tanto las películas de nanotubos de “T1”, “T3” y “T5”, como también “T2”, “T4” y “T6” son diferentes entre sí, entonces tanto el voltaje, tiempo de anodización y la concentración de iones fluoruro afectaron las dimensiones de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Si usamos la ecuación 4 del fundamento teórico y lo estudiado en el mismo se tiene una idea de la altura de los nanotubos, reordenando la ecuación y teniendo en cuenta que la corriente es igual a carga sobre tiempo y la carga es directamente proporcional al voltaje aplicado entonces la ecuación 4 se ordenaría de la siguiente forma:

$$i = \frac{C \cdot V \cdot t}{X} \quad (25)$$

Dónde:

i: Corriente

V: Voltaje

t: Tiempo

C : Concentración de iones F<sup>-</sup>

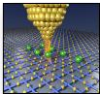
X: LONGITUD DEL NANOTUBO

Usando las condiciones de anodización de cada película de nanotubo se podría obtener un resultado que es proporcional a la altura de los nanotubos, los resultados se muestran en la tabla 4.5:

**Tabla 4.5 resultado proporcional a la altura de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.**

| Película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> | Voltaje (V) | Tiempo (hora) | HF % (V/V) | Diámetro (nm) | —     |
|---|-------------|---------------|------------|---------------|-------|
| T1  | 10          | 1             | 0.5        | 37            | 0.050 |
| T2  | 30          | 1             | 0.5        | 156           | 0.017 |
| T3  | 10          | 2             | 0.5        | 49            | 0.100 |
| T4  | 30          | 2             | 0.5        | 118           | 0.033 |
| T5  | 10          | 1             | 1          | 51            | 0.100 |
| T6  | 30          | 2             | 1          | 136           | 0.067 |

Ordenando de las alturas relativas de cada nanotubo de mayor a menor T3 = T5 > T6 > T1 > T4 > T2, si ordenamos los diámetros de los nanotubos de mayor a menor, de la



siguiente forma  $T2 > T6 > T4 > T5 > T3 > T1$ , los que tienen mayor diámetro tienen una altura baja y los que tienen menor diámetro tienen una altura alta, lo cual indicaría que los nanotubos de menor diámetro tienen una altura mayor que los nanotubos de diámetro mayor de diámetro, con esto ya se tiene una idea de cómo afectan los factores de anodización a la formación de los nanotubos y como esto puede afectar a la degradación fotoelectroquímica de los contaminantes orgánicos. A continuación confirmaremos si en verdad los factores de anodización electroquímica afectan a la geometría de los nanotubos de  $TiO_2$ .

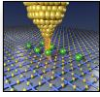
#### 4.3.2. Optimización y Factores que afectan al Diámetro de los Nanotubos de $TiO_2$ .

Con los resultados obtenidos se realizó un análisis más profundo de los factores de anodización, para esto se realizó dos diseños factoriales, primero un diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$  para poder observar cómo afecta los tres factores a las dimensiones de los nanotubos y un diseño factorial completo  $2^2$  para complementar información. A continuación se presentan ambos diseños.

**Tabla 4.6: diseño factorial  $2^{3-1}$  y  $2^2$ .**

| Película de nanotubos de $TiO_2$       | Orden de experimento | Matriz de experimentos |    |    | Voltaje (V) | Tiempo (hora) | HF % (V/V) | Diámetro (nm) |
|--|----------------------|------------------------|----|----|-------------|---------------|------------|---------------|
|  |                      | X1                     | X2 | X3 |             |               |            |               |
| diseño factorial fraccionado $2^{3-1}$ |                      |                        |    |    |             |               |            |               |
| T5                                     | 1                    | -                      | -  | +  | 10          | 1             | 1          | 51            |
| T2                                     | 4                    | +                      | -  | -  | 30          | 1             | 0.5        | 156           |
| T3                                     | 3                    | -                      | +  | -  | 10          | 2             | 0.5        | 49            |
| T6                                     | 2                    | +                      | +  | +  | 30          | 2             | 1          | 136           |
| diseño factorial completo $2^2$        |                      |                        |    |    |             |               |            |               |
| T1                                     | 5                    | -                      | -  | -  | 10          | 1             | 0.5        | 37            |
| T2                                     | 4                    | +                      | -  | -  | 30          | 1             | 0.5        | 156           |
| T3                                     | 3                    | -                      | +  | -  | 10          | 2             | 0.5        | 49            |
| E T4                                   | 6                    | +                      | +  | -  | 30          | 2             | 0.5        | 118           |

Estos datos se introdujeron en el minitab 16, antes de eso se generó los diseños



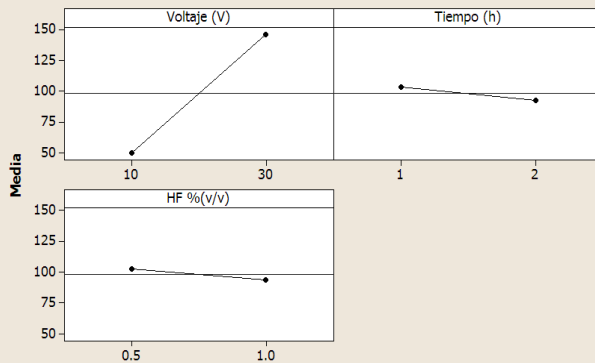
## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA

factoriales correspondientes, con lo cual se obtuvieron los diseños y los resultados, los cuales se muestran a continuación:

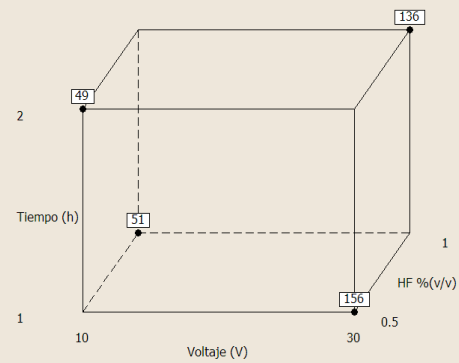
**Tabla 4.7: Resultados obtenidos del diseño factorial.**

| Diseño factorial fraccionado $2^{3-1}$                                   |         |        |
|--|---------|--------|
| <b>Ajuste factorial: DIAMETRO vs. Voltaje (V), Tiempo (h), HF %(v/v)</b> |         |        |
| Efectos y coeficientes estimados para DIAMETRO (unidades codificadas)    |         |        |
| Término  | Efecto  | Coef   |
| Constante  | 98.000  | 98.000 |
| Voltaje (V)  | 96.000  | 48.000 |
| Tiempo (h)   | -11.000 | -5.500 |
| HF %(v/v)  | -9.000  | -4.500 |

**Gráfica de efectos principales para DIAMETRO**  
Medias de datos



**Gráfica de cubos (medias de los datos) para DIAMETRO**



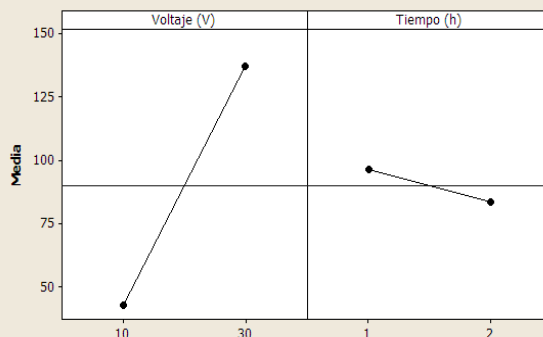
## Diseño factorial completo $2^2$

### Ajuste factorial: DIAMETRO vs. Voltaje (V), Tiempo (h)

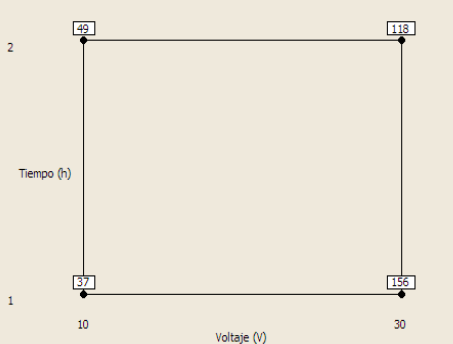
Efectos y coeficientes estimados para DIAMETRO (unidades codificadas)

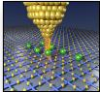
| Término                | Efecto | Coef   |
|------------------------|--------|--------|
| Constante              | 90.00  | 90.00  |
| Voltaje (V)            | 94.00  | 47.00  |
| Tiempo (h)             | -13.00 | -4.50  |
| Voltaje (V)*Tiempo (h) | -25.00 | -12.50 |

**Gráfica de efectos principales para DIAMETRO**  
Medias de datos

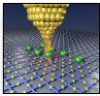


**Gráfica de cubos (medias de los datos) para DIAMETRO**





En el diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$  se obtuvo un valor de la constante de 98, lo cual indica que el promedio del diámetro de todos los nanotubos (T5, T2, T3 y T6) es aproximadamente 98 nm, el coeficiente de voltaje es 48, lo cual indica que al aumentar el voltaje aumenta el diámetro de los nanotubos, el coeficiente del tiempo es -5.5, lo cual indica que al aumentar el tiempo disminuye el diámetro de los nanotubos y el coeficiente del HF es -4.5, lo cual indica que si aumentamos la concentración de los iones fluoruro disminuye el diámetro de los nanotubos. Para el diseño factorial completo  $2^2$  el coeficiente de la constante es 90, lo cual indica que el promedio del diámetro de los nanotubos (T1, T2, T3 y T4) es aproximadamente 90 nm, el coeficiente de voltaje es 47, lo cual indica que al aumentar el voltaje aumenta el diámetro de los nanotubos. El coeficiente del tiempo es -4.5, lo cual indica que al aumentar el tiempo disminuye el diámetro de los nanotubos, estos resultado no discrepa mucho de lo obtenido en el diseño factorial fraccionada  $2^{3-1}$  ayuda a confirmar que los efectos producidos por parte del voltaje y tiempo de anodización son verídicos. Además se tiene la interacción que hay entre el voltaje y el tiempo de anodización que es -12.5, el cual es mucho menor que los efectos del tiempo de anodización, y las interacciones no se pueden controlar, pero si los efectos. Desde una visión química se entiende que si queremos tener un diámetro pequeño y bien formado de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  el potencial de anodización debe mantenerse bajo para que el campo eléctrico se mantenga estable, lo que conlleva a que las líneas de campo eléctricos se mantengan paralelas entre si lo cual ayudaría a que los iones fluoruro migrara hacia el ánodo de titanio de una forma ordenada. Si incrementáramos el potencial de anodización las líneas del campo eléctrico no se mantendrían paralelas entre sí, lo que llevaría a que los iones no sigan un ordenamiento uniforme lo cual no ayudaría a una buena formación de los nanotubos. Si incrementamos el tiempo de anodización esto ayudará a que la velocidad de migración sea baja lo cual implica que los iones fluoruro migren en dirección perpendicular al ánodo de manera ordenada permitiendo un buen crecimiento de los nanotubos de diámetro menor , pero si



se disminuye el tiempo de anodización la velocidad de migración será muy alta lo cual no dará tiempo para que los iones fluoruro se ordenen y choquen con la superficie del ánodo lo cual obtendría nanotubos de estructuras ramificadas. Y si incrementamos la concentración de iones fluoruro esto ayudaría a una mayor perforación por oxidación de la placa de titanio haciendo que los nanotubos sean más delgados y de diámetro pequeño, pero si disminuimos concentración de iones fluoruro la baja cantidad podrá perforar la placa de titanio con lo cual tendríamos unas estructuras ramificadas las cuales se alejarían de la nanoestructura tubular. Para una mejor visualización se explica por el siguiente esquema:

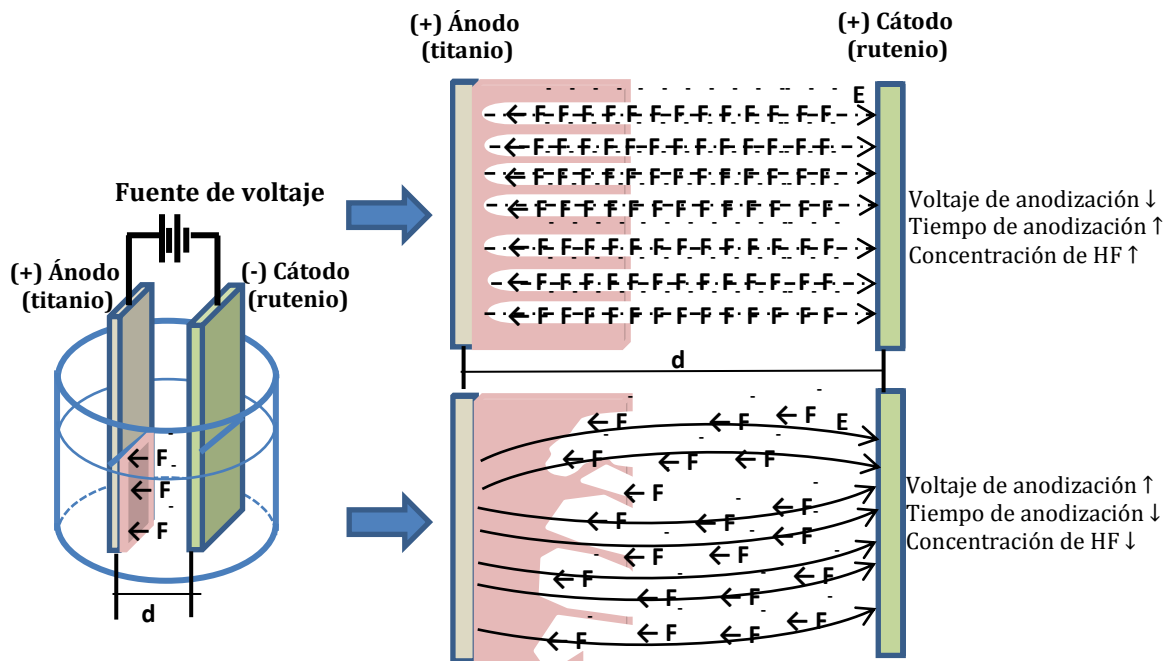
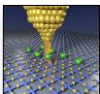


Figura 4.11: Factores que afectan a la formación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Para propósitos de degradación fotoelectroquímica de compuestos orgánicos del tipo “AZO” sería bueno contar con un fotocatalizador que tenga una alta área superficial, en el caso de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  si mantenemos el voltaje de anodización bajo, el tiempo de anodización alto y la concentración de iones fluoruro bajo según el diseño factorial fraccionada  $2^{3-1}$  se obtendría un nanotubo de diámetro más pequeño que los diámetros ya obtenidos, las condiciones de anodización serían 10 V, 2 horas y 1%



(v/v) de HF, así que para futuras investigaciones sería interesante tomar como punto central estas condiciones de anodización para optimizar el área de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

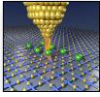
#### 4.4. ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Las pruebas se realizaron en el Instituto de Química Universidad Estadual Paulista (UNESP) Araraquara Sao Paulo Brasil en el laboratorio de fotoelectrocatalisis dirigido por la Doctora Maria Valnice Boldrin Zanoni en el mes de marzo del 2013.

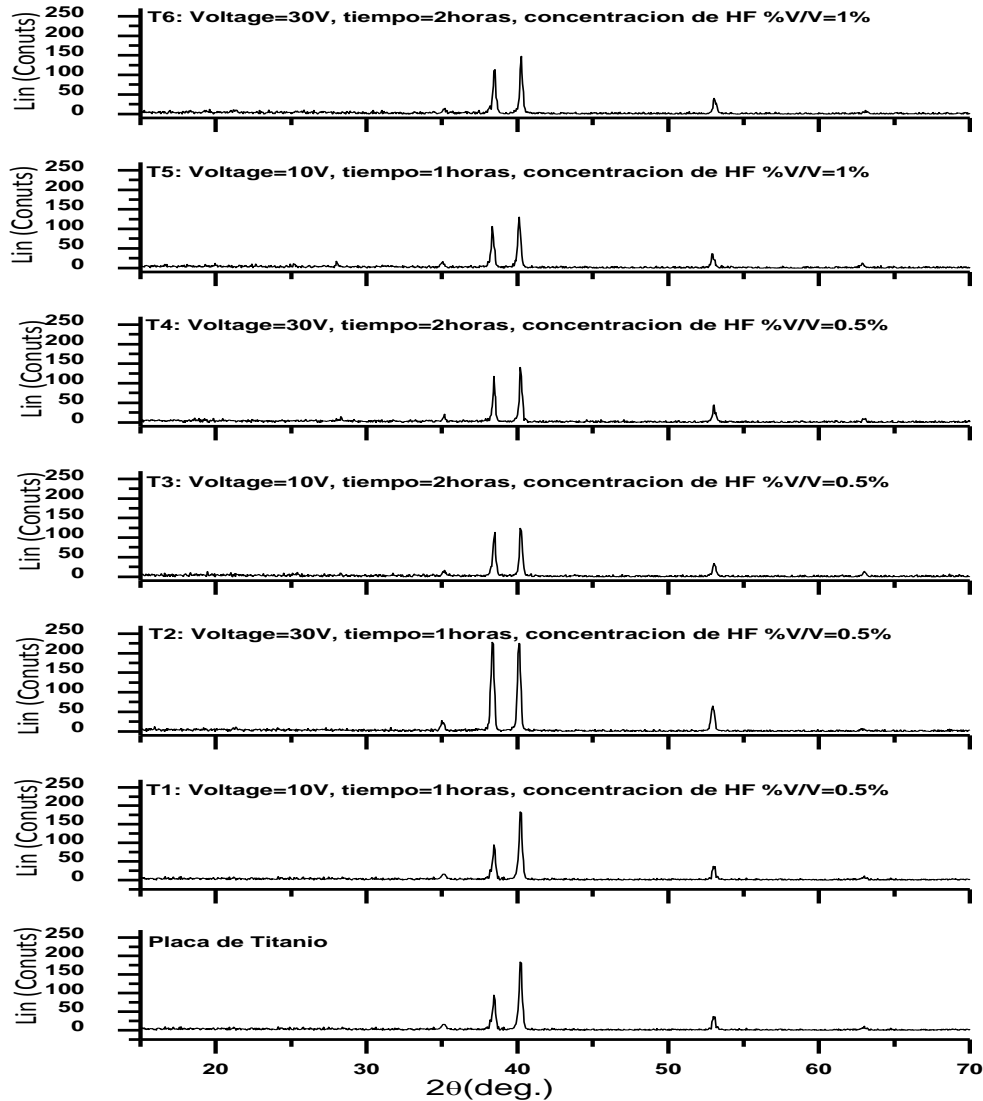
Para éste análisis se utilizó la una segunda película de 5 cm x 1 cm que proviene de la película de 5 cm x 5 cm sintetizada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y una placa de titanio cuya superficie tubo el mismo tratamiento de lavado que las demás placas de titanio que fueron anodizadas, la cual fue analizada por el difractómetro de rayos X para policristales D5000 (SIEMENS) ( $\text{CuK } \alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), de la cual se obtuvo un espectro de difracción de rayo x para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Las cuales se muestran en la gráfica 4.2.

Se observó en la gráfica 4.2 que los espectros de difracción de rayos X son distintos, a comparación de la placa titanio y comparados entre sí, lo cual indica que la morfología en la superficie de titanio son distintas, indicando que los nanotubos generados en la superficie del titanio tienen dimensiones distintas por cada vez que se cambian los factores de la anodización electroquímica.

En la gráfica 4.3 se comparan todos los espectros de difracción de rayos X con los plano cristalográficos patrones del titanio [83],  $\text{TiO}_2$  rutilo [84] y  $\text{TiO}_2$  anatasa [85] y se observa que todos los espectros tienen los planos cristalográficos característico del titanio, lo cual indica que el  $\text{TiO}_2$  se ha formado encima de los planos cristalográficos del titanio, no se observa aparición de picos característicos de los planos cristalográficos del  $\text{TiO}_2$  anatasa a pesar que se le dio un tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  para la formación del mismo, este es debido que la

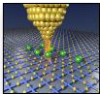


película de  $\text{TiO}_2$  formada en la superficie de la placa de titanio es muy delgada con lo cual no se detecta los planos cristalográficos del  $\text{TiO}_2$  anatasa.

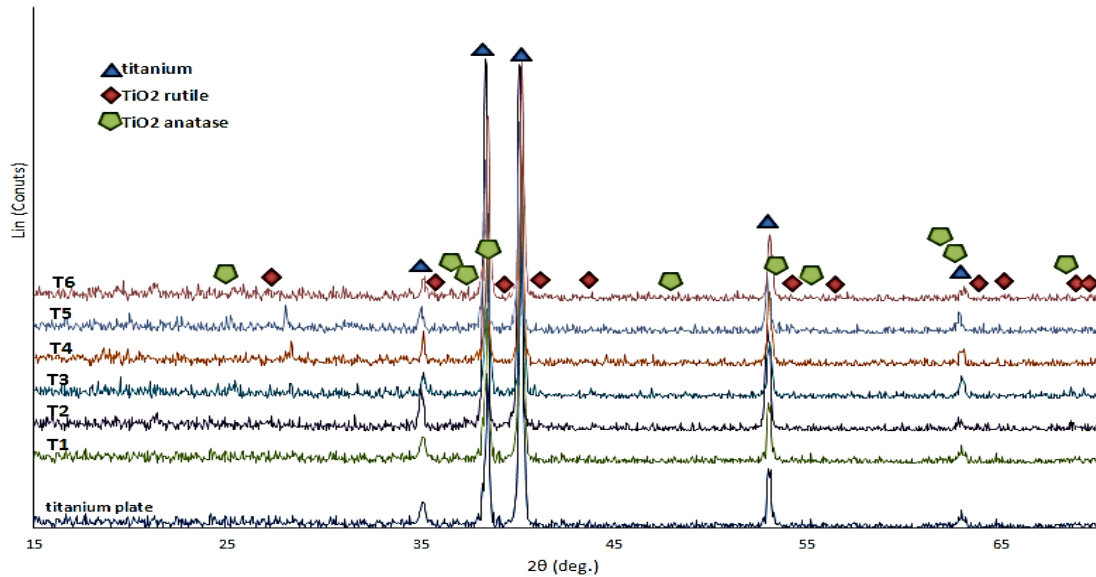


**Gráfica 4.2: Espectros de difracción de rayos X para la placa de titanio y las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.**

Por el tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  que se le dio a la placa de titanio después de la anodización electroquímica se garantiza la formación de  $\text{TiO}_2$  anatasa en los nanotubos, el cual es un semiconductor de tipo “n”, posee átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos semiconductores y por lo mismo tiene un nivel de Fermi cercano a la banda de



conducción, lo cual sería de gran ayuda para la fotoelectrocatalisis ya que evitaría que un gran porcentaje de los electrones fotogenerados regresen a la banda de valencia, esto es beneficios para la degradación de contaminantes orgánicos.



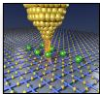
Gráfica 4.3: Comparación de los espectros de difracción de rayos x de todas las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con la placa de titanio y la placa de titanio anodizado sin tratamiento térmico con los planos cristalográficos del titanio [83], TiO<sub>2</sub> anatasa [84] y TiO<sub>2</sub> rutilo [85].

#### 4.4.1. Análisis por componentes principales de los espectros DRX.

El fin de usar este método estadístico solamente es para verificar que al variar los factores de anodización (voltaje, tiempo y concentración de iones fluoruro) afectan a la geometría de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, y mucho más aun usando un análisis instrumental distinto como el DRX.

Para esto se usará el programa The Unscrambler V.10 para realizar el análisis por componentes (PCA), a comparación del programa minitab 16 este programa puede aceptar una gran cantidad de datos lo cual para nuestro caso es muy conveniente, luego de colocar los datos de los espectros DRX y las condiciones de anodización (Figura 4.12) se muestran los siguientes resultados (Gráfica 4.4-9).





# CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA

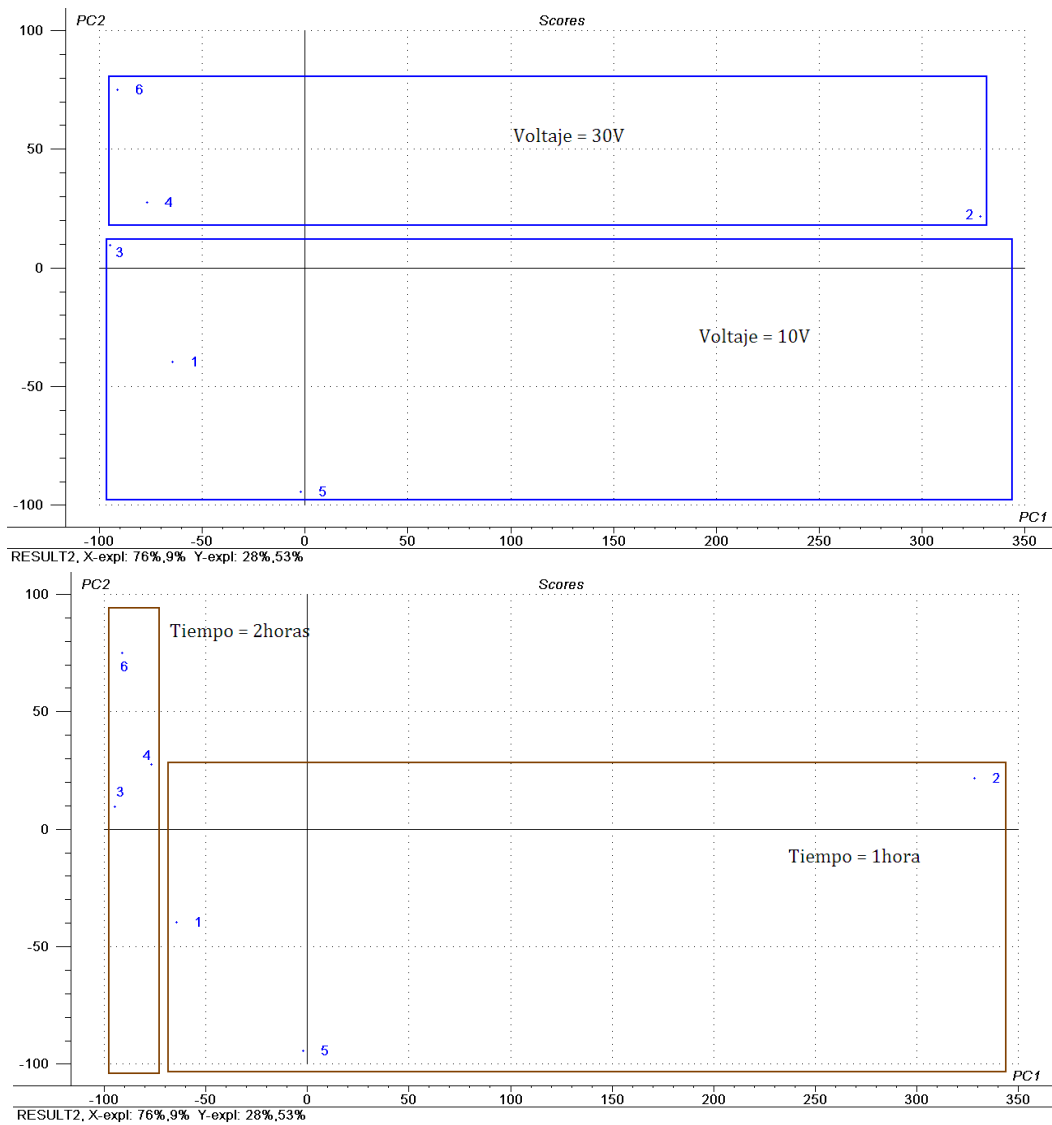
The Unscrambler - [DATA1]

|     | voltage (V) | tiempo (h) | HF (%V/V) | diametro (nm) | 15     | 15.05  | 15.1   | 15.1   |
|-----|-------------|------------|-----------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| * 1 | 10.0000     | 1.0000     | 0.5000    | 37.0000       | 2.0000 | 7.0000 | 7.0000 | 7.0000 |
| * 2 | 30.0000     | 1.0000     | 0.5000    | 156.0000      | 2.0000 | 4.0000 | 7.0000 | 6.0000 |
| * 3 | 10.0000     | 2.0000     | 0.5000    | 49.0000       | 4.0000 | 5.0000 | 5.0000 | 7.0000 |
| * 4 | 30.0000     | 2.0000     | 0.5000    | 118.0000      | 4.0000 | 5.0000 | 5.0000 | 7.0000 |
| * 5 | 10.0000     | 1.0000     | 1.0000    | 51.0000       | 7.0000 | 4.0000 | 5.0000 | 3.0000 |
| * 6 | 30.0000     | 2.0000     | 1.0000    | 136.0000      | 2.0000 | 3.0000 | 3.0000 | 6.0000 |

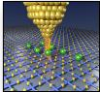
  

| 5   | 69.55  | 99999999 | 00000000 | 69.7   | 69.75  | 69.8   | 99999999 | 00000000 | 69.95  | 70     |
|-----|--------|----------|----------|--------|--------|--------|----------|----------|--------|--------|
| 5   | 1096   | 1097     | 1098     | 1099   | 1100   | 1101   | 1102     | 1103     | 1104   | 1105   |
| 100 | 3.0000 | 1.0000   | 2.0000   | 0.0000 | 3.0000 | 3.0000 | 3.0000   | 2.0000   | 1.0000 | 3.0000 |
| 100 | 4.0000 | 0.0000   | 1.0000   | 2.0000 | 3.0000 | 1.0000 | 0.0000   | 2.0000   | 3.0000 | 4.0000 |
| 100 | 3.0000 | 1.0000   | 1.0000   | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 3.0000   | 1.0000   | 1.0000 | 0.0000 |
| 100 | 2.0000 | 1.0000   | 1.0000   | 5.0000 | 0.0000 | 2.0000 | 1.0000   | 3.0000   | 5.0000 | 1.0000 |
| 100 | 1.0000 | 3.0000   | 3.0000   | 1.0000 | 3.0000 | 0.0000 | 0.0000   | 2.0000   | 0.0000 | 2.0000 |
| 100 | 0.0000 | 3.0000   | 2.0000   | 4.0000 | 3.0000 | 0.0000 | 3.0000   | 0.0000   | 1.0000 | 2.0000 |

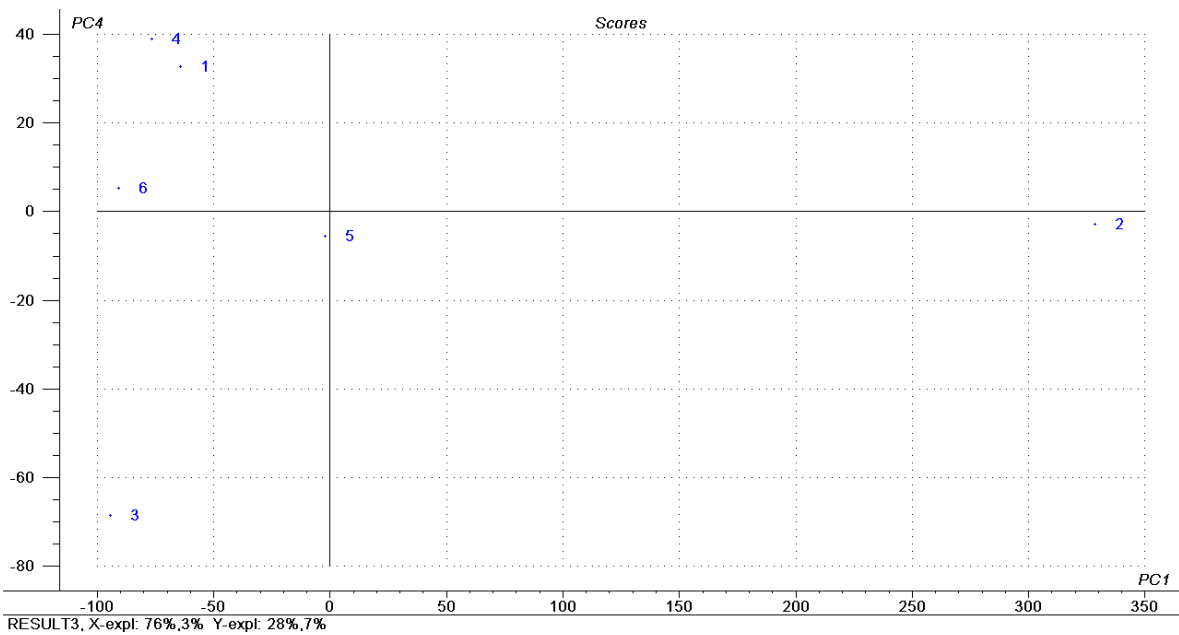
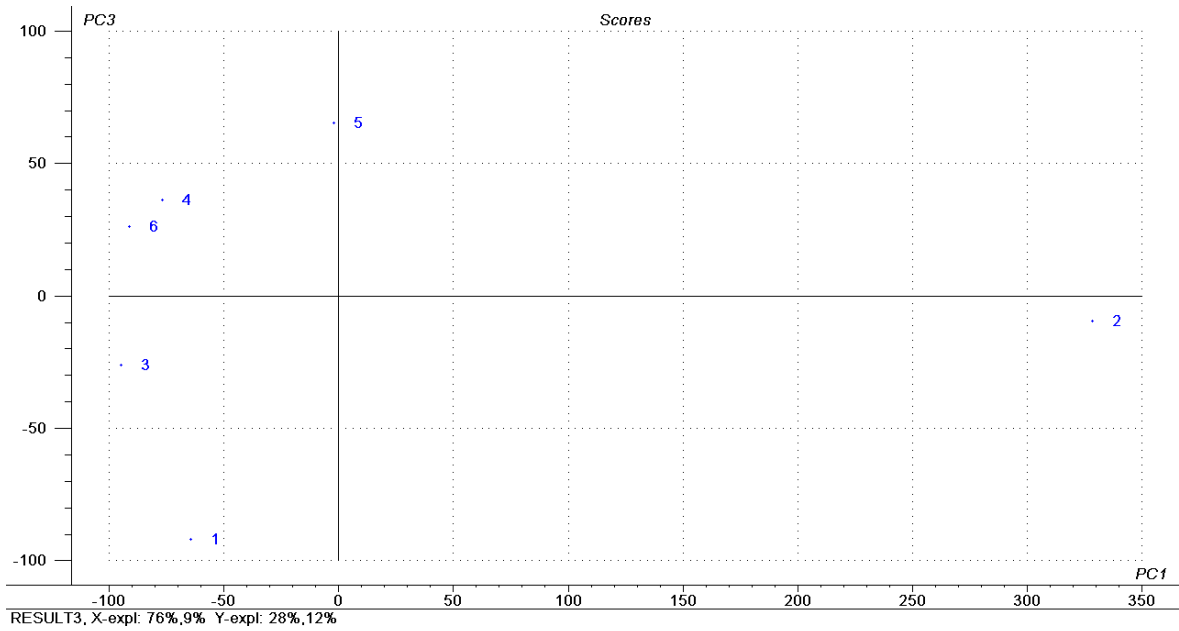
Figura 4.12: ingreso de los datos al programa The Unscrambler.



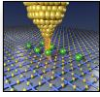
Gráfica 4.4: Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1 y PC2.



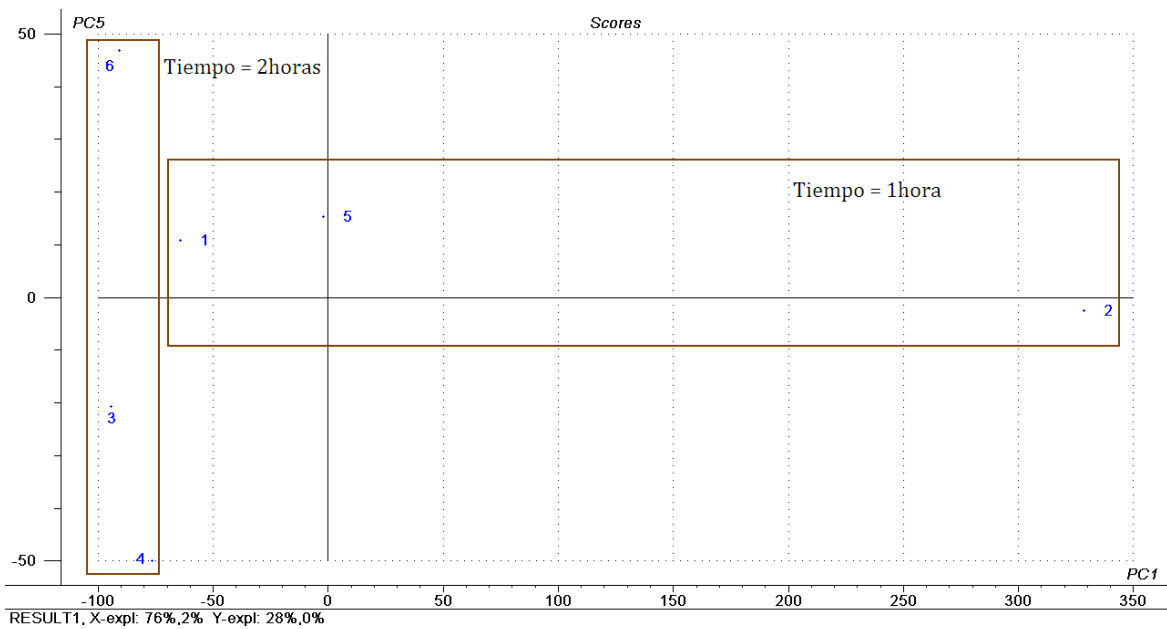
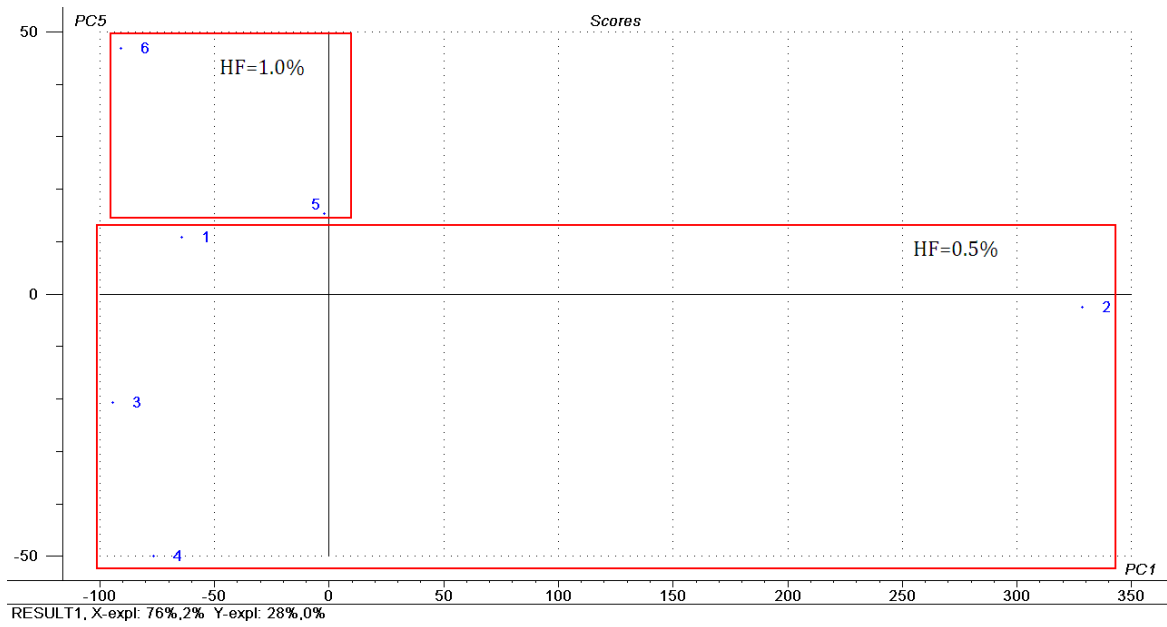
## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA



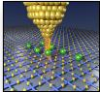
**Gráfica 4.5: Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1, PC3 y PC4.**



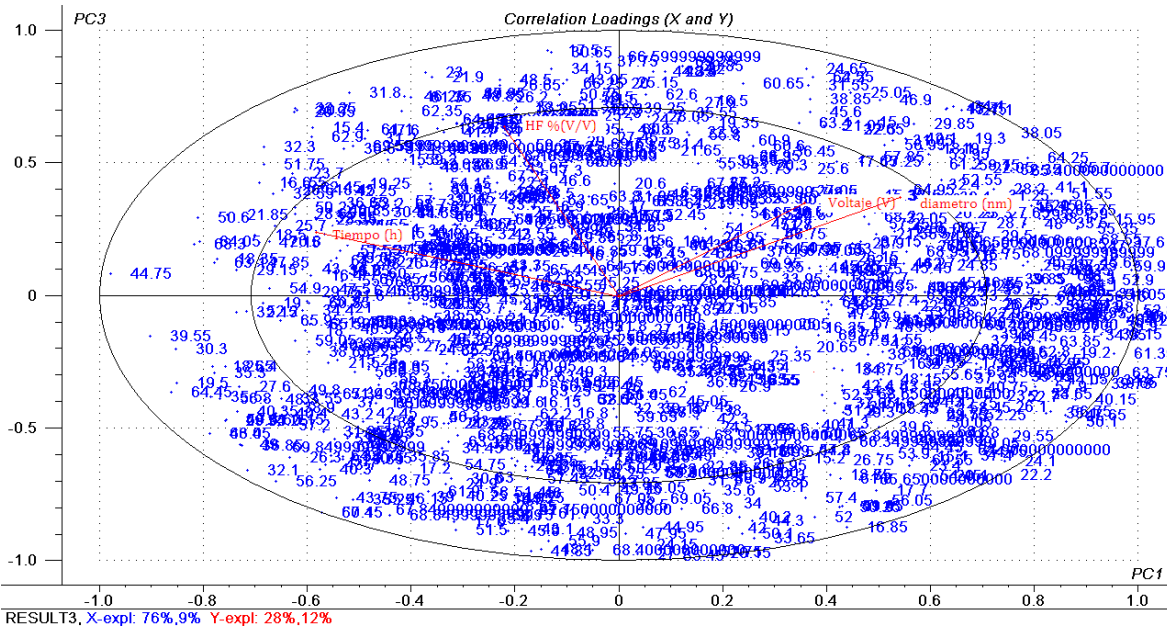
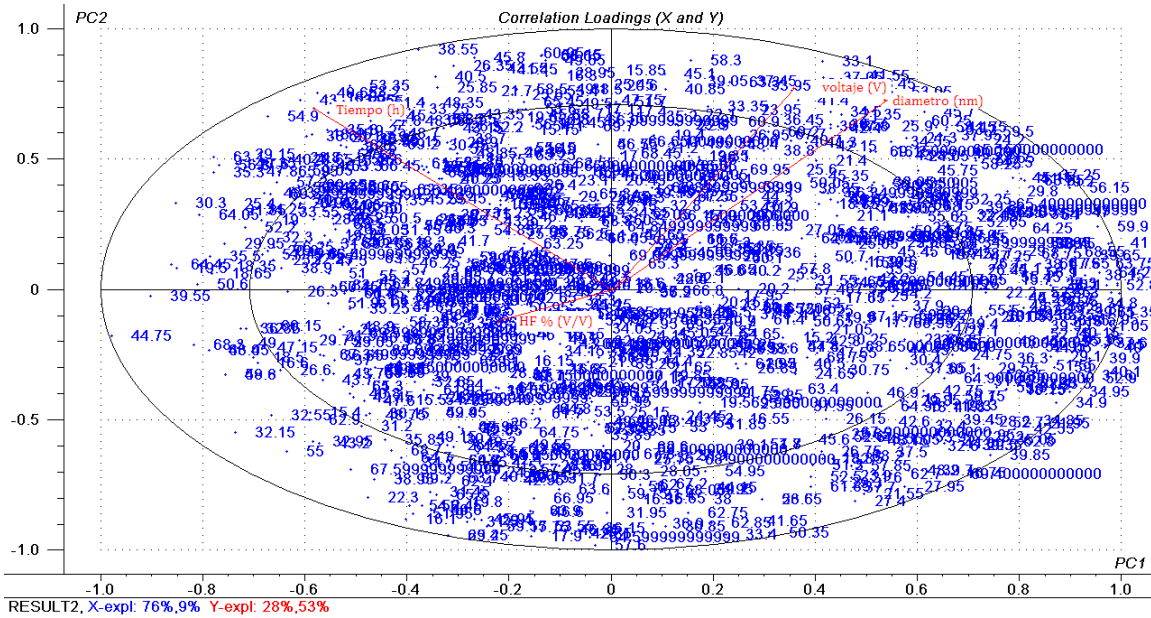
## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA



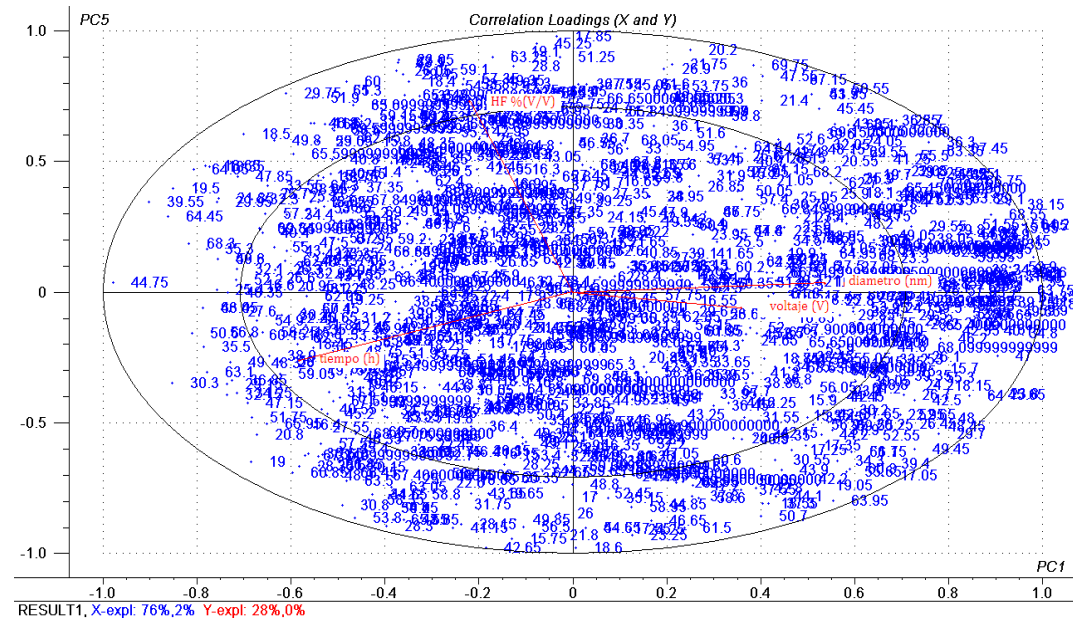
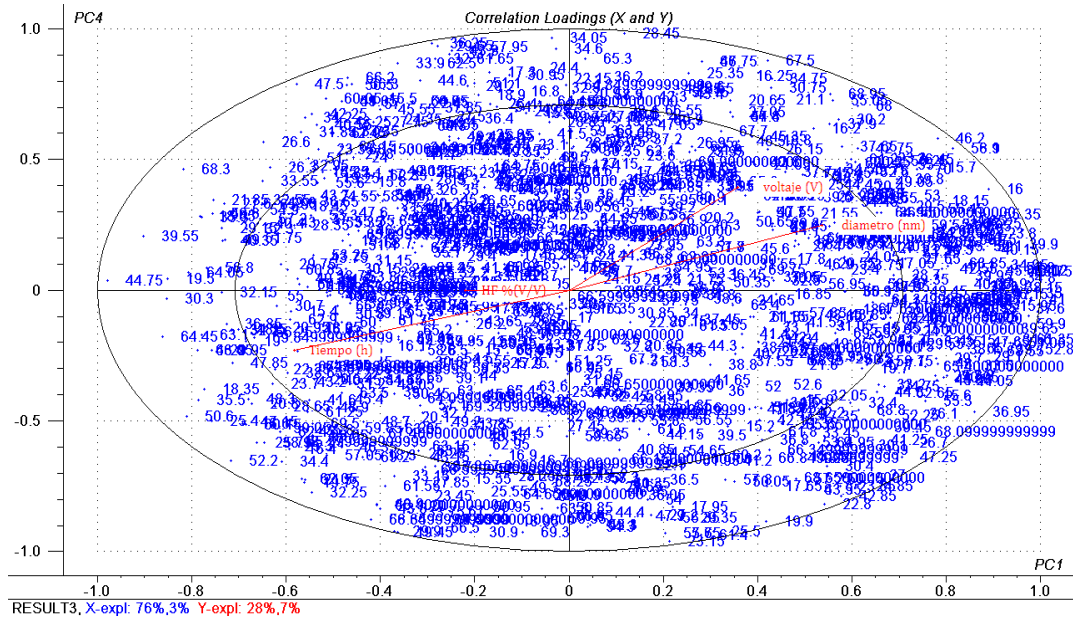
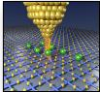
Gráfica 4.6 Componentes Principales en la gráfica de puntuación para PC1 y PC5.



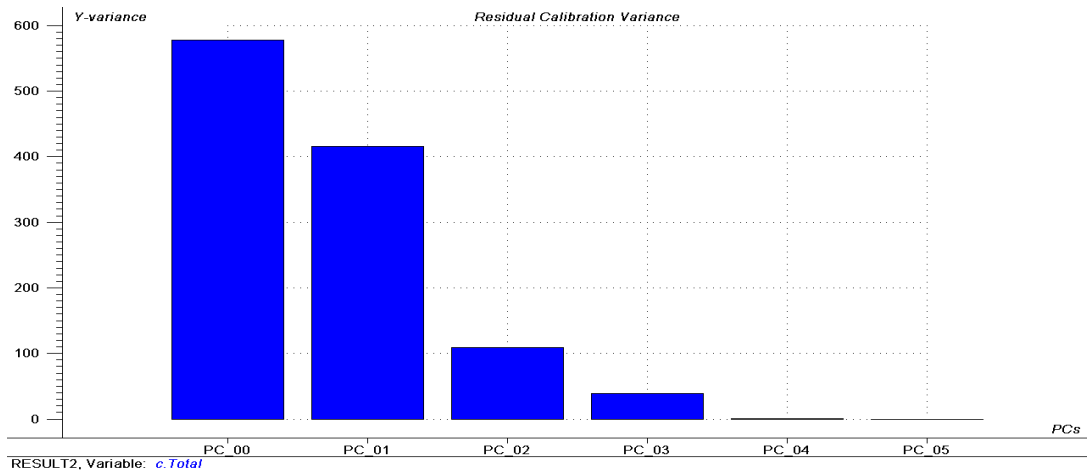
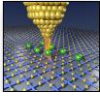
# CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICA



Gráfica 4.7: Correlación entre las variables PC2, PC1 y PC3, PC1.



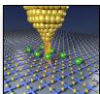
Gráfica 4.8: Correlación entre las variables PC4, PC1 y PC5, PC1.



**Gráfica 4.9: Varianza residual de la Calibración.**

Los puntos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de las gráficas de componentes principales representan las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  "T1", "T2", "T3", "T4", "T5" y "T6" respectivamente, cada punto representa a uno de los espectros de DRX de cada película de nanotubos y los que hace el PCA es girar ejes a través del conjunto de todos los datos y encuentra los planos más ortogonales entre sí, con lo cual se puede diferenciar fácilmente los resultados obtenidos, (este caso espectros de DRX) como indica la ecuación (21) también hay un residual que indica que tan importante es la componente la componente principal en los resultados obtenidos.

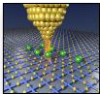
Para la Gráfica 4.4 se observó que se formó dos grupos, con respecto a la PC2 (componente principal 2), el primer grupo está conformado por "T1", "T3" y "T5" y el segundo por "T2", "T4" y "T6", como hemos visto anteriormente estos dos grupos están influenciados por el voltaje de anodización, entonces "T1", "T3" y "T5" su voltaje de anodización fue de 10 V y "T2", "T4" y "T6" su voltaje de anodización fue 30V, entonces la PC2 es la componente principal influenciada por el voltaje. En la misma figura se observó que se formó otros dos grupos pero con respecto al tiempo al PC1 (componente principal 1), el primer grupo está conformado por "T3", "T4" y "T6" y el segundo por "T1", "T2" y "T5", estos dos grupos están influenciados por el tiempo de anodización, mientras "T3",



“T4” y “T6” su tiempo de anodización fue de 2 horas , “T1”, “T2” y “T4” su tiempo de anodización fue de 1 hora, entonces la PC1 es la componente principal influenciada por el tiempo de anodización. Entonces los espectros DRX de los nanotubos son influenciados por el voltaje y el tiempo de anodización, si varía estos factores varía el espectro DRX, ósea la geometría de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . En la Gráfica 4.7 la correlación entre las variable X e Y para PC2 y PC1 nos muestra la correlación directa entre las variables voltaje y diámetro de los nanotubos e inversamente correlacionada con el tiempo, en cambio el HF no muestra una correlación con los datos de los espectros DRX, debido a que este factor están afuera de las dos elipses concéntricas que indican que hay una correlación con los datos ingresados.

En la Gráfica 4.5 no se observa la formación de grupos que dependan de algún factor de anodización, aparte en la Gráfica 4.7 para la gráfica de correlación entre PC3 (componente principal 3) y PC1, y en la Gráfica 4.8 para la gráfica de correlación entre PC4 (componente principal 4) y PC1, los factores de anodización no tienen una ninguna correlación con los espectros de DRX de las películas de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  entonces PC3 y PC4 no están relacionados a los factores de la anodización electroquímica.

Para la Gráfica 4.6 se observó que se formó dos grupos, con respecto a la PC5 (componente principal 5), el primer grupo está conformado por “T1”, “T2”, “T3” y “T4” y el según por “T5” y “T6”, entonces sí “T1”, “T2”, “T3” y “T4” fueron anodizados con una concentración de iones fluoruro del 0.5% (V/V) y “T5” y “T6” la concentración de iones fluoruro es 1.0% (V/V), la PC5 es la componte principal influenciada por la concentración de iones fluoruro, la PC1 ya se sabe que corresponde al tiempo de anodización. En la Gráfica 4.8 para la gráfica de correlación entre PC5 y PC1 solo el HF tiene correlación con los demás datos de los espectros DRX, mientras los demás factores no tiene un correlación con los demás resultados, entonces se puede decir que al variar el



tiempo de anodización también varía los espectro drx con lo cual también variaría la geometría de los nanotubos.

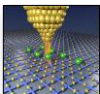
Pero lo más importante, en la Gráfica 4.9 la varianza residual de calibración indica nos muestra que tan importante es una PC (componente principal) en la descripción de los factores, vemos que PC1, PC2 y PC3 son importante mientras que PC4 y PC5 no son muy importantes, como PC3 y PC5 no describen a los factores de anodización, pero PC1, PC2 y PC3 describen al tiempo de anodización, voltaje de anodización y concentración de iones fluoruro, vemos que tiempo y voltaje de anodización son muy importantes, estos factores pueden cambia la geometría de los nanotubos de una manera distinguible, mientras la concentración de iones fluoruro no influiría de una manera significativa a la geometría de los nanotubos, si estos contrastamos con los resultados obtenidos en el diseño factorial vemos que tienen concordancia entre sí, con lo se puede decir que al variar los tres factores de anodización puede cambiar el diámetro como la geometría de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en una placa de titanio.

### 4.5. CARACTERIZACIÓN POR FT-IR.

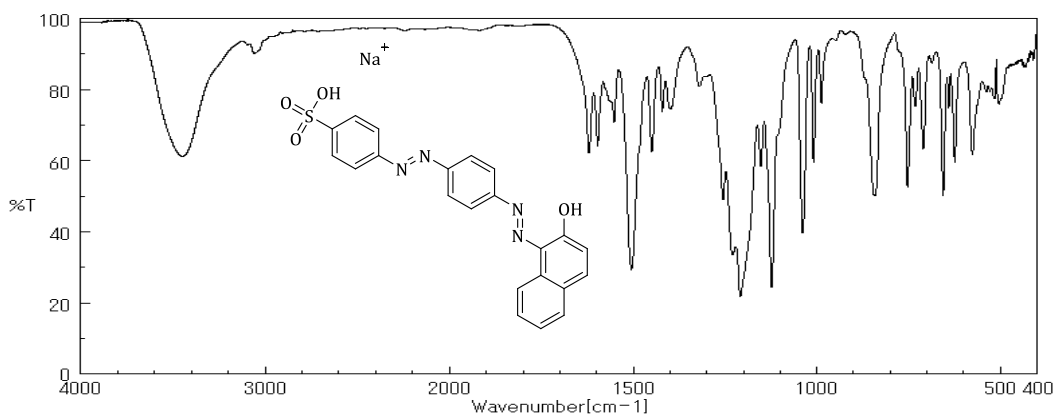
Las pruebas se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de ingeniería en el laboratorio de química dirigido por el Doctor Hugo Alarcon en el mes de abril del 2013.

Para éste análisis se utilizó un FT-IR 8300 Shimadzu por el método de refractometría, del cual obtenemos la gráfica 4.23, 4.24 y 4.25, en donde se muestran dos espectros IR de las muestras tomadas, primero para la muestra de **óxido de titanio soportado en la placa de titanio** antes de la fotoelectrodegradación del colorante y segundo para la muestra de **óxido de titanio soportado en la placa de titanio** después de la fotoelectrodegradación.





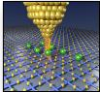
Se analizó los espectro FTIR antes y después de la fotelectrodegradación para observar si se han adsorbido restos del contaminante orgánico ACID RED 151 en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para cada película, usando una muestra 5 cm x 1 cm que proviene de la película de 5 cm x 5 cm y otra muestra con las mismas dimensiones pero que proviene de la película de 5cmx5cm que usamos para la degradación. Se observó el espectro FTIR del ACID RED 151 (Gráfica 4.10) [86] para ver las diferencias que hay después de la fotelectrodegradación:



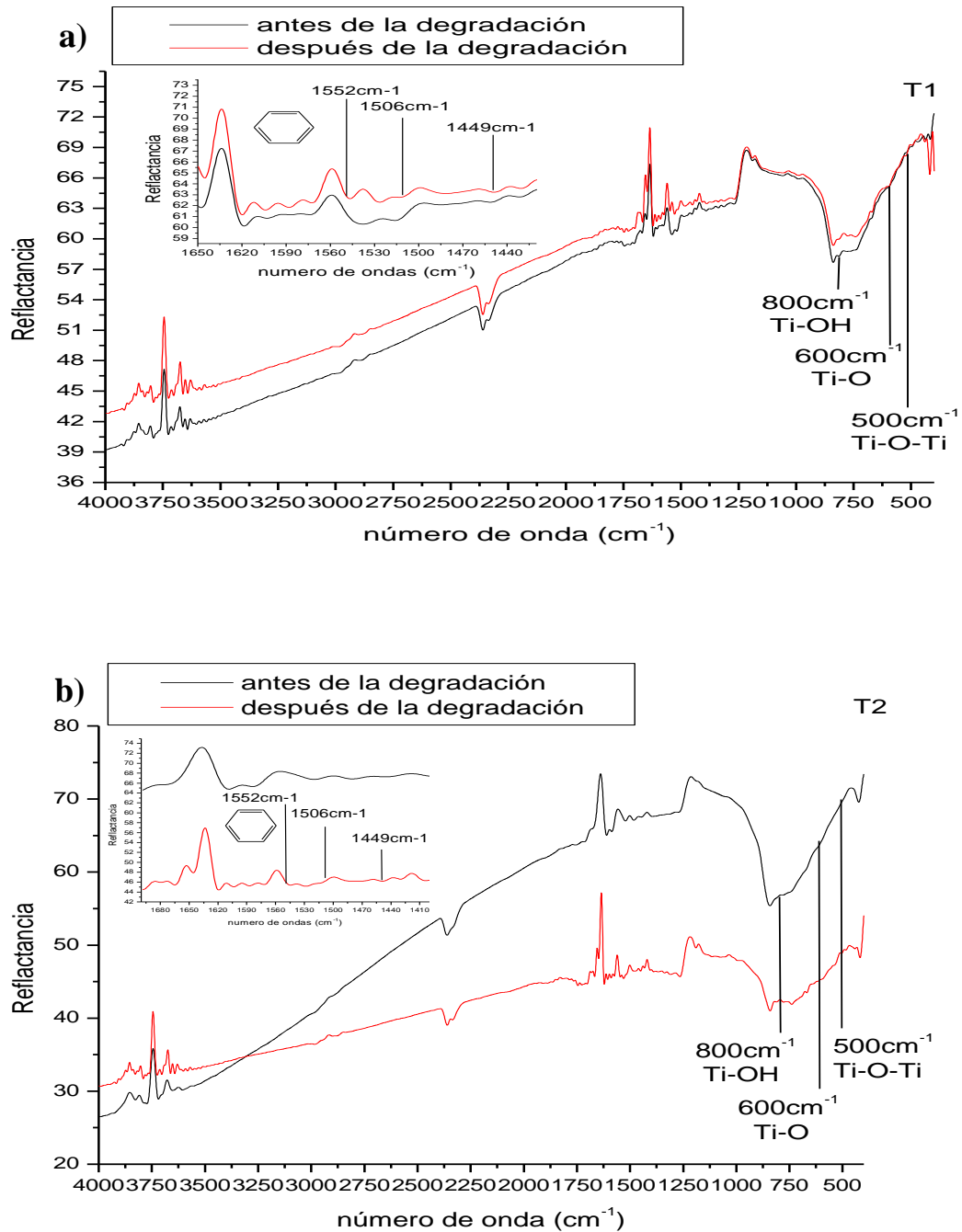
**Gráfica 4.10: Espectro FTIR del acid red 151 con discos de KBr[86].**

El pico  $3448 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo  $-\text{OH}$ , los picos  $1621 \text{ cm}^{-1}$  y  $1552 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1506 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1449 \text{ cm}^{-1}$  representan al estiramiento del enlace  $-\text{N}=\text{N}-$  cuya frecuencia corresponde a los grupos azo y el enlace  $-\text{C}-\text{C}-$  de los anillos aromáticos respectivamente. Los picos a  $1123 \text{ cm}^{-1}$ ,  $640 \text{ cm}^{-1}$  y  $623 \text{ cm}^{-1}$  representan la frecuencia de tensión del enlace  $\text{S}-\text{C}$  del grupo  $\text{SO}_3\text{Na}$  en el anillo aromático, también la presencia del enlace  $\text{S}=\text{O}$  se da en los picos  $1208 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico) y el pico  $1038 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento asimétrico), el pico  $3058 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $-\text{C}-\text{H}$  estiramiento de anillo aromático. Y los picos a  $987 \text{ cm}^{-1}$  y  $709 \text{ cm}^{-1}$  eran indicativos del enlace  $-\text{C}-\text{H}$  deformación de los protones de anillo aromático [87].

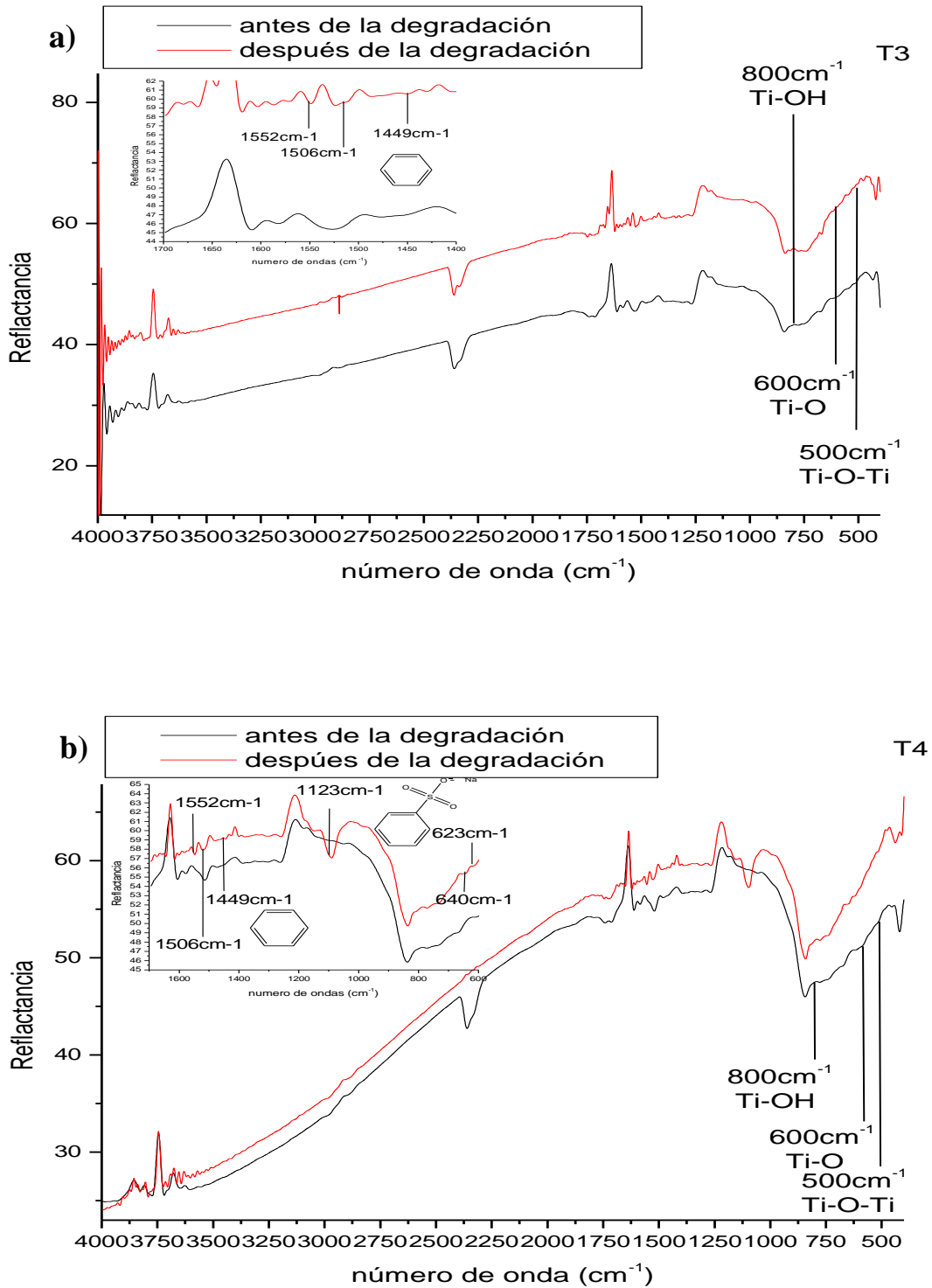
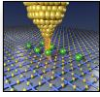
De los espectros FTIR para cada película de nanotubos (Gráfica 4.11, 4.12 y 4.13), antes de la degradación, se observó una banda alrededor de  $500 \text{ cm}^{-1}$  que



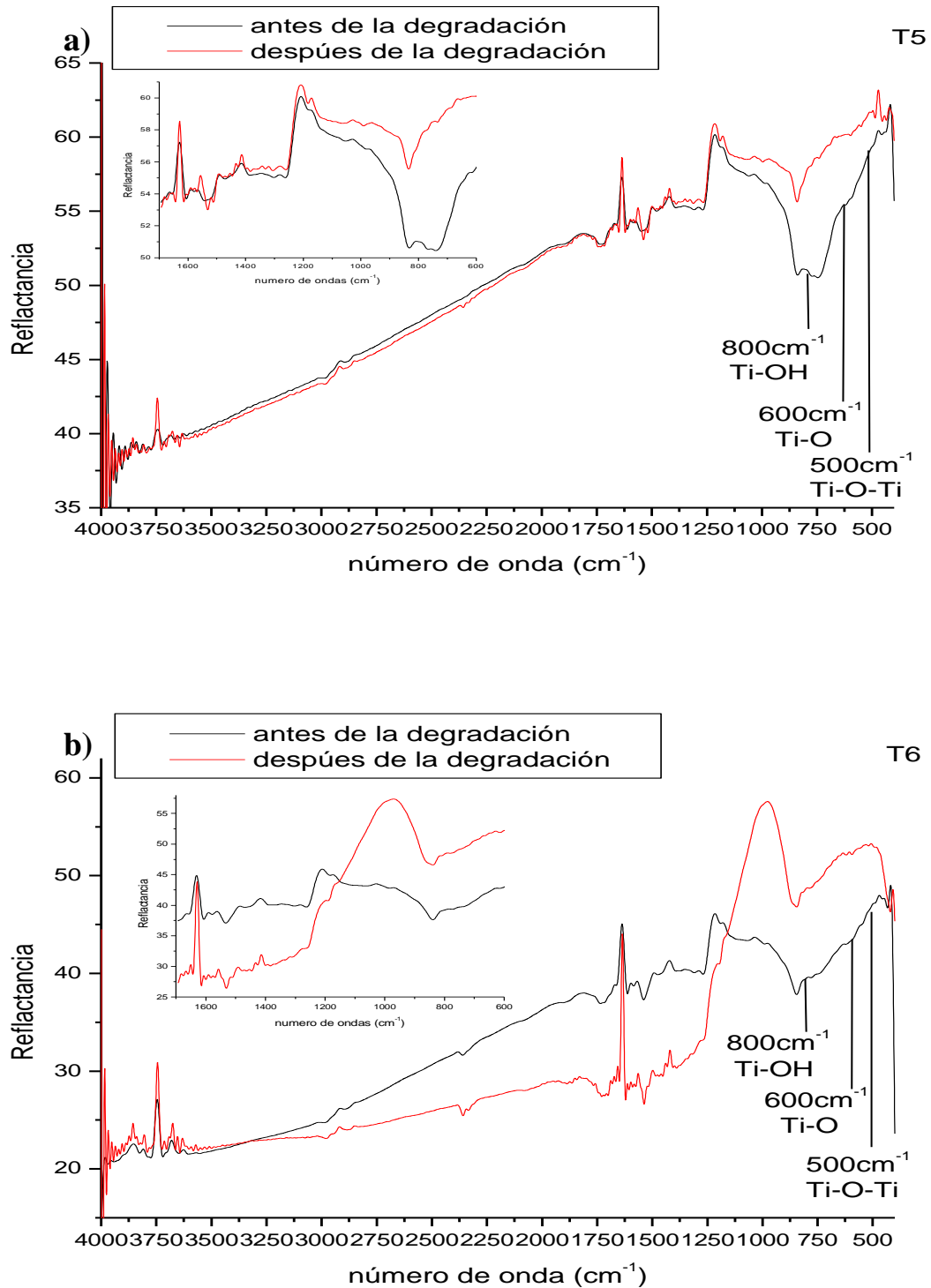
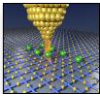
corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti [88], la banda a  $600\text{ cm}^{-1}$  que se puede asociar a los modos de vibración de tipo flexión de los grupos Ti-O [89] y para la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al grupo funcional Ti-OH [88].



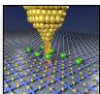
Gráfica 4.11: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> “T1” (a) y “T2” (b).



Gráfica 4.12: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de “T3” (a) y “T4” (b).

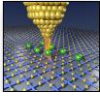


Gráfica 4.13: Espectrograma FT-IR por refractometría para las superficies de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> “T5” (a) y “T6” (b).



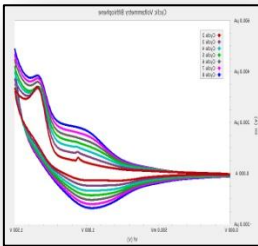
Se observó que en las gráficas 4.11 , 4.12 y 4.13 para las películas de nanotubos “T1”, “T3”, “T4” y “T5”, después de la degradación, en las bandas características ( $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ ) hay un incremento notable en su reflectancia, lo que indica que hay un incremento de los enlaces Ti-O-Ti y de los grupos Ti-O y Ti-OH, en cambio en la películas de nanotubos “T2”, después de la degradación, hay una disminución de estas bandas, lo que indica que ay una disminución de los enlaces Ti-O-Ti y de los grupos Ti-O y Ti-OH. Esto indica que en el momento de la degradación sigue la oxidación del titanio pero en la película T2 hay una disminución debido a que parte del óxido de titanio se ha desprendido a la solución del colorante.

En las gráficas 4.11 y 4.12, después de la degradación, se observó la aparición de bandas características de los anillos aromáticos (benceno), en la película de nanotubos “T4” se observó la banda de estiramiento característico de  $\text{NaSO}_3$  unido a un anillo aromático. Para la gráfica 4.13, después de la degradación, en esta zonas no se detectaron bandas características pero si se aprecia que hay una diferencia notable de los espectros IR antes y después de la fotoelectrodegradación, con lo cual se entiende que restos del contaminante orgánico se han adsorbido en la superficie de los nanotubos, esto podría provocar que los nanotubos se taponearan y disminuyo su rendimiento al momento de la fotoelectrodegradación, una solución sería llevar la película de nanotubos a la estufa y llevarlo a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar todo resto de compuesto orgánico. Como un detalle más se observó que los espectros IR antes y después de la degradación, para las películas “T1”, “T3” y “T5”, se mantienen casi paralelas, en cambio para las películas “T2”, “T4” y “T6” los espectros IR se cruzan entre sí. Esto se explica debido a que tanto “T1”, “T3” y “T5” nanotubos de diámetro pequeño y de superficie uniforme, por lo cual tanto la formación de óxido de titanio como la adsorción de restos orgánicos será de una manera uniforme, en cambio las películas de nanotubos “T2”, “T4” y “T6” son de diámetro grande y de



## CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN FISICA

superficie irregular por lo cual tanto la formación del óxido de titanio como la adsorción del contaminante será de forma irregular.



# CAPITULO V: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

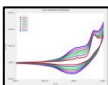
---

## **CAPITULO V: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

### **5.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

### **5.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRIA CICLICA DE BARRIDO.**

---



### **5.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

Los alcances que abarca esta sección se enfocan en caracterizar electroquímicamente la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y estudian sus propiedades semiconductoras haciendo uso de los siguientes métodos.

Se usó la voltametría cíclica de barrido el cual realiza un barrido de potencial a través de un rango donde se produce una reacción electródica y posteriormente se invierte el sentido de barrido con el objetivo de definir si el producto de la transferencia electrónica es estable o, si los intermediarios de reacción o el producto final son electroactivos, con esto se estudiara las propiedades electroquímicas de la superficie, cómo se generan los radicales  $-\text{OH}\cdot$  y también sus propiedades semiconductoras bajo la luz UV.

### **5.2. CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRIA CICLICA DE BARRIDO.**

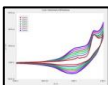
Las pruebas se realizaron en la facultad de ciencias de la universidad de ingeniería en el laboratorio de electroquímica dirigido por el Doctor Adolfo la Rosa Toro en el mes de abril del 2013.

Para realizar la voltametría cíclica de barrido primero se preparó el electrolito soporte, para ello el agua utilizada para la preparación de la solución se obtuvo del sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  medida a  $25^\circ\text{C}$ . Como electrolito soporte se empleó una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una concentración de  $0.4987 \text{ mol/L}$ . Procediendo a instalar la celda de cuarzo con estructura de Teflón de  $5 \times 4 \times 3 \text{ cm}$ ., el cual se muestra en la figura 5.1:

Luego instalamos la celda y conectamos al Potenciostato-Galvanostato según como indica la figura 5.2.

Se tomó una película de nanotubos de **óxido de titanio soportado en la placa de titanio** de  $5 \text{ cm} \times 0.9 \text{ cm}$  y se coloca como electrodo de trabajo, el electrodo





de referencia es un electrodo de Hg/HgO y el contra electrodo es acero comercial.

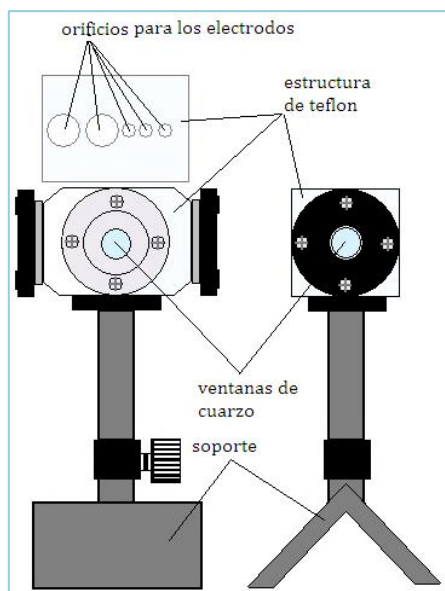


Figura 5.1. Celda de cuarzo con estructura de Teflón de 5 x 4 x 3 cm.

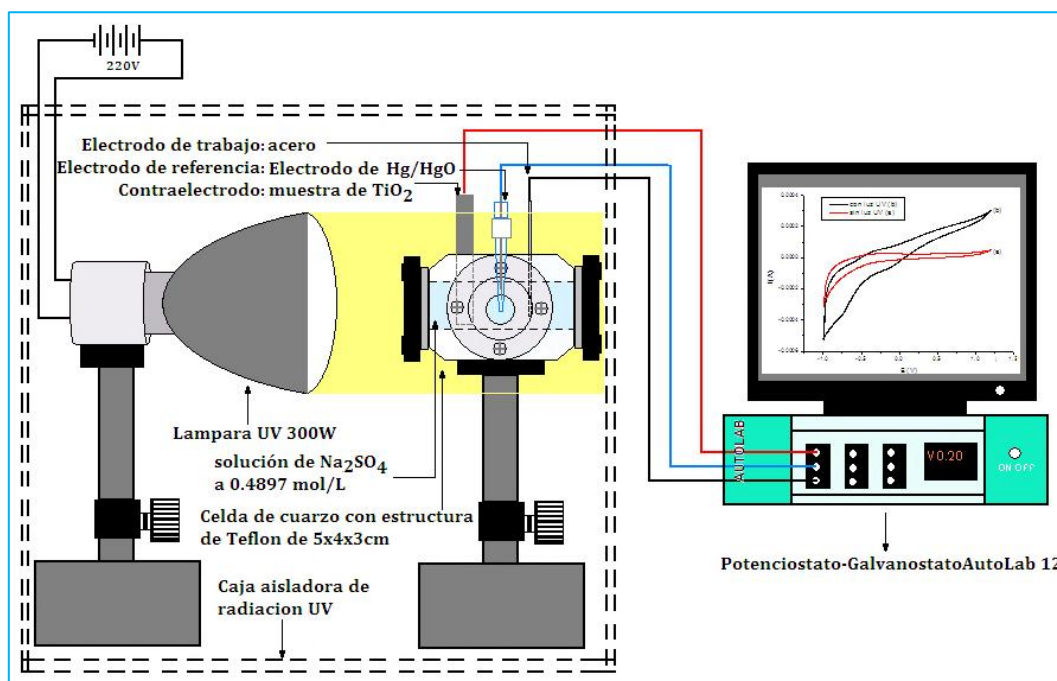
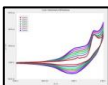
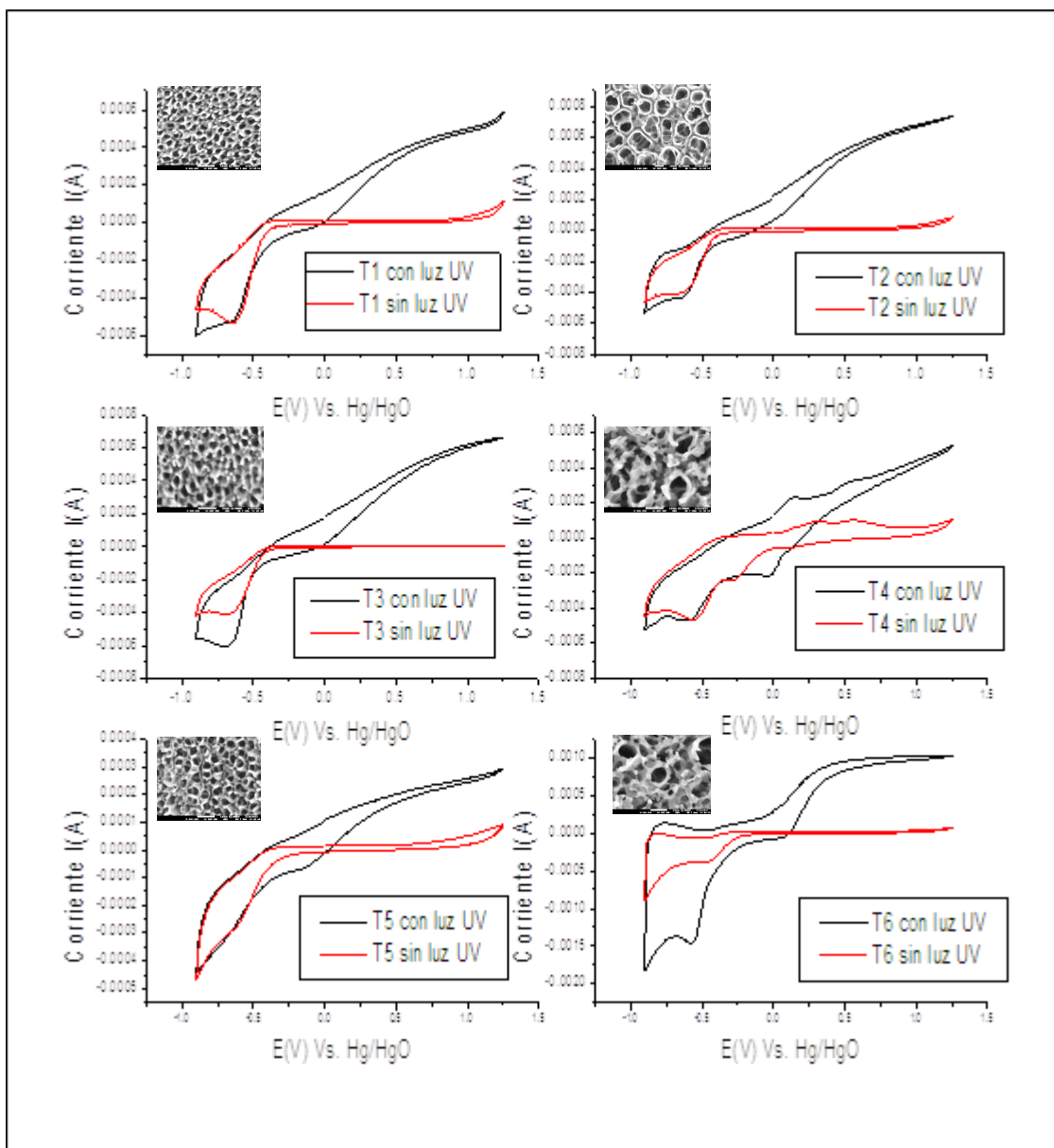


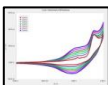
Figura 5.2. Esquema de la instalación de la celda con el potenciostato.



La lámpara UV OSRAM ULTRA-VITALUX 230V. 300 W E27/ES, nos da las condiciones de “con luz UV” y “sin luz UV”, para esto se usa una caja aisladora de radiación UV, como su nombre lo indica, evita que parte de la radiación UV escape al medio del laboratorio, evitando daños a los ojos y la piel.



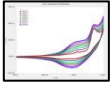
**Gráfica 5.1: Voltametría cíclica para las películas de nanotubos de óxido de titanio soportado en la placa de titanio (T1, T2, T3, T4, T5 y T6) sumergida en una solución 0,5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de 100m V/s para “sin luz UV” y con una velocidad de barrido de 50 mV/s para “con luz UV”, con una lámpara UV de 300 W de potencia.**



Luego de tener instalado todo el equipo se procede hacer el barrido por voltámetro cíclica, con lo cual obtenemos la siguiente gráfica 5.1.

En la gráfica 5.1. Se muestra los barridos voltamétricos de las muestras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a dos condiciones distintas, una “con luz UV” y otra “sin luz UV”, se efectuó el barrido a partir de  $-1.0\text{ V}$  en dirección positiva hasta  $1.25\text{ V}$  con una velocidad de barrido de  $100\text{ mV/s}$  para la condición de “sin luz UV” y  $50\text{ mV/s}$  para la condición de “con luz UV”.

En La grafica 5.1 se observó que cuando se barre el potencial en dirección anódica (positiva) se aprecian dos regiones: la primera comprende desde  $-1.0\text{ V}$  hasta  $-0.9\text{ V}$  y la segunda región desde  $-0.9\text{ V}$  hasta  $1.25\text{ V}$ . En la primera región se aprecia que la corriente de reducción, el cual se incrementa considerablemente, se asocia a la reducción del medio electrolítico. En la segunda región, para las gráficas “sin luz UV”, se apreció que es una zona de corriente nula (**no farádica**), en donde no existe ningún proceso de óxido-reducción. Con lo cual se deduce que en casi toda la región la muestra de **nanotubos de  $\text{TiO}_2$**  se comporta como **no conductora** en condiciones de “**sin luz UV**”. En la misma región, para las gráficas “con luz UV”, ahora es una zona de donde hay **paso de corriente**, desde el intervalo  $-0.9\text{ V}$  hasta  $1.25\text{ V}$ , lo cual indica que hay corriente farádica, entonces la superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se comporta como un conductor de corriente eléctrica, esto demuestra que la superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor. Como se vio en el capítulo III al radiar la superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con luz UV genera el par electrón hueco ( $h_{vb}^{++} e_{cb}^{-}$ ) esto genera lo radicales oxidrilo ( $-\text{OH}^{\bullet}$ ) en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , en el momento que la corriente va de  $-0.9\text{ V}$  hasta  $1.25\text{ V}$  (corriente anódica) toda la superficie de los nanotubos se queda cubierto de los radicales oxidrilo, luego cuando la corriente va de  $1.25\text{ V}$  a  $-0.9\text{ V}$  estos radicales oxidrilo son escapan de la superficie de los nanotubos debido al cambio de polaridad de la corriente (corriente catódica), las gráficas de corriente anódica como corriente catódica para las películas de nanotubos “T1”, “T2”, “T3” y “T5”



en la gráfica 5.1 son casi parecidas, ósea que los iones oxidrilos formados en la superficie por la corriente anódica son liberados de la superficie de los nanotubos por la corriente catódica por ese motivo que ambas gráficas son muy parecidas, en cambio para las películas de nanotubos “T4” y “T6” las gráficas de corriente anódica como corriente catódica son diferentes en especial la película de nanotubos T6, esto es debido a que la estructura de estas películas es muy irregular con muchas imperfecciones y ramificaciones en su superficie, lo que provoca a que al momento que los radicales oxidrilos son liberados de la superficie de nanotubos estos radicales queden atrapados en la estructura irregular y que cuando el barrido llegue a potencial negativos todo el los iones oxidrilos atrapados son liberados abruptamente, esto genera que las propiedades electroquímicas de la superficie cambio dando una corriente alta, con lo cual aparte de la propiedad de semiconductor que tiene los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , también es muy importan la estructura de los nanotubos para producir los iones oxidrilos.



## CAPITULO VI: DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE ORGANICO ACID RED 151

---

### **CAPITULO VI: DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE ORGANICO ACID RED 151 .**

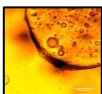
**6.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

**6.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO “ACID RED 151” MEDIANTE EPECTROMETRIA UV/VIS.**

**6.3. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO “ACID RED 151” MEDIANTE DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGANICO TOTAL (TOC).**

**6.3.1. Estudio del porcentaje de carbono orgánico total del contaminante “acid red 151” mediante diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^2$ ).**

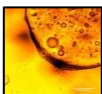
---



### **6.1. ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.**

Los alcances que abarca esta sección es estudiar la degradación del contaminante orgánico “acid red 151” por fotoelectrocatalisis y contrastarlo con la fotocatalisis y la fotólisis, así también determinar el porcentaje de degradación del carbono orgánico.

- a) Se empleó la espectrometría UV-VIS, el cual consiste en la absorción de radiación cuya longitud de onda se encuentra en el ultravioleta - visible promueve la transferencia de electrones desde el estado electrónico fundamental a estados electrónicos excitados, lo que conlleva transferencia entre niveles vibracionales y rotacionales, mediante la ecuación de Lambert-Beer se transforma la señal en absorbancia se registra en un espectro el cual se compara con la longitud de onda, dependiendo de la sustancia a analizar se obtendrá una señal con lo cual se utilizara para estudiar cómo se degrada el contaminante con respecto al tiempo y comparar la degradación por fotoelectrocatalisis con fotocatalisis y fotólisis.
  
- b) También se utilizó el análisis de carbono orgánico total (TOC), el cual consiste en la oxidación de los compuestos orgánicos con dióxido de carbono, y las mediciones de conductividad son hechas tanto aguas arriba como aguas abajo de la radiación ultravioleta (UV) que genera la lámpara. La primera medición entrega la conductividad de los contaminantes en la muestra, mientras que la segunda detecta el incremento de la conductividad debido al dióxido de carbono producido para medir el porcentaje de carbón orgánico que hay presente en la muestra. Con esto se puede obtener el porcentaje de carbono orgánico que se degrada con respecto al tiempo y aplicar estos resultados en un diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ) y un diseño factorial completo ( $2^2$ ) para contrastar con los resultados obtenidos en el capitulo VI.



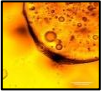
## **6.2. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO “ACID RED 151” MEDIANTE EPECTROMETRIA UV/VIS.**

Las pruebas se realizaron en el Instituto de Química Universidad Estadual Paulista (UNESP) Araraquara Sao Paulo Brasil en el laboratorio de fotoelectrocatalisis dirigido por la Doctora Maria Valnice Boldrin Zanoni en el mes de marzo del 2013.

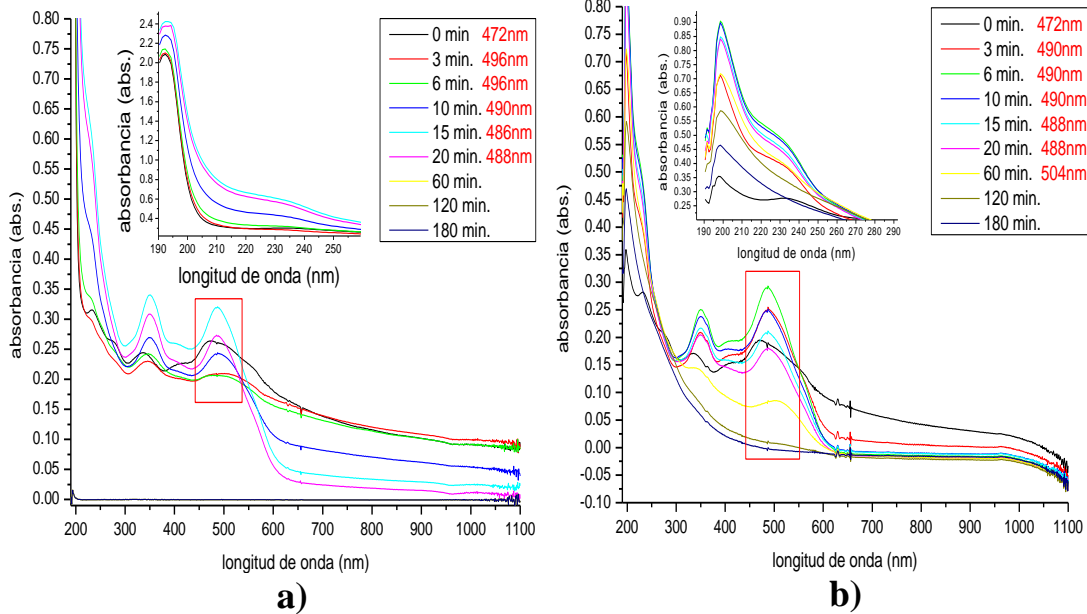
Esta prueba se realizó según lo especificado en el capítulo V para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (T1, T2, T3, T4, T5 y T6). Se tomó 500 mL del colorante Acid Red 151, cuya concentración inicial fue de 25 ppm en 0.1 M de  $\text{NaSO}_4$ .

El periodo de tiempo de reacción fue de 180 minutos, tomando alícuotas de 5 mL en intervalos de 0, 3, 6, 10, 15, 20, 60, 120 y 180 minutos, para lo cual se utilizó el equipo HP/Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer with Chemstation para determinar el espectro UV-VIS de cada alícuota, desde 1100 nm hasta 190nm, tanto para la fotoelectrocatalisis, fotocatalisis, fotólisis y el colorante en oscuridad. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Como contaminante orgánico se utilizó el colorante “ACID RED 151” que es un azo compuesto, que contiene dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace ( $\text{N}=\text{N}$ ) y un grupo sulfonio ( $\text{NaO}_3\text{S}$ ). Este grupo sulfónico hace que sea soluble en el medio acuoso. Este colorante es del tipo diazo y tiene dos longitudes de onda de máxima absorbancia, la principal es de 507 nm a 511nm en medio acuoso y la segunda, la cual corresponde a la forma excitada del “ACID RED 151”, es de 356 nm a 360 nm en medio acuoso (**anexo 1**). En el capítulo III se explicó que el colorante fue disuelto en medio de una solución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  esto para que sea el medio conductor de electrones también como medio para los radicales oxidrilos ( $-\text{OH}^\cdot$ ) para la oxidación del colorante.

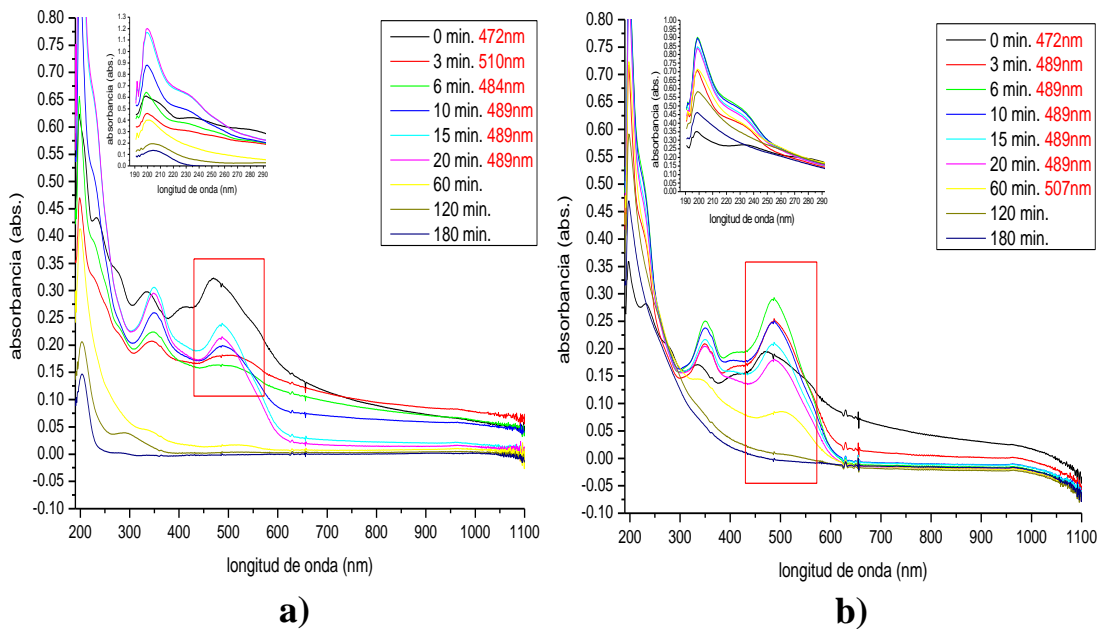


T1: V=10 V; tiempo=1 h; HF=0.5 % V/V



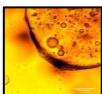
Gráfica 6.1: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T1".

T2: V=30 V; tiempo=1 h; HF=0.5% V/V

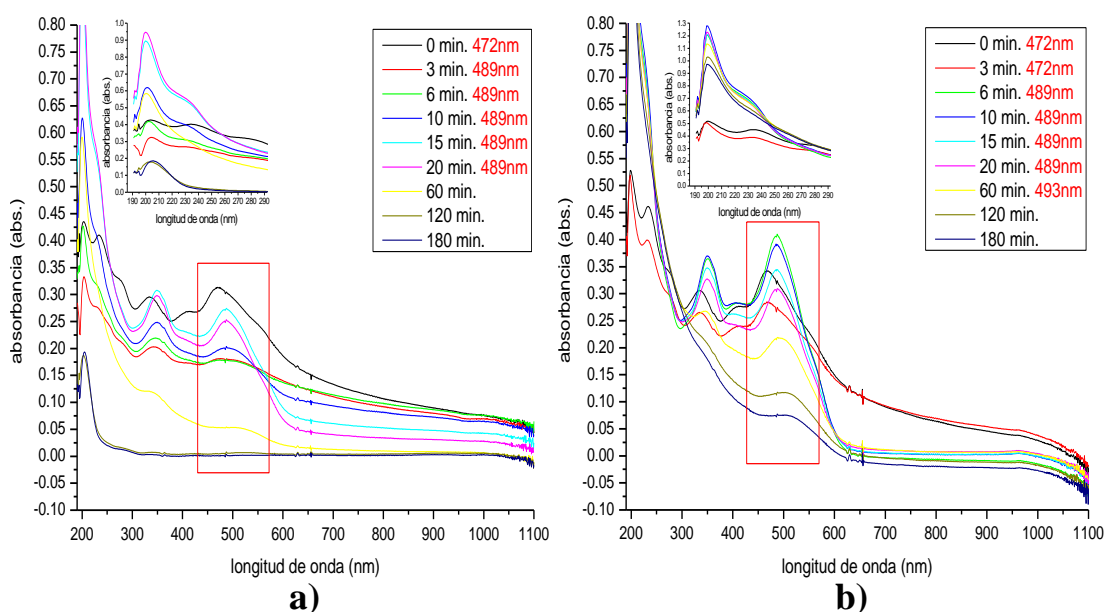


Gráfica 6.2: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T2".



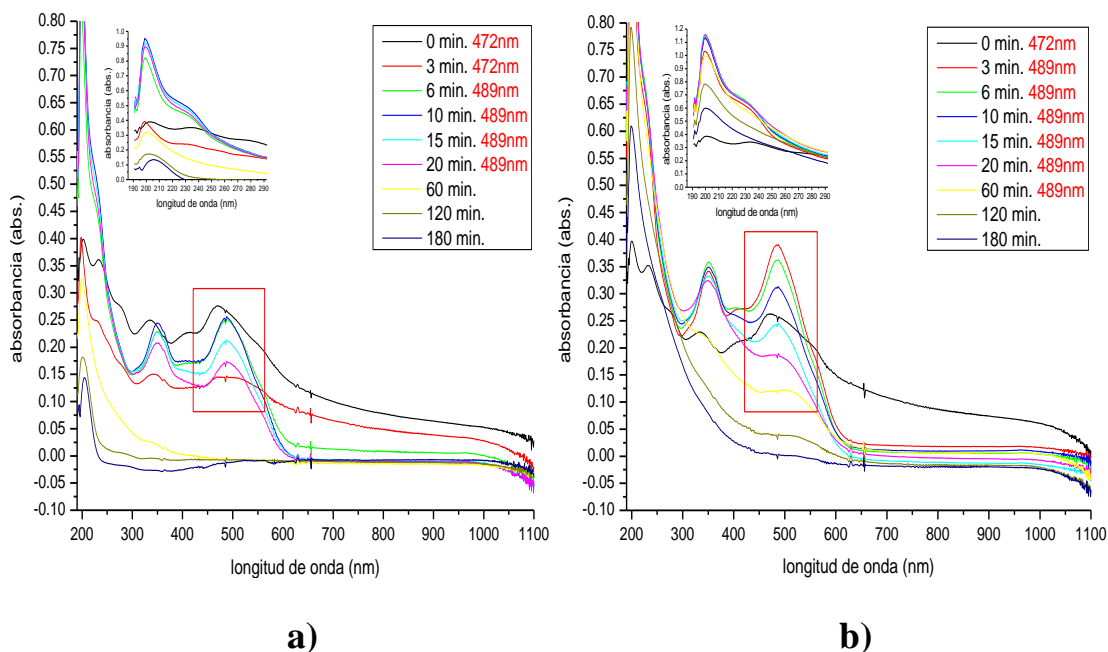


T3: V=10 V; tiempo=2 h; HF=0.5% V/V

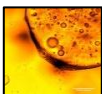


Gráfica 6.3: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T3".

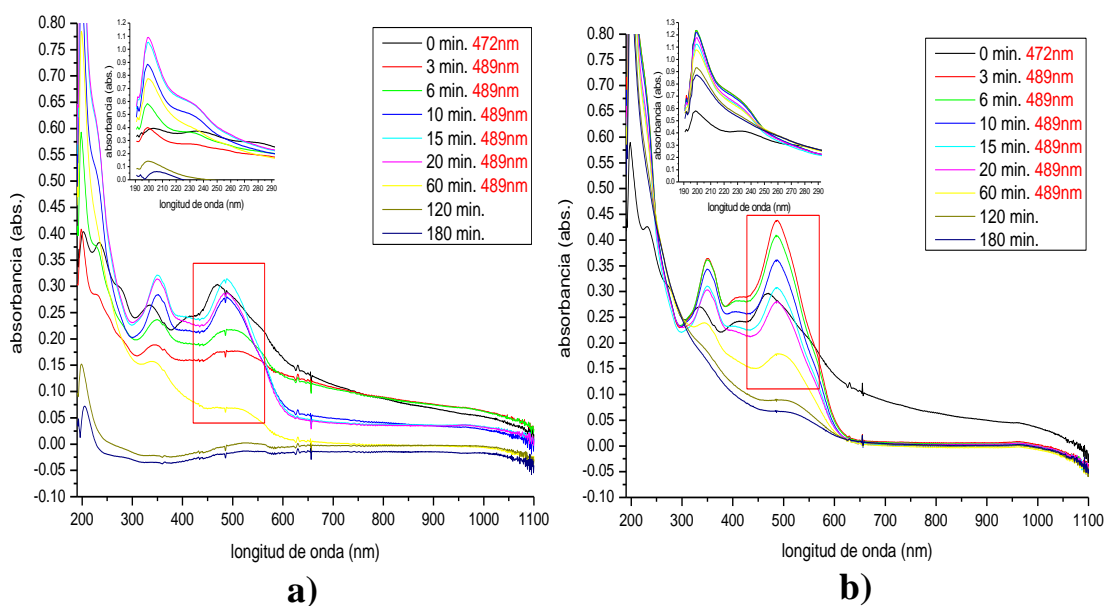
T4: V=30 V; tiempo=2 h; HF=0.5 % V/V



Gráfica 6.4: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T4".

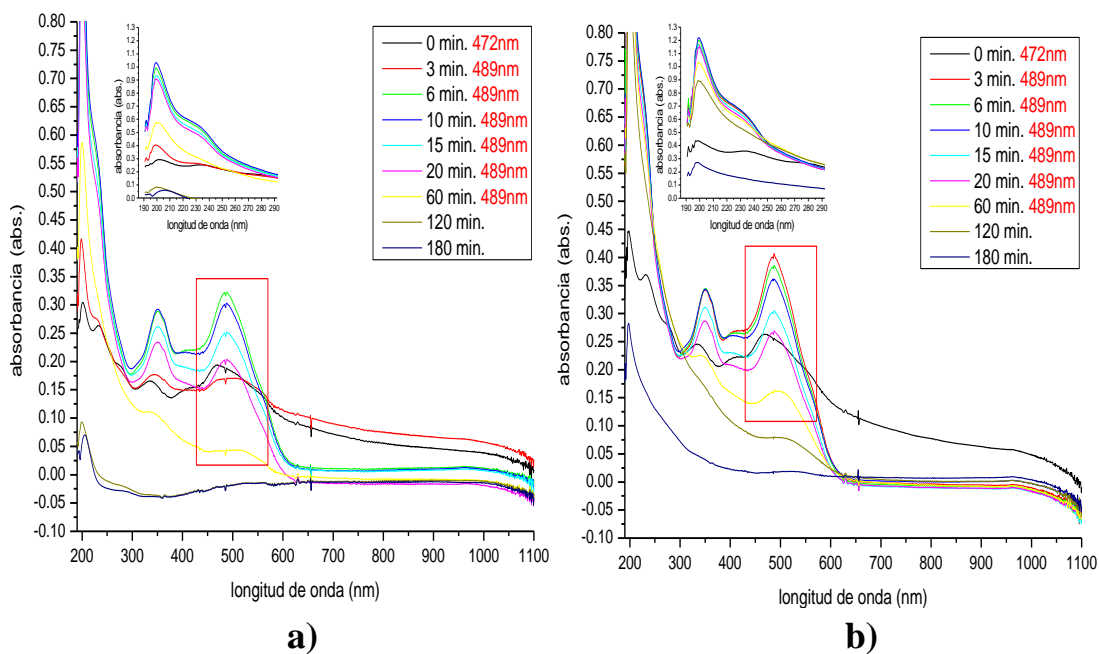


T5: V=10 V ; tiempo=1 h ; HF=1 % V/V

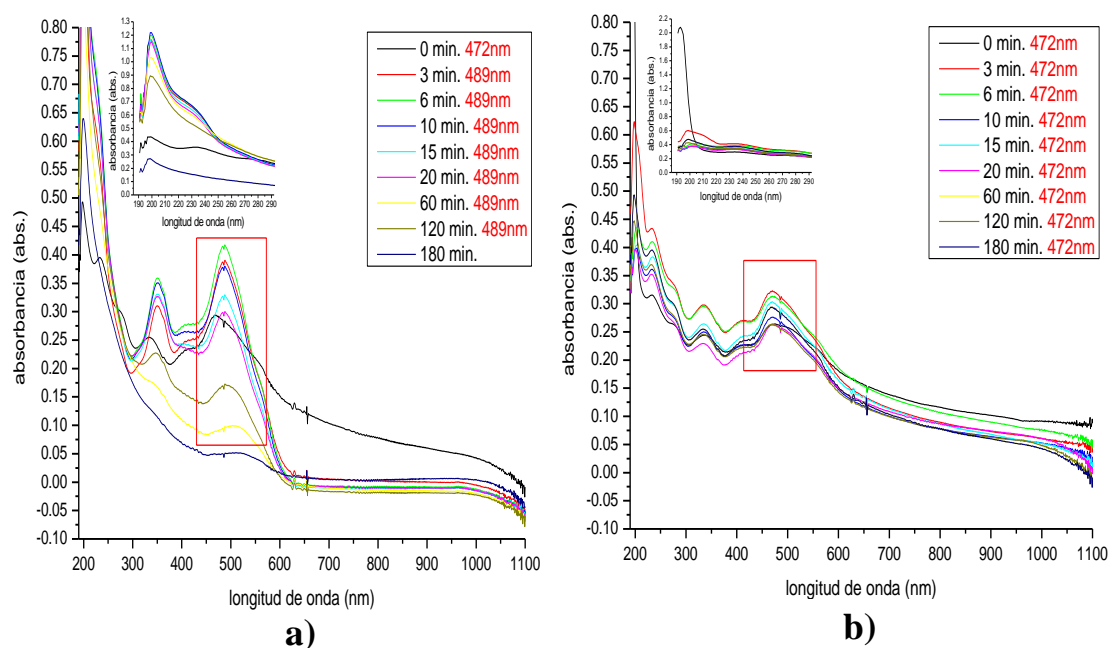
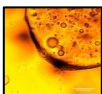


Gráfica 6.5: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T5".

T6: V=30 V ; tiempo=1 h ; HF=1 % V/V



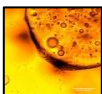
Gráfica 6.6: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotoelectrocatalisis (a) y por fotocatalisis (b), usando la película de nanotubos de  $TiO_2$  "T6".



**Gráfica 6.7: Espectrometría UV-VIS con respecto al tiempo de la degradación por fotólisis (a) y el colorante en oscuridad (b).**

Para todos los espectros UV- VIS (gráfica 6.1-6.7) en el tiempo cero la longitud de absorbancia máxima del colorante “acid red 151” es de 472 nm, comparando con el valor teórico (507 nm a 511 nm) evidencia que hay un desplazado hacia la izquierda, esto es debido al medio polar (0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), provocando que el colorante se polarice.

Las determinaciones espectrofotométricas (gráficas 6.1(a) hasta la gráfica 6.6(a)), para la fotoelectrocatalisis, sugieren que la ruptura por oxidación comienza por parte de los radicales oxidrilos ( $-\text{OH}\cdot$ ) del primer enlace azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), se llevó a cabo mayoritariamente durante los primeros 6 minutos, esto genera otro compuesto azo cuya evidencia es que la longitud de onda de la absorbancia máxima se movió a la derecha, hasta 489nm. La absorbancia de este compuesto azo es mayor a medida que pase el tiempo, llegando su máximo a los 15 minutos, al mismo tiempo el incremento de compuestos aromáticos se de en la zona UV hasta los 20 minutos. De este compuesto azo no se sabe nada



de la estructura pero que si tiene un enlace azo y que está protegido por la estereoquímica del compuesto ya que toma más tiempo romper el enlace azo este compuesto, pero llegado los 60 minutos queda poco del colorante pero una alta concentración de aromáticos, entre 120 y 180 minutos ya no queda restos del colorante y una cantidad mínima de compuestos aromáticos.

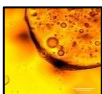
En contraste con la fotocatalisis (gráficas 6.1(b) hasta la gráfica 6.6(b)) el mecanismo de degradación es parecido pero más lento, pasado los 120 minutos aún hay pequeñas cantidades del compuesto azo, aparte no logra degradar los compuestos aromáticos, los cuales son cancerígenos y también se quiere degradar. Lo mismo sucede con la fotolisis (gráfica 6.7(a)), es más lenta que la fotocatalisis. El colorante en oscuridad (gráfica 6.7(b)) se mantiene casi estable con el tiempo.

Entonces con esto queda demostrado que la fotoelectrocatalisis es mucho más eficiente que la fotocatalisis y la fotólisis, aparte el catalizador se puede retirar fácilmente de la solución ya que esta soportado por la placa de titanio, es prioritario realizar un análisis por HPLC para determinar qué tipo de compuestos se forman en el proceso de degradación para determinar el mecanismo de degradación ya que no cumple con el típico mecanismo de degradación como la isoterma de Langmuir. Aparte con esto no se puede ver cuál de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es más eficiente al momento de la degradación. A continuación se discutirá este punto.

### **6.3. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUIMICA DEL CONTAMINANTE ORGANICO "ACID RED 151" MEDIANTE DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGANICO TOTAL (TOC).**

Las pruebas se realizaron en el Instituto de Química Universidad Estadual Paulista (UNESP) Araraquara Sao Paulo Brasil en el laboratorio de fotoelectrocatalisis dirigido por la Doctora Maria Valnice Boldrin Zanoni en el mes de marzo del 2013.

Esta prueba se realizó según lo especificado en el capítulo V para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (T1, T2, T3, T4, T5 y T6), se tomó 500 mL del colorante Acid



Red 151, cuya concentración inicial fue de 25 ppm en una solución 0.1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El periodo de tiempo de reacción fue de 180 minutos, tomando alícuotas de 10 mL en intervalos de 0, 60, 120 y 180 minutos, para lo cual se utilizó el equipo Carbon analyser TOC - VCPN, Shimadzu para determinar el carbón de origen orgánico que hay en la solución del colorante “acid red 151” cuando éste se degrada por la fotoelectrocatalisis y así comparar entre cada película de nanotubo y ver quien es más eficiente. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

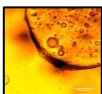
**Tabla 6.1: Resultados obtenidos por el TOC.**

| Película de nanotubos | Tiempo (min.) | TOC (mg/L) | OC (mg/L) | IO (mg/L) | Película de nanotubos | Tiempo (min.) | TOC (mg/L) | OC (mg/L) | IO (mg/L) |
|-----------------------|---------------|------------|-----------|-----------|-----------------------|---------------|------------|-----------|-----------|
|                       | 0             | 61.09      | 61.33     | 0.24      |                       | 0             | 61.09      | 61.33     | 0.24      |
| T1                    | 60            | 36.65      | 37.28     | 0.64      | T4                    | 60            | 20.56      | 20.78     | 0.22      |
|                       | 120           | 17.80      | 18.83     | 1.03      |                       | 120           | 9.05       | 9.41      | 0.36      |
|                       | 180           | 10.77      | 11.67     | 0.90      |                       | 180           | 6.45       | 6.93      | 0.48      |
| T2                    | 60            | 31.75      | 32.20     | 0.45      | T5                    | 60            | 24.72      | 24.87     | 0.14      |
|                       | 120           | 11.57      | 12.01     | 0.44      |                       | 120           | 14.21      | 14.39     | 0.18      |
|                       | 180           | 7.52       | 6.13      | 0.61      |                       | 180           | 9.97       | 10.71     | 0.74      |
| T3                    | 60            | 22.30      | 22.57     | 0.27      | T6                    | 60            | 21.26      | 21.41     | 0.15      |
|                       | 120           | 9.96       | 10.35     | 0.38      |                       | 120           | 10.32      | 10.46     | 0.14      |
|                       | 180           | 8.80       | 9.59      | 0.79      |                       | 180           | 6.27       | 6.79      | 0.52      |

De los resultados obtenidos tenemos el término IO que es carbón de origen inorgánico, OC que es carbono total y TOC es carbono orgánico total, el cual es el resultado que más nos interesa. Para determinar el carbón orgánico que ha sido degradado por la fotoelectrocatalisis es necesario calcular el porcentaje de carbono orgánico que había al comienzo y con el carbono orgánico que hay al transcurrir un tiempo dado, entonces la ecuación a utilizar será:

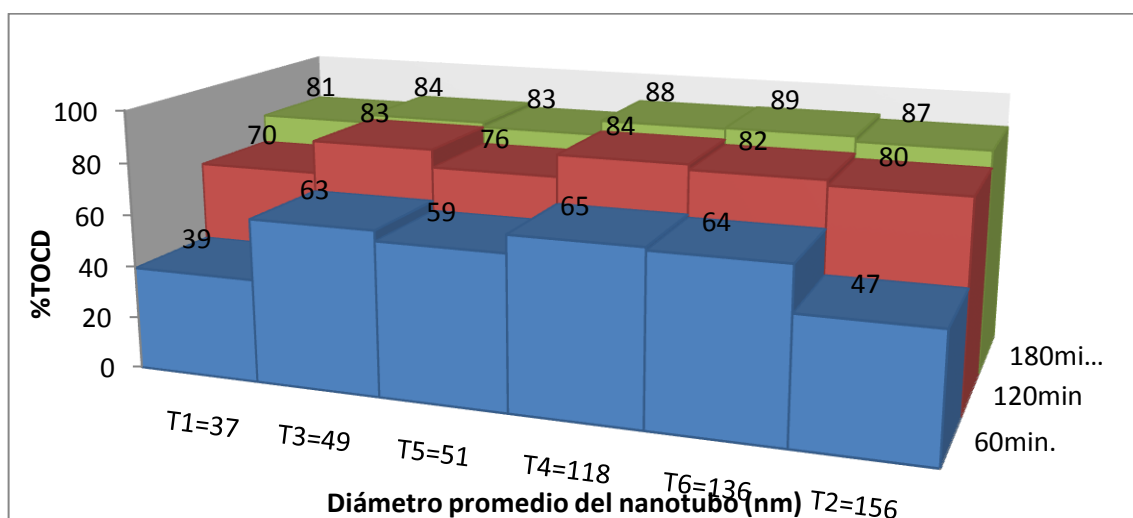
$$(26)$$

El término %TOCD es el carbono orgánico total degradado, con la ecuación (26) se puede determinar el carbón orgánico total que ha sido degradado en el proceso de la fotoelectrocatalisis, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 6.2: Resultados de carbono orgánico total degradado.**

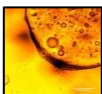
| Tiempo (min.) | (%)  |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
|               | T1   | T2   | T3   | T4   | T5   | T6   |
| 60            | 39.5 | 47.4 | 62.7 | 65.5 | 58.8 | 64.4 |
| 120           | 69.9 | 80.0 | 82.6 | 84.1 | 75.7 | 82.0 |
| 180           | 81.3 | 86.5 | 84.5 | 86.3 | 82.6 | 88.6 |

Con estos resultados comparamos con los resultados obtenidos con los diámetros de cada película de nanotubos, obteniendo la siguiente gráfica.



**Gráfica 6.8: Variación del porcentaje de degradación del contaminante con respecto al diámetro promedio del nanotubo de  $TiO_2$ .**

En la gráfica 6.8 se observó que el mayor porcentaje de degradación de carbono orgánico total a 60 minutos corresponde a la película de nanotubos de 118 nm (T4), los nanotubos de 136 nm (T6) tiene un porcentaje muy cercano al nanotubo de 118 nm (T4), el que también está muy cercano en el porcentaje de degradación son los nanotubos de 49 nm (T3), las demás películas de nanotubos (T1, T5 y T2) su porcentaje de degradación oscila entre 39 % a 59 %. Transcurrido 120 minutos el porcentaje de degradación aumenta, la película de nanotubos de 118 nm (T4) sigue teniendo el mayor porcentaje de degradación, la película de nanotubos de 49 nm (T3), 136 nm (T6) y 156 nm (T2) tienen un porcentaje de degradación muy cercano. Después de 180 minutos todas las películas de

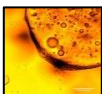


nanotubos tienen un porcentaje de degradaciones muy cercanas, de 120 minutos a 180 minutos y no hubo un aumento significativo del porcentaje de degradación.

Las películas de nanotubos de 118 nm (T4) y 136 nm (T6) de diámetro tienen el mayor porcentaje de degradación al transcurrir el tiempo, esto se puede explicar ya que ambos podrían tener un área superficial mayor comparado con los demás películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , (al tener mayor área superficial aumentó las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  y por ende aumenta la velocidad de degradación del contaminante) estas dos películas se caracterizan por tener pocos nanotubos formados y tener más estructuras ramificadas, esto puede explicar que tengan un área superficial más alta, en cambio las demás películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (T1, T2, T3 y T5) tienen una estructura nanotubular uniforme, al pasar los 180 minutos el porcentaje de degradación es más alto.

Las películas de nanotubos de 118 nm (T4) y 136 nm (T6) a pesar que tienen un alto porcentaje de degradación no sería factible usarlos para la degradación, debido a que tiene una nanoestructura ramificado, lo cual no ayuda a que la estructura en sí misma no se sostenga sobre sí, provocando que el óxido de titanio se desprenda de la superficie de titanio liberándose a la solución del contaminante, en cambio, una estructura nanotubular uniforme es capaz de sostenerse a sí misma, por lo cual después de ser usado para la degradación puede ser retirado de la solución en su totalidad.

Entonces a simple vista la película de nanotubos de 49 nm de diámetro sería, por lo que hemos visto, la que tiende a degradar más en 60 minutos y tiene una estructura nanoporosa. A continuación se estudiara como afecta las condiciones de anodización (para generar los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ) en el porcentaje de degradación.



### 6.3.1. Estudio del porcentaje de carbono orgánico total del contaminante “acid red 151” mediante diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^2$ ).

El objetivo de optimizar es obtener los factores de anodización óptimos para obtener la película de nanotubo de mayor porcentaje de degradación para la degradación del contaminante en el menor tiempo posible, como la fabricación de cada película de nanotubos fue hecha bajo un diseño factorial (diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^2$ )), entonces se optó por usar los porcentajes de degradación y como respuesta y así ver cómo afecta los factores de anodización al porcentaje de degradación. A continuación se muestra los diseños factoriales con las respuestas de porcentaje de degradación.

**Tabla 6.3: Diseño factorial.**

| Película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> | Orden de experimento | Matriz de experimentos |                |                | Voltaje (V) | Tiempo (hora) | HF % (V/V) | %TOCD   |          |          |
|---|----------------------|------------------------|----------------|----------------|-------------|---------------|------------|---------|----------|----------|
|   |                      | X <sub>1</sub>         | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |             |               |            | 60 min. | 120 min. | 180 min. |
| diseño factorial fraccionado $2^{3-1}$    |                      |                        |                |                |             |               |            |         |          |          |
| T5  | 1                    | -                      | -              | +              | 10          | 1             | 1          | 58.8    | 75.7     | 82.6     |
| T2  | 4                    | +                      | -              | -              | 30          | 1             | 0.5        | 47.4    | 80.0     | 86.5     |
| T3  | 3                    | -                      | +              | -              | 10          | 2             | 0.5        | 62.7    | 82.6     | 84.5     |
| T6  | 2                    | +                      | +              | +              | 30          | 2             | 1          | 64.3    | 82.0     | 88.6     |
| diseño factorial completo $2^2$           |                      |                        |                |                |             |               |            |         |          |          |
| T1  | 5                    | -                      | -              | -              | 10          | 1             | 0.5        | 39.5    | 69.9     | 81.3     |
| T2  | 4                    | +                      | -              | -              | 30          | 1             | 0.5        | 47.4    | 80.0     | 86.5     |
| T3  | 3                    | -                      | +              | -              | 10          | 2             | 0.5        | 62.7    | 82.6     | 84.5     |
| T4  | 6                    | +                      | +              | -              | 30          | 2             | 0.5        | 65.5    | 84.1     | 86.3     |

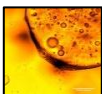
Estos datos se introdujeron en el programa minitab 16, antes de eso se generó los diseños factoriales correspondientes, con lo cual se obtuvieron los diseños y los resultados, los cuales se muestran a continuación:





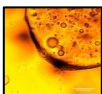
Tabla 6.4: Resultados obtenidos del diseño factorial.

| Diseño factorial fraccionado 2 <sup>3-1</sup>     |        |        |  |        |        |  |        |         |
|---|--------|--------|--|--------|--------|--|--------|---------|
| 60 minutos  |        |        | 120 minutos  |        |        | 180 minutos  |        |         |
| <u>Efectos y coeficientes</u>                     |        |        | <u>Efectos y coeficientes</u>                      |        |        | <u>Efectos y coeficientes</u>                      |        |         |
| Término   | Efecto | Coef   | Término  | Efecto | Coef   | Término  | Efecto | Coef    |
| Constante   |        | 56.300 | Constante  |        | 80.075 | Constante  |        | 85.5500 |
| Voltaje (V)                                       | -4.900 | -2.450 | Voltaje (V)  | 1.850  | 0.925  | Voltaje (V)  | 4.0000 | 2.0000  |
| Tiempo (h)  | 10.400 | 5.200  | Tiempo (h)   | 4.450  | 2.225  | Tiempo (h)   | 2.0000 | 1.0000  |
| H2F2 (%V/V)                                       | 6.500  | 3.250  | H2F2 (%V/V)  | -2.450 | -1.225 | H2F2 (%V/V)  | 0.1000 | 0.0500  |
| <b>Efectos principales para %TOCD para 60min</b>  |        |        | <b>Efectos principales para %TOCD para 120min</b>  |        |        | <b>Efectos principales para %TOCD para 180min</b>  |        |         |
| Medias de datos                                   |        |        | Medias de datos                                    |        |        | Medias de datos                                    |        |         |
|   |        |        |  |        |        |  |        |         |
| <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 60min</b>     |        |        | <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 120min</b>     |        |        | <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 180min</b>     |        |         |
|   |        |        |  |        |        |  |        |         |
| Diseño factorial completo 2 <sup>2</sup>          |        |        |  |        |        |  |        |         |
| 60 minutos  |        |        | 120 minutos  |        |        | 180 minutos  |        |         |
| <u>Efectos y coeficientes</u>                     |        |        | <u>Efectos y coeficientes</u>                      |        |        | <u>Efectos y coeficientes</u>                      |        |         |
| Término   | Efecto | Coef   | Término  | Efecto | Coef   | Término  | Efecto | Coef    |
| Constante   |        | 53.775 | Constante  |        | 79.150 | Constante  |        | 85.150  |
| Voltaje (V)                                       | 5.350  | 2.675  | Voltaje (V)  | 5.800  | 2.900  | Voltaje (V)  | 4.500  | 2.250   |
| tiempo (h)  | 20.650 | 10.325 | tiempo (h)   | 8.400  | 4.200  | tiempo (h)   | 2.500  | 1.250   |
| Voltaje (V)                                       | -2.550 | -1.275 | Voltaje (V)  | -4.300 | -2.150 | Voltaje (V)  | -0.700 | -0.350  |
| *tiempo (h)                                       |        |        | *tiempo (h)  |        |        | *tiempo (h)  |        |         |
| <b>Efectos principales para %TOCD para 60min.</b> |        |        | <b>Efectos principales para %TOCD para 120min.</b> |        |        | <b>Efectos principales para %TOCD para 180min.</b> |        |         |
| Medias de datos                                   |        |        | Medias de datos                                    |        |        | Medias de datos                                    |        |         |
|   |        |        |  |        |        |  |        |         |
| <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 60min.</b>    |        |        | <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 120min.</b>    |        |        | <b>Gráfica de cubos para %TOCD para 180min.</b>    |        |         |
|   |        |        |  |        |        |  |        |         |



En el diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$  para los primero 60 min se obtuvo un coeficiente de la constante de 58, lo cual indica que el promedio de degradación es aproximadamente 56.3%, el coeficiente de voltaje de anodización es -2.450 lo cual indica que al disminuir el voltaje de anodización aumenta el porcentaje de degradación, el coeficiente del tiempo es 5.2, lo cual indica que al aumentar el tiempo de anodización aumenta el porcentaje de degradación y el coeficiente de la concentración de  $H_2F_2$  es 3.25, lo cual indica que si aumentamos la concentración de los iones fluoruro en la anodización aumentamos el porcentaje de degradación. Estos efectos cambian dramáticamente con el pasar el tiempo, para 120 minutos el coeficiente de la constante es 80.075, lo cual indica que el promedio de degradación es aproximadamente 80%, el coeficiente de voltaje es 0.924 lo cual indica que al aumenta el voltaje de anodización aumenta el porcentaje de degradación, el coeficiente del tiempo es -1,225, lo cual indica que al aumentar el tiempo de anodización aumenta el porcentaje de degradación y el coeficiente de la concentración de  $H_2F_2$  es -1.225, lo cual indica que si disminuimos la concentración de los iones fluoruro en la anodización, aumentamos el porcentaje de degradación. Para los 180 minutos pasa casi lo mismo pero el efecto del potencial de anodización se duplica, el efecto del tiempo de anodización disminuye a la mitad y el efecto de la concentración de  $H_2F_2$  es casi nulo. Por otro lado el diseño factorial completo  $2^2$  durante los 180 minutos los efectos no cambian de sentido, el efecto del potencial de anodización se mantiene casi constante (2.675, 2.900 y 2.250), en cambio el efecto del tiempo disminuye (10.325, 4.2, 1.25).

Interpretando, en el diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$  y contrastando con los resultados obtenidos en el capítulo VI (diseño factorial fraccionado  $2^{3-1}$  para nanotubos de  $TiO_2$ ) para los primeros 60 minutos los condiciones de anodización en donde se conseguiría el mayor porcentaje de anodización sería voltaje=10 V, tiempo=2 horas y  $H_2F_2=1.0$  % V/V, por lo que vemos en la tabla 6.3 no se ha fabricado una película con estas condiciones pero los resultados indicarían que



tendría el mayor porcentaje de degradación de todos en los primeros 60 minutos de degradación. Estas condiciones, según los resultados del capítulo VI (caracterización física), serían de diámetro pequeño a comparación de los demás nanotubos ya fabricados y de estructura muy ordenadas ya que los que fueron hechos a 10 V presentan esa característica. Además el porcentaje de degradación sería el mayor entonces su área superficial es mucho mayor que las demás películas de nanotubos, por lo que la altura del nanotubo debería ser mayor, (esto queda en especulación si no se realiza un ensayo con estas condiciones). Se puede obtener una película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que degrade mucho más a estas condiciones de anodización o cercano a estas, al mismo tiempo ya se tiene una idea de cómo los factores de anodización al porcentaje de degradación. Luego para los 120 minutos y 180 minutos las condiciones de anodización son de voltaje=30 V, tiempo=2 horas,  $\text{H}_2\text{F}_2=0.5\%$  V/V y voltaje=30 V, tiempo=2 horas,  $\text{H}_2\text{F}_2=1\%$  V/V, esto señala directamente a los nanotubos "T4" y "T6", pasa lo mismo en el diseño factorial completo  $2^2$ , estas películas de nanotubos tienen diámetros grande y lo que sucede es que las películas adsorben el colorante y restos del colorante, como se demostró en los espectros FT-IR. Entonces se asocia que los nanotubos se van llenando de este resto provocando que la eficiencia de lo mismo se reduzca con el pasar el tiempo de uso, esto es muy importante, para futuras aplicaciones se debe tener en cuenta estos detalles.



## CAPITULO VII: DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

---

**CAPITULO VII: DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.**

---



Se generó 6 películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en una placa de titanio, cada una generada por la técnica de anodización electroquímica explicada en el capítulo III, las condiciones de anodización dependen de tres factores: voltaje aplicado, tiempo de anodización y concentración de  $\text{H}_2\text{F}_2$ , las cuales son de 10 V a 30V, 1 hora a 2 horas y 0,5 % (V/V) a 1 % (V/V), las condiciones anodización para cada película fueron generadas por un diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ), en donde se varió los tres factores, y diseño factorial completo ( $2^2$ ), en donde se mantuvo constante la concentración de  $\text{H}_2\text{F}_2$  0.5% (V/V), cada experimento se explica en la tabla 3.2.

Las técnicas usadas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia FT-IR y voltametría cíclica de barrido permiten caracterizar la superficie de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en una placa de titanio. Las imágenes obtenidas por el SEM nos indican que la superficie de las películas está formada por nanotubos, aprovechando las imágenes y utilizando el software "IMAGEJ" para determinar el diámetro de los nanotubos, utilizando estadística descriptiva se logró determinar el diámetro promedio representativo para cada película, (tabla 4.2). Comparando estos resultados con la apariencia de las películas de nanotubos (figura 4.1) se observa que las películas generadas a 10 V (voltaje de anodización) (T1, T3 y T5), diámetro de 37 nm a 51 nm, tienden a descomponer la luz con un color morado brillante, en cambio los que fueron obtenidos a 30 V (T2, T4 y T6), diámetro entre 118 nm a 156 nm, la película T2 se observa una gran cantidad de nanotubos formados, en cambio T4 y T5 hay una poca cantidad de nanotubos generados en cambio hay más presencia de estructuras ramificadas, comparando con imagen de la figura 4.1 tenemos que tienen un color gris opaco. Con esto indica que el color es un indicativo de que si se obtuvieron nanotubos de diámetro pequeño y bien estructurados o de diámetro grande y con presencia de estructura ramificada.

Siguiendo con los diámetros promedios, estos datos fueron utilizados para realizar el diseño factorial fraccionado ( $2^{3-1}$ ), en donde se varió los tres factores, y diseño factorial completo ( $2^2$ ), cuyos resultados están en la tabla 4.7. Se obtuvo que el voltaje aplicado tiene un efecto positivo mayor en el tamaño del diámetro de los nanotubos, a más voltaje mayor será el diámetro del nanotubo, con lo que se ha observado a 30V es el límite, ya que se observa mayor la presencia de estructuras ramificadas, esto no es beneficioso ya que son fáciles de desprenderse de la placa de titanio. En cambio los factores de tiempo



de anodización y concentración de  $H_2F_2$  tienen efectos negativos menor, comparado con el efecto del voltaje de anodización, pero lo suficiente como variar el diámetro de los nanotubos, si aumentamos la concentración de  $H_2F_2$  y el tiempo de anodización obtendremos un diámetro pequeño. Con esto se indica que estos factores son importantes para la formación de los nanotubos de  $TiO_2$  y su compresión de cómo es afectado en el diámetro de los nanotubos de  $TiO_2$ , esto queda plasmado en la figura 4.11.

Ahora con este conocimiento utilizando la ecuación (25) y lo obtenido en la tabla 4.5 se obtiene una altura proporcional comparativa, indicando que tanto T3 y T5 debería tener una mayor altura a comparación de la demás películas, entonces lo que se espera es obtener un nanotubo de diámetro de pequeño y de mayor altura para tener más área y así incrementaría la velocidad de degradación en el proceso de la fotoelectrocatalisis. En el diseño factorial  $2^{3-1}$  se obtuvo que para obtener un diámetro menor al que ya se ha obtenido las condiciones de anodización debe ser de un potencial de anodización 10 V, tiempo de anodización 2 horas y concentración de  $H_2F_2$  de 1 % (V/V), si comparamos con las condiciones anteriormente realizadas, no se ha realizado este ensayo, aparte si usamos estas condiciones y la remplazáramos en la ecuación 25 obtendríamos los siguientes resultados (tabla 6.1):

**Tabla 6.1 resultado proporcional a la altura de los nanotubos de  $TiO_2$ .**

| Película de nanotubos de $TiO_2$ | Voltaje (V) | Tiempo (hora) | HF % (V/V) | Diámetro (nm) | —     |
|----------------------------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------|
| T1                               | 10          | 1             | 0.5        | 37            | 0.050 |
| T2                               | 30          | 1             | 0.5        | 156           | 0.017 |
| T3                               | 10          | 2             | 0.5        | 49            | 0.100 |
| T4                               | 30          | 2             | 0.5        | 118           | 0.033 |
| T5                               | 10          | 1             | 1          | 51            | 0.100 |
| T6                               | 30          | 2             | 1          | 136           | 0.067 |
| Tx                               | 10          | 2             | 1          | desconocido   | 0.200 |

Catalogamos ese nanotubos como Tx, por lo mismo que no se ha realizado un ensayo con estas condiciones, aparte de tener un diámetro menor de los demás nanotubos debería tener una altura mayor de los demás nanotubos, esto es de mucha importancia ya que se podría reproducir el experimento con estas condiciones y verificar con SEM o con la degradación por fotoelectrocatalisis.



Para la espectroscopia de difracción de rayos X revela que todas las películas se formaron encima de los planos cristalinos del mismo titanio, pero se garantiza la formación del óxido de titanio ANATASA al someter la película a 450°C por cuatro horas, esto es de vital importancia ya que estaríamos hablando de un semiconductor de tipo n, lo que indica que posee átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos semiconductores, esto a la vez hace que el nivel de Fermi se encuentre cerca de la banda de conducción, esto garantiza que los electrones fotogenerados lleguen a la banda de conducción.

Aparte se tomó los datos espectros DRX y los diámetros promedios obtenidos para realizar un análisis por componentes (PCA) lo consiste mediante un análisis matemático observar si que en verdad los factores que se han variado afectan a la formación de los nanotubos, como cada espectro es único para cada película se obtuvo en las gráficas 4.4 y grafica 4.6 la agrupación de puntos que comparten en común un factor en específico, aparte también se observa en la grafica 4.7 y grafica 4.8 que hay una correlación directa del voltaje de anodización con el diámetro e inversa con el tiempo de anodización y la concentración de  $H_2F_2$ . Entonces usando otra técnica instrumental se puede verificar que al variar los factores de anodización electroquímica cambia la morfología de los nanotubos de  $TiO_2$ .

En la Espectroscopia FT-IR nos revela que la superficie de los nanotubos hay enlace Ti-O-Ti, Ti-O y Ti-OH en todas las películas de nanotubos generadas por anodización electroquímica, lo importante es el contraste que se realizó antes y después de la degradación, en todos los espectros se observa que hay compuestos orgánicos adheridos a la superficie de los nanotubos, esto es muy importante ya que estaría ocurriendo un envenenamiento de parte del contaminante a degradar, esto se podría solucionar llevando la película de nanotubo a 450°C para que se realice una limpieza, aparte en la gráfica 4.11 (b) se observa hay una disminución en la reflectancia de los enlaces Ti-O-Ti, Ti-O y Ti-OH, esto quiere decir que parte de los nanotubos se está desprendiendo, caso contrario con las gráficas 4.11 (a), grafica 4.12 y grafica 4.13 en donde se ve un incremento de la reflectancia de parte de



estos enlaces, lo cual indica que el titanio se sigue oxidando en el mismo proceso de degradación por fotoelectrocatalisis.

Para la voltametría cíclica de barrido se observa que en la gráfica 5.1 que cada película de nanotubos generado es un semiconductor, la señal que general es debido a la generación de los iones oxidrilos ( $\text{-OH}\cdot$ ) en la superficie de los nanotubos, en la formación de los oxidrilos cuando el potencial va de menos a más (desde  $-0.9\text{ V}$  hasta  $1.25\text{ V}$ ), y la liberación del mismo cuando se invierte la polaridad. La estructura que tienen nanotubos bien definidos (T1, T2, T3 y T5) tiene una gráfica continua sin un tipo de pico, en cambio los nanotubos ramificados (T4 y T6) hay la aparición de picos es debido a su superficie irregular, hay zonas donde genera mayor cantidad de iones oxidrilos lo que indica que no es homogéneo la superficie de estas películas, y cuando se invierte el barrido, de  $1.25\text{ V}$  hasta  $-0.9\text{ V}$ , por  $0.5\text{ V}$  se ve un pico, esto da entender que cuando se libera los iones oxidrilos se quedan atrapados o retenidos por la misma estructura ramificada, esto no conviene ya que al tener mucho tiempo retenido los iones oxidrilos tienen tiempo de vida muy corto ya que tiene un potencial de oxidación muy alto ( $E = 2.8\text{ V}$ ). Por estos motivos se recomienda utilizar la película de nanotubos que tengan una superficie homogénea como son las películas T1, T2, T3 y T5.

Las técnicas de espectroscopia UV-VIS y determinación de carbono orgánico total (TOC) se utiliza para describir el proceso de degradación por fotoelectrocatalisis y determina el porcentaje de degradación del contaminante "acid red 151". Por parte de espectroscopia UV-VIS se logró comparar el proceso de degradación del contaminante por fotoelectrocatalisis con fotocatalisis y fotolisis, siendo más evidente que el proceso de fotoelectrocatalisis supera a los demás procesos de degradación y también se observa que el procesos de degradación implica un





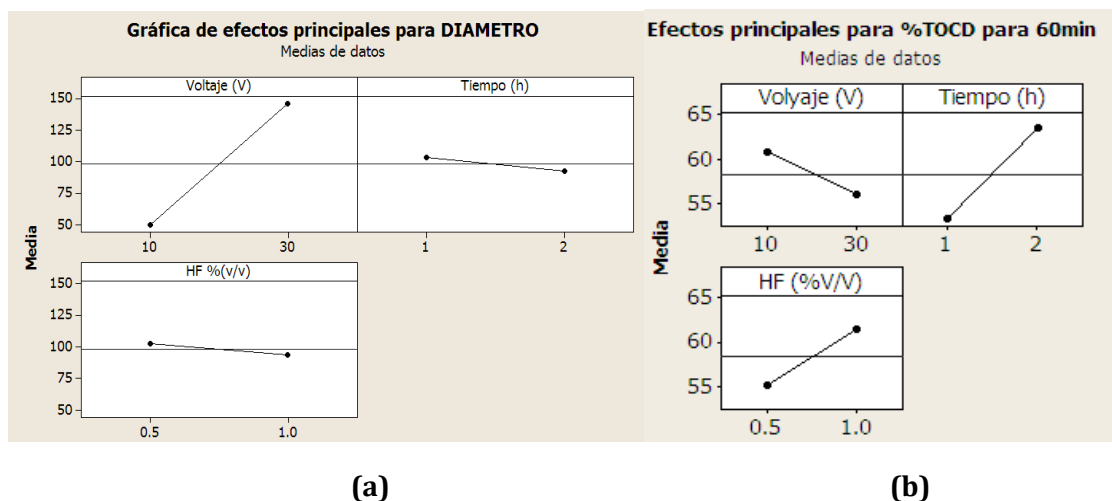
mecanismo de degradación muy poco conocido ya que en el proceso es evidente la aparición de varios compuestos provenientes de la oxidación de contaminante “acid red 151”, esto implicaría otro tipo de estudio más enfocado en el mecanismo de degradación ya usando un cromatógrafo líquida de alta eficacia HPLC, para lograr determinar los compuestos generados.

Con la determinación de carbono orgánico total se pudo obtener el porcentaje de carbono orgánico que se convirtió a carbono inorgánico (tabla 6.2), se tomó una muestra cada tres horas, se observa que para la primera hora T4 tiene un porcentaje de degradación más alto seguido de T6 y por ultimo T3. Esta tendencia se mantiene a la segunda hora y a la tercera hora casi todas las películas de nanotubos alcanzaron el mismo porcentaje de degradación. Cada película de nanotubos tiende a disminuir la velocidad de degradación, esto indica los nanotubos están adsorbiendo restos del contaminante, lo que conllevaría a un envenenamiento, la solución ya se mencionó anteriormente pero también se puede analizar otras posibilidades.

Con estos resultados (tabla 6.2) se utilizaron para los diseños factoriales  $2^{3-1}$  y  $2^2$ , como en el caso del diámetro promedio pero ahora se utilizara el porcentaje de carbono orgánico como superficie respuesta, se obtuvo los resultados en la tabla 6.4, se tomaron una muestra por cada hora y por cada hora se realizó el diseño factorial. En la primera hora de degradación los efectos del voltaje de anodización tienen un efecto negativo, en cambio el tiempo de anodización y la concentración de  $H_2F_2$  tiene un efecto positivo. Al pasar dos horas estos efectos cambian a excepción del efecto del tiempo de anodización, como se mencionó los nanotubos sufren de un envenenamiento al transcurrir el tiempo y esto puede provocar que interfiera en los efectos de los factores, entonces se considerara los efectos de obtenidos en la primera hora de degradación, si comparamos los efectos del



porcentaje de degradación con los efectos obtenidos en la determinación de diámetro promedio (figura 7.1):



**Figura 7.1: Efectos de los factores de anodización para el diámetro de los nanotubos (a) y porcentaje de degradación para los primera hora de degradación (b).**

Anteriormente se obtuvo unas condiciones de anodización para obtener un diámetro de nanotubo menor que los demás diámetro de nanotubos medidos, los efectos para el porcentaje de degradación también nos indica las mismas condiciones, potencial de anodización 10 V, tiempo de anodización 2 horas y concentración de  $H_2F_2$  de 1 % (V/V), para obtener un porcentaje de degradación a un más alta que el porcentaje ya obtenido. Todo indicaría que los nanotubos de diámetro pequeño, pero T1 tiene el menor diámetro de todos pero tiene el menor porcentaje de degradación, sí observamos la tabla 7.1 indicaría que tiene la menor altura relativamente a comparación de las demás alturas de los nanotubos, el que le sigue en altura es T2 que tiene el segundo porcentaje de degradación más bajo. Entonces la altura es grande comparado con los demás películas se tendrían una mayor área y en consecuencia una mayor porcentaje de degradación por la técnica de fotoelectrocatalisis, esto implicaría realizar una anodización eléctrica con estas condiciones, se tendría que realizar una nueva investigación alrededor de estas condiciones mediante un diseño factorial para así encontrar la



condiciones de optimización para un aumento en el porcentaje de degradación por fotoelectrocatalisis.

Con los resultados obtenidos por el momento se tendría que los nanotubos T4 tendrían un mayor porcentaje de degradación de 65%, pero no sería una buena opción para una futura aplicación ya que tiene a envenenarse rápidamente y tiene una estructura ramificada lo cual lo hace frágil, al simple contacto con algo duro tiende a desprenderse. En cambio T3 tiene un porcentaje 63% y una estructura de nanotubos muy homogénea y muy resistente a que se desprenda de la superficie de titanio.

# PARTE 3: CONCLUSIONES

---





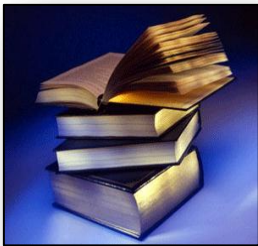
### PARTE 3: CONCLUSIONES

- Se obtuvieron y caracterizaron seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en láminas de titanio, se observó los cambios que se produce en las diámetro del nanotubo al variar los factores de la anodización electroquímica, para cada película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , cada película está identificada como T1, T2, T3, T4, T5 y T6 y sus diámetros promedio son 37 nm, 156 nm, 49 nm, 118 nm, 51 nm y 136 nm respectivamente.
- Se realizó la degradación por fotoelectrocatalisis del colorante “Acid red 151” usando como catalizador las seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  soportados en láminas de titanio por separado, obteniendo un porcentaje de degradación para cada película de nanotubo, las cuales están en la tabla 8.2.
- Se estudió las condiciones fisicoquímicas para la obtención de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de anodizado electroquímico.
- Al caracterizar las seis películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se observó el diámetro y las estructuras de los nanotubos mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) cuyos diámetro son T1 = 37 nm, T2 = 15 nm, T3 = 49nm, T4 = 118 nm, T5 = 52 nm y T6 = 136 nm. Se observó, mediante difracción de rayos X (DRX), que la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se formó encima de los planos cristalográficos del titanio, lo que indica que la película esta soportada en la placa de titanio. Se observó, mediante la espectroscopia infrarroja (FT-IR), que los enlaces en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  antes de la degradación por fotoelectrocatalisis son Ti-O-Ti, Ti-O y Ti-OH, y después de la degradación evidencia de compuestos orgánicos presentes la superficie de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Y se observó las propiedades semiconductoras de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante la Voltametría cíclica de Barrido (VC) obteniendo que los nanotubos de estructura ordenada liberan por completo los radicales  $-\text{OH}^\bullet$  generados en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  generados por fotoelectrocatalisis.



### PARTE 3: CONCLUSIONES

- Mediante el tratamiento estadístico, diseño factorial fraccionado ( $2^{k-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^k$ ), se determinó que los factores de la anodización electroquímica (concentración de  $H_2F_2$ , tiempo de anodización y potencial de anodización) afectan en las dimensiones de los nanotubos de  $TiO_2$ , obteniendo como resultado las condiciones para un diámetro menor que los ya medidos, cuyas condiciones son: potencial de anodización 10 V, tiempo de anodización 2 horas y concentración de  $H_2F_2$  de 1 % (V/V).
- Mediante el tratamiento estadístico PCA (análisis por componente), haciendo uso los espectros de difracción de rayos X (DRX) se determinó que los factores de la anodización electroquímica afectan en la morfología de los nanotubos.
- Se estudió las propiedades catalíticas de los nanotubos de  $TiO_2$  para degradación por fotoelectrocatalisis del colorante "Acid Red 151", haciendo uso de la espectroscopia UV-VIS, se determinó que la fotoelectrocatalisis es más eficiente que la fotocatalisis y fotólisis.
- Mediante el análisis TOC (carbón orgánico total) se determinó el porcentaje de degradación (tabla 8.2), obteniendo para T1, T2, T3, T4, T5 y T6 un porcentaje de degradación para la primera hora de degradación de 39.5 %, 47.4 %, 62.7 %, 65.5 %, 58.8 % y 64.4%, para la segunda y tercera se llega a un máximo de 88.6 % de degradación. También se observó cómo afectó los factores de la anodización electroquímica en la degradación del colorante "Acid Red 151", mediante diseño factorial fraccionado ( $2^{k-1}$ ) y diseño factorial completo ( $2^k$ ) (tabla 6.4) obteniendo como resultado las condiciones de anodización electroquímica para un mayor porcentaje de degradación por fotoelectrocatalisis, que son: potencial de anodización 10 V, tiempo de anodización 2 horas y concentración de  $H_2F_2$  de 1 % (V/V).



## CAPITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**CAPITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

---



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- [1] Nichela, Daniela Alejandra, Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton, 2011, pág. 1-5
- [2] Instituto Nacional de Estadística e Informática. Perú: Anuario de Estadísticas Ambientales 2014, pág. 103.
- [3] Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento. Diagnostico Situacional de los Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales en las EPS del Perú y Propuestas de Solución, 2008, pág. 5-7.
- [4] Z. Zainal, C.Y. Lee, M.Z. Hussein, A. Kassim, N.A. Yusof, Journal of Hazardous Materials 118 (2005) pág. 197-203.
- [5] Tinoco Gómez O. et al. Tratamiento de efluentes textiles con energía solar, Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Industrial, UNMSM. pág. 2-5.
- [6] Rehorek Astrid, Michael Tauber, Georg Gübitz. Ultrasonics Sonochemistry 11 (2004) pág. 177-182.
- [7] Bomhard E. M. y Herbold B. A. (2005) Crit. Rev. Toxicol. pág. 35, 783.
- [8] Farajzadeh M. A. y Rahmani N. A. (2005) Talanta 65, pág. 700.
- [9] *H. T. Clarke y W. R. Kirner (1941). "[Methyl Red](#)". [Org. Synth.](#); Coll. Vol. 1: pág. 374.*





- [10] March, J. "Advanced Organic Chemistry" 5th Ed. J. Wiley and Sons, 1992: New York. [pád. 471](#).
- [11] Ohme, R.; Preuschhof, H.; Heyne, H.-U. (1988). "[Azoethane](#)". [Org. Synth.](#); Coll. Vol. 6, [pág 78](#).
- [12] Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007) Hybrid treatment systems for dye wastewater. Crit. Revs. In Environ. Sci. Technol, [pág. 37](#), 315 -377.
- [13] Van der Zee, F., Villaverde, S. (2005) Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – A hort review of bioreactor studies. Water Research, [pág. 39](#), 1425-1440.
- [14] Anjaneyulu, Y., Sreedhara, N., Suman -Raj, D. (2005) Decolourization of industrial effluents -available methods and emerging technologies-a review. Revs. In Environ. Sci. and BioTechnol. , [pág 4](#), 245 -273.
- [15] Dos-Santos A., Cervantes F. y Van-Lier J., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, **98**, 2369-2385.
- [16] O'Neill, C., Hawkes, F., Hawkes, D., Lourenco, N., Pinheiro, H., Delée, (1994) Color in textile effluents: sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. J. Chem. Technol. Biotechnol., [pág. 74](#), 1009-1018.
- [17] Ekici, P., Leupold., Parlar, H. (2001) Degradability of selected dye metabolites in activated sludge systems. Chemosphere, [pág. 44](#), 721 -728.
- [18] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007) 382-394.



- [19] Zainal Z., Lee C.Y., Hussein M.Z., Kassim A., Yusof N.A., *Journal of Hazardous Materials* 118 (2005) 197-203.
- [20] R. I. Jaffe and N. E. Promisel, (Ed.), *The science, technology, and application of titanium: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Titanium, 1968, London, Pergamon Press, 1970.*
- [21] A. Fujishima and K. Honda *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode* (1972), pág. 238, 37.
- [22] Fujishima A., Hashimoto K. and Watanabe T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, USA, (1999).
- [23] R. J. Magyar, S. Tretiak, Y. Gao, H. L. Wang and A. P. Shreve, *Chem. Phys. Lett.*, (2005), pág. 401, 149.
- [24] Chen X. & Mao S. S. *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. Chem. Rev* (2007), pág 107, 2891–2959
- [25] H. H. Ou and S. L. Lo, *Sep. Purif. Technol. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application* (2007), pág. 58, 179.
- [26] C. A. Grimes, *J. Mater. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO<sub>2</sub> nanotubes, Chem Rev*, (2007), pág. 17, 1451.
- [27] Morrison S. R., *“Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes”*, Plenum Press, New York, 1980.



- [28] Ellis A.B., Geselbracht M.J., Johnson B.J., Lisensky G.C. y Robinson W.R., "General Chemistry, A Materials Science Companion"; American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- [29] Lewis N.S., Rosenbluth M.L., "Photocatalysis, Fundamentals and Applications"; N. Serpone, E. Pelizzetti, Caps. 3 y 4, Eds.; John Wiley, New York, 1989.
- [30] Castellan G.W., "Fisicoquímica". 2da. Edición. Editorial Fondo Educativo Interamericano. S.A. México. 1976.
- [31] Hsien Yu-Hsiang, Chang Chi-Fu, Chen Yu-Huang, Cheng Soofin. Photodegradation of Aromatic Pollutants in Water Over TiO<sub>2</sub> Supported on Molecular Sieves. *Applied Catalysis B: Environmental* (2001), pág. 31, 241-249,.
- [32] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Report* 48 (2003), pág. 53-229.
- [33] Vallés G., González-Melendi P., González-Carrasco J.L, Saldaña L., Sánchez-Sabaté E., Munuera L., Vilaboa N., Differential inflammatory macrophage response to rutile and titanium particles, *Biomaterials* 27 (2006) pág. 5199-5211.
- [34] Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A., Patton B.R., Akbar S.A., Dutta P.K., Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 79 (2001), pág.17-27.
- [35] Z.M. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Influence of crystallinity on CO gas sensing for TiO<sub>2</sub> films, *Materials Science and Engineering B* 164 (2009), pág. 38-43.



- [36] T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, en: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), "Photocatalytic purification and treatment of water and air", Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [37] P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1999), pág. 4094-4098.
- [38] Carneiro J.O., Teixeira V., Portinha A., Dupák L., Magalhães A., Coutinho P., Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by dc reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 78 (2005) pág. 37-46.
- [39] Wang X.C., Yu J.C., Ho C., Hou Y.D., et al., "Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania" *Langmuir* (2005), pág. 2552-2555.
- [40] Smarsly B., Grosso D., Brezesinski T., et al., "Highly crystalline cubic mesoporous TiO<sub>2</sub> with 10 nm pore diameter made with a new block copolymer Template" *Chem. Mater.* (2004), pág. 2948-2951.
- [41] Corma A., "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* (1997), pág. 2373-2376.
- [42] Okitsu K., Ashokkumar M., Grieser F., "Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency" *J. Phys. Chem* (2005). (B109) 20673-20677.
- [43] F. Jiao, P.G. Bruce, "Two-and three-dimensional mesoporous iron oxide with



- microporous wair Chem. Int. Ed. (2004) (43) 595-598..
- [44] Hamed Arami, Mahyar Mazloumi, Razieh Khalifehzadeh, S.K. Sadrnezhaad."Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles" Materials Letters (2007) (61) 4559-4561.
- [45] Yang Liu, Yan Li, Yuntao Wang, Lei Xie, Jie Zheng, Xingguo Li."Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macroporous TiO<sub>2</sub> for oxidation of toluene" Journal of Hazardous Materials, (2008) (150) 153-157.
- [46] Baozhu Tian, Feng Chen, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. "Influence of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO<sub>2</sub> prepared under ultrasound irradiation" Journal of Colloid and Interface Science, (2006) (303) 142-148.
- [47] Tsuchiya H, Macak JM, Taveira L, Balaur E, Ghicov A, Sirotina K, et al. Electrochem Commun (2005), pág. 7: 576.
- [48] Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. Electrochem Solid-State Lett (2003), pág. 6: B12.
- [49] Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity HUI-FANG ZHUANG, CHANG-JIAN LINYUE-KUN LAI, LAN SUN, AND JING LI.
- [50] EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ANODIZADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>. Vianney Quijada, Maryuri Conde, Ronald Vargas, Sergio Blanco.



- [51] Yasuda K, Schmuki P. Electrochim, Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$  electrolytes, Acta (2007), vol. 52, pág. 4053.
- [52] Sun L. y Bolton J.R., Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in  $\text{TiO}_2$  suspensions, J.Phys.Chem, (1996), pág 4127-4134.
- [53] Pleskov V.C. y Gurevich Yu. Ya., "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York, 1986.
- [54] Morrison S. R., "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes", Plenum Press, New York, 1980.
- [55] R. Memming, Topics in Current Chemistry, 169,(1994), pág. 105-181
- [56] E.H. Rhoderick, "Metal semiconductor contacts", Clarendon, Oxford, 1978.
- [57] A. Many, Surface Science, Vol. I, 461. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975.
- [58] H. Gerischer: Electron-transfer kinetics of redox reactions at the semiconductor/electrolyte contact. A new approach. J. Phys. Chem. (1991), pág. 1356.
- [59] V.C. Pleskov y Yu. Ya. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York, 1986.
- [60] a) A. Hagfeldt y S.E. Lindquist, Solar Energy Materials and Solar Cells, 32 , 245 (1994).



- [61] Seto J. Y. W., The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46 (1975), pág 5247.
- [62] P.A. Mandelbaum, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y S.A. Bilmes, Photoelectrooxidation of Alcohols on Titanium Dioxide Thin Film Electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 103, 5505 (1999).
- [63] Keith S., "Electrochemical Processes for Clean Technology", University of Newcastle, UK, 1990.
- [64] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", cap 2, NY, London, Willey, 1960.
- [65] Candal R.J., Zeltner W.A. y Anderson M.A., *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3443-3451 (2000).
- [66] R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Adv Oxd. Tech.*, 3, 270-276 (1998).
- [67] P. Fernandez-Ibañez, S. Malato y O. Enea, *Catalysis Today*, 54, 329-339 (1999).
- [68] J.A. Byrne, B. Eiggins y W. Byres, Advanced Oxidation Techniques Workshop, AOTs-6 and TiO<sub>2</sub> 5th Conference, London, Ontario, Canadá, Junio 2000.
- [69] J. Rodríguez, M. Gómez, S.E. Lindquist y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 360, 250-255 (2000).
- [70] R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Advanced Oxidation Techniques*

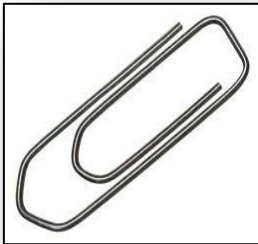


- Workshop, AOTs-5 and TiO<sub>2</sub> 4th Conference, Albuquerque, New Mexico, USA, Mayo 1999.
- [71] I.M. Butterfield, P.A. Christensen, T.P. Curtis y J. Gunlazuardi, *Wat. Res.*, 31, 675-677 (1997).
- [72] Jorge Ayala Mina, Richard Pardo Mercado, OPTIMIZACION POR DISENOS EXPERIMENTALES CON APLICACIONES EN INGENIERIA, CONCYTEC (1995), pág. 38-42.
- [73] J. Ferré, F. X. Rius *Técnicas de Laboratorio*, 274, 2002, 648-652.
- [74] Joan Ferré, EL DISEÑO FACTORIAL COMPLETO 2<sup>k</sup>, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica Universidad Rovira i Virgili,(2008), pág. 1-10.
- [75] Luis Cayuela, Análisis multivariante, EcoLab, Centro Andaluz de Medio Ambiente, Universidad de Granada – Junta de Andalucía, (2010), pág. 158.
- [76] Jackson J.E., *A Users Guide to Principal Components*. New York: John Wiley; (1991).
- [77] Wold S, Esbensen K, Geladi P Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Sys* (1987) pág. 37-52.
- [78] **Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity HUI-FANG ZHUANG, CHANG-JIAN LINYUE-KUN LAI, LAN SUN, AND JING LI**
- [79] Vianney Quijada, Maryuri Conde, Ronald Vargas, Sergio Blanco EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ANODIZADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS





- CARACTERÍSTICAS DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>; Applied Catalysis B. Environmental: 89(1-2), 142-148.
- [81] Shapiro, S. S. and Wilk, M. B. (1965). "Analysis of variance test for normality (complete samples)":  
<http://sci2s.ugr.es/keel/pdf/algorithm/articulo/shapiro1965.pdf>
- [82] Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-irvAid,(1993).
- [83] Pcpdfwin. (1998). [Newtown Square, PA]: The Centre; Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monoar. 25, 7,83 (1969).
- [84] Pcpdfwin. (1998). [Newtown Square, PA]: The Centre; Swanson, Tatge, Private Communication. (1950).
- [85] Pcpdfwin. (1998). [Newtown Square, PA]: The Centre; Smith. Zolensky. Dept. Geol Sciences. Penn Stale Univ.. University Park. FA, USA. ICDD Grant-in-Aid, (1979).
- [86] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, pagina [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=51600](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=51600)
- [87] ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, DAVID J. KIEMLE; SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS; Suite University of New York College of Environmental Science & Forestry; JOHN WILEY & SONS. INC; 2005; pag. 80 – 108.
- [88] F. Babonneau, L. Bois, J. Livage, S. Dire. "Estructural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using silicon-29 MAS-NMR spectroscopy". Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 286. 1993. pp. 289-294.
- [89] Ouyang F, Kondo J, Maruya K, and Domen K, (1997) J. of Phys. Chem. B, 101, 4867.



## CAPITULO IX: ANEXO

---

### **CAPITULO IX: ANEXO.**

**9.1. ANEXO 1**

**9.2. ANEXO 2**

**9.3. ANEXO 3**

---



## 9.1. ANEXO 1

www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/210781?lang=en&region=PE

**SIGMA-ALDRICH**

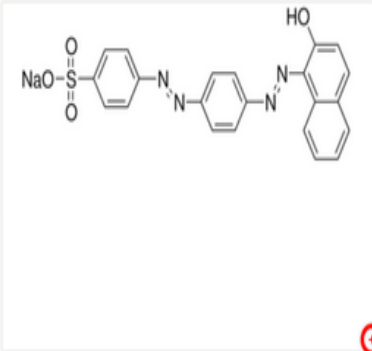
200,000+ PRODUCTS | 500+ SERVICES | Featured INDUSTRIES | Hello, Sign In. ACCOUNT | 24/7 SUPPORT | 0 Items ORDER

Peru Home > 210781 - Acid Red 151

210781 SIGMA-ALDRICH  
**Acid Red 151**  
Dye content 40 %

MSDS | SIMILAR PRODUCTS

CAS Number 6406-56-0 | Empirical Formula (Hill Notation) C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>4</sub>S | Molecular Weight 454.43  
Colour Index Number 26900 | EC Number 229-029-9 | MDL number MFCD00003903  
PubChem Substance ID 24852556



Purchase | Safety & Documentation | Peer-Reviewed Papers 2

### Properties

|             |                              |
|-------------|------------------------------|
| composition | Dye content, 40%             |
| absorption  | $\lambda_{max}$ 512 nm (2nd) |
|             | $\lambda_{max}$ -356 nm      |

### Price and Availability

Product 210781 has been discontinued. Contact Technical Service

Your Selected institution is: American University  
change

Beil. 16,280

## Customers Also Viewed



# CAPITULO IX: ANEXO

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| SIGMA-ALDRICH   |  |             |
| MATERIAL SAFETY DATA SHEET  |  |             |
| Date Printed: 25.01.2014  |  |             |
| Date Updated: 31.01.2006  |  |             |
| Version 1.3   |  |             |
| Section 1 - Product and Company Information   |  |             |
| Product Name  | ACID RED 151 (C.I. 26900)  |             |
| Product Number  | 210781   |             |
| Brand   | SIAL   |             |
| Company   | Sigma-Aldrich  |             |
| Address   | 3050 Spruce Street   |             |
|   | SAINT LOUIS MO 63103 US  |             |
| Technical Phone:  | 800-325-5832   |             |
| Fax:  | 800-325-5052   |             |
| Emergency Phone:  | 314-776-6555   |             |
| Section 2 - Composition/Information on Ingredient   |  |             |
| Substance Name  | CAS #  | SARA 313    |
| ACID RED 151  | 6406-56-0  | No          |
| Formula   | C22H16N4O4S.Na   |             |
| Synonyms  | Acid Red 151 * Amacid Neutral Red BM * Aro Silk Red 3B * Benzyl Red G * Calcocid Milling Red 3R * Cloth Scarlet * C.I. 26900 * C.I. Acid Red 151 * C.I. Acid Red 151, monosodium salt * Fast Silk Red TR * Merpacyl Red L * Monosodium 4-((4-(D-hydroxy-1-naphthalenylazo)phenyl)azo)nemesulfonate * Polan Red ER * Red L * Silk Red B * Silk Red 3B * Silk Scarlet GL * Tetradid Milling Scarlet GP |             |
| RTCS Number:  | DB7084500  |             |
| Section 3 - Hazards Identification  |  |             |
| EMERGENCY OVERVIEW  |  |             |
| Caution: Avoid contact and inhalation.  |  |             |
| For additional information on toxicity, please refer to Section 11.   |  |             |
| Section 4 - First Aid Measures  |  |             |
| ORAL EXPOSURE   |  |             |
| If swallowed, wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician.                                       |  |             |
| INHALATION EXPOSURE   |  |             |
| If inhaled, remove to fresh air. If breathing becomes difficult, call a physician.  |  |             |
| DERMAL EXPOSURE   |  |             |
| In case of skin contact, flush with copious amounts of water for at least 15 minutes. Remove contaminated clothing and shoes. |  |             |
| SIAL  | www.sigma-aldrich.com  | Page 1 of 4 |

|   |                       |             |
|---|-----------------------|-------------|
| Call a physician.   |                       |             |
| EYE EXPOSURE  |                       |             |
| In case of contact with eyes, flush with copious amounts of water for at least 15 minutes. Assure adequate flushing by separating the eyelids with fingers. Call a physician.             |                       |             |
| Section 5 - Fire Fighting Measures  |                       |             |
| FLASH POINT   |                       |             |
| N/A   |                       |             |
| AUTOIGNITION TEMP   |                       |             |
| N/A   |                       |             |
| FLAMMABILITY  |                       |             |
| N/A   |                       |             |
| EXTINGUISHING MEDIA   |                       |             |
| Suitable: Water spray. Carbon dioxide, dry chemical powder, or appropriate foam.  |                       |             |
| FIREFIGHTING  |                       |             |
| Protective Equipment: Wear self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes. Specific Hazard(s): Emits toxic fumes under fire conditions. |                       |             |
| Section 6 - Accidental Release Measures   |                       |             |
| PROCEDURE(S) OF PERSONAL PRECAUTION(S)  |                       |             |
| Wear protective equipment.  |                       |             |
| METHODS FOR CLEANING UP   |                       |             |
| Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal. Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.   |                       |             |
| Section 7 - Handling and Storage  |                       |             |
| Section 8 - Exposure Controls / PPE   |                       |             |
| ENGINEERING CONTROLS  |                       |             |
| Mechanical exhaust required.  |                       |             |
| PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT   |                       |             |
| Other: Wear appropriate government approved respirator, chemical-resistant gloves, safety goggles, other protective clothing.   |                       |             |
| Section 9 - Physical/Chemical Properties  |                       |             |
| Molecular Weight  | 454,4400 AMU          |             |
| pH  | N/A                   |             |
| BP/MP Range   | N/A                   |             |
| MP/MP Range   | N/A                   |             |
| Freezing Point  | N/A                   |             |
| Vapor Pressure  | N/A                   |             |
| Vapor Density   | N/A                   |             |
| Saturated Vapor Conc.   | N/A                   |             |
| SIAL  | www.sigma-aldrich.com | Page 2 of 4 |

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| Bulk Density  | N/A  |             |
| Odor Threshold  | N/A  |             |
| Volatility  | N/A  |             |
| VOC Content   | N/A  |             |
| Water Content   | N/A  |             |
| Solvent Content   | N/A  |             |
| Evaporation Rate  | N/A  |             |
| Viscosity   | N/A  |             |
| Surface Tension   | N/A  |             |
| Partition Coefficient   | N/A  |             |
| Decomposition Temp.   | N/A  |             |
| Flash Point   | N/A  |             |
| Explosion Limits  | N/A  |             |
| Flammability  | N/A  |             |
| Autoignition Temp   | N/A  |             |
| Refractive Index  | N/A  |             |
| Optical Rotation  | N/A  |             |
| Miscellaneous Data  | N/A  |             |
| Solubility  | N/A  |             |
| N/A - not available   |  |             |
| Section 10 - Stability and Reactivity   |  |             |
| STABILITY   |  |             |
| Stable: Stable.   |  |             |
| HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS  |  |             |
| Hazardous Decomposition Products: Carbon monoxide, Carbon dioxide, Nitrogen oxides, Sulfur oxides.  |  |             |
| HAZARDOUS POLYMERIZATION  |  |             |
| Hazardous Polymerization: Will not occur  |  |             |
| Section 11 - Toxicological Information  |  |             |
| ROUTE OF EXPOSURE   |  |             |
| Multiple Routes: May be harmful by inhalation, ingestion, or skin absorption. May cause irritation. |  |             |
| CONDITIONS AGGRAVATED BY EXPOSURE   |  |             |
| The toxicological properties have not been thoroughly investigated.                                 |  |             |
| TOXICITY DATA   |  |             |
| Oral  |  |             |
| Rat   | 7736,000000 mg/kg  |             |
| LD50  |  |             |
| Remarks:  | Kidney, Ureter, Bladder:Other changes in urine composition, Nutritional and Gross Metabolic:Weight loss or decreased weight gain. Sense Organs and Special Senses (Nose, Eye, Ear, and Taste):Eye:Chromodacryorrhea. |             |
| Section 12 - Ecological Information   |  |             |
| No data available.  |  |             |
| Section 13 - Disposal Considerations  |  |             |
| SIAL  | www.sigma-aldrich.com  | Page 3 of 4 |

|   |                       |             |
|---|-----------------------|-------------|
| APPROPRIATE METHOD OF DISPOSAL OF SUBSTANCE OR PREPARATION  |                       |             |
| Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber. Observe all federal, state, and local environmental regulations.  |                       |             |
| Section 14 - Transport Information  |                       |             |
| DOT   |                       |             |
| Proper Shipping Name: None  |                       |             |
| Non-Hazardous for Transport: This substance is considered to be non-hazardous for transport.  |                       |             |
| IATA  |                       |             |
| Non-Hazardous for Air Transport: Non-hazardous for air transport.   |                       |             |
| Section 15 - Regulatory Information   |                       |             |
| US CLASSIFICATION AND LABEL TEXT  |                       |             |
| US Statements: Caution: Avoid contact and inhalation.   |                       |             |
| UNITED STATES REGULATORY INFORMATION  |                       |             |
| SARA LISTED: No   |                       |             |
| TSCA INVENTORY ITEM: Yes  |                       |             |
| CANADA REGULATORY INFORMATION   |                       |             |
| WMIS Classification: This product has been classified in accordance with the hazard criteria of the CFR, and the MSDS contains all the information required by the CFR.   |                       |             |
| DSL: Yes  |                       |             |
| NDSL: No  |                       |             |
| Section 16 - Other Information  |                       |             |
| DISCLAIMER  |                       |             |
| For R&D use only. Not for drug, household or other uses.  |                       |             |
| WARRANTY  |                       |             |
| The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Inc., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale. Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. |                       |             |
| SIAL  | www.sigma-aldrich.com | Page 4 of 4 |





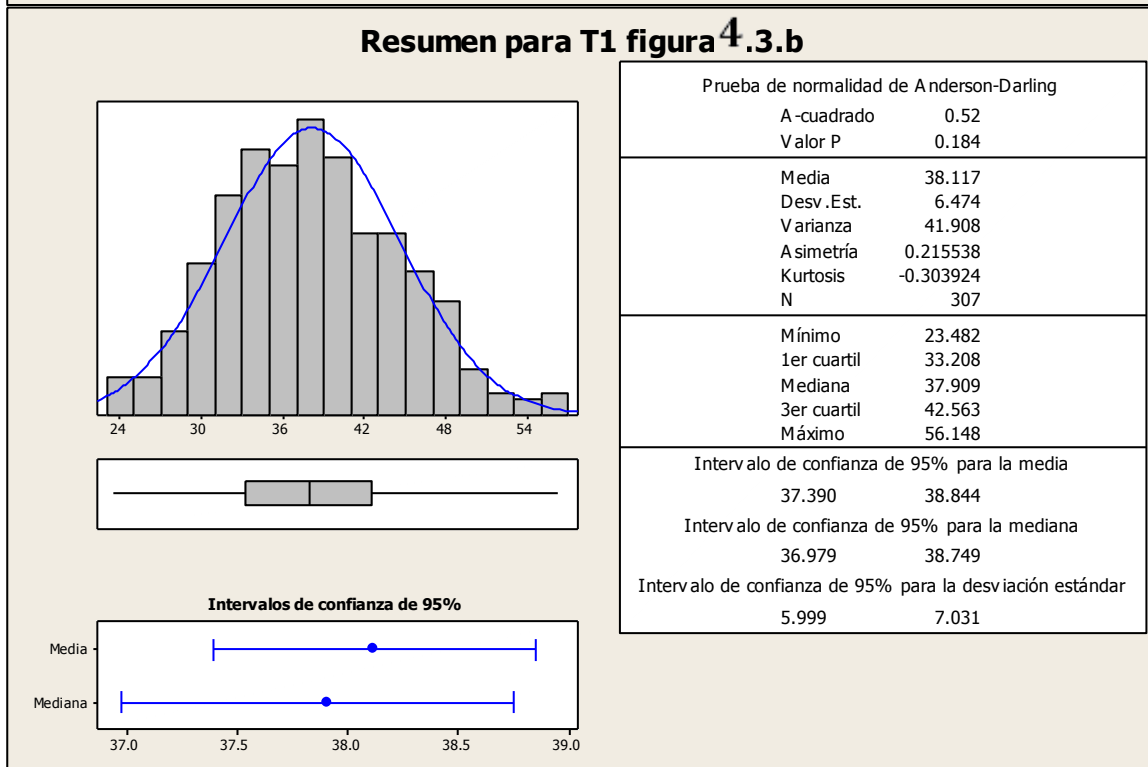
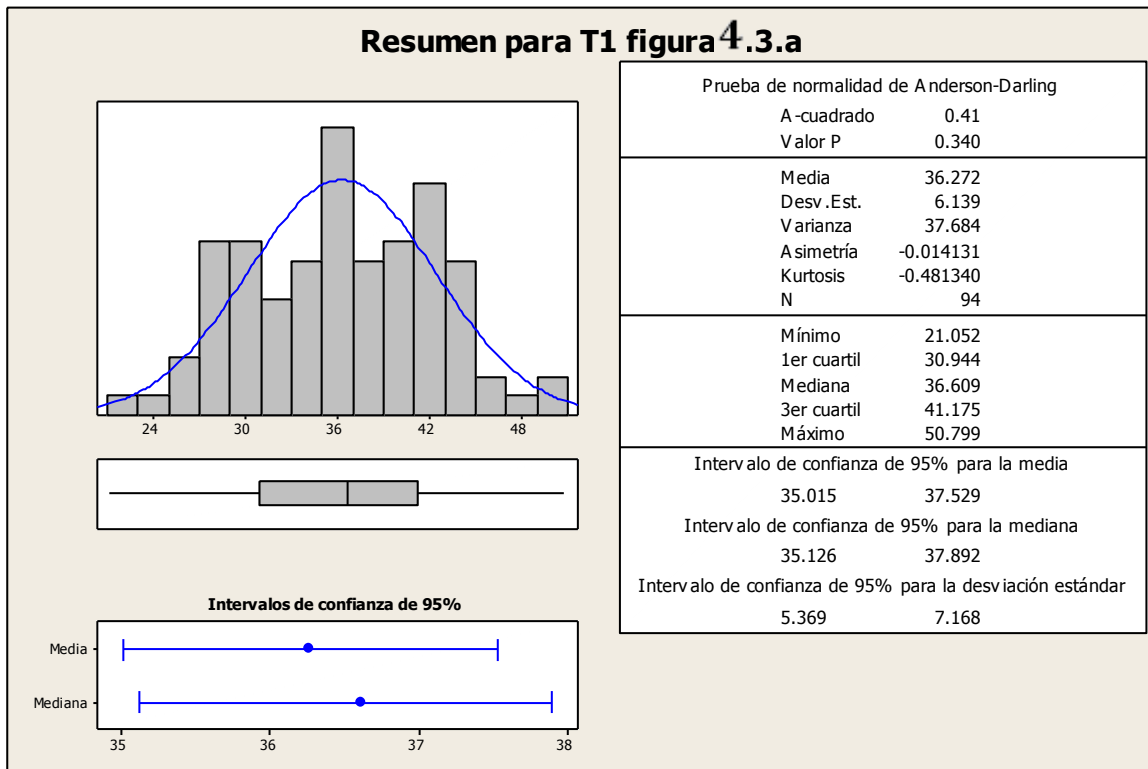






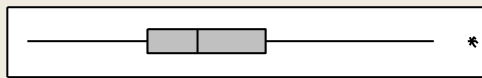
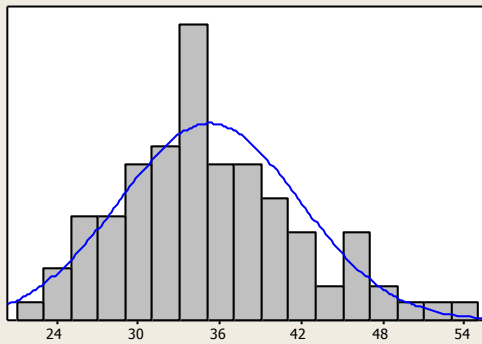


### 9.1. ANEXO 2

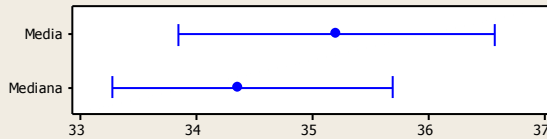




### Resumen para T1 figura 4.3.c

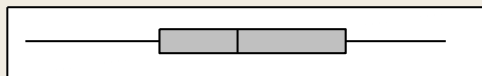
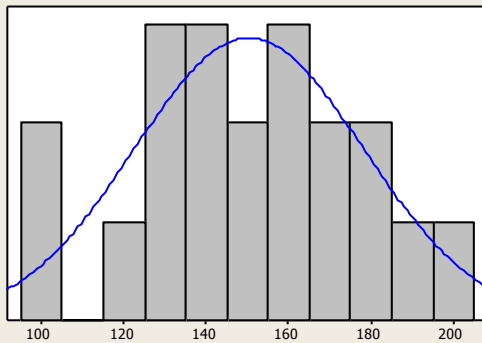


Intervalos de confianza de 95%

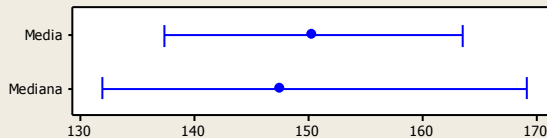


|   |          |
|---|----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |          |
| A-cuadrado  | 0.50     |
| Valor P   | 0.209    |
| Media   | 35.212   |
| Desv .Est.  | 6.631    |
| Varianza  | 43.977   |
| Asimetría   | 0.484033 |
| Kurtosis  | 0.088843 |
| N   | 94       |
| Mínimo  | 21.818   |
| 1er cuartil   | 30.608   |
| Mediana   | 34.371   |
| 3er cuartil   | 39.388   |
| Máximo  | 54.537   |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |          |
| 33.854  | 36.571   |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |          |
| 33.279  | 35.690   |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |          |
| 5.800   | 7.743    |

### Resumen para T2 figura 4.4.a



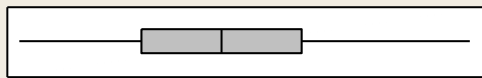
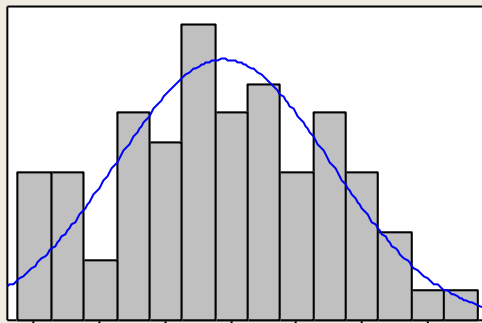
Intervalos de confianza de 95%



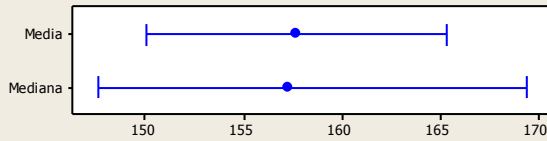
|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.21      |
| Valor P   | 0.835     |
| Media   | 150.34    |
| Desv .Est.  | 27.91     |
| Varianza  | 778.81    |
| Asimetría   | -0.186141 |
| Kurtosis  | -0.513344 |
| N   | 20        |
| Mínimo  | 95.98     |
| 1er cuartil   | 128.77    |
| Mediana   | 147.55    |
| 3er cuartil   | 173.76    |
| Máximo  | 198.21    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 137.28  | 163.40    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 131.96  | 169.10    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 21.22   | 40.76     |



### Resumen para T2 figura 4.4.b

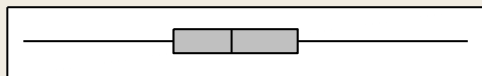
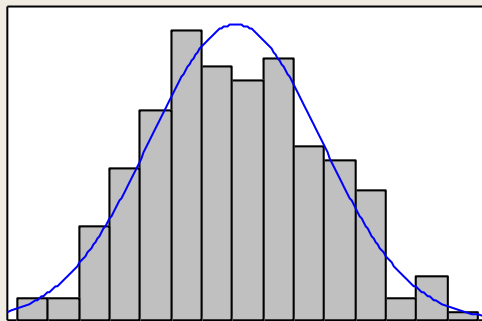


Intervalos de confianza de 95%

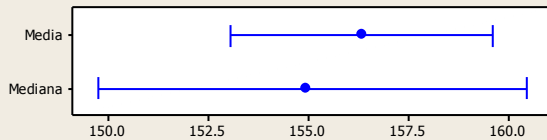


|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.23               |
| Valor P   | 0.789              |
| Media   | 157.64             |
| Desv. Est.  | 32.57              |
| Varianza  | 1060.87            |
| Asimetría   | 0.013311           |
| Kurtosis  | -0.719096          |
| N   | 72                 |
| Mínimo  | 95.19              |
| 1er cuartil   | 132.34             |
| Mediana   | 157.27             |
| 3er cuartil   | 181.49             |
| Máximo  | 232.60             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 149.99      165.30 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 147.58      169.41 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 27.98      38.97   |

### Resumen para T2 figura 4.4.c



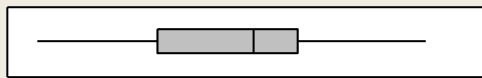
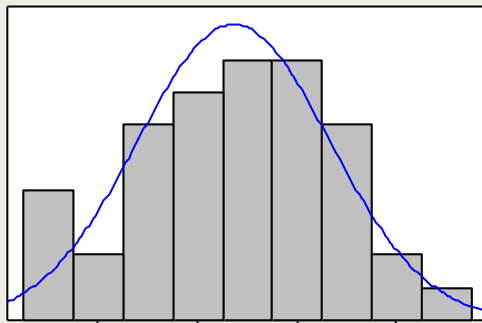
Intervalos de confianza de 95%



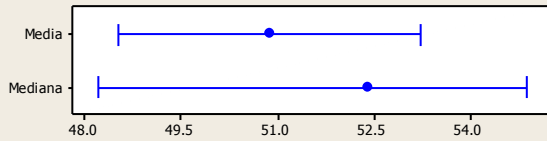
|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.62               |
| Valor P   | 0.109              |
| Media   | 156.30             |
| Desv. Est.  | 28.08              |
| Varianza  | 788.25             |
| Asimetría   | 0.118414           |
| Kurtosis  | -0.485872          |
| N   | 287                |
| Mínimo  | 86.61              |
| 1er cuartil   | 135.96             |
| Mediana   | 154.92             |
| 3er cuartil   | 176.28             |
| Máximo  | 231.56             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 153.04      159.56 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 149.72      160.43 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 25.95      30.58   |



### Resumen para T3 figura 4.5.a

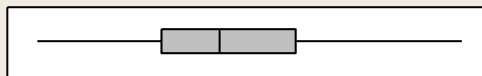
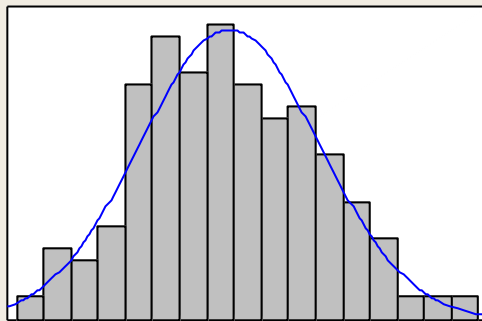


Intervalos de confianza de 95%

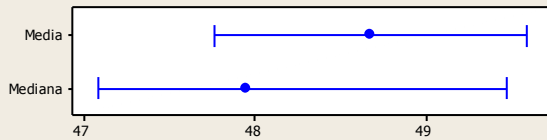


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.29      |
| Valor P   | 0.587     |
| Media   | 50.882    |
| Desv. Est.  | 7.729     |
| Varianza  | 59.738    |
| Asimetría   | -0.295943 |
| Kurtosis  | -0.432148 |
| N   | 44        |
| Mínimo  | 35.075    |
| 1er cuartil   | 44.736    |
| Mediana   | 52.424    |
| 3er cuartil   | 55.981    |
| Máximo  | 66.381    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 48.532  | 53.232    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 48.203  | 54.873    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 6.386   | 9.793     |

### Resumen para T3 figura 4.5.b



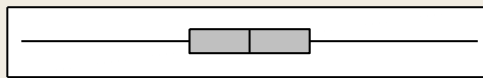
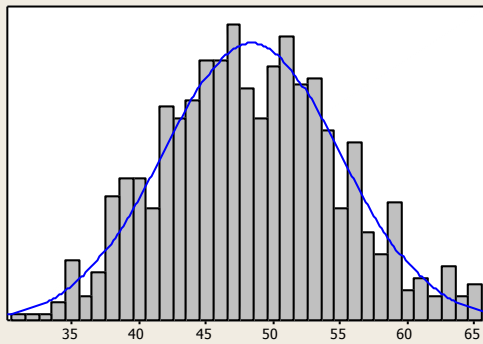
Intervalos de confianza de 95%



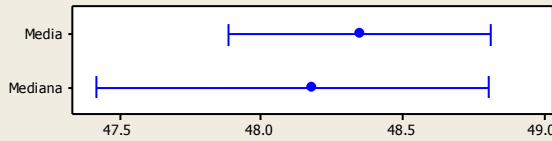
|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.50      |
| Valor P   | 0.206     |
| Media   | 48.675    |
| Desv. Est.  | 6.597     |
| Varianza  | 43.526    |
| Asimetría   | 0.180411  |
| Kurtosis  | -0.402469 |
| N   | 203       |
| Mínimo  | 34.546    |
| 1er cuartil   | 43.668    |
| Mediana   | 47.947    |
| 3er cuartil   | 53.584    |
| Máximo  | 65.786    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 47.762  | 49.588    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 47.080  | 49.472    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 6.012   | 7.310     |



### Resumen para T3 figura 4.5.c

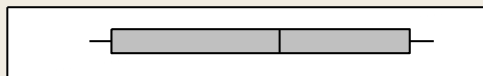
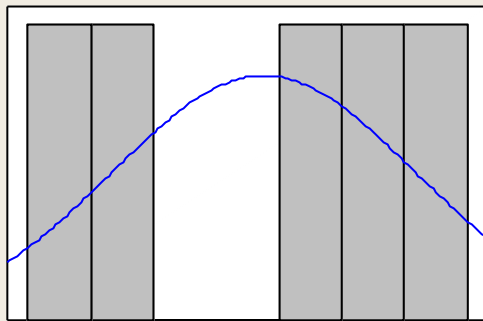


Intervalos de confianza de 95%

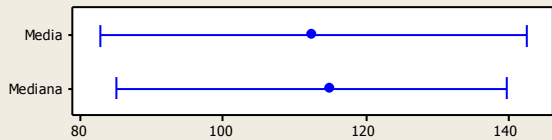


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.66      |
| Valor P   | 0.087     |
| Media   | 48.348    |
| Desv. Est.  | 6.541     |
| Varianza  | 42.790    |
| Asimetría   | 0.157731  |
| Kurtosis  | -0.334316 |
| N   | 768       |
| Mínimo  | 31.255    |
| 1er cuartil   | 43.783    |
| Mediana   | 48.178    |
| 3er cuartil   | 52.686    |
| Máximo  | 65.261    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 47.884  | 48.811    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 47.416  | 48.802    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 6.230   | 6.886     |

### Resumen para T4 figura 4.6.a



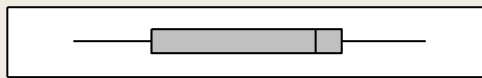
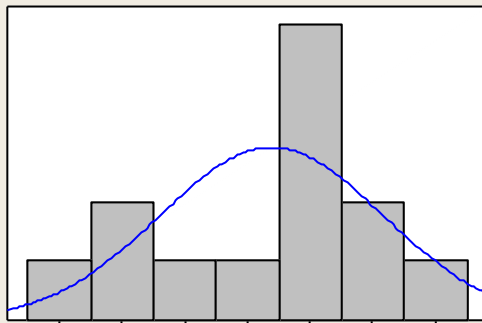
Intervalos de confianza de 95%



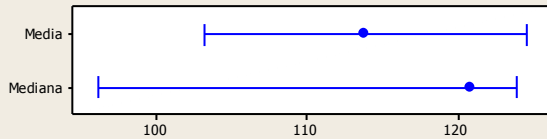
|   |          |
|---|----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |          |
| A-cuadrado  | 0.26     |
| Valor P   | 0.523    |
| Media   | 112.59   |
| Desv. Est.  | 24.15    |
| Varianza  | 583.32   |
| Asimetría   | -0.10485 |
| Kurtosis  | -2.57334 |
| N   | 5        |
| Mínimo  | 84.86    |
| 1er cuartil   | 88.14    |
| Mediana   | 115.06   |
| 3er cuartil   | 135.80   |
| Máximo  | 139.80   |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |          |
| 82.60   | 142.58   |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |          |
| 84.86   | 139.80   |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |          |
| 14.47   | 69.40    |



### Resumen para T4 figura 4.6.b

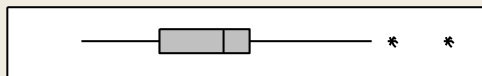
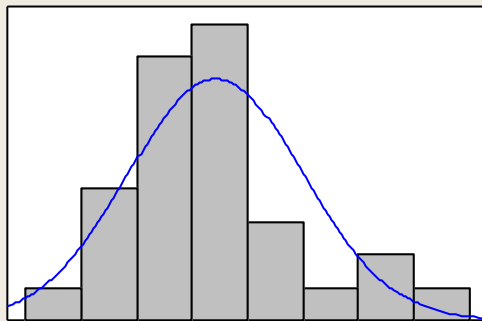


Intervalos de confianza de 95%

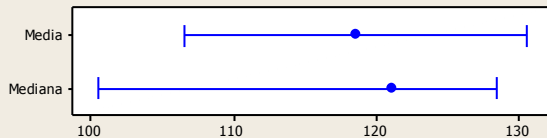


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.70      |
| Valor P   | 0.052     |
| Media   | 113.83    |
| Desv. Est.  | 17.78     |
| Varianza  | 316.02    |
| Asimetría   | -0.634811 |
| Kurtosis  | -0.843173 |
| N   | 13        |
| Mínimo  | 82.28     |
| 1er cuartil   | 94.51     |
| Mediana   | 120.89    |
| 3er cuartil   | 124.87    |
| Máximo  | 138.47    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 103.08  | 124.57    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 96.08   | 123.86    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 12.75   | 29.34     |

### Resumen para T4 figura 4.6.c



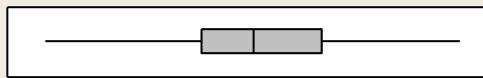
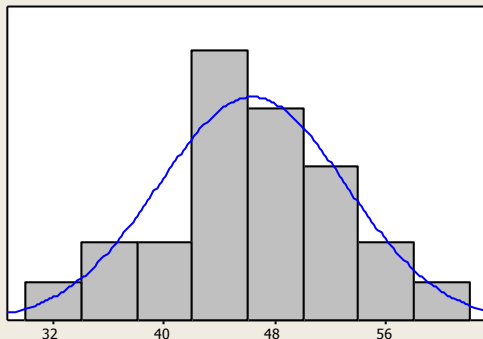
Intervalos de confianza de 95%



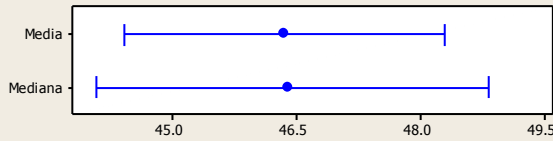
|   |          |
|---|----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |          |
| A-cuadrado  | 0.52     |
| Valor P   | 0.174    |
| Media   | 118.52   |
| Desv. Est.  | 31.54    |
| Varianza  | 994.68   |
| Asimetría   | 0.816024 |
| Kurtosis  | 0.818848 |
| N   | 29       |
| Mínimo  | 69.81    |
| 1er cuartil   | 98.01    |
| Mediana   | 121.10   |
| 3er cuartil   | 130.75   |
| Máximo  | 202.22   |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |          |
| 106.52  | 130.51   |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |          |
| 100.45  | 128.46   |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |          |
| 25.03   | 42.65    |



### Resumen para T5 figura 4.7.a

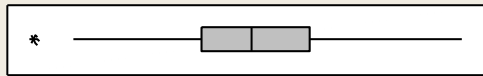
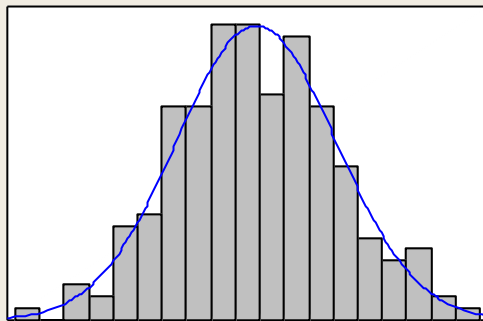


Intervalos de confianza de 95%

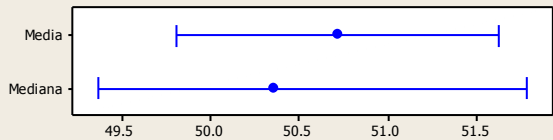


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.19      |
| Valor P   | 0.891     |
| Media   | 46.346    |
| Desv. Est.  | 6.748     |
| Varianza  | 45.534    |
| Asimetría   | -0.128911 |
| Kurtosis  | -0.179703 |
| N   | 49        |
| Mínimo  | 31.392    |
| 1er cuartil   | 42.684    |
| Mediana   | 46.394    |
| 3er cuartil   | 51.276    |
| Máximo  | 61.322    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 44.408  | 48.285    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 44.073  | 48.819    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 5.627   | 8.430     |

### Resumen para T5 figura 4.7.b



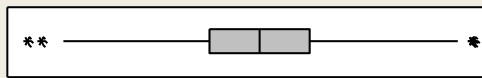
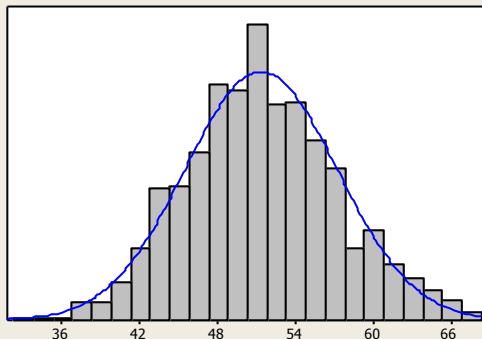
Intervalos de confianza de 95%



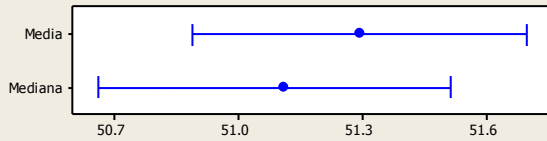
|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.17      |
| Valor P   | 0.937     |
| Media   | 50.713    |
| Desv. Est.  | 6.547     |
| Varianza  | 42.868    |
| Asimetría   | 0.084007  |
| Kurtosis  | -0.134110 |
| N   | 204       |
| Mínimo  | 32.402    |
| 1er cuartil   | 46.264    |
| Mediana   | 50.358    |
| 3er cuartil   | 55.134    |
| Máximo  | 67.510    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 49.809  | 51.617    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 49.366  | 51.776    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 5.968   | 7.253     |



### Resumen para T5 figura 4.7.c

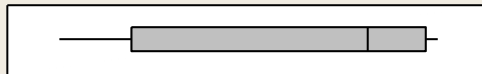
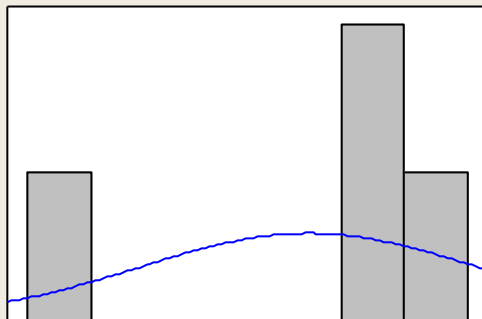


Intervalos de confianza de 95%

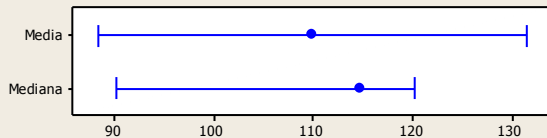


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.63      |
| Valor P   | 0.102     |
| Media   | 51.294    |
| Desv. Est.  | 5.870     |
| Varianza  | 34.456    |
| Asimetría   | 0.135983  |
| Kurtosis  | -0.062201 |
| N   | 815       |
| Mínimo  | 33.219    |
| 1er cuartil   | 47.318    |
| Mediana   | 51.112    |
| 3er cuartil   | 55.060    |
| Máximo  | 67.631    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 50.890  | 51.697    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 50.662  | 51.513    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 5.598   | 6.170     |

### Resumen para T6 figura 4.8.a



Intervalos de confianza de 95%

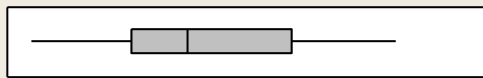
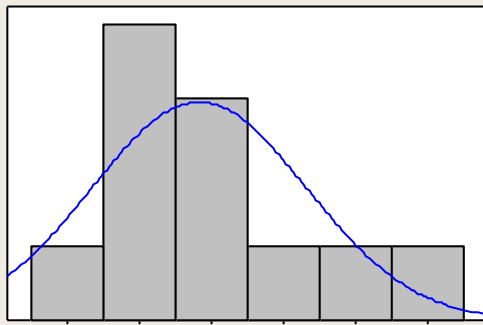


|   |          |
|---|----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |          |
| A-cuadrado  | 0.45     |
| Valor P   | 0.120    |
| Media   | 109.88   |
| Desv. Est.  | 13.57    |
| Varianza  | 184.19   |
| Asimetría   | -1.70738 |
| Kurtosis  | 3.06206  |
| N   | 4        |
| Mínimo  | 90.03    |
| 1er cuartil   | 95.73    |
| Mediana   | 114.62   |
| 3er cuartil   | 119.28   |
| Máximo  | 120.24   |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |          |
| 88.28   | 131.47   |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |          |
| 90.03   | 120.24   |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |          |
| 7.69  | 50.60    |

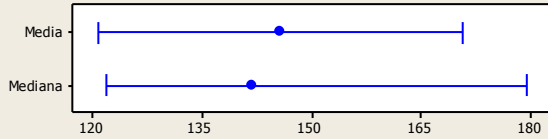




### Resumen para T6 figura 4.8.b

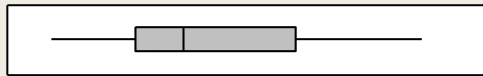
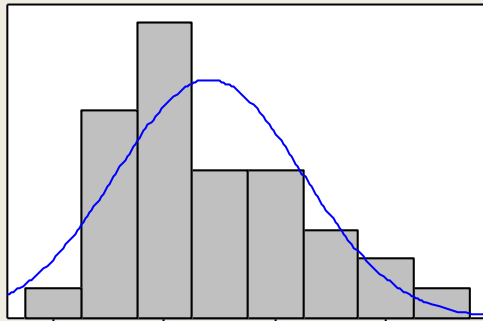


Intervalos de confianza de 95%

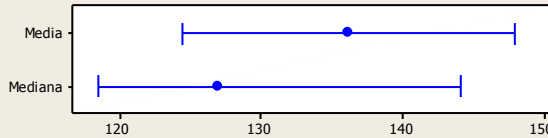


|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.39               |
| Valor P   | 0.327              |
| Media   | 145.71             |
| Desv. Est.  | 37.20              |
| Varianza  | 1383.84            |
| Asimetría   | 0.571516           |
| Kurtosis  | -0.090592          |
| N   | 11                 |
| Mínimo  | 87.51              |
| 1er cuartil   | 122.54             |
| Mediana   | 141.85             |
| 3er cuartil   | 177.72             |
| Máximo  | 213.60             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 120.72      170.71 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 121.98      179.39 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 25.99      65.28   |

### Resumen para T6 figura 4.8.c



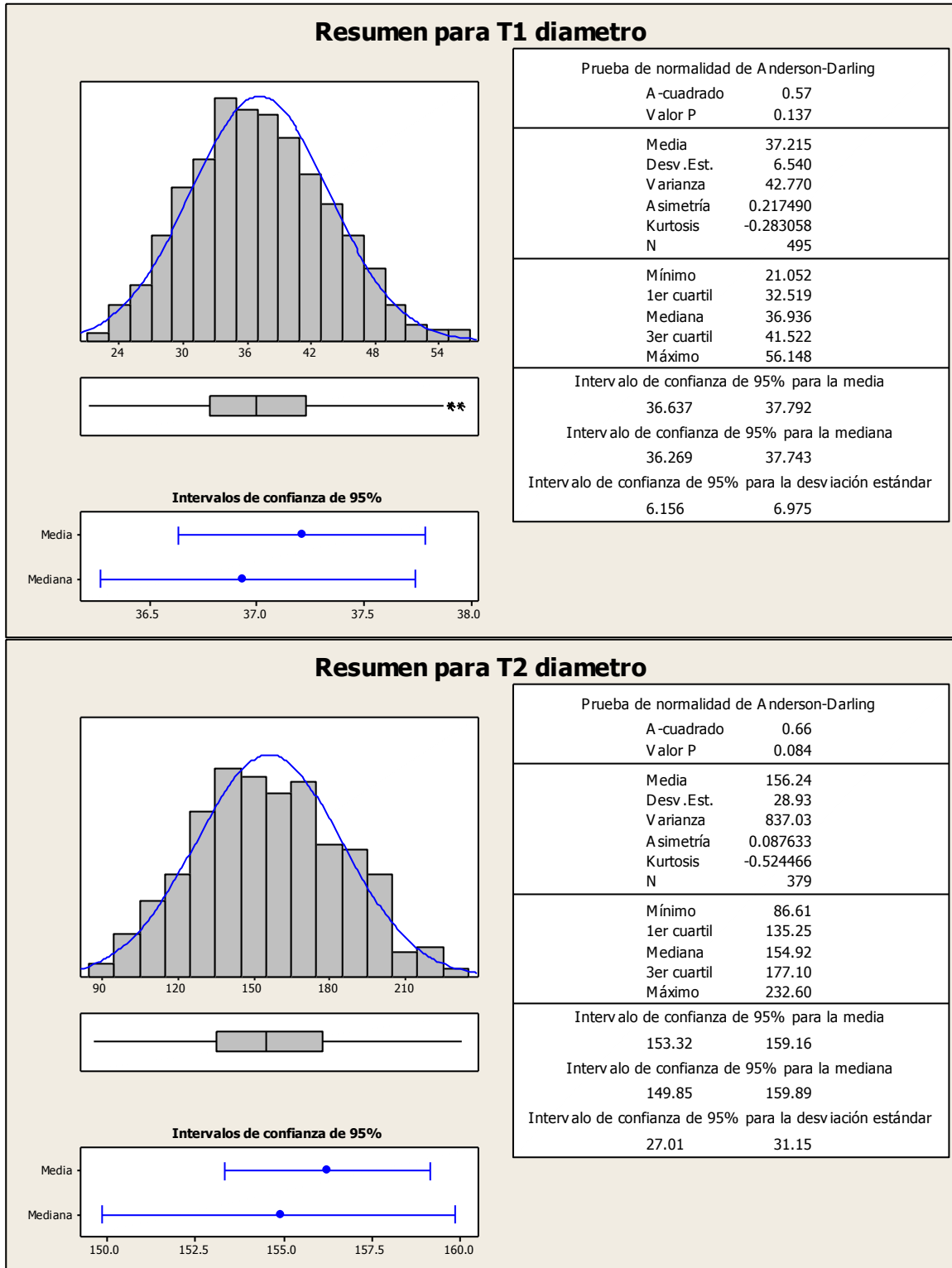
Intervalos de confianza de 95%



|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.60               |
| Valor P   | 0.108              |
| Media   | 136.14             |
| Desv. Est.  | 33.66              |
| Varianza  | 1133.01            |
| Asimetría   | 0.461819           |
| Kurtosis  | -0.680838          |
| N   | 34                 |
| Mínimo  | 79.42              |
| 1er cuartil   | 109.71             |
| Mediana   | 126.98             |
| 3er cuartil   | 167.24             |
| Máximo  | 212.64             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 124.40      147.89 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 118.38      144.07 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 27.15      44.31   |

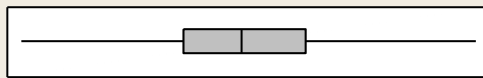
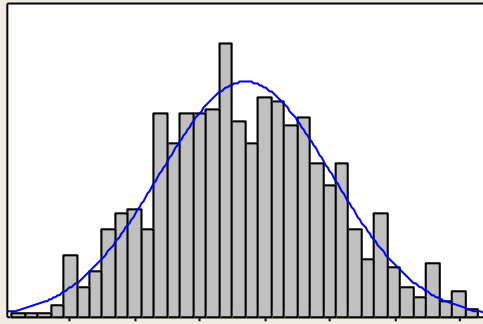


### 8.4. ANEXO 3

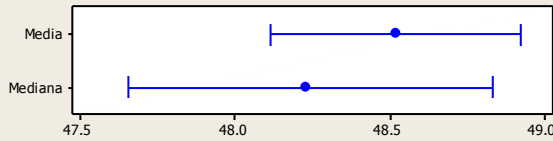




### Resumen para T3 diametro

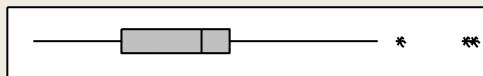
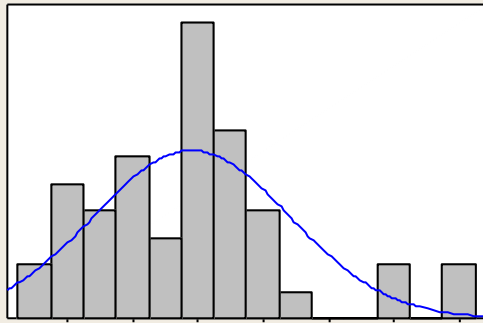


Intervalos de confianza de 95%

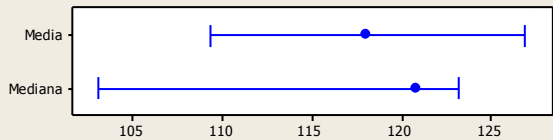


|   |           |
|---|-----------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |           |
| A-cuadrado  | 0.85      |
| Valor P   | 0.029     |
| Media   | 48.523    |
| Desv .Est.  | 6.621     |
| Varianza  | 43.841    |
| Asimetría   | 0.149877  |
| Kurtosis  | -0.371911 |
| N   | 1015      |
| Mínimo  | 31.255    |
| 1er cuartil   | 43.783    |
| Mediana   | 48.234    |
| 3er cuartil   | 53.158    |
| Máximo  | 66.381    |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |           |
| 48.115  | 48.931    |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |           |
| 47.658  | 48.837    |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |           |
| 6.345   | 6.923     |

### Resumen para T4 diametro



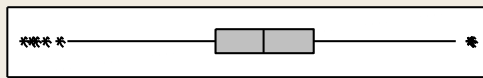
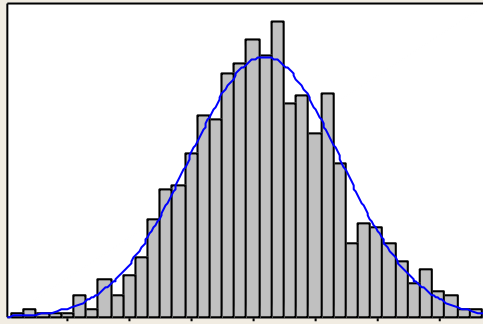
Intervalos de confianza de 95%



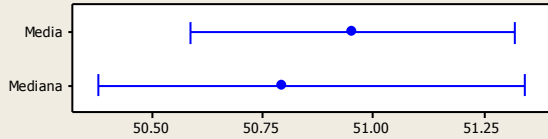
|   |         |
|---|---------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |         |
| A-cuadrado  | 1.03    |
| Valor P   | 0.009   |
| Media   | 118.14  |
| Desv .Est.  | 30.10   |
| Varianza  | 906.13  |
| Asimetría   | 1.01156 |
| Kurtosis  | 1.48801 |
| N   | 47      |
| Mínimo  | 69.81   |
| 1er cuartil   | 96.55   |
| Mediana   | 120.89  |
| 3er cuartil   | 129.70  |
| Máximo  | 204.69  |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |         |
| 109.30  | 126.98  |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |         |
| 103.04  | 123.22  |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |         |
| 25.01   | 37.81   |



### Resumen para T5 diametro

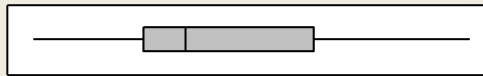
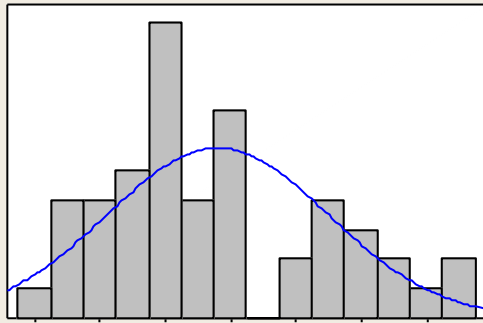


Intervalos de confianza de 95%

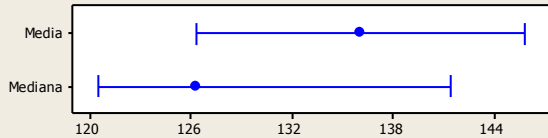


|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.48               |
| Valor P   | 0.229              |
| Media   | 50.956             |
| Desv. Est.  | 6.129              |
| Varianza  | 37.564             |
| Asimetría   | 0.0503632          |
| Kurtosis  | 0.0174410          |
| N   | 1068               |
| Mínimo  | 31.392             |
| 1er cuartil   | 46.930             |
| Mediana   | 50.797             |
| 3er cuartil   | 54.991             |
| Máximo  | 67.631             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 50.588      51.324 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 50.376      51.347 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 5.880      6.401   |

### Resumen para T6 dianetro



Intervalos de confianza de 95%



|   |                    |
|---|--------------------|
| Prueba de normalidad de Anderson-Darling                  |                    |
| A-cuadrado  | 0.89               |
| Valor P   | 0.022              |
| Media   | 136.15             |
| Desv. Est.  | 34.02              |
| Varianza  | 1157.24            |
| Asimetría   | 0.591205           |
| Kurtosis  | -0.433531          |
| N   | 49                 |
| Mínimo  | 79.42              |
| 1er cuartil   | 113.54             |
| Mediana   | 126.39             |
| 3er cuartil   | 165.71             |
| Máximo  | 213.60             |
| Intervalo de confianza de 95% para la media               |                    |
|   | 126.38      145.92 |
| Intervalo de confianza de 95% para la mediana             |                    |
|   | 120.46      141.54 |
| Intervalo de confianza de 95% para la desviación estándar |                    |
|   | 28.37      42.50   |