

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y**  
**APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS**  
**APLICADAS**

**FOTOACTIVACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO**  
**DE TITANIO INDUCIDA POR LUZ UV**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ATALIA GOMEZ CORTEZ**

**DIRECTORES:**

**DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ**

**DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO**

**NOMBRE DE LOS SINODALES: DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ**  
**PÉREZ, DR. ALBERTO A. ÁLVAREZ GALLEGOS, DRA. ANTONIA**  
**SANDOVAL GONZÁLEZ**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**ENERO 2018**

---

## DEDICATORIA

*A Dios.* Por todas las bendiciones que siempre me ha dado y por no dejarme sola en ningún momento

*A mis padres (Benigno Gómez Alquisira e Hilaria Cortez Mendiola).* Por creer en mí en todo momento, brindándome ese amor infinito que siempre me han mostrado y que a pesar de la lejanía que nos separa siempre han estado alentándome a salir adelante

*A mi esposo (Héctor Iván Gómez López).* Por su enorme paciencia en los momentos más difíciles, por su apoyo incondicional que me brinda y por el amor que me demuestra día con día

*A mi hijo (Brian Iván Gómez Gómez).* Por su constante paciencia y comprensión por mi ausencia y por siempre mostrarme ese amor incondicional en cualquier circunstancia

*A mis hermanas (María Isabel Gómez Cortez y Saray Gómez Cortez).* Que sin su gran apoyo no hubiera sido posible la culminación de esta etapa, además de ser como unas segundas madres para mi hijo

*A mis amigas (Citlalli Carrillo Pereyra, Elizabeth Alemán Gama y Álvarez Benítez María Luisa).* Quienes me han alentado siempre a continuar, me han dado consejos para terminar con este proyecto

*A mis compañeros de maestría.* Por los momentos compartidos y por los consejos durante esta etapa.

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, por la posibilidad de poder realizar este trabajo de investigación dentro de sus instalaciones

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto de maestría

A la Dra. Susana Silva Martínez por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por su tiempo brindado y guiarme para la culminación de este gran proyecto

Al Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano por su colaboración en este proyecto además de siempre estar en la mejor disposición de apoyarme para llevar a cabo este proyecto

A la Dra. Antonia Sandoval González por compartir conmigo su conocimiento y brindarme su valiosa amistad

Al comité revisor por sus comentarios y observaciones que me ayudaron a fortalecer esta investigación

Al CONACYT por el apoyo recibido a través del proyecto Desarrollo Científico para atender Problemas Nacionales 2015-01-1651: “Diseño y Construcción de Potabilizador Integral Solar de Agua para Comunidades Rurales”.

---

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron fotocatalizadores de Ti / TiO<sub>2</sub> mediante la anodización electroquímica de la lámina y malla de Ti. Los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> (NT Ti / TiO<sub>2</sub>) se sintetizaron mediante anodización electroquímica mediante un electrolito de 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol durante 15 y 30 min de anodizado para ambas muestras, posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico a 450 °C con flujo continuo de aire durante 2 h. Con el fin de comparar la fotorespuesta que presentan los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> cuando son sometidos a luz UV a diferentes pH.

Los fotocatalizadores fueron sometidos a microscopia electrónica de barrido para observar la morfología y difracción de rayos X para en la cual se identificó las fases cristalinas. Para evaluar la fotoactividad de los fotocatalizadores se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, posteriormente se evaluó su desempeño mediante la remoción del colorante verde ácido 50 a pH 1,7 y 10

Los mejores resultados se obtuvieron a pH ácido usando los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la anodización de la lámina durante 15 min donde los nanotubos se formaron más uniformes y con mejor ordenamiento presentando un diámetro de poro de 100.8 nm además la formación de la fase anatasa en la lámina de 15 min es más cristalina, esto es favorable ya que presenta una mayor densidad de corriente y el comportamiento fotocatalítico es mayor en comparación con las demás muestras.

La eficiencia de remoción del colorante verde ácido 50 fue de 48.09 % en 2 h para la lámina anodizada durante 15 min a pH ácido.

---

## ABSTRACT

In this work Ti / TiO<sub>2</sub> photocatalysts were synthesized by electrochemical anodization of the Ti foil and mesh. The Ti / TiO<sub>2</sub> nanotubes (NT Ti / TiO<sub>2</sub>) were synthesized by electrochemical anodization using an electrolyte of 0.3% w / w NH<sub>4</sub>F + 3% distilled water + ethylene glycol during 15 and 30 min of anodization for both samples, afterwards they were subjected to a treatment thermal at 450 ° C with continuous air flow for 2 h. In order to compare the photoresist presented by the Ti / TiO<sub>2</sub> nanotubes when they are subjected to UV light at different pH.

The photocatalysts were subjected to scanning electron microscopy to observe the morphology and X-ray diffraction for which the crystalline phases were identified. To evaluate the photoactivity of the photocatalysts, a three electrodes electrochemical cell was used, after which its performance was evaluated by removing acid green dye 50 at pH 1, 7 and 10.

The best results were obtained at acid pH using NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtained by anodizing the sheet during 15 min where the nanotubes were formed more uniform and with better ordering, having a pore diameter of 100.8 nm plus the formation of the anatase phase in the 15 min sheet it is more crystalline, this is favorable since it has a higher current density and the photocatalytic behavior is higher compared to the other samples.

The removal efficiency of acid green dye 50 was 48.09% in 2 h for the anodized sheet during 15 min at acid pH.

---

# CONTENIDO

DEDICATORIA .....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	V
Indice de tablas.....	IX
Indice de figuras.....	X
Capítulo 1 .....	1
1.1 Introducción.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1.2 Justificación.....	2
1.3 Objetivo general .....	2
1.3.2 Objetivos Específicos.....	2
Capítulo 2 .....	4
2.1 Proceso de Oxidación Avanzada .....	4
2.2 Proceso fotoquímico.....	4
2.3 Fotocatálisis .....	5
2.4 Mecanismos de la fotocatálisis.....	5
2.5 Electrocatálisis .....	7
2.6 Foelectrocatalisis.....	9
2.7 El TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador .....	10
2.8 Características del TiO <sub>2</sub> .....	11
2.9 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	12
2.9.1 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> en 2D.....	13
2.9.2 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> en 3D.....	14
2.10 Procesos de anodizacion electroquímica .....	15
2.11 Variables que afectan el comportamiento de los nanotubos .....	17
Capítulo 3 .....	21
3.1 Materiales y reactivos para la síntesis de NT TiO <sub>2</sub> .....	21

---

3.2 Preparación de los sustratos antes de la anodización para láminas de Ti.....	21
3.3 Preparación de los sustratos antes de la anodización para mallas de Ti .....	23
3.4 Anodización electroquímica.....	23
3.5 Caracterización morfológica y cristalográfica del fotoánodo .....	24
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.5.2 Difracción de rayos X.....	25
3.6 Caracterización electroquímica .....	26
3.6.1 Voltametría de barrido lineal .....	26
3.6.2 Cronoamperometría.....	27
3.6 Caracterización electroquímica.....	26
3.7 Evaluación de la fotorespuesta del fotoánodo.....	27
3.7.1 Material, reactivos y equipo .....	29
3.7.2 Cálculos del área de la lámina de Ti.....	29
3.7.3 Para calcular el área de las mallas .....	30
3.8 Caracterización fotoelectrocatalítica.....	30
3.8.1 Curva de calibración .....	32
3.9 Evaluación de la fotorespuesta del fotoánodo.....	36
3.10 Caracterización fotoelectrocatalítica .....	39
Capítulo 4 .....	35
4.1.1 Morfología de la lámina de Ti con los NT Ti / TiO <sub>2</sub> anodizada durante 15 min.....	35
4.1.2 Morfología de la lámina de Ti con los NT Ti / TiO <sub>2</sub> anodizada durante 30 min.....	36
4.1.3 Morfología de la malla de Ti con los NT Ti / TiO <sub>2</sub> anodizada durante 15 min.....	37
4.1.4 Morfología de la malla de Ti con los NT Ti / TiO <sub>2</sub> anodizada durante 30 min.....	38

---

4.2 Caracterización cristalográfica .....	38
4.3 Caracterización electroquímica .....	39
4.3.1 Voltamograma de lámina con los nanotubos de Ti / TiO <sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min a pH 1 .....	40
4.3.2 Voltamograma de lámina con los nanotubos de Ti / TiO <sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min a pH 7 y 10.....	41
4.3.3 Voltamograma de malla con los nanotubos de Ti / TiO <sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min a pH 1 .....	42
4.3.4 Voltamograma de malla con los nanotubos de Ti /TiO <sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min a pH 7 y 10.....	43
4.4 Evaluación del voltaje aplicado .....	45
4.5 Degradación fotoelectrocatalítica del colorante VA50 en función del pH de la solución .....	48
5.1 Conclusiones.....	53
5.2 Recomendaciones.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Referencias .....	55

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Descripción de los reactivos que se utilizaron en la síntesis electroquímica.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3.2 Dimensiones para las diferentes muestras que fueron sintetizadas mediante anodización electroquímica .....	22
Tabla 3.3 Reactivos utilizados para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras.....	29
Tabla 3.4 Área de las láminas de Ti utilizada en los procesos de caracterización electroquímica.....	30
Tabla 3.5 Área de las mallas de Ti utilizada en los procesos de caracterización electroquímica.....	30

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo de reacción de fotocatalisis para un semiconductor. Modificado de (Rodríguez & Ibarra, 2014).....	7
Figura 2.2. Esquema de los procesos generalizados que ocurren en la electrocatalisis. Tomado de (Palladino, Navarro, Simuladores, & Liquidos, 1900) .....	8
Figura 2.3. Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> . a) anatasa, b) rutilo, c) brookita y d) TiO <sub>2</sub> (B). Tomado de (Ma et al., 2014).....	12
Figura 2.4. Parámetros que modifican o afectan la morfología de los nanotubos de dióxido de titanio. Modificado desde (Quiroz, 2014).....	20
Figura 3.1. Preparación de las láminas de Ti antes de la anodización, la parte gris representa la lámina de Ti y la parte amarilla representa el recubrimiento de la cinta adhesiva.....	22
Figura 3.2 Preparación de la malla de Ti antes de la anodización, la parte blanca muestra la resina epoxica que se utilizó para encapsular la muestra y evitar que el electrolito subiera a la superficie y contaminara la muestra al momento de la síntesis .....	23
Figura 3.3. Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos (cátodo: Malla de platino, ánodo: lámina y malla de Ti) conectada a una fuente de poder.....	24
Figura 3.4. Arreglo experimental de la celda electroquímica de tres electrodos conectados a un potenciostato para medir la corriente generada.....	28
Figura 3.5. Estructura molecular y sus propiedades químicas del contaminante VA50.....	31
Figura 3.6. Curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones a 615 nm a pH 1. ....	33

---

Figura 3.7. Curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones a 615 nm a pH 7. ....	33
Figura 3.8. Curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones a 615 nm a pH 10. ....	34
Figura 4.1. Micrografías tomadas en el SEM de la lámina de Ti con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados durante 15 min a 50 V en una solución electrolítica de 0.3 % p/p NH <sub>4</sub> F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y tratamiento térmico de 450 °C durante dos horas, (a) se muestra la uniformidad de los nanotubos (b) se muestra residuos de óxidos .....	35
Figura 4.2. Micrografía tomada del SEM de la lámina de Ti anodizada durante 30 min a 50 V en 0.3 % p/p NH <sub>4</sub> F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas, (a) se muestra la superficie con los nanotubos impregnados y se logran ver posibles óxidos, (b) se observa la longitud de los nanotubos .....	36
Figura 4.3. Micrografía tomada del SEM de la malla de Ti anodizada durante 15 min a 50 V en 0.3 % p/p NH <sub>4</sub> F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas, a) muestra la superficie de los nanotubos b) Son los alambres donde crecieron los nanotubos de dióxido de titanio .....	37
Figura 4.4. Micrografía tomada del SEM de la malla de Ti anodizada durante 30 min a 50 V en 0.3 % p/p NH <sub>4</sub> F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas a) Se observa la superficie del y la estructura de los nanotubos b) se muestra la longitud de los nanotubos aunque no se puede apreciar el tamaño c) Se observan los alambres donde crecieron y hacia los diferentes formas que fueron creciendo.....	38
Figura 4.5. Difracción de rayos X de la lámina y malla con NT Ti / TiO <sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min .....	39
Figura 4.6. En el voltamograma lineal de barrido se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de	

---

dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos son sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 1; **Error! Marcador no definido.**

Figura 4.7. En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 7..... **Error! Marcador no definido.**

Figura 4.8. En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 10. También se logra observar que cuando más va aumentando el pH la densidad de corriente disminuye ..... **Error! Marcador no definido.**

Figura 4.9 En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> de la malla anodizados durante 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 1..... 43

Figura 4.10. Nanotubos TiO<sub>2</sub> de la malla de Ti anodizados durante 15 y 30 min caracterizados a pH 7 ..... 44

Figura 4.11 Nanotubos TiO<sub>2</sub> de la malla de Ti anodizados durante 15 y 30 min caracterizados a pH 10... ..... 44

Figura 4.12. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada a tres electrodos. WE: Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH..... 46

Figura 4.13. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada a tres electrodos. WE: Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7..... 47

Figura 4.14. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada

---

a tres electrodos. WE: Nanotubos de TiO <sub>2</sub> , CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH 10.....	48
Figura 4.15 Comparación de la remoción del colorante VA50 para las diferentes muestras anodizadas a pH 1.....	50
Figura 4.16. Comparación de la remoción del colorante VA50 para las diferentes muestras anodizadas a pH 7.....	51
Figura 4.17. Comparación de la remoción del colorante VA50 para las diferentes muestras anodizadas a pH 10.....	52

---

## CAPITULO I ANTECEDENTES

### 1.1 Introducción

Existen diferentes tipos de industrias que utilizan los colorantes, tales como textiles, productos farmacéuticos, alimentos, productos de belleza y pinturas. La industria textil es una de las más importantes ya que produce mayor consumo de agua y contiene un gran número de contaminantes. Los colorantes se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales

La liberación de colorantes son perjudiciales para salud y para el medio ambiente debido a que la mayoría son de origen sintéticos, además existen más de diez mil tipos de pigmentos y colorantes sintéticos (Cortazar et al., 2012) lo cual los hace sumamente peligrosos para la salud a nivel mundial. Es por ello que se busca disminuir el uso de colorantes y tratar el agua contaminada con este tipo de contaminantes para aportar a la protección y conservación de los recursos naturales

El tratamiento de oxidación fotocatalítica, es una técnica la cual presenta ventajas sobre las técnicas comúnmente utilizadas. Estos tratamientos, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO de los efluentes. Estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbológica (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2003)

Los nanotubos de dióxido de titanio han sido una de las mejores alternativas para la remoción de contaminantes orgánicos debido a su gran área superficial ya que permiten retener en mayor cantidad los contaminantes.

---

## **1.2 Justificación**

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. Es por ello que el uso de las tecnologías fotoelectrocatalíticas para el proceso del tratamiento y/o purificación del agua utilizando nanotubos de dióxido de titanio como fotocatalizador es de gran interés debido a su baja toxicidad, estabilidad fotoquímica y bajo costo. Además, al ser expuesto a iluminación UV en la superficie del catalizador genera los portadores de carga par electrón-hueco formando especies oxidantes responsables para la degradación de contaminantes orgánicos.

## **1.3 Objetivo General**

Estudiar la fotoactivación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  inducida con luz UV, para la oxidación fotoelectrocatalítica de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, observando la influencia de los parámetros tales como: el tiempo durante la anodización electroquímica, el pH del agua y la concentración de los contaminantes orgánicos en una celda electroquímica.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Investigar y comparar la fotoactivación para los diferentes tiempos de anodización y evaluar el desempeño para los diferentes pH del electrolito
- Comparar el desempeño de los nanotubos de dióxido de titanio para la lámina y la malla

- 
- Analizar el desempeño de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para la degradación del contaminante ácido verde 50 a diferentes pH del electrolito.

---

## CAPITULO II MARCO TEÓRICO

Existen diferentes formas para tratar la contaminación de aguas residuales. Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAO) son una alternativa altamente novedosa, debido a la alta formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes.

### 2.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los POA presentan una novedosa opción para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de una manera eficiente. Así mismo presentan ciertas características que favorecen la descontaminación tales como: el tiempo reducido en la inactivación de microorganismos, la menor generación de lodos, menor efecto residual toxicológico, mineralización completa de compuestos, tratamiento de contaminantes de baja concentración y la mínima formación de subproductos que permiten el uso de luz solar como fuente de energía (Villanueva, 2011),

Los POA son procesos que implican la formación de los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), estos se distinguen por presentar un elevado potencial de oxidación 2.8 V (Garcés et al., 2003) y una velocidad de reacción de  $10^6$  o  $10^{12}$  superior a la velocidad de otras especies (Lisbona, 2016), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos.

### 2.2 Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos utilizan luz para su funcionamiento, esto hace que su degradación sea mayor. La luz aumenta apreciablemente la

---

velocidad de reacción de los POA en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. La luz utilizada para estos procesos es luz ultravioleta mediante lámparas artificiales o luz natural como la solar. La primera produce una mayor eficiencia en el proceso pero representa un costo económicamente mayor, el uso de la luz asegura considerablemente ahorro de energía (Castellar & Osorio, 2012)

### **2.3 Fotocatálisis**

Entre los procesos más estudiados se encuentra la fotocatalisis que se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor, si bien esta podría definirse como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador (Satoca, 2012)

En la práctica cualquier especie orgánica que posea electrones libres puede ser degradada por métodos fotocatalíticos, aunque la eficiencia del proceso varía con la forma de la estructura (Palladino et al., 1900)

### **2.4 Mecanismo de la fotocatalisis**

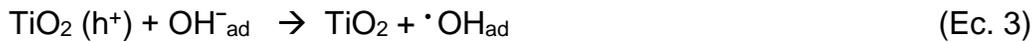
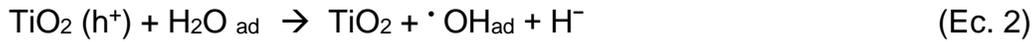
La fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> se basa en la radiación UV, la radiación presenta energía suficiente  $\lambda < 380$  nm para promover la transición de un electrón de la banda de valencia llena del semiconductor TiO<sub>2</sub> a la banda de conducción vacía

La radiación conduce a la formación de pares electrón-hueco, promoviendo un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del dióxido de titanio (Ecuación 1)

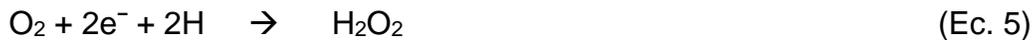


---

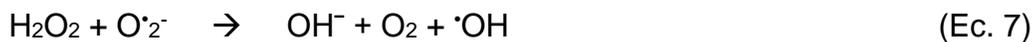
El hueco en la banda de valencia genera radicales hidroxilo cuando una molécula de agua es absorbida en la superficie del catalizador o por oxidación de los iones hidroxilo (Ecuaciones 2 y 3)



Por otra parte, el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno para generar radicales superóxido que pueden ser parcialmente protonados (Ecuación 4)



En donde a partir del peróxido de hidrógeno y del radical superóxido se generan radicales libres mediante las (Ecuaciones 6 a 8)



La desinfección tiene lugar cuando los microorganismos son atacados por los radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}^{\cdot-}_2$  conocidos como especies reactivas de oxígeno

La velocidad de reacción general del proceso se determina por las tasas de formación de los pares electrón-hueco, de la formación de las especies reactivas de oxígeno a partir de las especies adsorbidas y de la recombinación electrón-hueco y el posible control de la adsorción o transferencia de masa de la solución (Castillo, López-Malo, & Bandala, 2010). En la Figura 2.1 se muestra el mecanismo de reacción para el  $\text{TiO}_2$

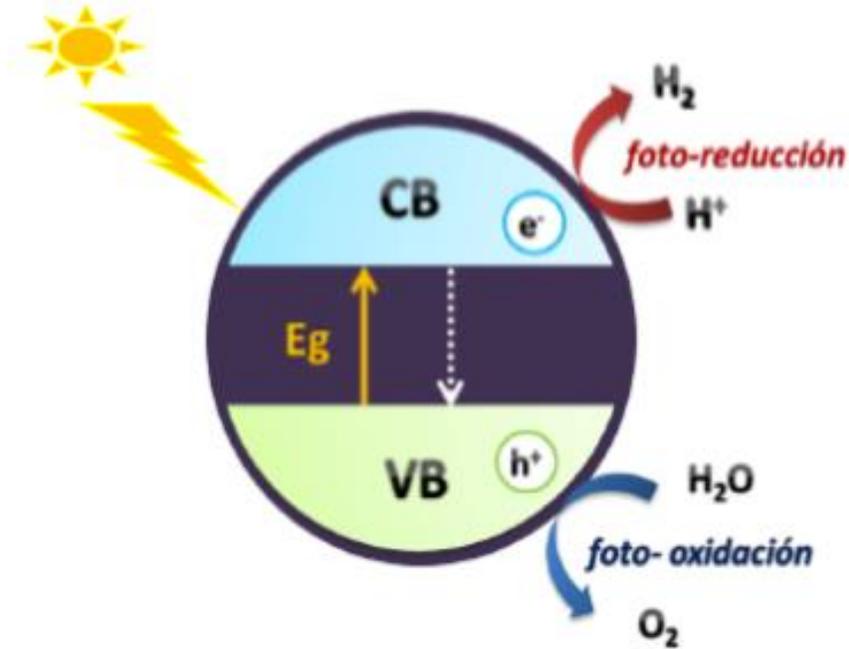


Figura 2.1. Mecanismo de reacción de fotocatalisis para un semiconductor. Modificado de (Rodríguez & Ibarra, 2014).

## 2.5 Electrocatálisis

Una reacción electrocatalítica involucra la transformación de una especie reactiva sobre un electrodo o sobre un catalizador. Como electrodo, el sustrato supe los electrones necesarios para la reducción de las especies o remueve en el caso de la oxidación. Como catalizador, debe iniciar y completar el proceso en el mismo estado mientras que mejora selectivamente la velocidad de la reacción deseada.

La electrocatálisis se relaciona con la catálisis heterogénea básicamente porque el electrodo es el lugar en el que ocurre la reacción de una especie adsorbida. En la Figura 2.2 se esquematizan los procesos que ocurren en la electrocatálisis

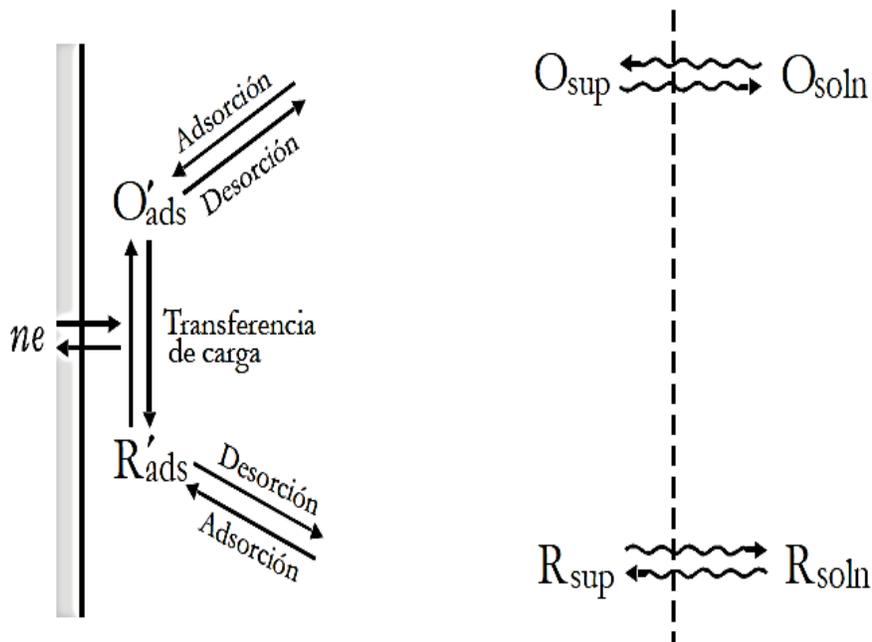


Figura 2.2. Esquema de los procesos generalizados que ocurren en la electrocatálisis. Tomado de (Palladino et al., 1900)

En este tipo de reacciones deben ocurrir varios pasos para la transformación de los productos:

1. Difusión de las moléculas de los reactivos hasta el electrodo
2. Equilibrio de adsorción- desorción de la especie reactiva sobre la superficie
3. Reacción química entre los reactivos adsorbidos
4. Desorción de los productos de la superficie
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida

Las reacciones involucradas en la electrocatálisis dependen de la estructura y la morfología de la superficie, así como de su cristalografía y estado electrónico. Además de las propiedades y naturaleza de la superficie, la concentración de los reactivos y la temperatura son factores que controlan la actividad catalítica. Sin embargo debido a que las

---

reacciones suceden en la interface, ocurre en ella una transferencia de electrones que puede controlarse mediante un dispositivo externo que permita imponer un potencial (Palladino et al., 1900)

## 2.6 Fotoelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es un tipo de fotocatalisis en la que existe control de potencial del sistema, el semiconductor iluminado (fotocatalizador) está sometido a un potencial eléctrico adecuado, lo que permite estudiar los procesos anódicos y catódicos fotoinducidos o mejorar su rendimiento. Cuando se ilumina un semiconductor y los electrones y huecos difunden hacia la superficie, los electrones reducirán las especies oxidantes en superficie o en disolución (interface), mientras que los huecos oxidarán las reductoras (en caso de no ser así, se producirán cambios químicos permanentes en el medio en el que está inmerso el semiconductor) o en el propio semiconductor. Una característica de la fotocatalisis es que el flujo de electrones y huecos hacia la superficie debe ser el mismo en el estado estacionario. Esto no es necesariamente así se tienen las partículas inmovilizadas sobre un sustrato conductor conectado a un contraelectrodo como en la fotoelectrocatalisis

Una forma de aumentar la eficiencia cuántica del fotocatalizador soportado es minimizar la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y aumentar la transferencia de electrones y huecos a los aceptores correspondientes. Mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, se consigue separar espacialmente los portadores de carga, de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hasta el otro electrodo, en donde ocurre una reacción de forma separada a la oxidación sobre el semiconductor *tipo n* (Satoca, 2012)

---

La fotoelectrocatalisis ha sido investigada ampliamente para diversas aplicaciones como:

- Producción de hidrógeno
- Estudios de fotoactividad de diferentes fotoelectrocatalizadores
- Reacciones de óxido-reducción
- Estudios de descontaminación de efluentes y oxidación de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos
- Otras aplicaciones (reactores, celdas solares, estudios biológicos, estudios médicos)

El objetivo de la fotoelectrocatalisis es acelerar la reacción espontánea mediante dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica. 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 el otro electrodo (Morales, 2016).

## **2.7 El $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador**

Diversos semiconductores han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tales como ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc.). El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el semiconductor que ha sido estudiado en los últimos años debido a que es un elemento abundante de la corteza terrestre (0.44% de la corteza terrestre), por lo cual el  $\text{TiO}_2$  es utilizado en gran cantidad de productos como pigmentos, protecciones solares, pinturas. Además presenta una actividad fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión, es inerte químicamente y su toxicidad es baja (Carbajo, 2013).

---

## 2.8 Características del TiO<sub>2</sub>

Las propiedades físicas y químicas que presenta el dióxido de titanio modifican la estructura cristalina y el ordenamiento de los átomos de las diferentes fases, esto es un factor importante en el desempeño fotocatalítico que cada fase presenta. El dióxido de titanio presenta cuatro polimorfos en la naturaleza; anatasa, rutilo, brookita y el TiO<sub>2</sub> (B). Los cuatro tipos de TiO<sub>2</sub> consisten en octaedros de TiO<sub>6</sub>, pero difieren de las unidades de los octaedros y sus esquinas y bordes son diferentes. Para la fase anatasa los octaedros están acomodados en cadenas de zigzag a lo largo y comparten cuatro bordes. Para la fase rutilo, los octaedros solo comparten dos aristas y se conectan en forma lineal en cadenas paralelas; mientras tanto para la brookita ambas esquinas y bordes están conectados entre sí (Ma et al., 2014). Para el caso del TiO<sub>2</sub> (B) su estructura es similar a la del precursor en capas que se compone de láminas corrugadas que consisten en bordes y esquinas compartidas con octaedros de TiO<sub>6</sub> (Feist & Davies, 1992). En la Figura 2.3 se muestra las diferentes fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>

Estas distorsiones cambian la distancia interatómicas (Quiroz, 2014), así también cambian las diferentes densidades y estructuras de bandas electrónicas, lo que lleva a diferentes brechas de banda (para la fase anatasa tiene un brecha de energía de 3.20 eV correspondiente a 384 nm y para el rutilo 3.02 eV correspondiente a 410 nm). Esto hace que la fase anatasa tenga una fuerza impulsora redox ligeramente mayor que la de rutilo, aunque en el rango de absorción de la luz la fase anatasa tiene una menor absorción. La fase anatasa también tiene un área de superficial mucho mayor que la de rutilo, lo que conlleva una capacidad de adsorción mejorada e incluso a la generación de sitios mucho más activos (como las vacantes de oxígeno). Además que el rutilo tiene una mejor movilidad del portador de carga debido a su mayor cristalinidad

que la anatasa, este último puede generar una separación de carga más eficiente debido a la existencia de más vacantes de oxígeno (Ma et al., 2014) Debido a estas diferencias es que la fase anatasa generalmente presenta una actividad fotocatalítica mucho más elevada que la del rutilo.

Por otro lado la brookita es extremadamente rara e inestable, por lo que no se utiliza comercialmente (Lisbona, 2016)

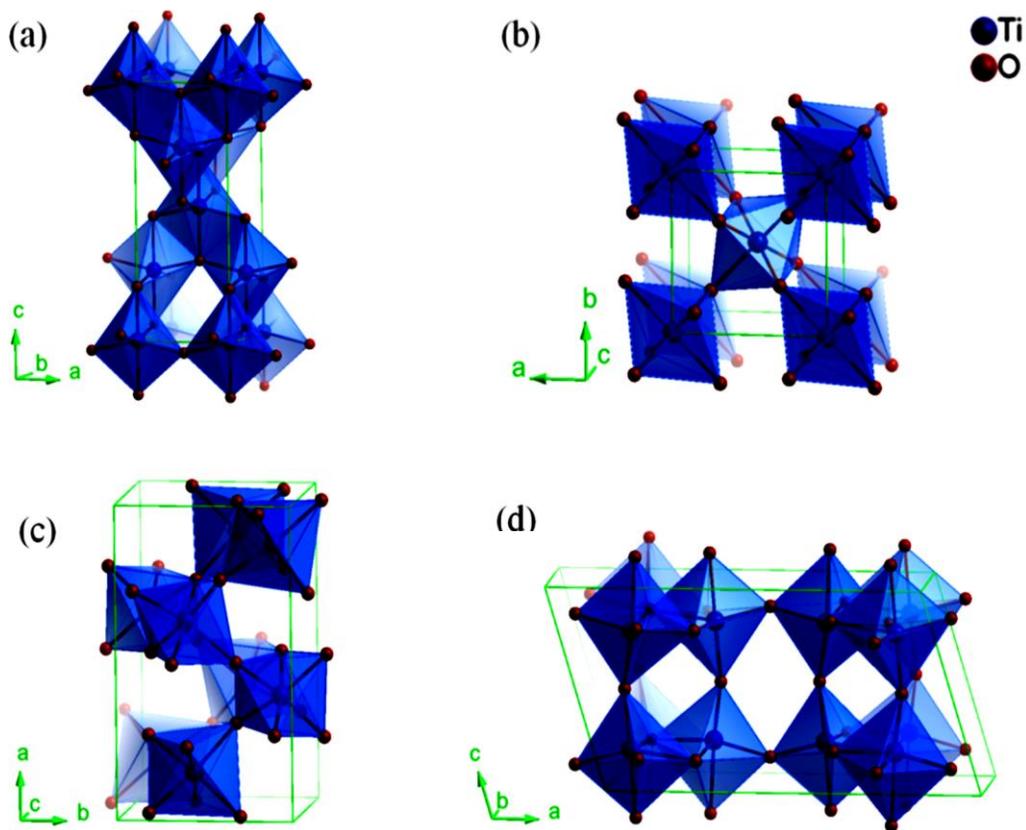


Figura 2.3. Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ . a) anatasa, b) rutilo, c) brookita y d)  $\text{TiO}_2$  (B). Tomado de (Ma et al., 2014)

## 2.9 Nanotubos de $\text{TiO}_2$

Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  son nanoestructuras unidimensionales que poseen forma tubular. El diámetro promedio del tubo es

---

aproximadamente de 10 nm, su longitud puede alcanzar los 100  $\mu\text{m}$ . Entre sus principales características se encuentra que tienen buena estabilidad química, excelente biocompatibilidad, son bioinertes, su alta resistencia a la corrosión además tiene buenas propiedades eléctricas, mecánicas y químicas (Arenas, 2016)

### **2.9.1 Nanotubos de $\text{TiO}_2$ en 2D**

Debido a los problemas para resolver la separación de partículas del  $\text{TiO}_2$  de aguas residuales, se han realizado múltiples investigaciones en las cuales intentaron movilizar una película de  $\text{TiO}_2$  en soportes sólidos como arena, medios de vidrio o resinas mediante métodos de remojo, precipitación, recubrimiento o expansión, sin embargo estos procesos de fotooxidación del  $\text{TiO}_2$  inmovilizados mejoraron la eficiencia de la separación de cargas pero no mejoraron mucho la eficiencia cuántica en la reacción de fotooxidación. Desde 1986, diversas investigaciones demostraron que con los procesos de oxidación fotoelectrocatalítica aumento la eficiencia de la separación de cargas por electrón-hueco cuando se le aplica un campo eléctrico entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para la degradación orgánica (Li, Li, Fan, & Sun, 2002)

Las láminas de titanio han sido de gran interés debido a sus aplicaciones en diferentes áreas como: fotocatalisis para la generación de hidrogeno, fotovoltaica, detección de gases, etc.

Las películas 2D han sido muy estudiadas debido a su gran área superficial, además la resistencia mecánica de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es muy fuerte, ya que crece directamente sobre el sustrato (Zhuang, Lin, Lai, Sun, & Li, 2007), además de mejorar la estabilidad cíclica y actividades fotoelectroquímicas.

---

Fu y sus colegas prepararon una membrana de NT TiO<sub>2</sub> bien diseñada mediante la anodización en dos pasos, y las DSSC plásticas basadas en NT TiO<sub>2</sub> produjeron una eficiencia del 6.25 % y mantuvieron el 90 % de su eficiencia inicial después de cientos de ciclos de flexión. El equipo de Koo y colaboradores prepararon NT de TiO<sub>2</sub> alineados verticalmente anodizando láminas de Ti, donde el fotoelectrodo mostró una alta eficiencia fotoelectroquímica en la degradación de contaminantes y generación de H<sub>2</sub>. Qiu y colaboradores también han investigado la conversión fotoeléctrica y las propiedades PEC de los NT TiO<sub>2</sub> al doparlas con otro metal, donde reportaron que los NT TiO<sub>2</sub> dopadas presentan mayor actividad que los TiO<sub>2</sub> tradicionales (Qiu et al., 2018)

### **2.9.2 Nanotubos de TiO<sub>2</sub> en 3D**

La malla de Ti es muy prometedora para la remoción de contaminantes orgánicos debido a su formación de conjuntos 3D altamente ordenados. Una geometría tubular es beneficiosa debido a la trayectoria de difusión y un área de superficie dentro de compartimientos cerrados a nanoescala. Debido al crecimiento en todas las direcciones de los NT que van desde paralelo a perpendicular, la malla de NT TiO<sub>2</sub> / Ti tiene altas propiedades fotoelectroquímicas (Qiu et al., 2018)

El equipo de Li y colaboradores prepararon un fotoelectrodo de malla de Ti / TiO<sub>2</sub> anodizando una película de TiO<sub>2</sub> en una malla de titanio para la degradación mediante fotoelectrocatalisis de la rosa de bengala. En el cual se tuvo como objetivo principal determinar la eficiencia de fotooxidación del fotoelectrodo de malla de Ti / TiO<sub>2</sub> para la degradación de HA en diferentes condiciones de reacción, el fotoelectrodo tenía una gran área de superficie y su estructura microporosa logró una excelente adsorción de sustancias (Li et al., 2002)

---

Liao y colaboradores prepararon los NT TiO<sub>2</sub> en mallas mediante anodización electroquímica en solución de etilenglicol, donde el electrodo de la malla TiO<sub>2</sub> / Ti mostró mayor degradación en los tintes orgánicos que la lámina de TiO<sub>2</sub> /Ti. El equipo de Kim también preparó NT TiO<sub>2</sub> / Ti en la malla de Ti por anodización y el fotocatalizador mostró una alta propiedad de reducción de Cr (VI).

Los NT de TiO<sub>2</sub> en la malla de Ti tienen como característica de ser flexibles y podrían aplicarse como fotoelectrodos en células solares y sensores de gas (Qiu et al., 2018)

## **2.10 Proceso de anodización electroquímica**

La anodización es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material, se conoce como anodizado a la capa superficial que se genera sobre el metal

El equipo de Zhao y colaboradores describen el proceso de anodización como una serie de etapas consecutivas, en la que se forma una capa delgada de óxido de titanio amorfo en la superficie del electrodo, la cual se forma mediante la disminución de corriente en los primeros segundos del anodizado (Duran, Vargas, Blanco, Mostany, & Scharifker, 2009)

Existen diferentes mecanismos de formación para los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, pero la más aceptada describe cuatro etapas. En la primera etapa, se forma una capa de TiO<sub>2</sub> compacta sobre la interfase metalelectrolito, lo cual produce un decremento en la densidad de corriente de corrosión debido al efecto de disolución que provoca el electrolito, y la densidad de corriente empieza a incrementarse. En la tercera etapa comienza la formación de poros y la densidad de corriente permanece constante; la formación de poros en la disolución del TiO<sub>2</sub> son procesos en competencia que tienden a un estado estable y finalmente en la cuarta

---

etapa, la velocidad de disolución es mayor que la velocidad de formación de poros, de tal modo que la estructura nanoporosa se consume y la corriente de corrosión disminuye (Concha, Reynaud, & Cuevas, 2010)

Existen diversas formas para la realización de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, como la técnica sol-gel, el proceso hidrotérmico y anodización electroquímica (Fraga, Albertin y Pereyra, 2012), esta última técnica se basa en la anodización de la lámina de titanio para obtener una película nanoporosa de TiO<sub>2</sub> (Pang, Lim, Ong, & Chong, 2014), la producción y la formación de los NT de TiO<sub>2</sub> es una técnica económica, además que posee una gran área superficial específica y una resistencia mecánica muy fuerte ya que crece directamente sobre el sustrato de titanio por el método de anodización electroquímica de oxidación anódica (Morales, 2016).

La anodización se utiliza para proteger al metal de la abrasión, la corrosión y para ser tintado en una variedad de colores (Paredes, 2010), algunos de los principales metales que han sido utilizados para modificar la estructura superficial son: el Ti, Al, C, Sn, Zn (Concha et al., 2010)

El proceso electroquímico consiste principalmente en la oxidación-disolución de una capa de óxido sobre la muestra. Prácticamente consiste en dos electrodos, uno como ánodo y otro como cátodo. En el ánodo se coloca la lámina de Ti, y en el cátodo se coloca un metal que puede ser Pt, Cu, Ti (Arenas, 2016). Cuando los metales (M) son expuestos a un incremento de potencial se libera oxígeno que se dirige al ánodo que al reaccionar con el titanio genera una capa de óxido cuyo espesor varía con el tiempo de paso de corriente, esto da lugar a la siguiente reacción (Ecuación 9)



Ec. 9

---

Dependiendo del electrolito, el voltaje aplicado, el material a anodizar y el tiempo de anodizado, existen tres principales posibilidades de reacción

- Los iones  $M^{n+}$  se disuelven en el electrolito, es decir, el metal se disuelve de forma continua y se puede observar la corrosión o electropulido del metal
- Los iones del  $M^{n+}$  formados reaccionan con  $O^{2-}$ , proporcionados por  $H_2O$  en el electrolito y forman un óxido compacto (MO) que no es soluble en el electrolito
- Se establece la competencia entre la formación de óxido y la disolución que conduce a MO poroso (Quiroz, 2014)

### **2.11 Variables que afectan el comportamiento de los nanotubos**

La eficiencia de las estructuras de los nanotubos de dióxido de titanio está determinada por la longitud, el diámetro y la superficie, depende de las condiciones de síntesis.

#### *Voltaje aplicado:*

El voltaje aplicado es uno de los parámetros fundamentales para la formación de los mecanismos de crecimiento de la capa anódica de titanio, la intensidad del campo eléctrico presenta un efecto sobre la razón de crecimiento y la razón de disolución para generar las nanoestructuras. Para la formación de las capas nanoporosas o nanotubulares el potencial aplicado comprende un rango de 5-30 V y de 10-60 V para electrolitos acuosos y orgánicos (Lizano, 2016). Mediante la técnica de anodización a voltaje bajos se obtienen recubrimientos de espesores homogéneos, de baja rugosidad y amorfos, mientras que a determinados voltajes elevados se obtienen recubrimientos porosos y cristalinos (Vera, Rosenberger, Lamas, Schvezov, & Ares, 2010). El

---

diámetro de los nanotubos está relacionado directamente con el potencial aplicado

*Tiempo:*

El tiempo de anodizado es un parámetro importante debido a que el grado de auto-ordenamiento depende del tiempo de anodizado y de la concentración de la solución (Reynaud Morales & Cuevas Arteaga, 2013)

*Efecto de electrolitos:*

En el proceso electrolítico, la conductividad de la solución se ve afectada mediante la eficiencia de intensidad de corriente, voltaje y el consumo de la energía eléctrica. Para que exista una buena transferencia de iones en el efluente se necesita una conductividad alta, mientras tanto si la conductividad es demasiado baja, la resistencia es alta esto da como consecuencia un aumento de voltaje. La concentración y el tipo de electrolito afectan los procesos de degradación fotoelectrocatalítica (Daghrir, Drogui, & Robert, 2012)

*Efecto del pH:*

El pH es uno de los parámetros mas importantes que influyen en la eliminación de contaminantes, ya que afecta la capacidad de adsorción y disociación de los compuestos

El pH representa un desbalance de cargas que existe en una solución neutra sin presencia de un campo eléctrico que las disocie. De esta manera tiene una relación importante con la conductividad del electrolito, afectando la disolución del óxido (Bravo, 2014)

De acuerdo a la literatura para estudiar el rendimiento de la oxidación fotocatalítica muchos autores utilizaron el punto de carga cero (PZC) del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador. El PZC tiene un valor de pH aproximadamente de 6 (pH<sub>PZC</sub>), bajo estas condiciones la carga superficial de TiO<sub>2</sub> es

---

neutral y la interacción electrostática entre el contaminante y el  $\text{TiO}_2$  está ausente. Para valores de pH más altos que el PZC de  $\text{TiO}_2$ , la superficie se carga negativamente y domina una repulsión electrostática hacia los compuestos aniónicos. Sin embargo, la superficie del catalizador se vuelve positiva cuando el pH es más bajo que el PZC del  $\text{TiO}_2$ , para un valor de pH 3 y 10, la distribución de  $\text{TiOH}$  es mayor o igual al 80 %, mientras que para un valor de pH superior o inferior a 3, la distribución de  $\text{TiO}^-$  y  $\text{TiOH}_2^+$  es mayor o igual a 20 % (Daghrir et al., 2012)

#### *Temperatura de calcinación:*

Los nanotubos sintetizados por anodización electroquímica son amorfos, y no presentan una estructura cristalina. Es por ello que son sometidos a un tratamiento térmico para la cristalización de la estructura de los tubos para aumentar su eficiencia fotoeléctrica (Bravo, 2014)

El proceso de calcinación produce la transformación del titanio en sus diferentes fases cristalinas. También modifica la microestructura y la cristalinidad y reduce los defectos superficiales del material (Pang et al., 2014)

#### *Concentración de Fluoruro:*

La concentración de los iones de  $\text{F}^-$  es muy importante para la generación de los electrones ya que a mayor concentración de iones de  $\text{F}^-$  se genera mayor oxidación del titanio, además genera poros más definidos y más homogéneos (Gregorio, Cuevas, Hernández, & Del Ángel, 2013)

En la Figura 2.4 se muestran otros factores que pueden afectar la morfología, la longitud y el diámetro de la capa de la superficie de la lámina de titanio, la cantidad de óxidos.

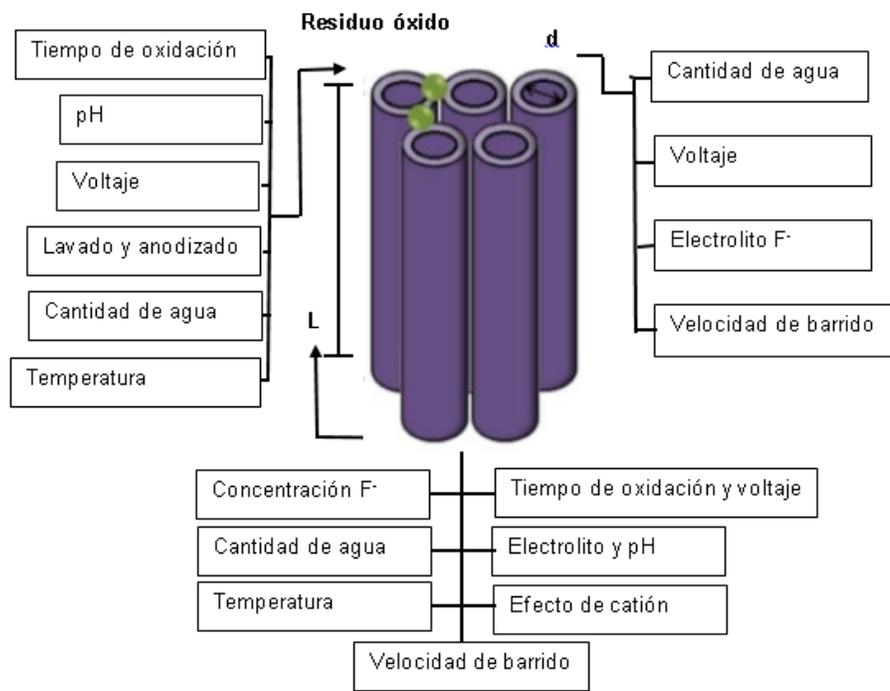


Figura 2.4. Parámetros que modifican o afectan la morfología de los nanotubos de dióxido de titanio. Modificado de (Quiroz, 2014).

---

## CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se describe el método experimental que se utilizó para la realización de los nanotubos de dióxido de titanio mediante anodización electroquímica, así como los materiales, reactivos y equipos

### 3.1 Materiales y reactivos para la síntesis de NT TiO<sub>2</sub>

Los reactivos utilizados para la realización de la anodización electroquímica de los NT de TiO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Descripción de los reactivos que se utilizaron en la síntesis electroquímica

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Fluoruro de amonio (NH <sub>4</sub> F)	Sigma- Aldrich	98.0
Etilenglicol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	Fermont	Grado analítico
Agua destilada	H <sub>2</sub> O	

### 3.2 Preparación de los sustratos antes de la anodización para láminas de Ti

Para la síntesis de los fotoánodos se utilizaron láminas de titanio metálico de aproximadamente 1 cm x 1.2 cm (99.6 % y 0.22 mm de espesor, Sigma-Aldrich). Antes de la anodización los sustratos se sometieron a un pulido físico con papel lija con tamaño de grano de 300 hasta eliminar impurezas, luego con papel lija de tamaño de grano 600 para eliminar las ralladuras presentes en la superficie del metal y finalmente con papel lija de tamaño de 1000 para tener una superficie homogénea. Los sustratos

---

se lavaron en acetona, agua destilada y etanol durante 15 min cada uno en ultrasonido con el fin de eliminar las impurezas

Con los sustratos limpio y secos se realizó dos perforaciones en la parte superior de los sustratos y se les adhirió cobre metálico para hacer más conductores los contactos, después se procedió a delimitar el área de anodización. Las dimensiones de las diferentes anodizaciones muestran en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Dimensiones para las diferentes muestras que fueron sintetizadas mediante anodización electroquímica

Muestra	Dimensiones
Lámina a anodizar durante 15 min	1 cm x 1.1 cm
Lámina a anodizar durante 30 min	1 cm x 1.4 cm
Malla a anodizar durante 15 min	1 cm x 1.3 cm
Malla a anodizar durante 30 min	1 cm x 1.2 cm

El área delimitada se realizó con una cinta adhesiva especial para el uso en altas temperaturas y altos voltajes como se muestra en la Figura 3.1

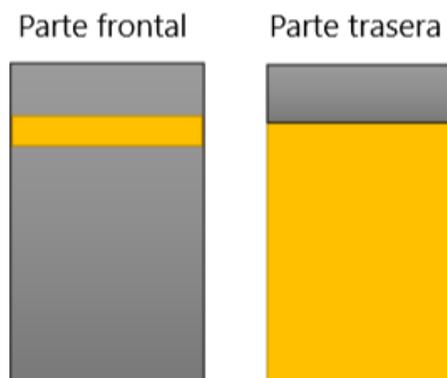


Figura 3.1. Preparación de las láminas de Ti antes de la anodización, la parte gris representa la lámina de Ti y la parte amarilla representa el recubrimiento de la cinta adhesiva

---

### 3.3 Preparación de los sustratos antes de la anodización para las mallas de Ti

Las mallas de Ti se lavaron con acetona, agua destilada y etanol durante 15 min en baño de ultrasonido, debido a sus propiedades físicas de la malla no fue posible realizar el pulido. Una vez limpias y secas se realizó dos orificios en la parte superior y añadió cobre metálico.

Para evitar que al momento de la anodización el electrolito subiera por capilaridad por la malla hasta llegar al caimán y ocasionara contaminación en las muestras, estas fueron encapsuladas con un espesor de 1 mm aproximadamente con resina epoxica como se muestra en la siguiente Figura 3.2

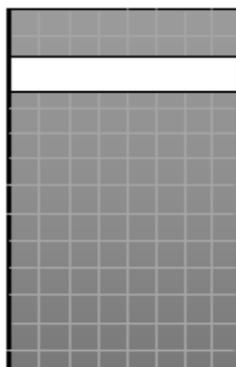


Figura 3. 2. Preparación de la malla de Ti antes de la anodización, la parte blanca muestra la resina epoxica que se utilizó para encapsular la muestra y evitar que el electrolito subiera a la superficie y contaminara la muestra al momento de la síntesis

### 3.4 Anodización electroquímica

Para la realización de las anodizaciones de las muestras se montó una celda electroquímica de dos electrodos conectada a una fuente de poder, en el cual se utilizó como cátodo una malla de platino (2.5 cm x 2.5 cm) y como ánodo la lámina y malla de Ti, la distancia de separación entre ambos electrodos fue de 0.5 cm aproximadamente, el electrolito

---

empleado fue 0.3 % p/p  $\text{NH}_4\text{F}$  + 3 % agua destilada+ etilenglicol, éste se mantuvo en agitación durante todo el proceso. El tiempo de anodización fue de 15 min y 30 min para las respectivas muestras, se aplicó una diferencia de potencial de 50 V con una fuente de poder (Matrix, MPS-6005L-1), en condiciones estándar. En la Figura 3.3 se muestra el esquema de la celda electroquímica para la síntesis de los NT  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  para todas las muestras

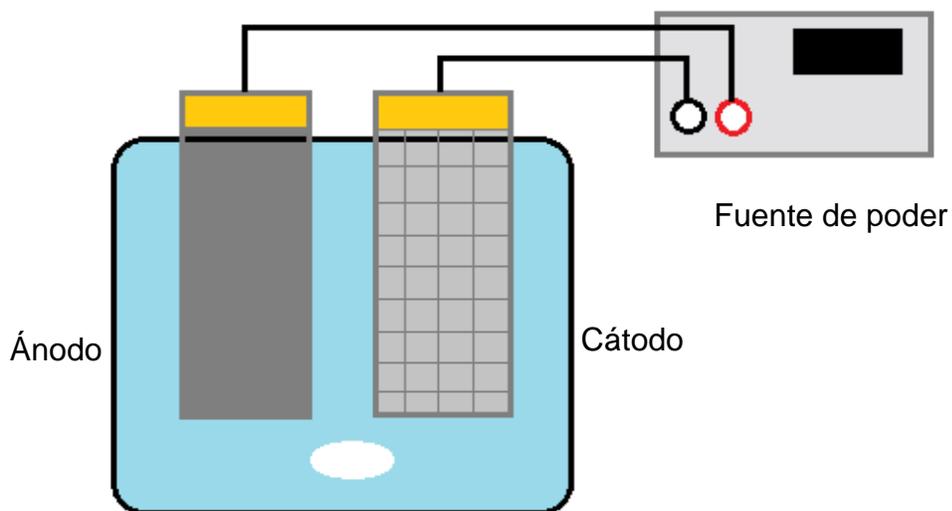


Figura 3. 3. Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos (Cátodo: Malla de platino, Ánodo: lámina y malla de Ti) conectada a una fuente de poder.

Después de la anodización, las muestras se sometieron a una limpieza de 0.1 M NaOH durante 30 min y se dejaron secar a temperatura ambiente (Ensaldo, 2015). Posteriormente se les aplicó tratamiento térmico a 450 °C con flujo continuo de aire durante 2 h.

### 3.5 Caracterización morfología y cristalográfica del fotoánodo

Se obtuvo la morfología y composición química de las muestras mediante Microscopia Electrónica de Barrido, y la identificación de fases y

---

caracterización cristalográfica se realizó mediante la técnica Difracción de Rayos X.

### **3.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido**

La técnica de microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) permite caracterizar nanomateriales en análisis morfológico, topográfico, estructural y composición química (Arenas, 2016), además permite caracterizar el tamaño de partícula

Para poder obtener una imagen los electrones incidentes realizan un barrido en la superficie de la muestra generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores ayudando a obtener información morfológica y de composición superficial de la muestra analizada

### **3.5.2 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X corresponde a la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas del material, como resultado de una colisión un electrón es expulsado y un electrón de mayor energía desciende a la vacante ocupando el lugar emitido por un fotón de rayos X

Las condiciones para que se lleve a cabo la difracción están dadas por la Ley de Bragg que se muestra en la (Ecuación 10)

$$n\lambda = 2d \sin_{hkl} \theta$$

Ec. 10

---

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es el orden de la difracción,  $\theta$  es el ángulo de la incidencia de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos cristalinos. Usando la ley de Bragg se pueden obtener los espaciados de red (Ramos, 2013)

La difracción es una técnica que proporciona información como: identificación de fases cristalinas, la identificación de pureza de las muestras, determinación de diagrama de fases, determinación de estructuras cristalinas. Además, establece la geometría de la celda unidad, obteniendo las dimensiones de la celda, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos espaciales (Cortes, Martínez, & Albeiro, 2006)

### **3.6 Caracterización electroquímica**

A continuación se describen las técnicas electroquímicas que se utilizaron para medir la fotorespuesta que presentaban los nanotubos de dióxido de titanio

#### **3.6.1 Voltametría de Barrido Lineal**

En esta técnica se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado (barrido de potencial) a través de la celda electrolítica. Se mide la corriente que se genera en la electro reducción o electro oxidación que ocurre en el electrodo de trabajo dando como resultado curvas intensidad de corriente-potencial,  $i$  vs  $E$ , conocidas como voltamogramas (Cobas et al., 2007)

Esta técnica ha sido utilizada para la determinación de iones inorgánicos y de ciertas especies orgánicas en disoluciones acuosas además la voltametría ha sido muy usada para estudios de procesos redox en

---

diferentes medios, mecanismos de transferencia de electrónica en superficies de electrodos que han sido modificados químicamente y procesos de adsorción en superficies

La voltametría de barrido lineal está en función del tiempo de un potencial de corriente que se aplica en una celda electrolítica. La corriente que se genera en la celda se va registrando en función del tiempo y por lo tanto en función del potencial aplicado (Skoog, West, & Crouch, 2005)

### **3.6.2 Cronoamperometría**

Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y generarse una respuesta que brinde información para poder ser caracterizada

Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría), se impone una diferencia de potencial mediante un potenciostato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva  $i$  vs  $t$  refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo (Legris et al., 2000)

### **3.7 Evaluación de la fotorespuesta del fotoánodo**

La evaluación del desempeño del fotoánodo se llevó a cabo en una celda fotoelectrolítica de tres electrodos: como electrodo de referencia SCE, como contraelectrodo una malla de carbón (3 cm x 11 cm) y como electrodo de trabajo se utilizó una lámina y malla de Ti, estos tres electrodos fueron conectados a un potenciostato Epsilon 2000 con el cual se evaluó la fotoactividad. El electrolito estaba compuesto de 50 mM

---

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  evaluados en tres diferentes pH, 1, 7 y 10. Los fotoánodos se sometieron en presencia y ausencia de luz UV (lámpara UVGL-58 con longitud de onda 254-366 nm). Se realizaron voltametrías lineales con velocidad de barrido de 10 mV/s y la ventana de potencial fue de -0.3 a 1.5 V. En la Figura 3.4, se muestra el arreglo experimental para la caracterización electroquímica

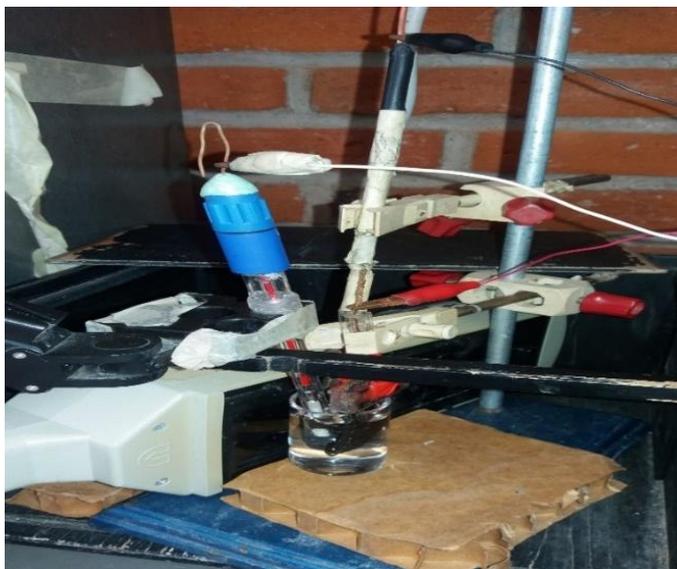


Figura 3.4 Arreglo experimental de la celda fotoelectroquímica de tres electrodos conectados a un potenciostato para medir la corriente generada

En todos los experimentos de caracterización fotoelectroquímica se utilizó las mismas concentraciones en la solución, para este caso 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. Para ajustar el pH se utilizó ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )

Para observar si los nanotubos de Ti /  $\text{TiO}_2$  presentaban fotorespuesta se obtuvieron voltamogramas de todos los experimentos realizados que fueron graficados conforme a los valores de densidad de corriente que pueden ser calculados mediante la siguiente ecuación (11).

---

$$j = I/A$$

Ec. 11

Donde:

j= Densidad de corriente

I= Corriente

A= Área activa del electrodo de trabajo

### 3.7.1 Material, reactivos y equipos

Los reactivos utilizados para la caracterización electroquímica se muestran en la siguiente tabla 3.3

Tabla 3.3 Reactivos utilizados para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Sulfato de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	J. T. Baker	99.3

El material y equipo utilizado para la caracterización de las muestras consistió de: cámara oscura, celda de cuarzo de 25 mL, micropipeta manual de 0.5 mL- 5 mL, puntas para pipeta de 0.5- 5 mL, lámpara UV (UVGL-58 con longitud de onda 254-366 nm) y potenciostato (EPSILON EC 2000)

### 3.7.2 Cálculos del área de la lámina de Ti

Para calcular el área de las láminas de Ti se utilizó la fórmula de un rectángulo. Donde *A* es el área activa, siendo *a* y *b* los dos lados de la muestra

$$A = a \times b$$

Ec. 12

---

Tabla 3.4 Área de las láminas de Ti utilizada en los procesos de caracterización electroquímica

<b>Muestra</b>	<b>Área</b>
Lámina de Ti anodizada durante 15 min	1.1 cm <sup>2</sup>
Lámina de Ti anodizada durante 30 min	1.4 cm <sup>2</sup>

### 3.7.3 Para calcular el área de las mallas de Ti

Para calcular el área de las mallas de Ti primero se utilizó la ecuación 12, para determinar el área total de la muestra, posteriormente se restó el 20 % de la apertura nominal de acuerdo a las propiedades que presenta la malla de Ti

Tabla 3.5 Área de las mallas de Ti utilizada en los procesos de caracterización electroquímica

<b>Muestra</b>	<b>Área</b>
Malla anodizada durante 15 min	1.04 cm <sup>2</sup>
Malla anodizada durante 30 min	0.96 cm <sup>2</sup>

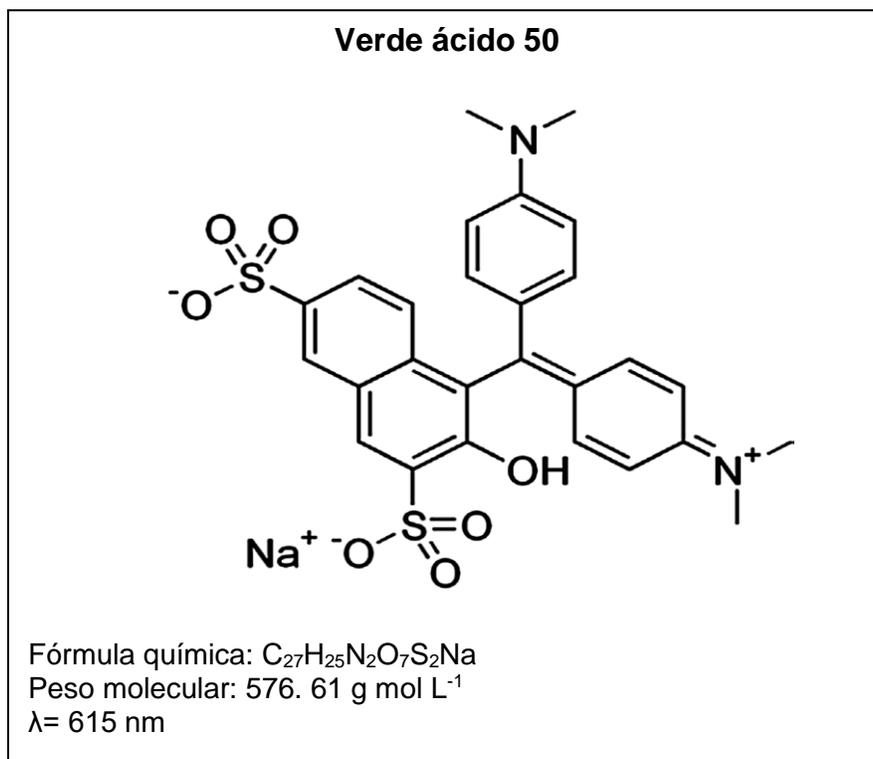
Cabe mencionar que el área utilizada para las mallas de Ti es únicamente de la cara que está en contacto con la luz UV

### 3.8 Caracterización fotoelectrocatalítica

Para la evaluación fotoelectrocatalítica se tomó un contaminante orgánico modelo y se tomaron muestras cada determinado tiempo un espectrofotómetro

El colorante verde ácido 50 también conocido como verde ácido brillante BS (E142), verde alimenticio S, verde S o verde lisamina es utilizado en bebidas refrescantes y en la elaboración de productos alimenticios como caramelos, chicles. Es un colorante con un alto potencial para ser utilizado para colorear guisantes y otras verduras en las cuales se altera el color por la destrucción de la clorofila en el escaldado previo a la congelación o durante el enlatado. Pero debido a su alta toxicidad está prohibido su uso en lugares como Japón, Estados Unidos y Canadá ya que puede provocar hiperactividad, reacciones cutáneas, asma e insomnio cuando es utilizado en grandes cantidades

El colorante verde ácido 50 tiene la apariencia de polvo o gránulos verde oscuro, es soluble en agua y ligeramente soluble en etanol. En la Figura 3.5, se muestra la estructura molecular del colorante verde ácido 50 y sus propiedades



3.5 Estructura molecular y sus propiedades químicas del contaminante VA50

---

Para la realización de los experimentos se montó una celda electroquímica. En el cual se tomaron 22 mL de la solución inicial de 50 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u 10 mg/L del contaminante VA50, las pruebas se realizaron a pH 1, 7 y 10. Todos los experimentos fueron conectados a una fuente poder Matrix modelo MPS- 6005L-1 utilizando como ánodo los NT  $\text{Ti/TiO}_2$  y como cátodo una malla de carbón con un potencial de 1 V durante 120 min

Las mediciones fueron tomadas cada 20 min y fueron llevadas en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10 UV-Vis

### **3.8.1 Curva de calibración**

Para conocer la disminución de la concentración del contaminante modelo (VA50) se realizó una curva de calibración. Para esto se prepararon soluciones a distintas concentraciones (1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, 10 ppm y 12 ppm) de VA50 las cuales fueron tomadas en un espectrofotómetro  $\lambda = 615 \text{ nm}$ , las curvas de calibración se realizaron en pH 1, 7 y 10

En la Figura 4.14 se muestra la curva de calibración que tiene una buena linealidad de acuerdo a la absorbancia obtenida a partir de la concentración, el coeficiente de correlación se encuentra con un 0.995

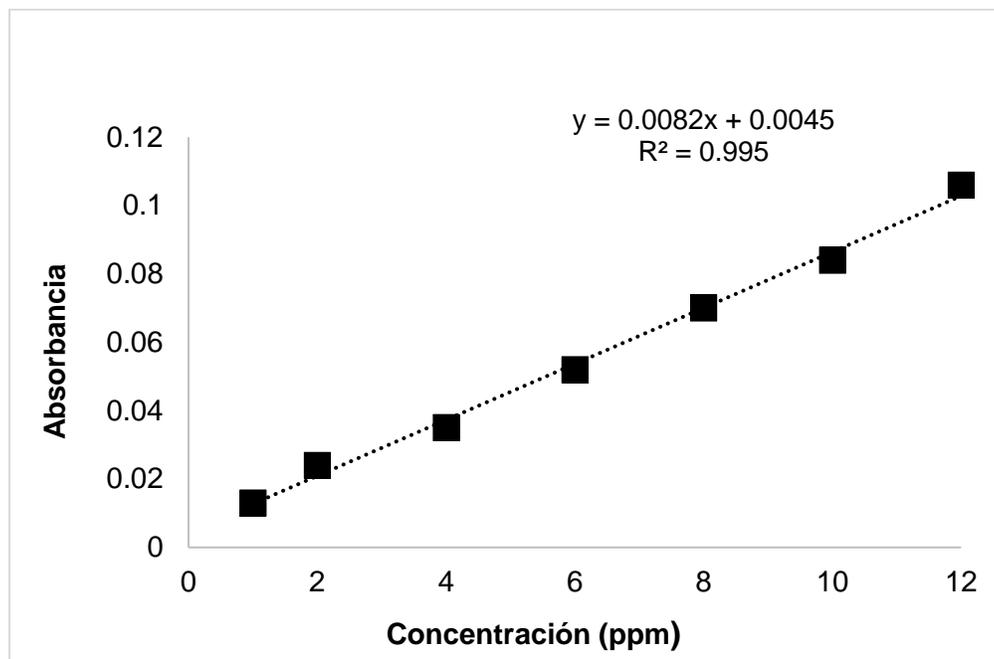


Figura 3.6 Curva de calibración obtenida de diferentes concentraciones a 615 nm a pH 1

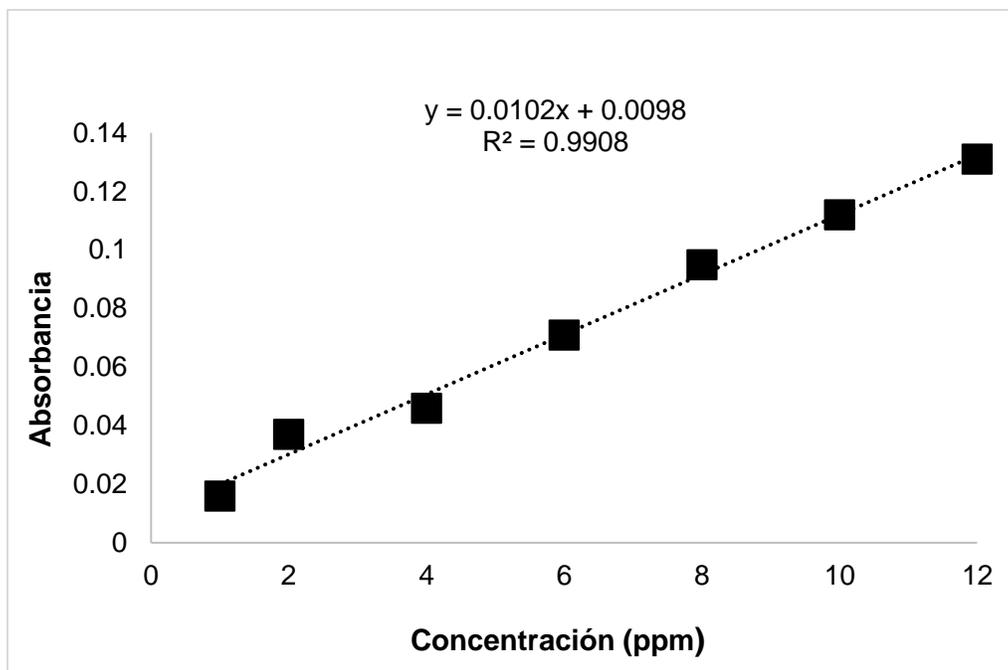


Figura 3.7 Curva de calibración obtenida de diferentes concentraciones a 615 nm a pH 7

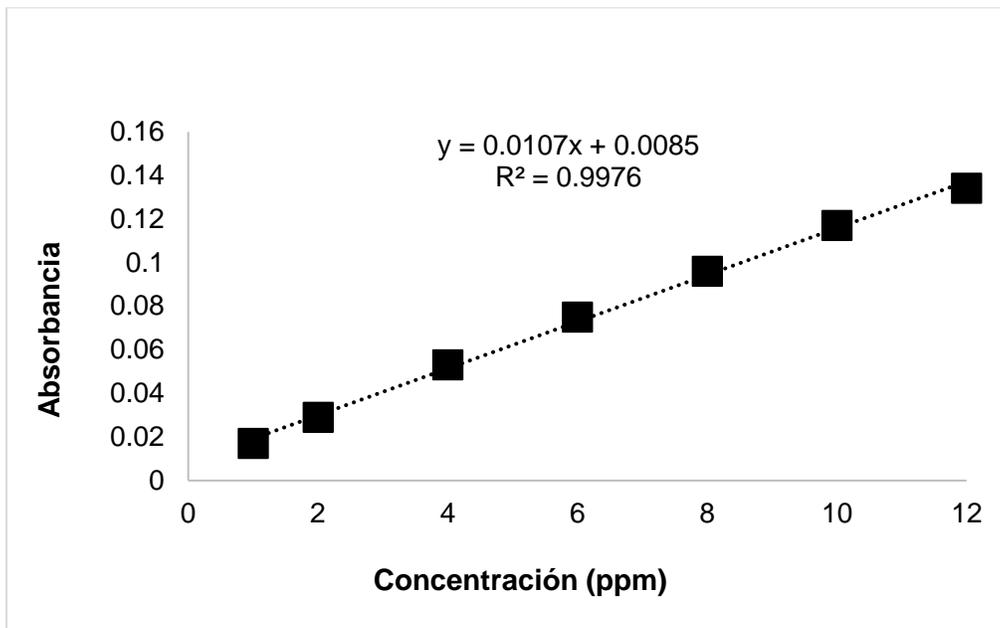


Figura 3.8 Curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones a 615 nm a pH 10

Para la determinación de la concentración del VA50, durante la fotoelectrocatalisis en función del pH de la solución se determinó mediante la Ec. 13

$$y = mx + b \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

y= Absorbancia

m= pendiente

x= Concentración del VA50

b= ordenada al origen

## CAPÍTULO IV RESULTADOS

En el presente trabajo se analizará los resultados obtenidos para los diferentes fotoánodos que fueron sintetizados mediante la anodización electroquímica, así mismo se mostrarán los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica cuando estos fueron sometidos a diferentes pH.

### 4.1 Morfología de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la anodización de la lámina durante 15 min

A continuación, se muestra la caracterización obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido para la lámina anodizada durante 15 min en 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y calcinado a 450 °C. Como se muestra en la Figura 4.1. donde se puede observar que se presentan estructuras cilíndricas ordenadas y muy uniformes, donde el diámetro del poro promedio es de 100.8 nm. También se muestran en ciertas áreas estructuras amorfas estas podrían ser residuos de óxidos o desprendimientos de la lámina.

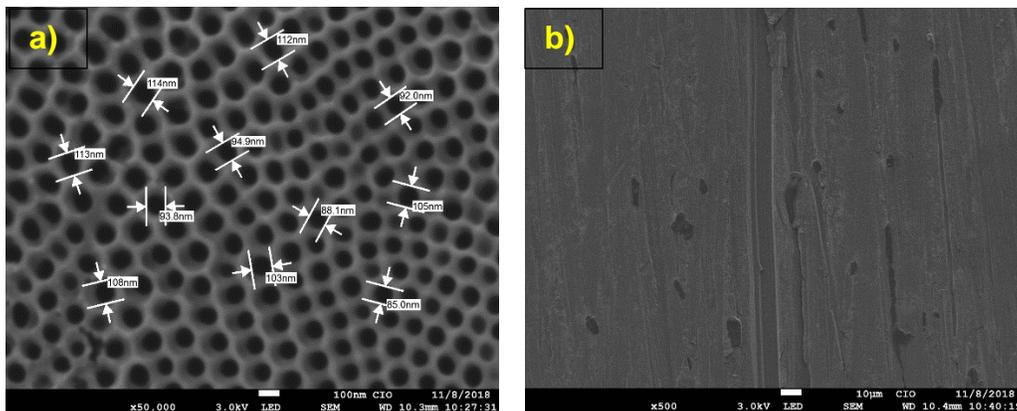


Figura 4.1 Micrografías tomadas en el SEM de la lámina de Ti con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados durante 15 min a 50 V en una solución electrolítica de 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y tratamiento térmico de 450 °C durante dos horas, (a) se muestra la uniformidad de los nanotubos (b) se muestra residuos de óxidos

#### 4.1.2 Morfología de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la anodización de la lámina durante 30 min

A continuación se muestra la morfología de la lámina de nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> anodizada durante 30 min en 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y calcinado a 450 °C. Como se muestra en la Figura 4.2 los nanotubos presentan una estructura cristalina y uniforme en toda la superficie de la muestra. Las dimensiones de los diámetros son de 121 nm, 122 nm, 136 nm, 138 nm, 145 nm, 146 nm y 160 teniendo un diámetro promedio de 138 nm. En la Figura 4.2 a y b, se muestran residuos estos podrían deberse al proceso de síntesis

De acuerdo a la utilización etilenglicol como electrolito se obtiene arreglos hexagonales bien definidos de los nanotubos de dióxido de titanio (Roy, Berger, & Schmuki, 2011), así mismo el fluoruro de amonio da la formación de los nanotubos auto-ordenados (Arenas, 2016).

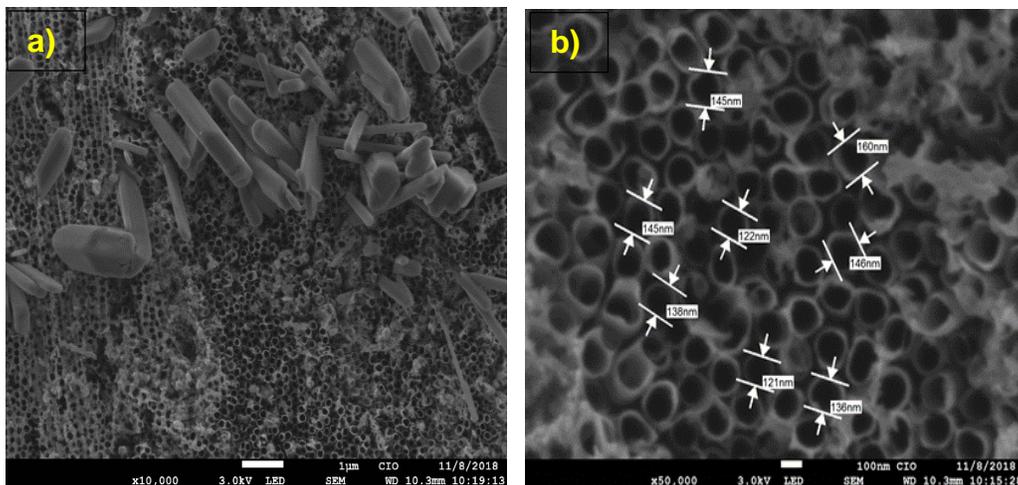


Figura 4.2 Micrografía tomada del SEM de la lámina de Ti anodizada durante 30 min a 50 V en 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas, (a) se muestra la superficie con los nanotubos impregnados y se logran ver posibles óxidos, (b) se observa el diámetro de los nanotubos

---

### 4.1.3 Morfología de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la anodización de la malla durante 15 min

A continuación, se muestran las imágenes de la malla de NT Ti / TiO<sub>2</sub> anodizada durante 15 min en solución de 0.3 % p/p NH<sub>4</sub> + 3 % agua destilada + etilenglicol y calcinado a 450 ° C. La Figura 4.3, reporta estructuras menos ordenadas, además la formación de los nanotubos de dióxido de titanio fue en forma horizontal y vertical creciendo en los alambres de la malla de Ti. Esto podría deberse a la diferencia de la estructura de la superficie de la malla de Ti.

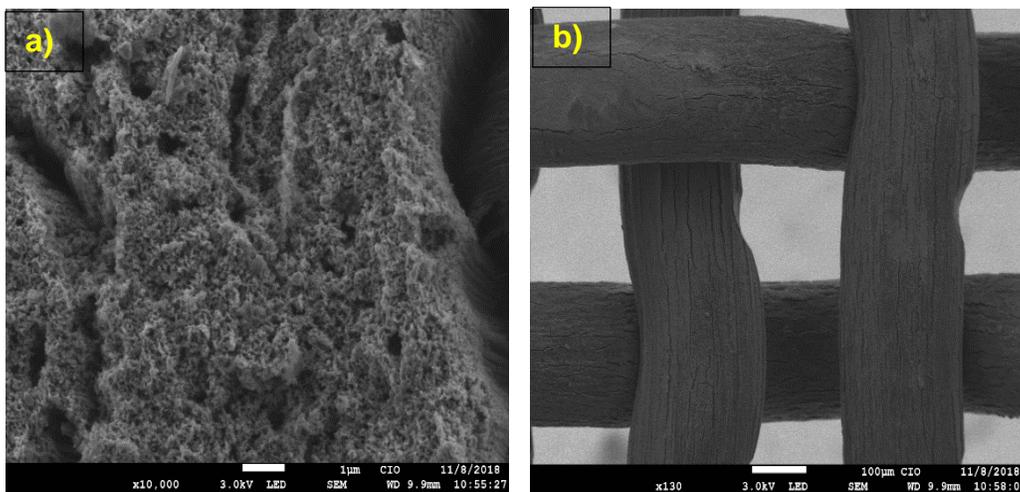


Figura 4.3 Micrografía tomada del SEM de la malla de Ti anodizada durante 15 min a 50 V en 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas, a) muestra la superficie de los nanotubos b) Son los alambres donde crecieron los nanotubos de dióxido de titanio

### 4.1.4 Morfología de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la anodización de la malla de Ti durante 30 min

La Figura 4.4 muestra las imágenes de la malla de NT Ti / TiO<sub>2</sub> anodizada durante 30 min en solución de 0.3 % p/p NH<sub>4</sub>F + 3 % agua destilada+ etilenglicol y calcinado a 450 °C. En esta figura se observa que los NT

tienen estructura cilíndrica cubierta por algún tipo de contaminación (residuos óxidos). En la Figura 4.4 c), se muestra el crecimiento de los NT  $\text{TiO}_2$  alrededor de toda la malla de Ti.

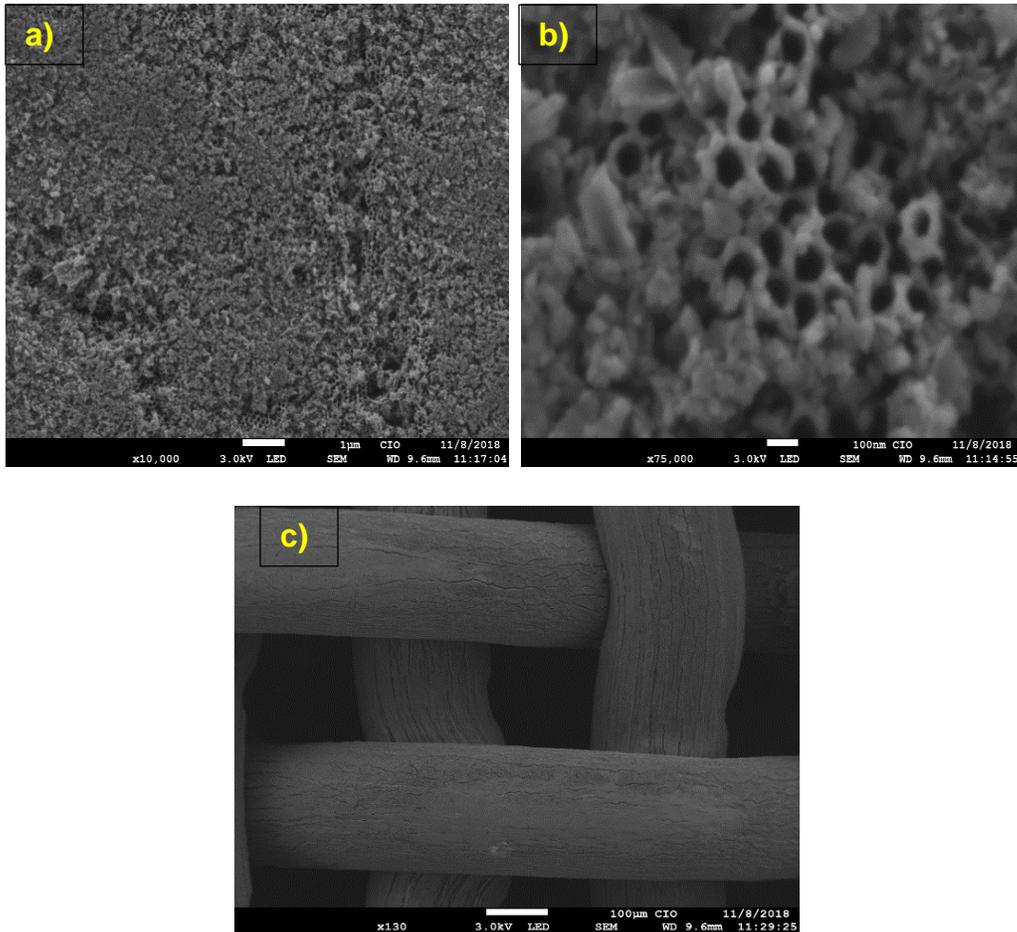


Figura 4.4 Micrografía tomada del SEM de la malla de Ti anodizada durante 30 min a 50 V en 0.3 % p/p  $\text{NH}_4\text{F}$  + 3 % agua destilada+ etilenglicol y llevadas a tratamiento térmico a 450 °C durante dos horas a) Se observa la superficie y la estructura de los nanotubos b) se muestra el diámetro de los nanotubos aunque no se puede apreciar el tamaño c) Se observan los alambres donde crecieron y las diferentes formas que fueron creciendo

## 4.2 Caracterización cristalográfica

La fase cristalina de las muestras fue identificada con un difractómetro de rayos X, en la Figura 4.5 muestra los patrones de DRX de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  después del calcinado en aire a 450 °C durante 2 h.

Se puede apreciar que las muestras calcinadas presentan la formación de la fase cristalina de anatasa. La intensidad del pico anatasa aumenta con el aumento del espesor de la película de los nanotubos (Zhuang et al., 2007)

Las láminas anodizadas durante 15 y 30 minutos son las que presentan mayor cristalinidad en comparación con las mallas anodizadas durante 15 y 30 min.

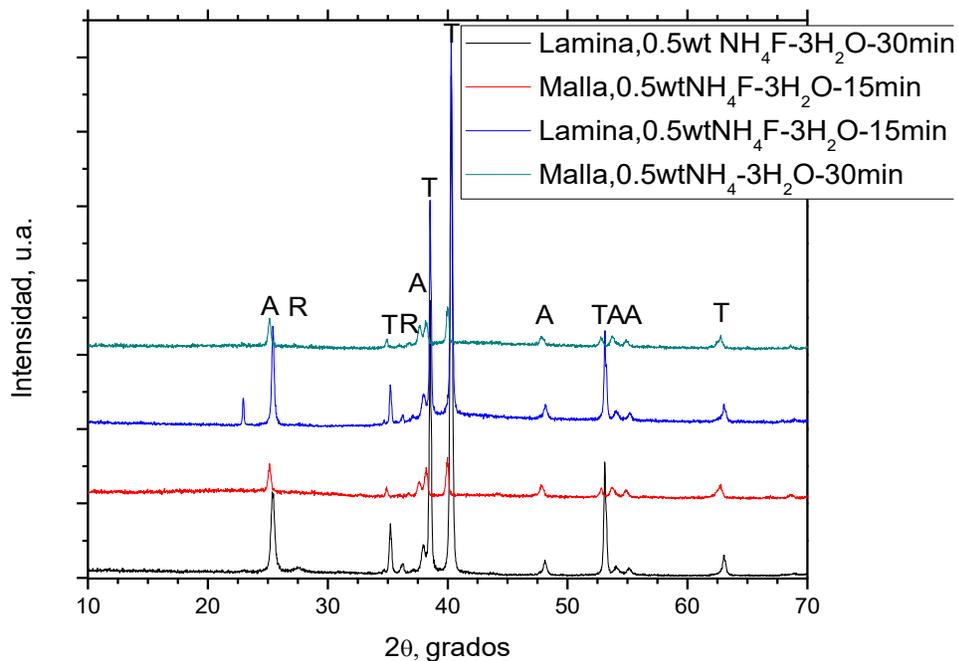


Figura 4.5 Difracción de rayos X de la lámina y malla con NT Ti / TiO<sub>2</sub> anodizados durante 15 y 30 min.

### 4.3 Caracterización electroquímica

Cuando los huecos reaccionan con el agua o con compuestos orgánicos, estos generan una fotocorriente los cuales son captados por un potencióstato mediante el registro de un voltamograma.

A continuación, se comparó la fotoactividad de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización durante 15 y 30 min a diferentes pH.

#### 4.3.1 Voltamograma de los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización de una lámina de Ti durante 15 y 30 min a pH 1.

En la Figura 4.6, se compara la fotorespuesta de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización a 15 y 30 min. Es evidente que cuando los fotoánodos son sometidos en ausencia de luz UV no presentan ninguna excitación. Contrariamente a lo que se observa cuando éstos son sometidos a la luz UV, se registra una densidad de corriente. También se observa que los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización durante 30 min presentan mayor densidad de corriente, esto podría deberse al tiempo de anodización ya que es un parámetro importante que ayuda a mejorar la definición de poro, la homogeneidad y la longitud del nanotubo (Vázquez et al, 2013)

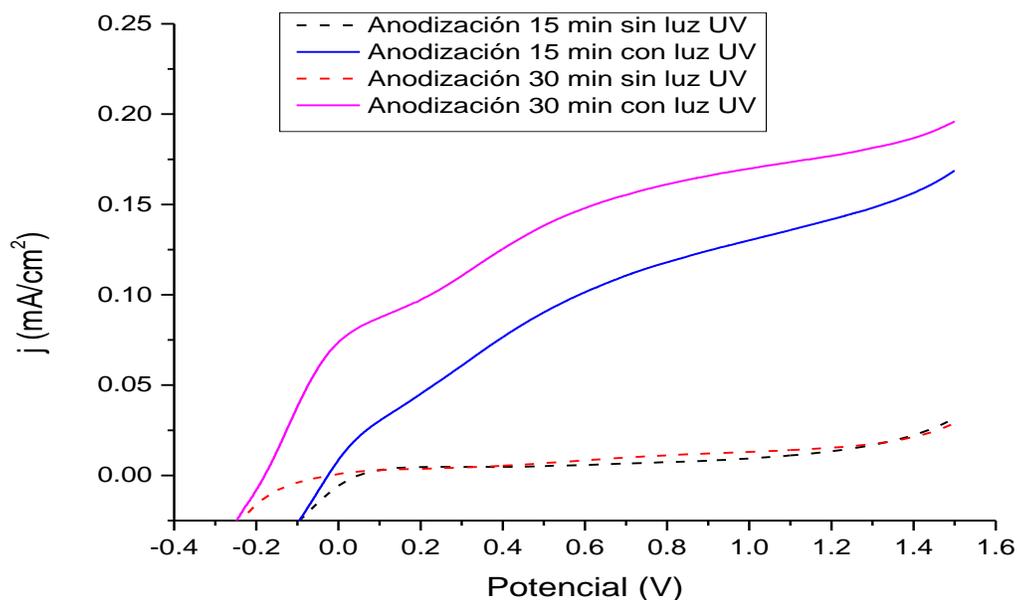


Figura 4.6 En el voltamograma lineal de barrido se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 1

### 4.3.2 Voltamograma de los NT de Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización de una lámina de Ti durante 15 y 30 min a pH 7 y 10

En la figura 4.7 y 4.8, se observa que cuando los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> son sometidos a pH 7 y 10 la densidad de corriente disminuye, esto se debe a que el pH influye en la adsorción de la materia ya que a bajos niveles de pH se da una alta adsorción de la materia (Canón, Fernanda, Laura, Pedroza, Silvia, 2016). También se observó que los nanotubos de dióxido de titanio anodizados durante 15 min presentan mayor densidad de corriente, esto se debe a que presentan mejor uniformidad que los nanotubos obtenidos por anodización durante 30 min.

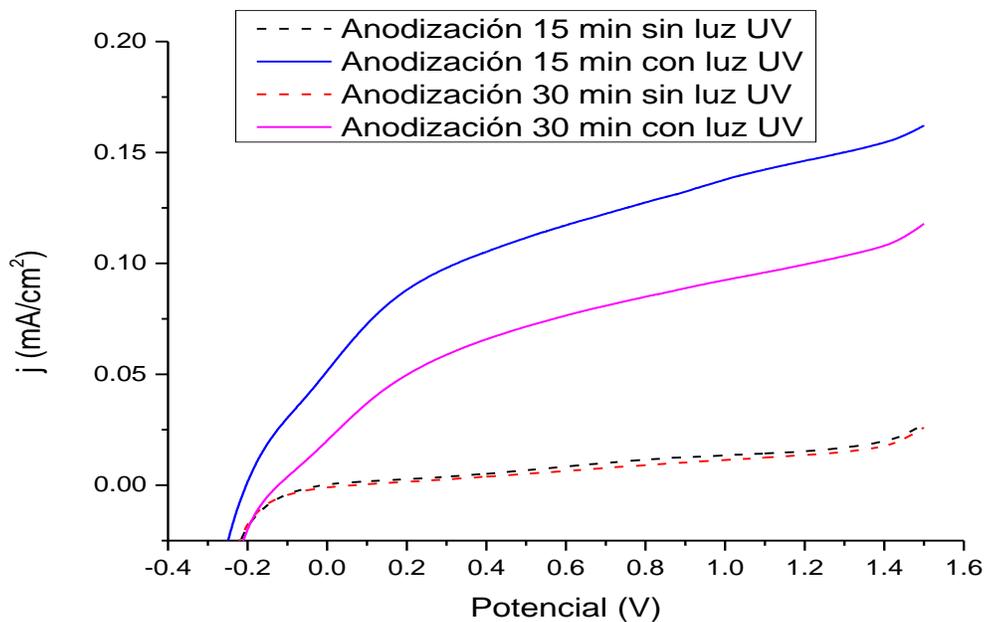


Figura 4.7. En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 7

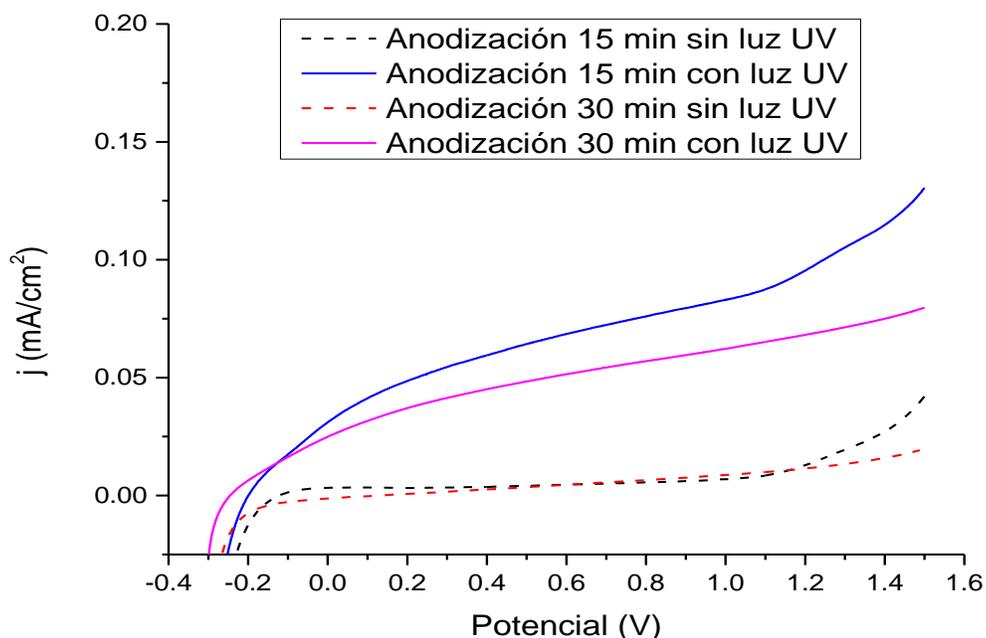


Figura 4.8. En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de la lámina con los nanotubos de dióxido de titanio anodizados a 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 10. También se logra observar que cuando más va aumentando el pH la densidad de corriente disminuye

#### 4.3.3 Voltamograma de los nanotubos Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización de una malla de Ti durante 15 y 30 min a pH 1

En la Figura 4.9 se muestra la fotoactividad a pH 1 de los nanotubos obtenidos por anodización de la malla por 15 y 30 min. Se puede observar que la densidad de corriente es bastante baja en comparación con los nanotubos de la lámina, esto podría deberse a la acumulación de residuos sobre la estructura de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> que no fueron eliminados durante la etapa de lavado de la estructura

La malla anodizada durante 15 min presenta mejor actividad fotocatalítica que la muestra anodizada durante 30 min

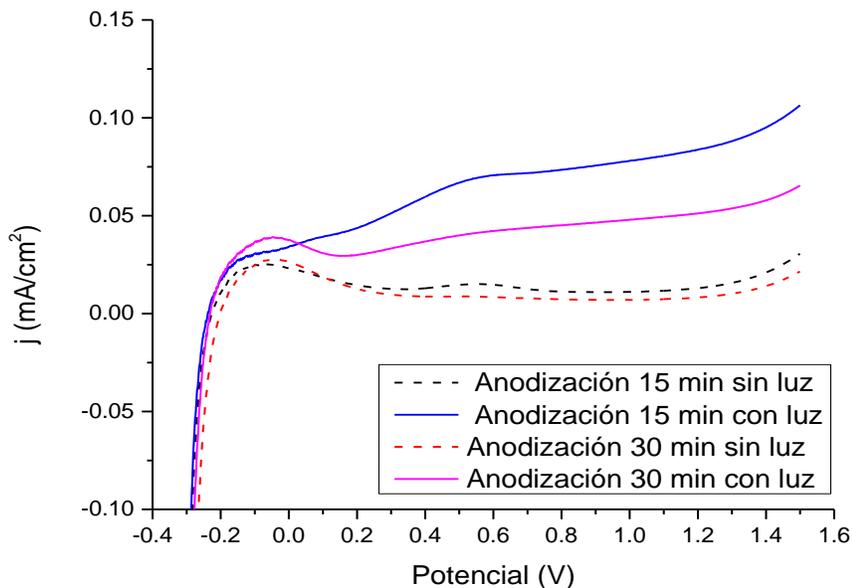


Figura 4.9. En el VL se muestra la comparación de la fotoactivación de los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> de la malla anodizados durante 15 y 30 min cuando estos fueron sometidos en presencia y ausencia de luz UV a pH 1

#### 4.3.4 Voltamograma de los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> obtenidos por anodización de una malla de Ti durante 15 y 30 min a pH 7 y 10

En la figura 4.10 y 4.11 muestran los nanotubos TiO<sub>2</sub> de la malla de Ti anodizados durante 15 y 30 min los cuales fueron sometidos a pH 7 y 10 para evaluar su actividad fotocatalítica, en la cual se observa que la malla anodizada durante 15 min presenta mejor actividad fotocatalítica esto podría deberse al área activa superficial ( $A= 1.04 \text{ cm}^2$ ), mientras que la malla anodizada durante 30 min presenta un área superficial ( $A= 0.96 \text{ cm}^2$ )

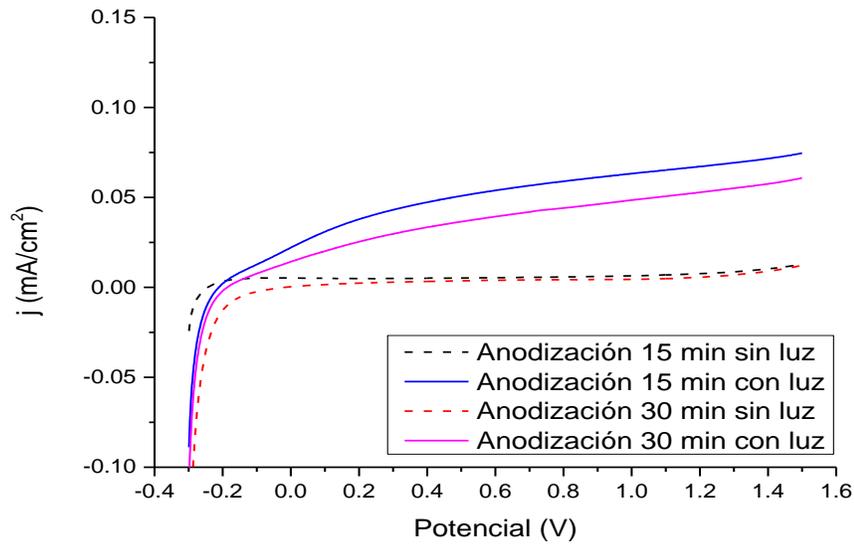


Figura 4.10 Nanotubos TiO<sub>2</sub> de la malla de Ti anodizados durante 15 y 30 min caracterizados a pH 7

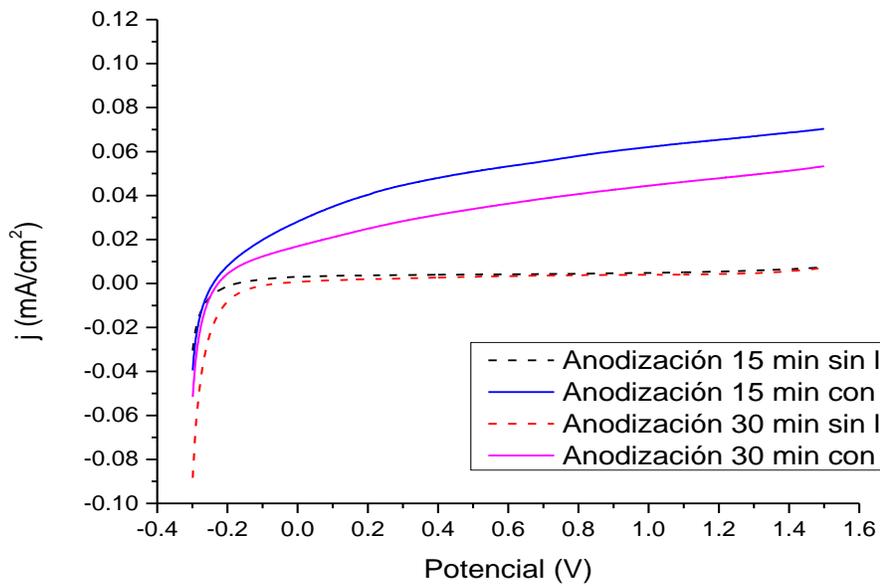


Figura 4.11 Nanotubos TiO<sub>2</sub> de la malla de Ti anodizados durante 15 y 30 min caracterizados a pH 10

---

#### 4.4 Evaluación del voltaje aplicado

Cuando se aplica un potencial externo al electrodo de  $\text{TiO}_2$ , se crea un campo eléctrico lo cual aumenta la separación de los portadores de carga, lo cual disminuye la tasa de recombinación de los electrones (Kim & Anderson, 1994)

A continuación se evaluara la densidad de corriente en función del tiempo a un potencial fijo 1 V, en el cual en determinados tiempos se interrumpía el paso de la luz UV con el fin de observar la fotorespuesta que presentaba el fotoánodo

En la Figura 4.12 se muestra la densidad de la fotocorriente de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min a pH 1. Se muestra que hay un aumento en la fotocorriente generada cuando esta es sometida a luz UV y cuando la luz es apagada la corriente se acercó a cero lo que sugiere que la reacción redox electroquímica fue insignificante y tuvo un rápido decrecimiento (Nie et al., 2013). Los NT  $\text{TiO}_2$  de la lámina anodizada a 15 min presentan mayor fotocorriente en comparación con las demás muestras

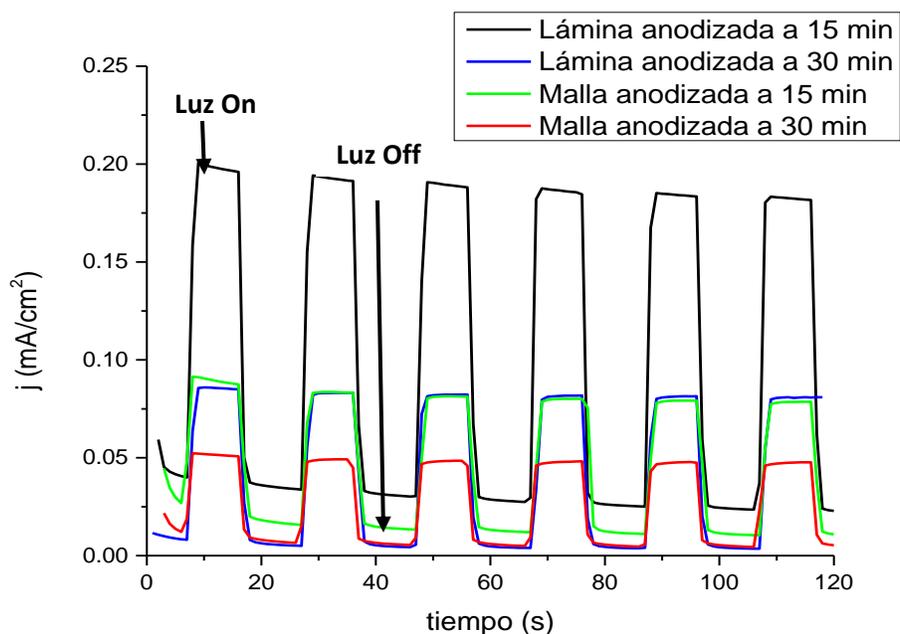


Figura 4.12 Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada a tres electrodos. WE: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 1

En la Figura 4.13 se observa que la generación de fotocorriente es repetitiva durante el encendido y el apagado de la luz, también muestra la fotocorriente más alta obtenida entre los diferentes fotoánodos. A pesar de que los resultados de la fotocorriente son bajos debido al incremento del pH, el voltaje utilizado indica la separación y la migración de los electrones fotogenerados en la interfaz del contacto de los NT  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  y la solución electrolítica (Qiu et al., 2018)

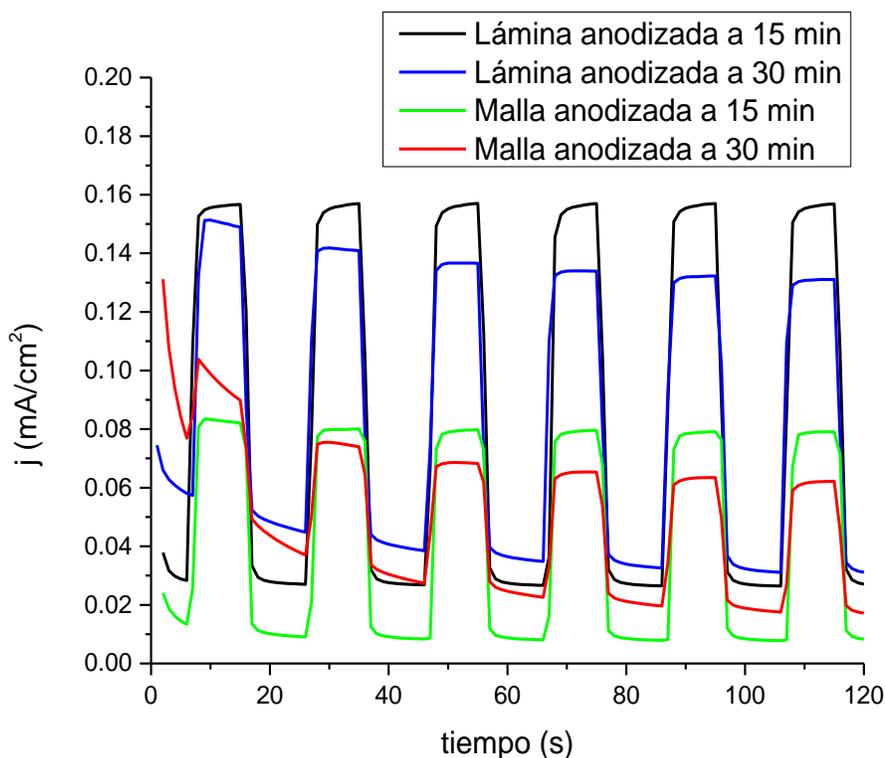


Figura 4.13 Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada a tres electrodos. WE: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 7

En la Figura 4. 14 muestra el decremento de la fotocorriente generada cuando los NT  $\text{Ti} / \text{TiO}_2$  son sometidos a pH 10 debido a que la adsorción de la materia orgánica es más baja a ese pH. También se logra apreciar que la lámina anodizada durante 15 min presenta una mayor densidad de corriente y en la lámina anodizada durante 30 min al incidirle luz UV presenta una desestabilidad y conforme transcurre el tiempo este comienza a estabilizarse. Para las mallas anodizadas en diferentes tiempos se muestra que la densidad de corriente es muy baja esto se debe al crecimiento de los nanotubos al momento de realizar la síntesis

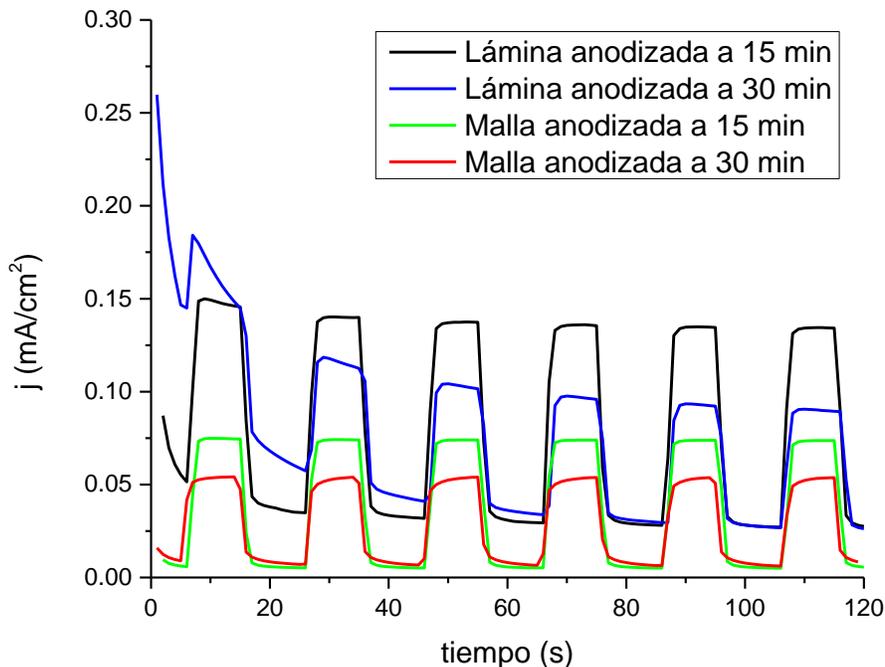


Figura 4.14. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de las diferentes muestras anodizadas a 15 min y 30 min obtenidas a 1 V en una celda electroquímica conectada a tres electrodos. WE: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , CE: Malla de grafito, RE: SCE, en electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 10

#### 4.5 Degradación fotoelectrocatalítica del colorante VA50 en función del pH de la solución.

La interpretación de la influencia del pH en la eficiencia de la degradación fotoelectrocatalítica es difícil debido a el pH tiene múltiples roles (Konstantinou & Albanis, 2004) tales como:

- a) El pH está relacionado con los estados de ionización de la superficie del catalizador  $\text{TiOH}_2^+$  a pH < 5.3;  $\text{TiOH}$  a pH >5.5 y <7.8;  $\text{TiO}^-$  a pH 7.6)

Incluso, cambios de pH pueden influenciar la adsorción de las moléculas del colorante sobre la superficie de los NT de  $\text{TiO}_2$ , un

---

paso importante para que la oxidación fotocatalítica se lleve a cabo (Fox & Dulay, 1993)

- b) Los radicales hidroxilo pueden formarse por la reacción entre iones hidroxilo y los huecos. Se consideran a los huecos como las principales especies de oxidación a pH ácido, mientras que los radicales hidroxilo se consideran como las especies predominantes a pH neutro o alto. Se ha reportado que en solución alcalina es más fácil generar los  $\cdot\text{OH}$  por medio de la oxidación de más iones de hidróxido disponibles en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, la eficiencia del proceso mejora lógicamente.

Para la remoción del contaminante orgánico se empleó una celda fotoelectrocatalítica de dos electrodos la cual fue conectada a una fuente de poder (descrita anteriormente). Para todos los sistemas se tuvo en común el electrolito 22 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 50 mM a pH 1, 7 y 10, concentración del colorante 20 ppm, 2 h como tiempo de remoción, con un potencial fijo de 1 V, las absorbancias de las muestras se midieron en el espectrofotómetro con un intervalo de 190 nm- 1100 nm

En la Figura 4.15 se observa el porcentaje de degradación del VA50 obtenido para las diferentes muestras de fotoelectrocatalisis obtenidas a pH 1, para la lámina anodizada a 15 min se obtiene una degradación del 48.09 %, mientras que para la lámina anodizada a 30 min se obtiene una degradación del 44.75 %; para la malla anodizada a 15 min se obtiene una degradación del 47.05 % y para la malla anodizada a 30 min 35.42 %. La degradación de VA50 usando la lámina anodizada a 15 min es atribuible a la formación de los radicales hidroxilo y los huecos generados durante la iluminación con luz UV de los nanotubos de dióxido de titanio. Mientras tanto, la malla anodizada a 15 min presenta una degradación

del VA50 de 47.05 solo 1.04 % de diferencia esto podría deberse a la malla aumenta la capacidad de transferencia de carga y facilita la separación y migración de electrones fotogenerados (Qiu et al., 2018)

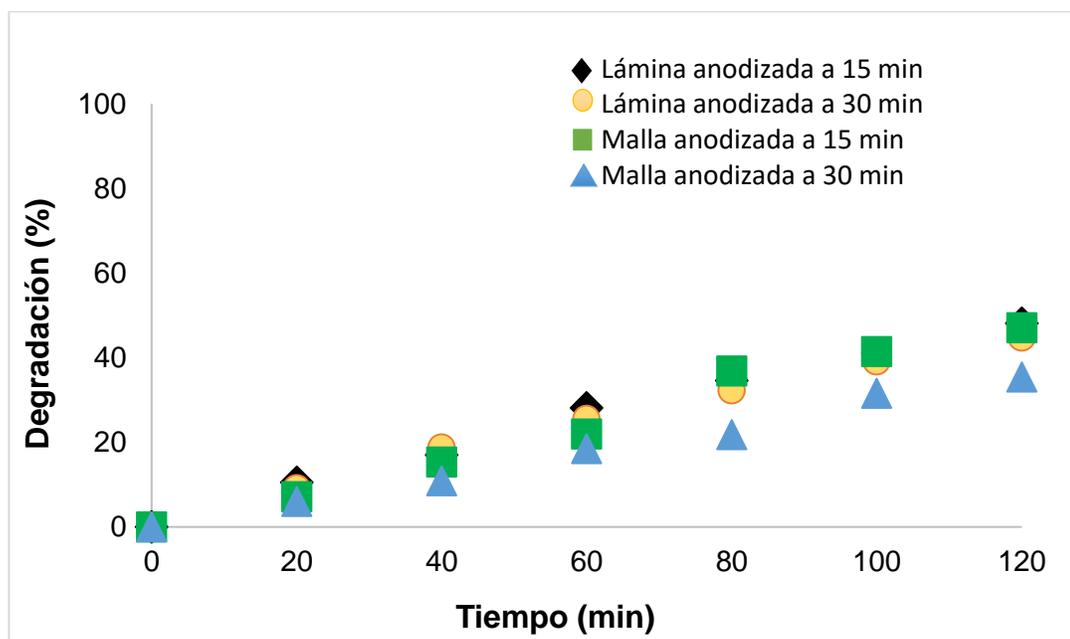


Figura 4.15. Comparación de la remoción del colorante VA50 de las diferentes muestras anodizadas a pH 1

En las Figuras 4.16 y 4.17 se observa la remoción del colorante VA50 de los NT Ti / TiO<sub>2</sub> a pH 7 y pH 10, respectivamente. Se puede observar que a medida que el pH fue en aumento la eficiencia de remoción fue menor en comparación con la obtenida a pH ácido. Esto puede atribuirse al desarrollo de fuerzas de repulsión Coulombicas entre la superficie cargada negativa del fotocatalizador (TiO<sup>-</sup> a pH > 7.6) y los aniones hidróxido. Este hecho podría impedir la formación de <sup>•</sup>OH y así disminuir la oxidación fotoelectrocatalítica.

Asimismo, la naturaleza del VA50 que es un colorante triarilmetano aniónico puede desarrollar un efecto de repulsión Coulombico con la superficie negativa del catalizador, lo que provoca la disminución de la degradación del VA50.

Sleiman y colaboradores (Sleiman, Vildoza, Ferronato, & Chovelon, 2007) reportaron que la interpretación del pH puede explicarse principalmente por una modificación de la doble capa eléctrica de la interfase sólido-electrolito, que en consecuencia afecta los procesos de sorción-desorción y la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados en la superficie del semiconductor. Su estudio también indico que debido a que el colorante que estudiaron (amarillo-metanilo) es un tinte aniónico y tiene un grupo sulfonato, su adsorción se ve favorecida a pH bajo (la extensión de la adsorción es casi el doble a pH 4.0 en comparación con la de pH neutro). Los resultados de sus hallazgos mostraron que la naturaleza de la sustancia a degradar afecta el pH operativo del sistema.

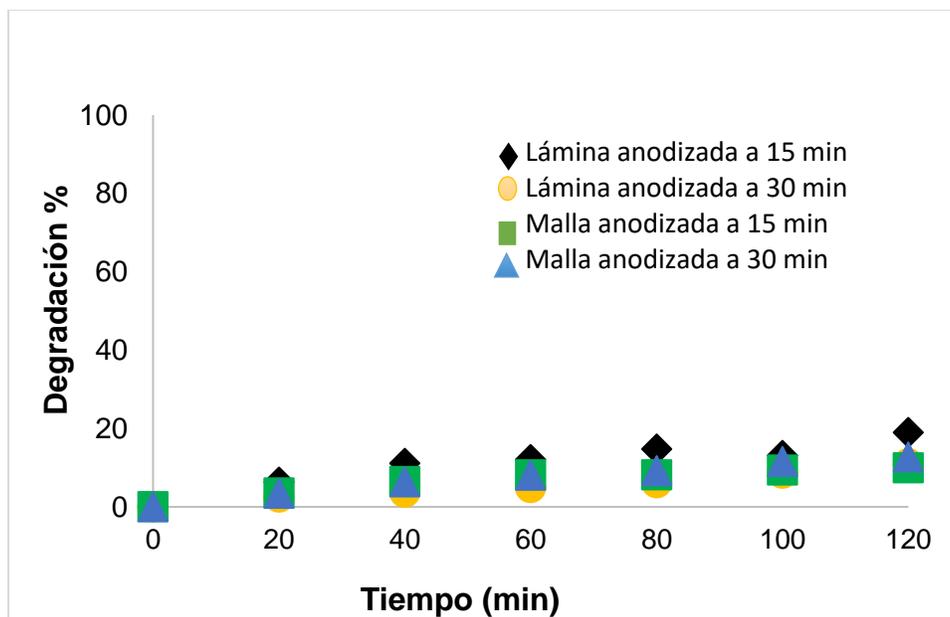


Figura 4.16. Comparación de la remoción del colorante VA50 para las diferentes muestras anodizadas a pH 7

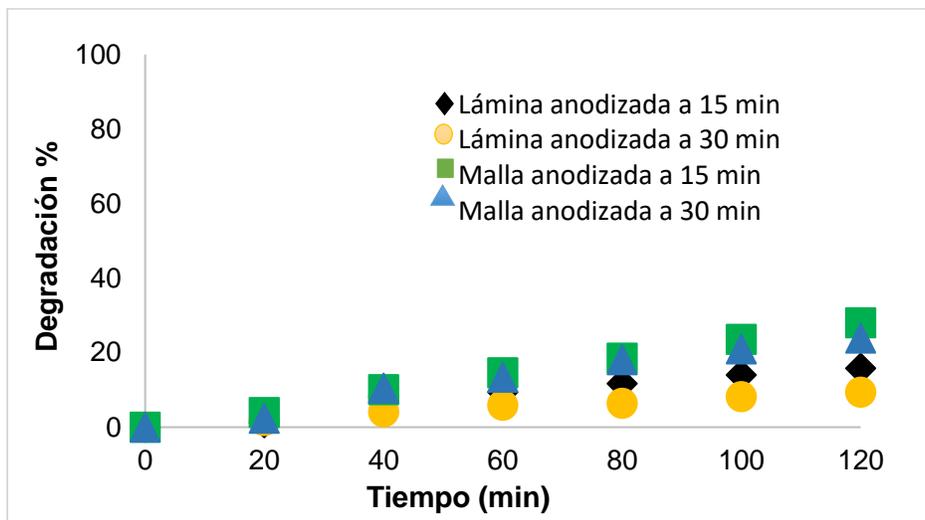


Figura 4.17. Comparación de la remoción del colorante VA50 para las diferentes muestras anodizadas a pH 10

---

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

### 5.1 Conclusiones

- La síntesis de los nanotubos de Ti / TiO<sub>2</sub> continúa siendo un tema de estudio por su amplia aplicación en diferentes campos de la industria de materiales, es por ello que se continúa realizando investigación sobre los mismos a tiempos menores ya que presentan buen comportamiento fotocatalítico ya que los nanotubos presentan mejor uniformidad y diámetro del poro es mayor.
- Después de realizar el tratamiento térmico a 450 °C, la difracción de rayos X muestra que la fase predominante es anatasa para las láminas y mallas de Ti, también se observó que las muestras anodizadas durante 15 min presentan mejor cristalinidad que las láminas anodizadas durante 30 min y que las mallas anodizadas durante 15 y 30 min.
- La densidad de fotocorriente con respecto al tiempo, se observó la estabilidad de los electrodos cuando estos son sometidos en presencia y ausencia de luz UV, lo que favorece a la separación del par electrón-hueco.
- El potencial es un parámetro importante para llevar a cabo las reacciones fotoelectrocatalíticas ya que en el estudio cronoamperométrico de la densidad de corriente en función del tiempo a potencial 1.5 V, se observó que la densidad aumenta para los electrodos de Ti / TiO<sub>2</sub>.
- El pH de la solución es un parámetro importante ya que las muestras sometidas a pH ácido presentan mejor actividad fotocatalítica y mayor remoción del contaminante VA50 en

---

comparación con los resultados de pH neutro y alcalino. Esto se atribuye a que la adsorción de la materia orgánica en la superficie del TiO<sub>2</sub> se produce mayormente en condiciones ácidas.

## **5.2 Recomendaciones**

Continuar con la investigación de los fotocatalizadores sintetizados a tiempos bajos y modificar la fase cristalina anatasa-rutilo para observar su comportamiento fotocatalítico.

A pesar del gran interés que se ha tenido en los últimos años sobre la malla con los NT Ti / TiO<sub>2</sub>, existen pocos estudios sobre el rendimiento fotoelectroquímico y la actividad fotoelectrocatalítica de la malla.

Además, se recomienda complementar la técnica de degradación del contaminante con una técnica que muestre la contaminación del agua por compuestos orgánicos como la técnica Carbón Orgánico Total (COT)

---

## REFERENCIAS

Arenas, A. (2016). Síntesis y caracterización de nanotubos de dióxido de titanio. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE).

Bravo, N. (2014). Síntesis y caracterización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por oxidación anódica., 9(2003), 44.

Canón, Fernanda, Laura, Pedroza, Silvia, P. (2016). Evaluación del potencial de la fotocatalisis mediante técnicas de radiación y compuestos foto-oxidantes, como alternativa de la potabilización de agua en zonas rurales. ММИТ. Universidad Santo Tomás. Bogotá, D.C.

Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>. Universidad Autónoma de Madrid.

Castellar, M., & Osorio, J. (2012). Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios, 1–98.

Castillo, J., López-Malo, A., & Bandala, E. (2010). “Desinfección de agua mediante el uso de tecnologías emergentes basadas en procesos avanzados de oxidación.” *Temas Selectos de Ingenieria de Alimentos*.

Cobas, H., Pavoni, S., Zayas, A., Rodríguez, F., Álvarez, E., & Contreras, R. (2007). Aplicación de la voltametría en el análisis del crecimiento microbiológico. *Sociedad Cubana de Bioingeniería.*, (June 2014).

Concha, M. O., Reynaud, A. G., & Cuevas, C. (2010). Crecimiento de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF . *Superficies Y Vacío* 23 (S) 183-187, *Sociedad Mexicana de Ciencia Y Tecnología de Superficies Y Materiales.*, 23, 183–187.

Cortazar, A., González, C., Coronel, C., Escalante, J., Castro, J. y Villagómez, J. (2012). “Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil.” *Universidad Y Ciencia*, 28(2), 187–199. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=15424357009>

Cortes, H., Martínez, P., & Albeiro, H. (2006). *Fundamentos de cristalografía*. Armenia, Quindio: Ediciones ELIZCOM S.A.S. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=PTY0zdTKFXgC>

---

Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009>

Duran, G., Vargas, R., Blanco, S., Mostany, J., & Scharifker, B. (2009). Nanotubos de TiO<sub>2</sub> y su aplicación para celdas solares sensibilizadas. *Escuela Franco-Venezolana de Nanotecnología 2009*, 5–7. Retrieved from <http://www.redvnano.org/enano2009> Nanotubos

Ensaldo, M. K. (2015). Síntesis y caracterización estructural y morfológica de fotoánodos de dióxido de titanio a partir de la anodización del titanio, y evaluación de su foto actividad mediante la oxidación del colorante verde ácido 50.

Feist, T., & Davies, P. (1992). Thomas p. feist\*. *Journal of Solid State Chemistry*.

Fox, M., & Dulay, M. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1), 341. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>

Fraga, T., Albertin, K. y Pereyra, I. (2012). TiO<sub>2</sub> nanotubes production and characterization. *ECS Transactions*, 49 (1) 199-205 (2012) 10.1149/04901.0199ecst, *The Electrochemical Society*, 49(1), 199–205.

Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2003). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista De Investigación*, 1(1), 83–92.

Gregorio, L., Cuevas, C., Hernández, G., & Del Ángel, E. (2013). Formación de nanoestructuras porosas de TiO<sub>2</sub> mediante la exposición en soluciones de HF-H<sub>2</sub>O aplicando la técnica electroquímica de anodización. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 4(1), 85–95.

Hern, J. M. (2015). Juan Manuel Hernández López.

Kim, D. H., & Anderson, M. A. (1994). Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO<sub>2</sub>Thin-Film Electrode. *Environmental Science and Technology*, 28(3), 479–483. <https://doi.org/10.1021/es00052a021>

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

---

Legrís, A., Nicaise, G., Vogt, J. B., Foct, J., Gorse, D., & Vançon, D. (2000). Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead. *Scripta Materialia*, 43(11), 997–1001. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00523-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00523-6)

Li, X. Z., Li, F. B., Fan, C. M., & Sun, Y. P. (2002). Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO<sub>2</sub> mesh photoelectrode. *Water Research*, 36(9), 2215–2224. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00440-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00440-7)

Lisbona, L. E. (2016). Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción, 28–38.

Lizano, K. (2016). Evaluación de titanio anodizado para su uso en sistemas de protección catódica por corriente impresa. Universidad de Piura. Retrieved from [https://pirhua.udep.edu.pe/bitstream/handle/11042/2720/IME\\_210.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://pirhua.udep.edu.pe/bitstream/handle/11042/2720/IME_210.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., & Li, C. (2014). Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. The National G<sub>E</sub>o-Informatics and Space Technology Conference, 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>

Morales, J. (2016). Degradación del contaminante orgánico acid red 151 mediante fotoelectrocatalisis empleando nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Universidad Nacional de Ingeniería Facultad de Ciencias.

Nie, X., Chen, J., Li, G., Shi, H., Zhao, H., Wong, P.-K., & An, T. (2013). Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(8), 1488–1497. <https://doi.org/10.1002/jctb.3992>

Palladino, L. A., Navarro, A. F., Simuladores, P. C., & Liquidos, E. (1900). Tratamiento De Efluentes Liquidos, 115.

Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., & Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>

Paredes, J. L. (2010). El uso de la anodización en materiales. *Revista Casa Del Tiempo*, III(28), 59–65. Retrieved from [http://www.uam.mx/difusion/casadel tiempo/28\\_iv\\_feb\\_2010/casa\\_del\\_tiem po\\_eIV\\_num28\\_59\\_65.pdf](http://www.uam.mx/difusion/casadel tiempo/28_iv_feb_2010/casa_del_tiem po_eIV_num28_59_65.pdf)

---

Qiu, L., Wang, Q., Liu, Z., Zhao, Q., Tian, X., Li, H., & Gao, S. (2018). Preparation of 3D TiO<sub>2</sub>nanotube arrays photoelectrode on Ti mesh for photoelectric conversion and photoelectrocatalytic removal of pollutant. *Separation and Purification Technology*, 207(June), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.050>

Quiroz, H. (2014). Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores ópticos. Ipn. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Ramos, S. G. (2013). Silvina Gabriela Ramos Co - director.

Reynaud Morales, A. G., & Cuevas Arteaga, C. (2013). Preparación de nanoestructuras porosas de TiO<sub>2</sub> por anodización a bajo potencial en electrolito acuoso de CH<sub>3</sub>COOH/HF. *Superficies Y Vacío. Sociedad Mexicana de Ciencia Y Tecnología de Superficies Y Materiales.*, 26(2), 64–70.

Rodríguez, M. de J., & Ibarra, C. (2014). Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando óxidos metálicos nanoestructurados sintetizados en microemulsiones aceite-en-agua (o/w).

Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO<sub>2</sub>nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13), 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

Satoca, D. (2012). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, (January 2010), 66. Retrieved from [http://www.researchgate.net/publication/216791168\\_Foelectroquimica\\_de\\_electrodos\\_semiconductores\\_nanocristalinos\\_proceso\\_de\\_transferencia\\_de\\_carga\\_y\\_estrategias\\_de\\_mejora\\_de\\_la\\_fotoactividad/file/d912f4ff8fe5f1f5a6.pdf](http://www.researchgate.net/publication/216791168_Foelectroquimica_de_electrodos_semiconductores_nanocristalinos_proceso_de_transferencia_de_carga_y_estrategias_de_mejora_de_la_fotoactividad/file/d912f4ff8fe5f1f5a6.pdf)

Skoog, D. A., West, D. M., & Crouch, S. (2005). Fundamentos de química analítica. Thomson. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=NXykqDYRnWcC>

Sleiman, M., Vildoza, D., Ferronato, C., & Chovelon, J. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B Environmental*, 77(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.06.015>

---

Vera, ;M., Rosenberger, M., Lamas, D., Schvezov, C., & Ares, A. (2010). Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO<sub>2</sub> mediante combinación de oxidación anódica de Ti-6Al-4V y tratamientos térmicos. IBEROMET XI X CONAMET/SAM.

Villanueva. (2011). Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>/ultravioleta y TiO<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub>/visible como sistemas de desinfección para inactivar E. coli proveniente de agua residual doméstica, 1–125. Retrieved from <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/1532/VillanuevaJaramilloCarolina2011.pdf;jsessionid=747CBA9A09E76BAFA229F396A3BFEC6?sequence=1>

Zhuang, H. F., Lin, C. J., Lai, Y. K., Sun, L., & Li, J. (2007). Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity. *Environmental Science and Technology*, 41(13), 4735–4740. <https://doi.org/10.1021/es0702723>



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 09 de abril de 2019.

**C. ATALIA GOMEZ CORTEZ  
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Maestría titulada "FOTOACTIVACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO INDUCIDA POR LUZ UV"

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos:

NOMBRE	FIRMA
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	
DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO (CIO)	
DRA. ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ (CIDETEQ)	
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE  
Por una humanidad culta  
Una universidad de excelencia

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN  
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

