



Universidad
Tecnológica
de Pereira



**ESTUDIO POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DEL SOPORTE
DE TiO₂ SOBRE VIDRIO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
POR FOTOCATÁLISIS HETEREOGÉNEA.**

**MARIA DE LOS ANGELES GIRALDO
CÓDIGO: 1088278513**

**LAURA MELISSA ROBLEDO VELEZ
CÓDIGO: 1088287105**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
ESCUELA DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
2015**



Universidad
Tecnológica
de Pereira



**ESTUDIO POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DEL SOPORTE
DE TiO₂ SOBRE VIDRIO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
POR FOTOCATÁLISIS HETEREOGÉNEA.**

MARIA DE LOS ANGELES GIRALDO

CÓDIGO: 1088278513

LAURA MELISSA ROBLEDO VELEZ

CÓDIGO: 1088287105

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Química Industrial**

DIRECTOR

HOOVER ALBEIRO VALENCIA SÁNCHEZ

DOCTOR EN CIENCIAS

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ESCUELA DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

PEREIRA

2015



AGRADECIMIENTOS

- A nuestro Director Hoover Albeiro Valencia Sánchez por su dedicación, colaboración y apoyo durante todo este proceso de aprendizaje.
- A nuestro Jurado Yenny Patricia Ávila Torres por su disposición, contribución y guía en el desarrollo del proyecto.
- Al Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA) por el apoyo brindado a través del TecnoPAQUE nodo Pereira y TecnoPAQUE nodo Bogotá, al disponer sus instalaciones, personal y equipos para el desarrollo del proyecto.



TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	8
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
3. JUSTIFICACIÓN	12
4. OBJETIVOS	16
5. MARCO DE REFERENCIA	17
5.1 MARCO DE ANTECEDENTES.....	17
5.2 Marco Teórico.....	23
5.2.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	23
5.2.1.1 Mecanismos de reacción generales.....	23
5.2.2 Material de Soporte.....	26
5.2.2.1 Sustratos utilizados como soporte.....	27
5.2.2.2 Características requeridas del material de soporte.....	29
5.2.2.3 Preparación de Películas.....	30
5.2.3 Técnicas de Caracterización	32
5.2.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	32
5.2.3.1.1 Principios Microscopia de Fuerza Atómica	32
5.2.3.1.2 Modo no contacto.....	34
5.2.3.1.3 Análisis de Imágenes.....	35
5.2.3.1.4 Curvas Fuerza- Distancia.....	35
5.2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	36
5.2.3.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido.....	36



5.2.3.2.2 Imagen.....	37
5.2.3.2.3 Tipos de señales emitidos por la muestra.....	38
5.2.3.2.4 Detectores en SEM.....	38
5.2.3.2.5 Rayos X- Análisis por SEM.....	40
5.2.3.2.6 Aplicaciones del SEM.....	40
6. METODOLOGÍA.....	42
6.1 Preparación de los soportes.....	42
6.2 Preparación del Sustrato.....	43
6.3 Proceso de Soporte de TiO ₂ sobre vidrio.....	44
6.4 Caracterización de los Soportes.....	46
6.4.1 Microscopia de Fuerza Atómica.....	46
6.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	47
6.5 Estudios Preliminares de la Capacidad de Degradación del Soporte.....	48
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
7.1 Caracterización Morfológica del Vidrio sin Soportar.....	50
7.2 Caracterización de las Películas soportadas con diferentes fuentes de Titanio.....	58
7.2.1 Estudio por Microscopia de Fuerza Atómica.....	58
7.2.2 Estudio por Microscopia Electrónica de Barrido.....	67
7.3 Evaluación del soporte.....	79
8. CONCLUSIONES.....	84
9. RECOMENDACIONES.....	86
10. BIBLIOGRAFÍA.....	88



ÍNDICE FIGURAS

1. Esquema de la Representación del Microscopio de Fuerza Atómica.....	33
2. Curva Fuerza- Distancia.....	34
3. Esquema General de Organización del Microscopio Electrónico de Barrido.....	37
4. Montaje para el tratamiento con Ácido Fluorhídrico.....	43
5. Agitación para la preparación de Soluciones.....	44
6. Proceso de Impregnación del vidrio.....	45
7. Vidrio Impregnado.....	45
8. Microscopio de Fuerza Atómica.....	46
9. Microscopio Electrónico de Barrido.....	47
10. Porta muestra de SEM.....	48
11. Reactor tipo Batch.....	49
12. Proceso de Degradación.....	49
13. Imágenes de AFM muestra 1.....	51
14. Imágenes de AFM muestra 2.....	52
15. Imágenes de AFM muestra 3.....	53
16. Imágenes de AFM muestra 4.....	54
17. Micrografía muestra 1 a 3500 nm.....	55
18. Micrografía muestra 1 a 4500 nm.....	56
19. Micrografía muestra 2 a 2000 nm.....	56
20. Micrografía muestra 3 a 1500 nm.....	57
21. Micrografía muestra 4 a 1400 nm.....	57
22. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial – Muestra 1.....	59
23. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado – Muestra 1.....	60
24. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial – Muestra 2.....	61
25. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado – Muestra 2.....	62
26. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial – Muestra 3.....	63
27. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado – Muestra 3.....	64



28. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial – Muestra 4.....	65
29. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado – Muestra 4.....	66
30. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 1.....	67
31. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 1.....	68
32. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 1.....	68
33. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 1.....	69
34. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 2.....	70
35. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 2.....	70
36. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 2.....	71
37. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 2.....	71
38. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 3.....	72
39. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 3.....	73
40. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 3.....	73
41. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 3.....	74
42. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 4.....	75
43. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Comercial - Muestra 4.....	75
44. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 4.....	76
45. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO ₂ Sintetizado - Muestra 4.....	76
46. Grafica curva de calibración Azul de Metileno.....	79
47. Grafica degradación del Azul de Metileno con TiO ₂ Comercial.....	81
48. Grafica degradación del Azul de Metileno con TiO ₂ Sintetizado.....	82



ÍNDICE TABLAS

1. Tiempos de Exposición de los soportes.....	42
2. Tiempos de exposición de cada muestra.....	50
3. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 1.....	51
4. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 2.....	52
5. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 3.....	53
6. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 4.....	54
7. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 1...58	
8. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 2...60	
9. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 3...62	
10. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 4...64	
11. Características de imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 1...67	
12. Características de imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 2...69	
13. Características de imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 3...72	
14. Características de imagen de SEM vidrio soportado con TiO ₂ -Muestra 4...74	
15. Valores de Absorbancia y Concentración – Curva de Calibración Azul de Metileno.....	79
16. Degradación Azul de Metileno con muestras soportadas con TiO ₂ Comercial.....	80
17. Degradación Azul de Metileno con muestras soportadas con TiO ₂ Sintetizado.....	81



1 INTRODUCCIÓN

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. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bienpreciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas que están contaminadas con altas concentraciones de pesticidas, metales pesados y colorantes, entre otros contaminantes. (Garces Giraldo & Mejia Franco, 2003)

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible (Blanco Galves & Malato Rodriguez, 2001)

La fotocatalisis con luz solar es un proceso de oxidación avanzada que puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales con colorantes. Se emplea la luz



solar que llega a la superficie terrestre para generar reacciones químicas de óxido-reducción que dan lugar a la eliminación de los compuestos orgánicos. Se utiliza el dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador. Este método ha sido probado a nivel de laboratorio para hidrocarburos, compuestos orgánicos clorados y fosforados contenidos en pesticidas y herbicidas, colorantes y surfactantes (Fernando et al., 2005)

La fotocatálisis heterogénea sobre dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los procesos más estudiados. El TiO_2 es un semiconductor que cumple con la función de catalizador, por lo tanto aumenta la velocidad de reacción sin alterar el equilibrio. Este se activa con la luz ultravioleta y produce radicales ($^*\text{OH}$), los cuales oxidan la materia orgánica del contaminante. La remoción del contaminante ocurre cuando el catalizador (TiO_2) es irradiado por a luz UV (Gómez & Sarria, 2009)

El TiO_2 , principalmente en su forma cristalina anatasa, es el material más ampliamente utilizado en estudios de degradación fotocatalítica. No obstante, aspectos como tamaño de partícula y áreas superficiales pobres, han motivado el desarrollo de sistemas soportados en los cuales el SiO_2 ha surgido como un soporte adecuado para mejorar los procesos fotocatalíticos, dado que es un material químicamente inerte, con gran área superficial y transparente a la radiación UV (Llano, Marin, & Restrepo, 2007)

Sin embargo, el polvo convencional de dióxido de titanio (TiO_2) tiene importantes desventajas, una es que se necesita un proceso de separación del polvo utilizado en agua, otra importante desventaja es que se presenta una caída de presión si se utilizan lechos grandes de fotocatalizador en un reactor donde se tiene un efluente gaseoso. Estos y otros problemas se pueden solucionar cuando las micropartículas de TiO_2 se inmovilizan como películas sobre sustratos sólidos.



La fibra de vidrio es un buen material para soportar especies catalíticas, ya que esta es económica, flexible, resistente a la corrosión y de fácil manejo (Valtierra Medina & Servin Garcia, 2005)

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente la necesidad de preservar el medio ambiente es un hecho de gran importancia debido a que contaminantes presentes en efluentes superan los niveles permitidos, estos contaminantes pueden tener la capacidad de acumularse y transportarse tanto por aguas superficiales como subterráneas, siendo la fuente principal de daño las aguas municipales e industriales. Algunos contaminantes son arrojados sin un pretratamiento a la naturaleza creando así un gran problema tanto para los ecosistemas como para la salud pública.

La necesidad de disminuir el impacto ambiental ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación de contaminantes que alteran la estabilidad de nuestros recursos.

Existen diferentes métodos para el tratamiento de aguas residuales, pero la mayoría requiere no solo de varias etapas en el proceso sino también de altos costos de operación. La técnica de fotocátalisis heterogénea es uno de estos métodos para el tratamiento, el cual es sencillo y bastante efectivo aunque muy poco usado.

Por lo tanto el soporte de TiO_2 en forma de película sobre vidrio, aporta una opción para disminuir tiempo de proceso y pasos pos-tratamiento que se deben realizar en la fotocátalisis heterogénea (recuperación del catalizador). ¿Pero, el método de deposición será la mejor manera de obtener películas activas en la degradación de contaminantes orgánicos con una buena adherencia?

3 JUSTIFICACIÓN

En los últimos años muchos de los contaminantes naturales y sintéticos no son monitoreados y controlados, a pesar de que se sabe o se sospecha de causar efectos ecológicos que pueden ser perjudiciales para la salud humana. Las aguas residuales pueden contener gran cantidad de carga orgánica y causar efectos nocivos para el medio ambiente y la vida humana (Shivaraju, 2011)

La contaminación del agua para el consumo en el mundo se ha visto afectada por la presencia de diferentes compuestos químicos desde simples iones inorgánicos hasta complejas moléculas orgánicas los cuales son considerados contaminantes. El impacto medioambiental depende del grado de exposición, debido a la dispersión y a la concentración resultante en el medio ambiente. Muchos de los problemas se presentan cuando se da una bioacumulación de compuestos, los cuales cuando llegan a su concentración óptima pueden tener serias consecuencias frente a la salud causando patologías a nivel del sistema nervioso, digestivo, entre otros. Además de los problemas de salud que pueden llegar a causar estos contaminantes también el impacto ambiental es grande (Miranda Sosa, 2013)

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítico, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario (Garces Giraldo & Mejia Franco, 2003)

La fuente principal de contaminantes orgánicos en el agua residual industrial, provienen básicamente del sector petroquímico y derivados, así como el sector farmacéutico, procesadoras de papel y pintura (Acosta Silva, 2013)

La descontaminación del agua conlleva varios procesos pero muchas veces estos procedimientos no logran alcanzar los requerimientos para su utilización después del tratamiento, debido a estas razones se están utilizando cada vez más los procesos de oxidación avanzada. Estos métodos se pueden utilizar para la remoción de agentes contaminantes de aguas especiales sobre todo a pequeña y mediana escala (Miranda Sosa, 2013)

La fotocatalisis es una tecnología avanzada de oxidación (TAO), la cual ha sido objeto de investigación intensiva durante las últimas dos décadas. El interés en la fotocatalisis se ha centrado en el uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores para la eliminación de las concentraciones ambientales de especies orgánicas e inorgánicas de los sistemas de fase acuosa o de gas en el medio ambiente de limpieza, tratamiento de agua potable, aplicaciones industriales y de salud (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante, barato y puede ser excitado con luz Ultravioleta A (UV-A), la cual puede ser aportada por la luz solar (Marín, Navío, Rios, & Restrepo, 2008).

La capacidad de TiO_2 para oxidar sustratos orgánicos e inorgánicos en el aire y agua a través de procesos redox, hace que el TiO_2 no sólo haya surgido como uno de los materiales más fascinantes tanto en catálisis homogénea y heterogénea, sino que también ha tenido éxito en la participación la atención de los químicos físicos, físicos, científicos de materiales e ingenieros en explorar semiconductor característico y propiedades catalíticas (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

En las aplicaciones fotocatalíticas, el TiO_2 puede ser dispuesto en suspensiones o soportado sobre diferentes sustratos como vidrio, cuarzo y metales, dependiendo de la fase en que se realiza el proceso y de la estructura del fotorreactor (Marín et al., 2008).



La fibra de vidrio es un buen material para soportar especies catalíticas, ya que esta es económica, flexible, resistente a la corrosión y de fácil manejo. En consecuencia, las películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre fibras inorgánicas han sido utilizadas como degradantes foto-catalíticos (Valtierra Medina & Servin Garcia, 2005).

Existen actualmente proyectos en marcha por diversos países como, Brasil, Alemania, Estados Unidos, Inglaterra, Francia, por citar algunos. Su objetivo fundamental es poder implantar el sistema de fotocatalisis heterogénea a escala industrial, como vía para poder reutilizar un bien tan escaso como es el agua y la consiguiente disminución del impacto ambiental que produce el vertido de aguas negras a las fuentes hídricas (Hernández Romero, 2003).

En Colombia se han venido realizando estudios sobre la degradación de sustancias orgánicas por medio de la fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 como catalizador en suspensión. Proyectos de investigación que aplican dicha técnica, se encuentran en las universidades del Valle, Antioquia, los Andes y Córdoba. Entre los estudios se encuentran Fotocatalisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales en la Universidad de Santa Marta y Magdalena (Carvajal, 2011)

Fotocatalisis heterogénea con TiO_2 para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol en la Universidad del Magdalena (Guarin Llanes & Mera Benavides, 2011)

La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales en la Universidad la Sallista (Garces Giraldo & Mejia Franco, 2003). Fotocatalisis heterogénea con TiO_2 para el tratamiento de desechos líquidos con presencia de Fenolftaleína generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca (Castro Guerrero, Huetio Vergara, & Mera Benavides, 2008)



Sin embargo, estos métodos no son tan eficientes como se desea. Se hace necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías encaminadas a la resolución de problemas como la utilización de la fotocatalisis con luz UV y un semiconductor (TiO_2) en suspensión que requerirá un paso extra en su recuperación.



4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar las películas formadas al depositar TiO_2 sobre vidrio, para la degradación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica (SEM).

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar la rugosidad del vidrio obtenida por la acción del ácido fluorhídrico concentrado y diferentes tiempos de reacción, usando Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Analizar la dependencia en la topografía de la película obtenidas por el mismo método, pero con diferente fuente de titanio (TiO_2 , TiCl_4) por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Determinar el tamaño de la partícula de fotocatalizador en la película por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia electrónica de barrido (SEM).

5 MARCO DE REFERENCIA

5.1 MARCO DE ANTECEDENTES

Debido a la problemática de la contaminación que se vive actualmente, la población se ha visto en la necesidad de mejorar e innovar los métodos de tratamiento, buscando siempre tecnologías más económicas y efectivas, ya que aunque existen varias alternativas de tratamiento para cada contaminante, éstas no siempre resultan adecuadas a las necesidades de la industria y medio ambiente.

Las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzadas de Oxidación (TAOs o PAOs) son cada vez más aplicadas a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, en combinación entre ellos o con métodos convencionales; entre éstos se encuentra la Fotocatálisis Heterogénea (Camargo, Castro Jones, & Pineda, 2005)

Uno de los procesos actuales en cuanto al tratamiento del agua, es la destoxificación fotocatalítica con radiación solar, es una tecnología que lleva menos de tres décadas de investigación al nivel industrial con muy buenos avances, en países como Estados Unidos, Canadá, Japón y España. Dicha tecnología, utiliza sustancias que ayudan en las diferentes reacciones que ocurren.

El catalizador se encuentra en el corazón del proceso fotocatalítico. Desde la fotocatálisis se basa en la excitación de una fotocatalizador con la irradiación de la energía luminosa al menos igual a la del espacio interbanda. Estos fotocatalizadores son más comúnmente llamados semiconductores. Hay muchos óxidos semiconductores de metal que representan una gran parte de los utilizados para las propiedades fotocatalíticas a saber: TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , CdS , SnO , entre otros.



Entre la lista de semiconductores reportados en la literatura, el TiO_2 ha demostrado ser el más común en aplicaciones ambientales. Debido a que es biológica y químicamente inerte, resistente a la corrosión química y puede trabajar a temperatura y presión ambiente, sin la adición de especies químicas (Yasmina, Mourad, Mohammed, & Khaoula, 2014)

Uno de los casos donde se evidencia el uso del dióxido de titanio TiO_2 , son las industrias más contaminantes en el Japón: la industria textil, en la que se utilizan procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales, presentando dificultades en la remoción de algunos químicos. Estas aguas residuales presentan altos contenidos de carbono orgánico total (COT) y colorantes. Para ello se está utilizando la fotocatalisis en presencia de TiO_2 que degrada gran cantidad de colorantes químicos, con una eficiente separación y reutilización del TiO_2 (Giraldo & Restrepo, 2004)

El catalizador puede emplearse de 2 formas: suspendido e inmovilizado. Al usarse suspendido, su eficiencia es alta, en tanto, al usarse inmovilizado, se disminuye ligeramente eficiencia pero se evita la separación del agua. En general, se ha usado principalmente TiO_2 suspendido y se han tenido buenas experiencias con la mayor parte de las moléculas orgánicas ensayadas, con aplicaciones tan diversas como la eliminación de plaguicidas de fármacos del agua residual y potable, en el tratamiento de aire de interiores para removerle compuestos orgánicos volátiles, en la reducción de metales pesados como cromo, arsénico y mercurio, recuperación de plata, etc. Para su uso de forma inmovilizada, las eficiencias han variado de acuerdo con la tecnología usada para el reactor y con el proceso de obtención de las películas de este catalizador, pero los resultados siguen siendo positivos (Morales Mejia & Almanza, 2010)



No obstante, cuando los fotocatalizadores se emplean en forma de polvos para promover reacciones en fase líquida, surge el problema de incluir etapas de separación posteriores para recuperarlos. Por lo tanto para mejorar la utilidad práctica de estos materiales es preferible sintetizarlos en forma de películas. Las aproximaciones para la obtención de películas de fotocatalizadores de óxidos metálicos son diversas y han explorado tanto sustratos como métodos de síntesis. En el caso de sustratos, se han obtenido películas sobre vidrio y cerámicos, acero, silicio, alúmina, cuarzo y titanio (Rios Berny, 2010)

En la industria química, a menudo se desea que un catalizador homogéneo sea soportado sobre un material poroso. Se requiere que los catalizadores heterogéneos sean en micro o catalizadores mesoporosos, lo que hace que sea más fácil separar del fluido (líquido o gaseoso), productos y reactivos, y que este pueda ser empacado dentro de un recipiente, reactor o tubo.

Además, la aglomeración de catalizador heterogéneo, especialmente con respecto a su característica de tamaño nanométrico, es una de las principales razones para utilizar un material de soporte. Sin embargo, si el catalizador heterogéneo de tamaño nanométrico no está anclado firmemente en la superficie del soporte, la aglomeración puede todavía tener lugar, sin embargo, es necesario fijar firmemente el catalizador heterogéneo de tamaño nanométrico a la superficie, por ejemplo, de los sitios con defectos en la superficie o grupos funcionales de unión a la superficie y propio catalizador (Linares, Carrillo, Serrano, & García-martínez, 2008)

Otra ventaja del catalizador soportado, se refiere a la superficie y la porosidad en relación a la carga total de catalizador, con el fin de lograr una alta dispersión de la fase del sitio activo en el catalizador. Parece claro que una gran superficie del área formada por poros accesibles es importante para la obtención de catalizador altamente dispersa y activa (Ambruster, Friedrich & Teschner, 2012)



Los soportes utilizados ampliamente incluyen vidrio, carbón activado, gel de sílice y los materiales poliméricos. Muchos otros materiales poco comunes también han sido explorados. Estos incluyen piedra pómez, celulosa, acero, arcillas de alúmina, la arena de cuarzo y otros (Shan, Ghazi, & Rashid, 2010)

Algunos estudios relacionados con materiales de soporte se encuentran a continuación:

Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, reportó un estudio acerca de catalizadores soportados en grafeno, donde se observó que la estructura porosa del grafeno proporciona una ruta más favorable para la penetración y el transporte de moléculas. En esta investigación se destacaron las ventajas y limitaciones como soporte de catalizadores, llegando a la conclusión de que es un candidato prometedor para soporte del catalizador debido a su especificidad, área de la superficie y las grandes interacciones de apilamiento deslocalizados con moléculas orgánicas (Julkapli & Bagheri, 2014)

Ning Ma, Xie Quan, realizó un estudio acerca de la integración de la separación y la fotocatalisis para purificación de agua utilizando una membrana inorgánica asimétrica modificada con TiO_2 dopado con Si, la cual fue fabricada con el propósito de realizar la filtración y la fotocatalisis en un único dispositivo en el proceso de purificación de agua. El método utilizado para la preparación de la membrana fue el de sol-gel simple. Para la caracterización del material se utilizaron las técnicas de Microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X, donde se demostró que estructura de la membrana era nanoporosa y que la superficie de la membrana preparada se atribuye a la fase de anatasa. Dicho estudio arrojó buenos resultados, siendo una técnica innovadora de filtración con multifunción que puede ofrecer una oportunidad prometedora para servir en productos de membrana para la aplicación en el campo de tratamiento de agua y aguas residuales (Ma, Quan, Zhang, Chen, & Zhao, 2009)



Livia X. Pinho y colaboradores, realizaron el estudio llamado “Oxidación de microcistina-LR y cylindrospermopsin por fotocatalisis heterogénea utilizando un fotorreactor tubular lleno de diferentes soportes de TiO_2 recubiertos”. Los experimentos fotocatalíticos se realizaron en un fotorreactor tubular a escala de laboratorio con un colector parabólico compuesto (CPC) simulando la radiación solar natural. El fotorreactor tubular estaba lleno de monolitos de acetato de celulosa transparentes (CAM) recubiertas con una pasta P25 o sol-gel de TiO_2 , también se evaluó la eficiencia del sistema fotocatalítico de TiO_2 en presencia de peróxido de hidrógeno. Se demostró que el sistema era eficaz por su eficiencia en la eliminación, bajos costos y facilidad de preparación (Pinho et al., 2015)

Jorge A. Velásquez, desarrolló un trabajo llamado Modificación de placas de concreto con TiO_2 para la degradación fotocatalítica de contaminantes líquidos. Este trabajo consistió en placas de concreto fueron impregnadas con TiO_2 mediante dos métodos de soporte: painting coating y deposición de una mezcla de cemento gris y TiO_2 , Degussa P-25. El primer método consistió en la aplicación de un sol-gel de TiO_2 formado a partir de tetraetilortosilicato, isopropanol, agua y ácido clorhídrico. Las propiedades fisicoquímicas de los nuevos materiales fueron determinadas usando Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Infrarroja y de Reflectancia Total Atenuada, pruebas abrasivas, erosivas y fotoquímicas. Las películas obtenidas fueron estables, consistentes, con una buena distribución del semiconductor y con una actividad fotoquímica superior a la del concreto común (Velazquez, Monsalve, & Restepo, 2007)

En el grupo de investigación de fotocatalisis de la Universidad Tecnológica de Pereira (2012), se llevó a cabo un trabajo llamado Evaluación del TiO_2 soportado en vidrio pyrex para degradación fotocatalítica, dicho trabajo consistió en realizar ensayos para determinar que método era el más adecuado para generarle porosidad al vidrio, posteriormente obtener el vidrio soportado mediante suspensión de TiO_2 y finalmente evaluar el soporte para la degradación del colorante azul de



metileno. La evaluación del soporte se hizo mediante la diferencia de pesos presentados en los vidrios soportados y sin soportar, además por la eficiencia en la remoción del colorante (Valencia Sanchez, Yepes, & Calle Perez, 2013)

Khataee Pons, realizó un estudio acerca de la degradación fotocatalítica de tres colorantes azoicos utilizando TiO_2 inmovilizado sobre placas de vidrio activados por irradiación de luz UV obteniéndose buenos resultados en la degradación de este tipo de colorantes (Khataee, Pons, & Zahraa, 2009)

Píšťková Tasbihi, Vávrová, & Štangar, estudiaron la degradación fotocatalítica de los bloqueadores beta usando titanio inmovilizado en portaobjetos de vidrio, donde se evaluó la tasa de degradación a partir de la disminución de la concentración de los compuestos por HPLC, lográndose evidenciar la contribución significativa en la eliminación de los bloqueadores (Píšťková, Tasbihi, Vávrová, & Štangar, 2015)

5.2 MARCO TEÓRICO

5.2.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador.

En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 (compuesto de un 70-80% de anatasa y de un 20-30% de rutilo) (Benitez & Ibarra, 2013), ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie (Garces Giraldo & Mejia Franco, 2003)

5.2.1.1 Mecanismos de reacción generales

El principio de la fotocatálisis se basa en la excitación de un semiconductor (normalmente dióxido de titanio de TiO_2 por la luz (UV o visible). Bajo la acción de



fotones, el semiconductor (o catalizador) produce altamente los radicales libres oxidantes que permiten la destrucción de los compuestos adsorbidos en su superficie.

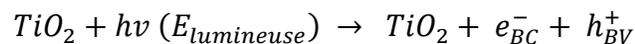
El semiconductor de TiO_2 convierte la energía de fotones en energía química mediante la reacción de oxidación-reducción. Esto fabrica sitios de activación de TiO_2 y ocasiona la degradación molecular de los compuestos presentes. El proceso de degradación a continuación, consiste en una sucesión de reacciones vía radicales, iniciada por oxidantes fuertes tales como OH^* . El OH^* se genera directamente por la fotólisis de moléculas de agua adsorbido en los sitios activos de TiO_2 .

Los contaminantes orgánicos adsorbidos sobre el catalizador son luego degradados por sucesivas reacciones de radicales a especies minerales no tóxicas. La capacidad de degradación del semiconductor está relacionada con varios parámetros: la naturaleza e intensidad de irradiación de la fuente de luz o el número de fotones incidentes a la activación de TiO_2 y la naturaleza del medio de reacción es la cantidad de TiO_2 (o sitios activos), el contenido de agua para la producción de hidroxilo radicales y la naturaleza y las concentraciones de contaminantes.

En resumen, se puede esquematizar el proceso en cuatro etapas sucesivas (Yasmina et al., 2014):

A. La activación de TiO_2

La etapa de activación por irradiación del fotocatalizador corresponde a la formación de par electrón-hueco en el óxido de metal.

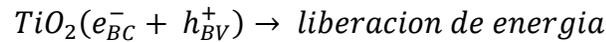


Reacción1. Activación de TiO_2 por UV



B. Separación de electrones y hueco

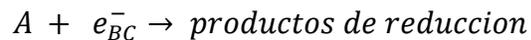
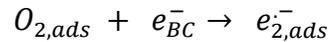
La vida de los pares (e^-/h^+) es de pocos nanosegundos y su recombinación es acompañada por producción de energía en forma de calor.



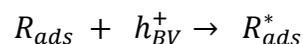
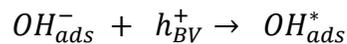
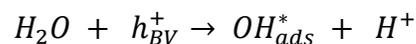
Reacción 2. Liberación de calor

C. Oxidación y Reducción

Las cargas creadas migran a la superficie del catalizador y reaccionan con sustancias adsorbidas que pueden aceptar o donar electrones. Estas son las reacciones de oxidación o reducción que son interesantes para la limpieza.



Reacción 3. Reacción de reducción en fotocatalisis



Reacción 4. Oxidación durante la fotocatalisis.



5.2.2 Material de Soporte

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos. (Rosales Garcia, 2010)

Se ha investigado el empleo de multitud de materiales, desde materiales transparentes en el rango ultravioleta, como cuarzo o vidrio, a materiales opacos, como el acero o el papel, entre los que se incluyen materiales adsorbentes, como las cerámicas porosas. Los metales comunes, como aluminio, acero y latón, son soportes atractivos para el TiO_2 debido a su bajo costo, su resistencia y ligereza, y a la facilidad de conformarlos; por otro lado, se pueden conectar a un potencial externo para realizar fotoelectrocatalisis. Sin embargo, son opacos y solo algunos resisten a la oxidación. Materiales con elevada capacidad adsorbente, como el carbón activo o algunas cerámicas, son muy interesantes, por la capacidad de concentrar el contaminante en los centros activos y el efecto tampón con concentraciones variables, así como por la retención de subproductos indeseados, pero también son opacos, ocupan volúmenes elevado y, en general, son materiales caros.

Se seleccionaron como sustratos materiales transparentes a la radiación ultravioleta cercana, entre ellos vidrio y materiales poliméricos. La opacidad del soporte constituye una gran desventaja por las restricciones de diseño, que impone la necesidad de irradiación eficiente del semiconductor y un mayor consumo energético derivado de la ineficiencia en la irradiación.



5.2.2.1 Sustratos utilizados como soporte

- **Vidrio, sílice fundida y cuarzo**

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico (Rosales Garcia, 2010)

Comúnmente, vidrio de borosilicato se utiliza como sustrato de recubrimiento porque puede mantener una alta temperatura de calcinación y es altamente transparente a la región del espectro electromagnético donde el TiO_2 es más activo. Una serie de materiales de vidrio son comúnmente utilizados en la fotodegradación de agua contaminada, tal como placas de vidrio, las paredes de reactor, perlas de vidrio, tubo de vidrio y anillos de vidrio. Generalmente, la idoneidad efectiva de la forma y naturaleza del vidrio como un soporte de catalizador se determina por el tipo de fotorreactor utilizado en el proceso de fotodegradación. (Shan et al., 2010)

- Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio).

Los metales comunes tales como el aluminio, el acero y el latón, son soportes atractivos para el TiO_2 debido a su bajo costo, y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas. Entre los metales más estudiados se encuentran el acero, el titanio y el aluminio.

El TiO_2 depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica, aunque menor que la de depósitos sobre vidrio o vidrio conductor. En el caso del acero, no pudo evitarse hasta el momento la oxidación del metal durante los procesos fotoelectrocatalíticos; el problema se origina en el carácter microporoso de las



películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar (Rosales Garcia, 2010)

- Carbón activado

El carbón activado es extremadamente poroso y tiene un área de superficie muy grande. Estas propiedades de carbón activado han atraído una amplia investigación como una potencial de apoyo en los procesos fotoquímicos. Como soporte de catalizador, el carbón activado puede aumentar la velocidad de fotodegradación al permitir progresivamente una cantidad creciente de sustrato a entrar en contacto con TiO_2 a través de los medios de adsorción.

- Materiales poliméricos

Una amplia variedad de materiales poliméricos han sido probados como soportes, por ejemplo, películas de polietileno, perlas de poliestireno, botellas de polietileno, tubos de cloruro de polivinilo y placas de policarbonato. Los materiales poliméricos son químicamente inertes, mecánicamente estables, baratos y muy fáciles de conseguir.

Las perlas de poliestireno son el tipo termoplástico que posee una propiedad de termo-ablandamiento, haciendo que el fotocatalizador TiO_2 pueda recubrirlas fácilmente al someterse a un método de tratamiento térmico simple.

- Otros soportes poco comunes

Aparte de los soportes comunes discutidos previamente, muchos materiales alternativos también se han explorado para la degradación fotocatalítica de las aguas contaminadas. Por ejemplo, piedra pómez, acero inoxidable, arcillas de

alúmina, arena de cuarzo, zeolitas, monolitos, fibra y otros materiales fueron también probados como material de apoyo para TiO_2 (Shan et al., 2010)

5.2.2.2 Características requeridas del material de soporte

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- a. El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- b. El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- c. Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- d. Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- e. La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.



5.2.2.3 Preparación de Películas

Las películas de TiO_2 sobre sustratos inertes se usan como Fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, y para electrofotocatálisis. Dependiendo del tipo de aplicación y del sustrato, se utilizan distintos métodos para preparar las películas. Los métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, los que usan suspensiones en fase líquida (acuosa o alcohólica), y los que usan una fase vapor para el transporte de material a depositar.

Métodos que utilizan suspensiones en fase líquida

Existen dos vías principales para fijar TiO_2 sobre distintos tipos de sustratos, los que utilizan medios líquidos: suspensiones de TiO_2 prefabricado (STPF) y suspensiones preparadas por el método sol-gel.

- Suspensiones de TiO_2 prefabricado (STPF)

Esta ruta está basada en la preparación de suspensiones de TiO_2 particulado en un dispersante adecuado, utilizando TiO_2 previamente la suspensión se pone en contacto con el sustrato utilizando algunos de los métodos discutidos más adelante. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie; se evapora entonces el solvente y se seca la película para eliminar los restos de solvente. Habitualmente, se repite la operación para disminuir imperfecciones. Finalmente la película se fija con un tratamiento térmico adecuado que conduzca a la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato; la temperatura depende fuertemente del sustrato.

En muchos casos, especialmente cuando el dispersante es agua, se utilizan agentes ligantes tales como alcohol polivinílico o polietilenglicol, para mejorar la adherencia de las partículas entre sí y con el sustrato. Durante el tratamiento



térmico, los ligantes se eliminan completamente por oxidación. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido. Muy probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas entre partículas y superficies cargadas, aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte (por ejemplo con el vidrio).

- Suspensiones preparadas por método Sol-Gel

La preparación del catalizador Dióxido de Titanio (TiO_2) mediante el método sol-gel, en el cual se mezclan precursores organometálicos con solventes afines para formar una solución homogénea. El precursor organometálico se hidroliza debido a la adición de agua. El pH y la temperatura de la reacción deben ser cuidadosamente controlados. En la etapa inicial del proceso mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, lo primero que se obtiene es un sol, que es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros.

El tamaño de estas partículas continúa incrementándose hasta obtener un gel. El solvente puede eliminarse por un tratamiento de calentamiento en aire para obtener un xerogel. La mayor virtud de este procedimiento consiste en tener un mayor control sobre la preparación del catalizador en contraste con los métodos tradicionales (Rosales Garcia, 2010)

5.2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.2.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

5.2.3.1.1 Principios de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), ha sido de gran importancia para la elucidación de la microestructura de materiales. El principio está basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Gracias a esto el AFM es empleado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética (González & Castellon-Urbe, 2005)

El AFM (Figura 1) presenta los siguientes componentes, una pequeña punta aguda en el extremo libre de un cantilever que explora sistemáticamente la superficie de interés para generar una imagen topográfica. El cantilever es de 100-200 mm de largo, con una punta que es sólo unos pocos micrómetros de largo y aproximadamente 10 nm de diámetro en su ápice. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra hacen que el cantilever se doble. La deflexión se mide con un dispositivo, tal como una palanca óptica y se utiliza para generar un mapa de la superficie topográfica. La palanca óptica consiste en un haz de láser enchapado en oro en la parte posterior de reflexión del cantiléver y un fotodetector (PSPD) que registra la posición del haz reflejado. (Blanco Galves & Malato Rodriguez, 2001)

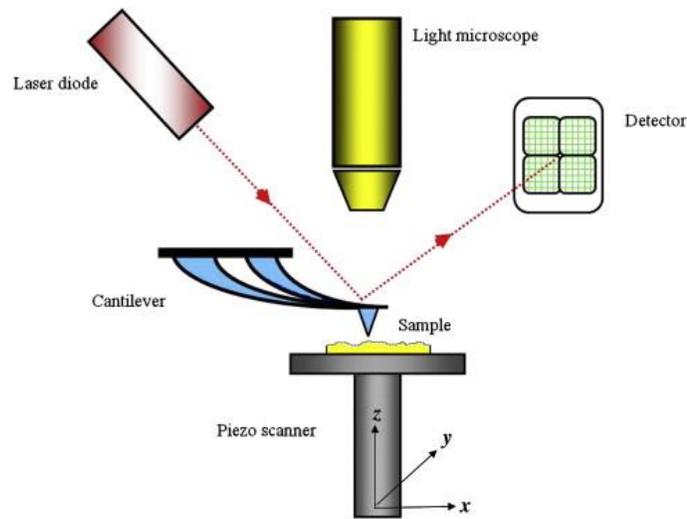


Figura 1. Esquema de la Representación del Microscopio de Fuerza Atómica

La punta del AFM y el cantilever se desplazan a través de una superficie, aquí varias fuerzas contribuyen a la deflexión del sistema como se observa en la Figura 2 la cual muestra la dependencia de la fuerza interatómica total en el aire y la distancia de separación entre la punta y la muestra. El AFM explota dos regiones distintas de esta curva. En el modo de contacto, se mantiene la punta menos de un nanómetro de la superficie, dentro de la región repulsiva de la curva de fuerza interatómica. La fuerza dominante es la repulsión. En el modo sin contacto, la punta se mantiene varios nanómetros de la superficie. La fuerza interatómica entre la punta y la superficie está dominada por una gama de interacciones de van der Waals (Bhatnagar, Ehrlich, Moore, & Payne, 2014a)

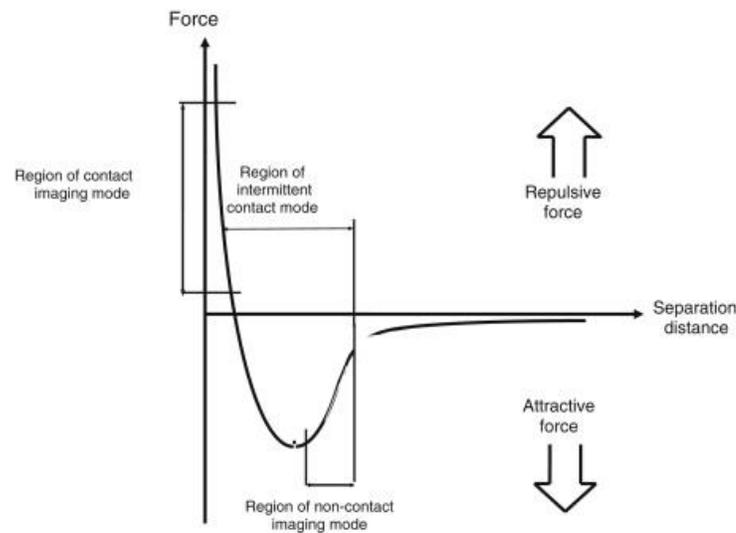


Figura 2. Curva Fuerza - Distancia

5.2.3.1.2 Modo de no contacto

El modo de no contacto se basa en la vibración del cantiléver donde una fuerza incidente sirve para cambiar la amplitud de la frecuencia vibracional y de resonancia del cantiléver vibrante. El cantiléver en este caso está a 10 nm alejado de la superficie (figura 2). Debido a que la muestra se encuentra debajo del cantiléver vibrante, las medidas de AFM en modo no contacto miden el cambio en los parámetros de vibración de este. El sistema de retroalimentación mantiene constante la vibración monitoreada al mover la muestra hacia arriba o hacia abajo a medida que cambia la topografía. El movimiento del escáner se utiliza para generar un conjunto de datos.

Como el nombre de este método lo sugiere, hay muy poco contacto de la punta con la superficie de la muestra. El procedimiento del método de detección debe ser lo suficientemente sensible al medir el pequeño cambio en los parámetros de vibración de rigidez del cantiléver.

La fuerza total entre la punta y la muestra es aproximadamente 10^{-12} N. Una clara ventaja de esta técnica es que las muestras no se contaminan ni se dañan por el



acto de formación de imágenes. En general, AFM de no contacto es más efectivo que el modo de contacto en muestras biológicas suaves. (Bhatnagar et al., 2014a)

5.2.3.1.3 Análisis de Imágenes

En el análisis de imágenes es esencial identificar correctamente conjuntos y diferenciar la imagen. La AFM moderna presenta instrumentos que permiten la captura simultánea de numerosas imágenes desde múltiples canales, la cual ayuda a la interpretación de éstas.

Por ejemplo, imágenes de fase pueden ser comparadas con la imagen topográfica para identificar regiones de diferentes propiedades mecánicas. AFMs disponibles comercialmente son acompañados por imágenes de software sofisticados de análisis que generan estadísticas de superficie y propiedades tales como rugosidad de la superficie, altura media, y distancia máxima de pico a valle, lo que permite cuantitativa interpretación de los conjuntos de datos de imágenes tridimensionales. (Bhatnagar et al., 2014a)

5.2.3.1.4 Curvas Fuerza – Distancia

El AFM puede medir las fuerzas de interacciones entre superficies, la cual tiene implicaciones obvias en cualquier ciencia que tiene que estudiar los fenómenos interfaciales y de control de un proceso. El AFM tiene la ventaja de proporcionar la imagen y la identificación de los puntos de interés en una superficie antes de la medición de las fuerzas de interacción. Adicionalmente, las fuerzas de superficie se miden sobre áreas de contacto muy pequeñas, minimizando los problemas de contaminación. Además, la AFM puede medir las fuerzas experimentadas por partículas pequeñas, críticas tales como las células (Bhatnagar et al., 2014a)



5.2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

5.2.3.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que se utiliza para examinar y registrar la topografía de la superficie de una muestra a una resolución significativamente mayor que la alcanzable por microscopía óptica. El instrumento es versátil y puede proporcionar información estructural significativa sobre las superficies de muchos especímenes. Se puede proporcionar información importante sobre cómo se encuentran las estructuras del objeto estudiado y como determinadas partículas microscópicas se presentan en la muestra.

La figura 3 muestra un esquema general de la organización de un SEM. Este tipo de microscopio electrónico emplea un cañón de electrones, lentes de electrones magnéticos y escaneo bobinas, de enfoque y un haz de electrones sobre la superficie de una conexión a la muestra colocada en una cámara de alto vacío. Lo que hace la SEM versátil es su capacidad para examinar las muestras, que van desde centímetros a las escalas nanométricas, haciendo este instrumento útil para muchas disciplinas científicas.

Debido a los impactos de haces de electrones sobre la muestra, esta reacciona emitiendo distintos tipos de señales (Figura 3), estos son leídos por detectores específicos y se usa para ya sea reconstruir la superficie topográfica de la muestra o dar información sobre la composición elemental de la muestra.

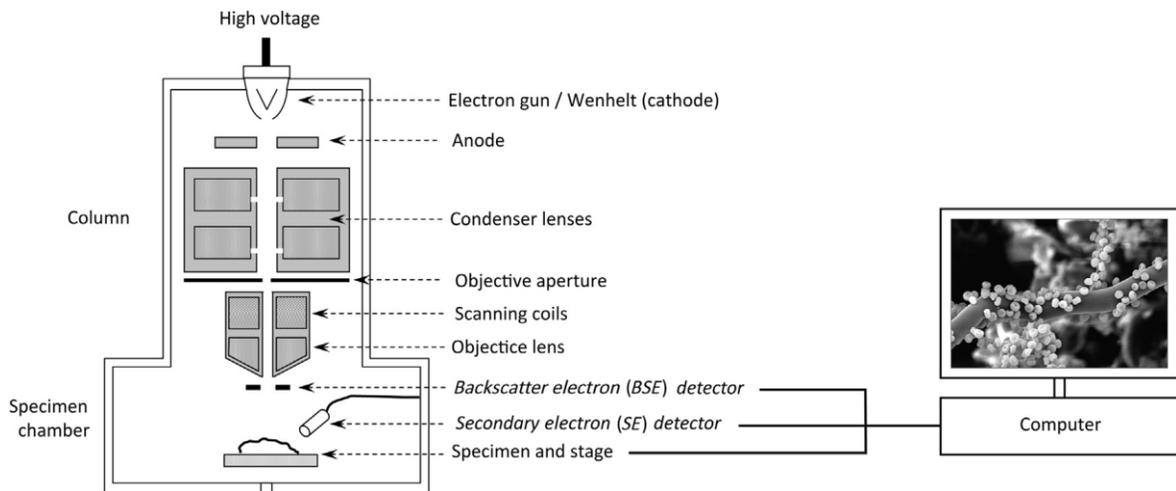


Figura 3. Esquema general de la organización de un SEM

En la mayoría de los casos, para producir la señal de emisión (Figura 2) es necesario examinar la muestra y evitar la carga por el haz incidente, la muestra debe tanto mantenerse en un alto vacío y estar fija. El alto vacío conserva la integridad y coherencia del haz de electrones, mientras que la muestra elimina el exceso de carga generada por el haz incidente.

5.2.3.2.2 Imagen

Para grabar imágenes significativas del microscopio, se deben tener en cuenta varios factores. Entre ellos se incluye, el tamaño de la muestra o característica de interés en relación con la resolución a las limitaciones del instrumento, la ampliación, la tensión, el tamaño del punto, y la velocidad de exploración, por mencionar algunos. Un SEM utiliza una sonda de electrones de un tamaño específico y la densidad de corriente a escanear la superficie de la muestra. El tamaño de la sonda se rige por la óptica electrónica, mientras que la densidad de corriente se rige por la fuente de electrones. Como era de esperar, tamaños de punto más grandes o más sondas generan señales más fuertes pero producen menor resolución. Por el contrario, la sonda de tamaño más pequeña no solo tiene secciones transversales



menores y recogen detalles más pequeños sino también produce señales más débiles debido a las características de las densidades de corriente. Un buen microscopista SEM debe establecer las condiciones de formación de imágenes para adaptarlas a el nivel de detalle que necesita ser grabada (Bhatnagar, Ehrlich, Moore, & Payne, 2014b)

5.2.3.2.3 Tipos de señales emitidos por la muestra

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos:

- a) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- b) Señales compuestas por e-, que incluyen e- reflejados ("backscattered"), e- secundarios, transmitidos y absorbidos.
- c) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

De estos tres tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por partículas, las debidas a los e- secundarios y a los reflejados ya que son éstos los que serán recogidas por el detector y, finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuridad sobre la pantalla (Renau-piqueras & Faura, 1965)

5.2.3.2.4 Detectores en SEM

En principio, un detector debe satisfacer los siguientes requerimientos:



- 1) Alta sensibilidad. La señal típica que debe ser recogida se encuentra entre 1 pA (10^{-12}) y 1 nA (10^{-9}), equivalente a 10^6 - 10^9 e- por segundo. Cada pixel en la imagen formada representa la detección de solamente 10-1.000 e-.
- 2) Alta frecuencia. El detector debe ser capaz de responder a cambios arbitrarios en la intensidad de señal, que ocurren en función de la velocidad de barrido. Para observaciones normales, donde la formación del pixel es del orden de 10^5 por segundo, el detector requiere una frecuencia de alrededor de 1 MHz, aunque para registro fotográfico se puede trabajar con 100 kHz. Para la formación de la imagen de TV, la frecuencia debe ser superior a 30 MHz.
- 3) Amplitud dinámica. Para una serie de condiciones dadas, la señal a ser detectada puede variar entre dos puntos en magnitudes por un factor de 100: 1 u 81 más. El detector debe ser capaz de trabajar en este rango sin pérdida de linealidad.
- 4) Eficiencia. La señal recogida es más débil en unas zonas de la muestra que en otras. La eficiencia del detector constituye el factor limitante del sistema y, por tanto, de la calidad final de la imagen.
- 5) Tamaño físico pequeño. Para trabajar en alta resolución la distancia de trabajo debe ser muy pequeña, lo que puede condicionar el tipo de detector a utilizar (sería necesario cambiar el detector en función de la distancia).
- 6) Características de la cámara. En la mayor parte de los SEMs, la cámara del portamuestras se suele abrir con frecuencia para cambiar la muestra. Los detectores deben ser estables a los cambios vacío-aire, oscuridad-luz (Renau-piqueras & Faura, 1965)



5.2.3.2.5 Rayos-X análisis por SEM

Otra señal que es emitida por la muestra como resultado de bombardeo con haz de electrones es la radiación de rayos X. Este Se produce cuando los electrones son expulsados de orbitales inferiores como electrones secundarios de los átomos como el resultado de la exposición al haz de electrones, dejando "agujeros" en las conchas inferiores del átomo.

Los electrones de los orbitales mayores en estos átomos caen entonces en estos agujeros restableciendo el estado de menor energía. Este proceso provoca una liberación de energía. La energía de los rayos X está directamente relacionada con los orbitales de la cual se originaron los electrones. La energía espectro de estos rayos X pueden ser detectados y utilizados para el análisis de la muestra examinada. Elementos de boro generarán rayos X que pueden ser detectados y cuantificados (Bhatnagar et al., 2014b)

5.2.3.2.6 Aplicaciones del SEM

Además del examen de muestras convencionalmente preparadas para el estudio de su superficie (SEM convencional), la microscopía de barrido tiene en la actualidad otras aplicaciones que resultan de gran interés tanto en el campo biológico como en el de materiales. La primera aplicación en importancia consiste en la posibilidad de hacer análisis cuantitativos de los componentes de la muestra, lo que se realiza mediante el análisis de los rayos X emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico. Una segunda aplicación en el campo biológico es el análisis inmunocitoquímico de los componentes de la superficie de la muestra. Esta posibilidad de reciente desarrollo se basa en el mismo principio de la técnica inmunocitoquímica con oro coloidal. Es decir, las muestras, fijadas o no, se incuban con un primer anticuerpo capaz de reconocer algún tipo de antígeno de superficie, tras lo cual se procede a una segunda incubación con un segundo anticuerpo



conjugado con partículas de oro coloidal. Mediante las señales BE se 89 puede visualizar las partículas de oro en los lugares de reacción y, mediante las señales de SEI, se analiza la topografía de la superficie. Esta técnica, aunque difícil, permite el examen tridimensional de los componentes intracelulares (Renau-piqueras & Faura, 1965)

6. METODOLOGÍA

6.1 Preparación de los soportes

Los soportes utilizados fueron portaobjetos de vidrio con medidas de 3 cm de ancho y 7 cm de largo, previamente a su tratamiento se lavaron con agua y jabón, también se realizaron enjuagues con etanol y acetona, y finalmente se secaron en la estufa a 105°C durante una hora.

Se tomaron los portaobjetos de vidrio secos y se sometieron a un tratamiento con vapores de Ácido Fluorhídrico, con el fin de crear porosidad en el material, la cual es requerida en el tratamiento de soporte. Los portaobjetos fueron sometidos a diferentes tiempos de reacción con el fin de evaluar qué tiempo de exposición permitía una mayor adherencia del fotocatalizador, y las muestras fueron organizadas de la siguiente manera:

Numero de Soportes de Vidrio	Tiempo de Exposición (min)
5	30
5	60
5	90
5	120

Tabla 1. Tiempos de Exposición de los soportes

Una vez terminado el tiempo de exposición, se realizaron de nuevo lavados con agua y jabón para eliminar los residuos de ácido fluorhídrico, y se secaron en la estufa a una temperatura de 105°C.



Figura 4. Montaje para el tratamiento con Ácido Fluorhídrico

6.2 Preparación del Sustrato

Se prepararon dos soluciones de TiO_2 partiendo de fuentes de Ti diferentes, para llevar a cabo la impregnación y comparar que fuente era la mejor. Dichas soluciones se prepararon por dos métodos diferentes:

1. El primer método consistió en partir de TiO_2 comercial, el cual se agregó a una solución de HCl 2M previamente preparada hasta garantizar la saturación de la solución. Posteriormente se sometió la solución saturada a ultrasonido durante 30 min para lograr el fraccionamiento de las partículas y formar una suspensión más uniforme.
2. El segundo método consistió en partir de TiCl_4 como fuente de titanio. Inicialmente se partió de una solución acuosa de TiCl_4 3 M, la cual se adicionó lentamente mediante goteo a 75 mL de agua desionizada previamente enfriada a 3°C para evitar la hidrólisis del TiCl_4 .

Después se calentó a 50°C , se agitó suavemente y se agregó gota a gota ácido acético glacial y una solución de NH_4OH al 30% en agitación vigorosa

hasta alcanzar un pH=8 y la formación de un precipitado (Hernández Enríquez, Alamilla, García Serrano, & Hernández, 2011).



Figura 5. Agitación para la preparación de Soluciones

6.3 Proceso de soporte de TiO₂ sobre vidrio.

Una vez preparadas las soluciones de TiO₂, se procedió a llevar a cabo el soporte de TiO₂ sobre el vidrio. El método utilizado para llevar a cabo el soporte fue el método de suspensión de TiO₂ prefabricado (STPF).

El proceso de soporte se realizó haciendo la inmersión de los portaobjetos en las suspensiones preparadas a partir de las dos fuentes de titanio. Unas placas fueron sumergidas en la suspensión obtenida a partir de TiO₂ comercial, mientras que las otras fueron tratadas con la suspensión de TiO₂ sintetizado con el fin de establecer que suspensión permite una mejor adherencia.

Cada placa se introdujo en dichas suspensiones 100 veces de una manera lenta con el fin de garantizar una mayor fijación de TiO_2 . El número de inmersiones se basó en trabajos anteriores.



Figura 6. Proceso de Impregnación del vidrio



Figura 7. Vidrio Impregnado

Una vez impregnados los portaobjetos, se sometieron a secado durante 24 horas a 70°C , seguido de una calcinación en flujo de aire seco a 450°C por 3 horas.

6.4 Caracterización de los Soportes

La caracterización de los soportes se hizo utilizando 2 técnicas diferentes de estudio las cuales fueron Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

6.4.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Se utilizó la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) para analizar las muestras soportadas con las dos fuentes de titanio y las muestras sin soportar, con el fin de estudiar la rugosidad del vidrio y su topografía.

El método utilizado para dicha técnica fue el de no contacto por el tipo de material analizado, y la punta empleada fue XYCONTR con una constante de resorte de 0,2 N/m. El análisis se llevó a cabo dos veces por placa en diferentes partes de esta y cada análisis consistió en recorrer y estudiar 50 μm de la superficie.

El tiempo de análisis por cada placa fue de 10 minutos y los resultados arrojados fueron las imágenes topográficas de las superficies de los materiales.



Figura 8. Microscopio de Fuerza Atómica

6.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Empleando el estudio por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se realizó un análisis topográfico, estructural y composicional con el fin de caracterizar las muestras soportadas con las dos fuentes de titanio y las muestras sin soportar. Así mismo evidenció la presencia de las partículas de TiO_2 en los soportes tratados.



Figura 9. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Inicialmente se prepararon las muestras a analizar realizando un corte de 2 cm x 0.5 cm con el fin de caracterizar varias muestras en una sola medida, estas se fijaron en un porta-muestras o stub con una cinta de dobles faz de carbono.



Figura 10. Porta muestra de SEM

El equipo empleado trabaja en una atmósfera interna prácticamente inexistente (alto vacío), este genera un haz de electrones de alta energía y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará a su vez electrones secundarios como respuesta al impacto electrónico, estos electrones salen de la muestra y son capturados por el detector del equipo el cual registra la cantidad de electrones detectados y lo convierte en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, con el fin de construir una “imagen”.

El tiempo de análisis fue indeterminado debido a que se podía realizar la caracterización el tiempo que fuera necesario, sin embargo se tuvo en cuenta no fijar el haz de electrones por un tiempo prolongado en un punto específico de la muestra debido a que esta se podía cargar y distorsionar la imagen.

6.5 Estudio Preliminar de la Capacidad de Degradación del Soporte

Se realizaron pruebas preliminares para evaluar la capacidad degradativa del soporte, utilizando un reactor tipo Batch (figura 11), el cual fue rellenado con los

portaobjetos soportados con el fotocatalizador, de tal manera que permitieran circular el agua y que estuvieran en contacto con esta.



Figura 11. Reactor tipo Batch

Una vez preparado el montaje, se hizo circular una solución de Azul de Metileno de 1 ppm, durante un periodo de dos horas, se midió la absorbancia inicial de dicha solución, y después de iniciado el proceso de degradación, se hicieron mediciones de esta cada 20 minutos (figura 12).

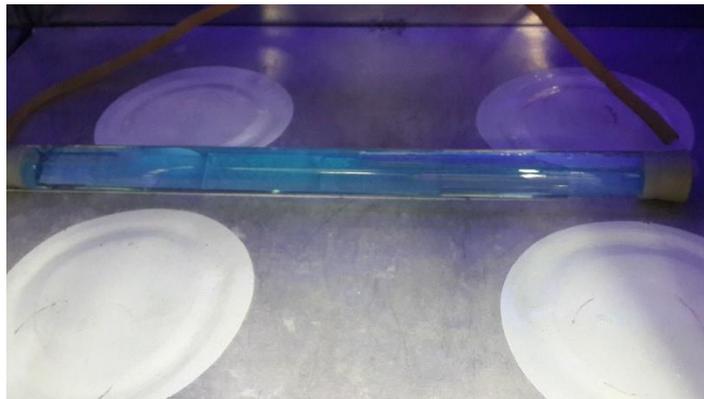


Figura 12. Proceso de degradación

Dicho procedimiento se llevó a cabo utilizando primero el vidrio soportado con TiO_2 comercial y posteriormente con TiO_2 sintetizado, cada ensayo se realizó por triplicado.

7. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

7.1 Caracterización morfológica del vidrio sin soportar

Se hizo la caracterización del vidrio tratado con ácido fluorhídrico, con el fin de observar la influencia del tiempo de exposición al ácido en este. Dicho estudio se llevó a cabo mediante la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica, utilizando un microscopio de fuerza atómica NanoSurf® EasyScan 2, mediante este se hicieron las mediciones de rugosidad en diferentes partes de la placa y después se obtuvo una rugosidad promedio, además de los valores de altura del pico más alto y la profundidad del valle más bajo de cada muestra analizada.

El área analizada en cada medición fue de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ y las medidas se hicieron por duplicado, tomándose medidas en diferentes partes de la placa.

Las muestras analizadas fueron 4, las cuales consistieron como se mencionó anteriormente en variar los tiempos de exposición al ácido y observar que influencia tiene este sobre la rugosidad del material.

Muestras	Tiempo de exposición (min)
1	30
2	60
3	90
4	120

Tabla 2. Tiempos de exposición de las muestras de vidrio

Las imágenes obtenidas se analizaron mediante el software Nanosurf C3000 y a continuación se presentan las imágenes más representativas de cada muestra:

MUESTRA 1	
Área de barrido	50 μm x 50 μm
Rugosidad media (nm)	1048,1
Altura pico más alto μm	4,63
Profundidad valle más bajo μm	-4,92

Tabla 3. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 1

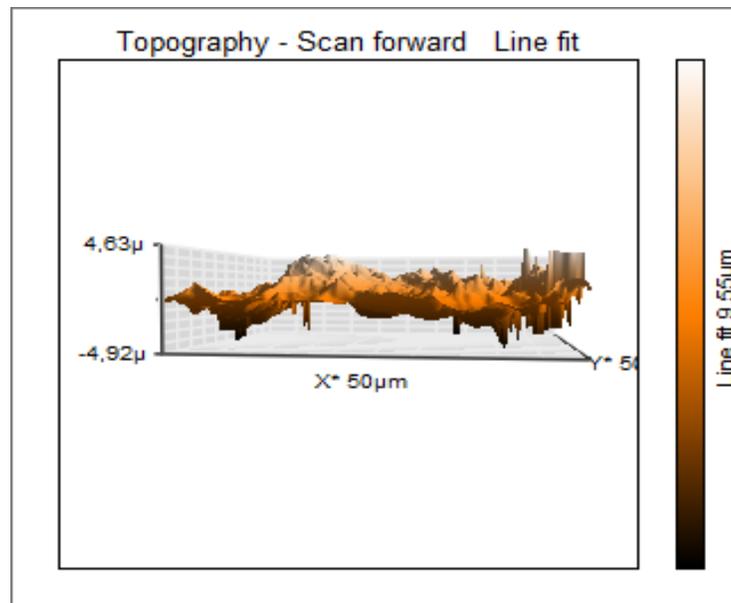
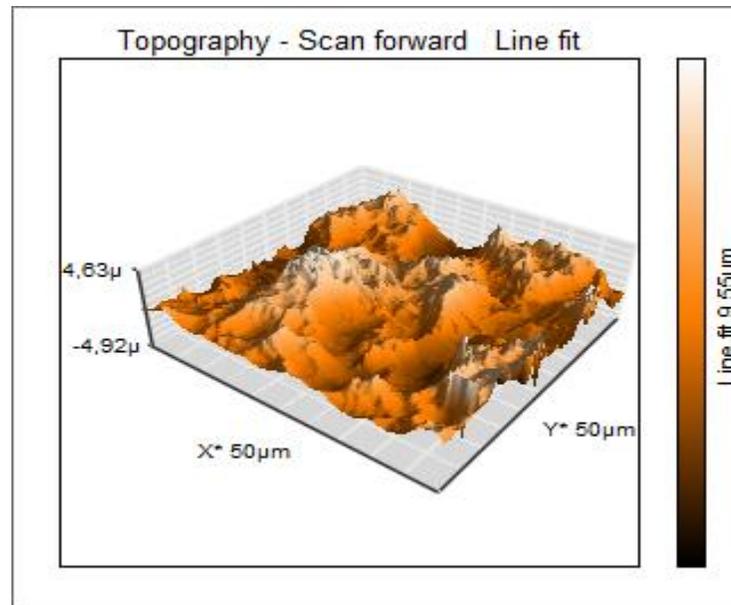


Figura 13. Imágenes de AFM para la Muestra 1

MUESTRA 2	
Área de barrido	50 μm x 50 μm
Rugosidad media (nm)	707,4
Altura pico más alto μm	2,88
Profundidad valle más bajo μm	-4,92

Tabla 4. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 2

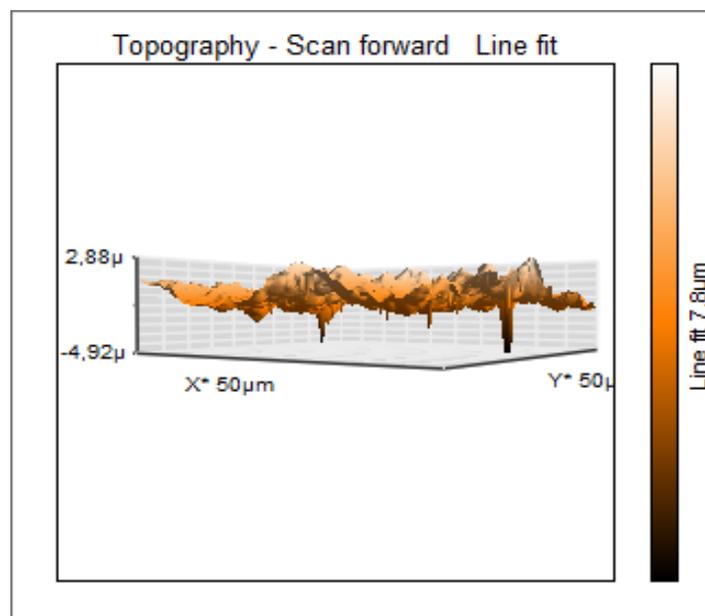
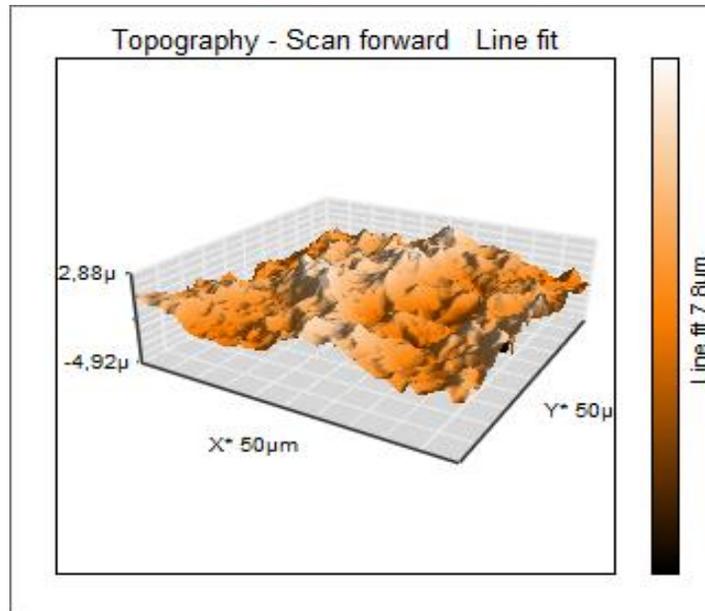


Figura 14. Imágenes de AFM para la Muestra 2

MUESTRA 3	
Área de barrido	50 μm x 50 μm
Rugosidad promedio (nm)	708,83
Altura pico más alto μm	3,4
Profundidad valle más bajo μm	-2,33

Tabla 5. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 3

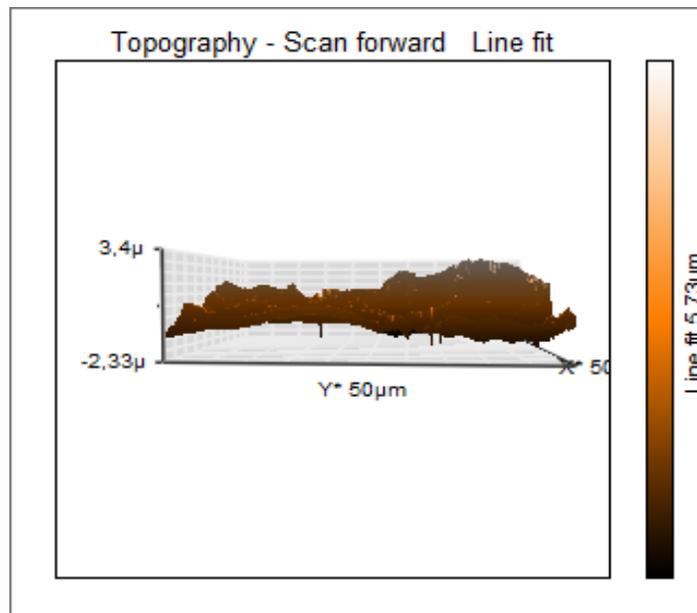
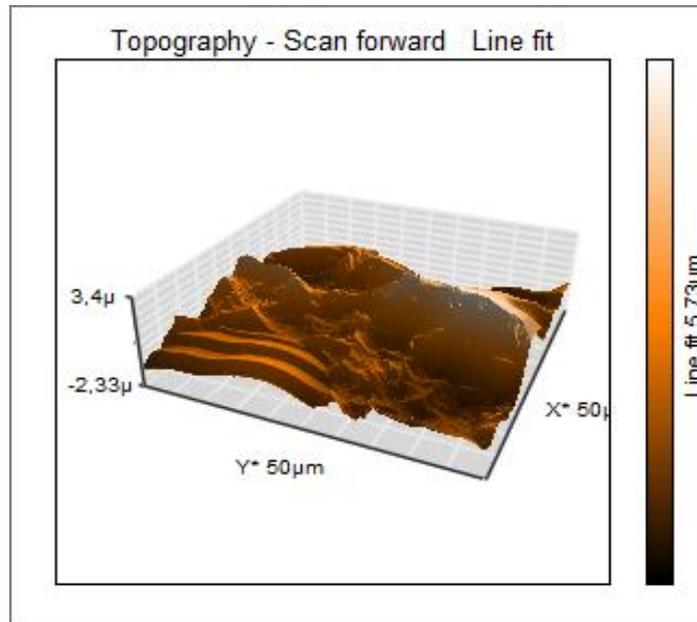


Figura 15. Imágenes de AFM para la Muestra 3

MUESTRA 4	
Área de barrido	50 μm x 50 μm
Rugosidad promedio (nm)	654,93
Altura pico más alto μm	4,92
Profundidad valle más bajo μm	-3,35

Tabla 6. Características de imagen de AFM vidrio sin soportar - Muestra 4

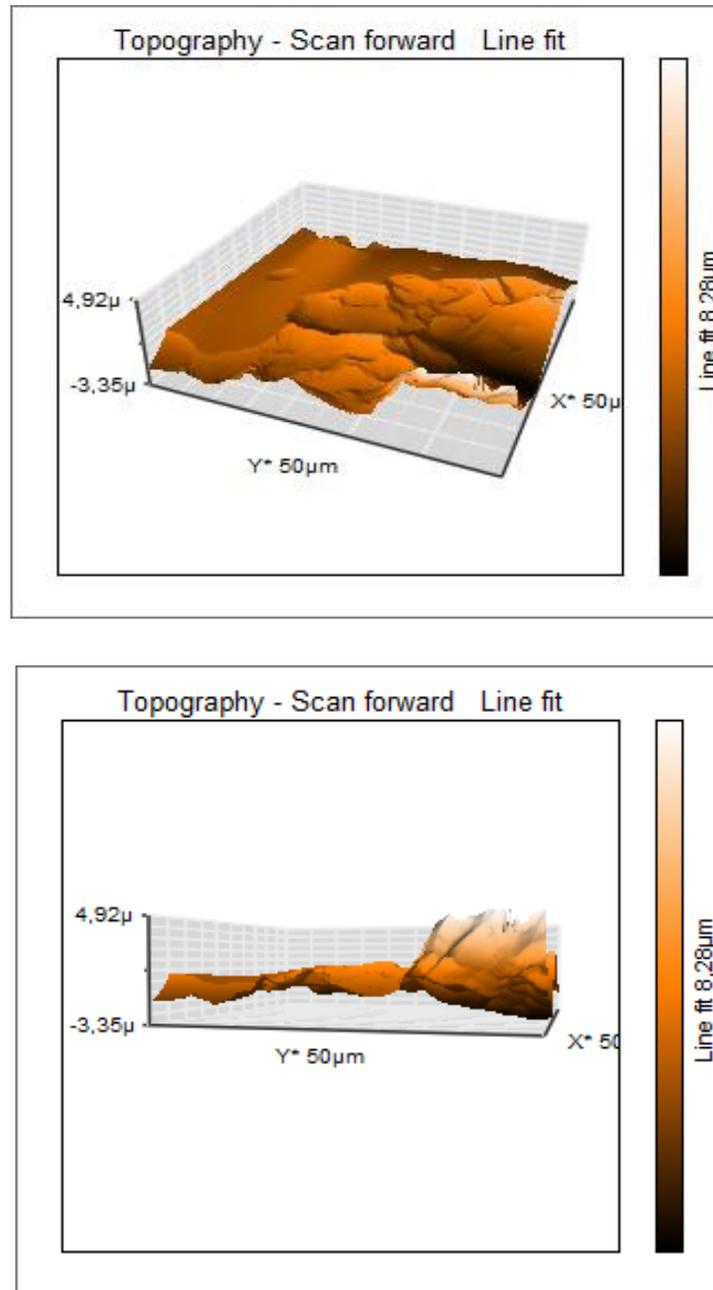


Figura 16. Imágenes de AFM para la Muestra 4

Los resultados en la topografía del vidrio variaron dependiendo del tiempo de exposición al Ácido Fluorhídrico, esto se pudo evidenciar en las imágenes obtenidas por AFM donde a medida que aumenta el tiempo de reacción el material va disminuyendo la cantidad de picos, para formar valles más grandes y profundos; así también se puede observar la disminución en el grosor del material.

Las rugosidades medias obtenidas disminuyeron dependiendo del tiempo de exposición, es decir, entre mayor es el tiempo menor es la rugosidad que se obtiene

Se realizó el análisis por SEM, para observar las características del vidrio obtenidas después del tratamiento con Ácido y como afectaba su superficie. Dicho análisis se realizó tomando varias micrografías de las placas de vidrio con diferentes aumentos.

El análisis por SEM permitió calcular el tamaño del poro creado con la exposición al ácido solo en la placa tratada durante 30 minutos, ya que a medida que aumento el tiempo de exposición la superficie dejó de ser porosa para convertirse en escamosa.

Micrografías tomadas a la Muestra número 1, donde se puede observar que el tamaño promedio del poro es de 0.459 nm.

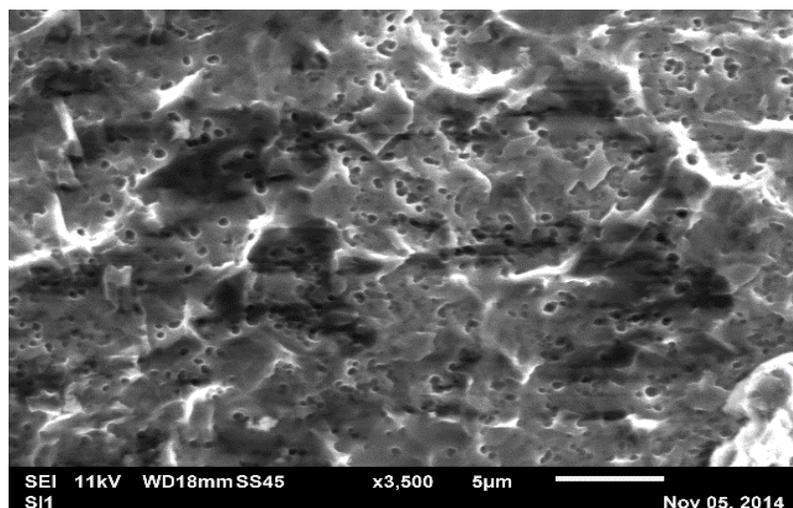


Figura 17. Micrografía tomada a 3500 nm de la Muestra 1

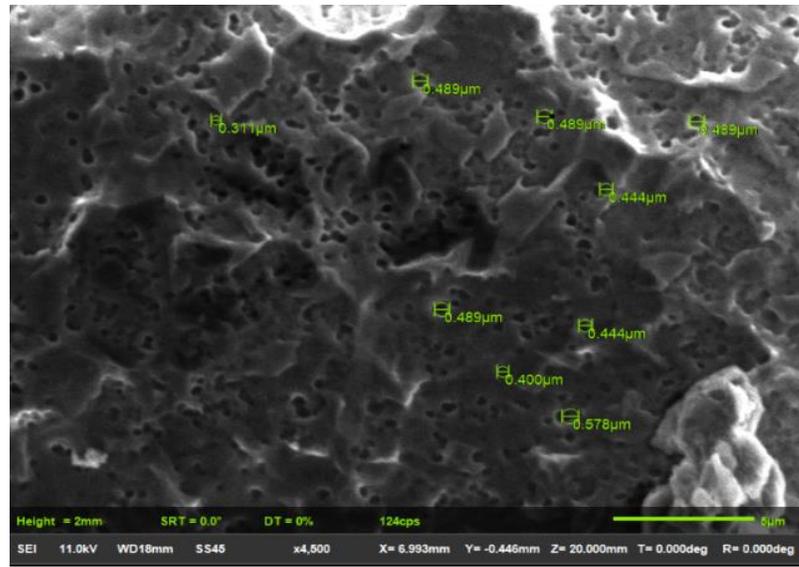


Figura 18. Micrografía tomada a 4500 nm de la Muestra 1

Las micrografías correspondientes a las muestras 2, 3 y 4, permitieron observar una superficie menos porosa y más escamosa, por esta razón no fue posible determinar el tamaño del poro; además para estas muestras los acercamientos fueron menores, debido a que la resolución no permitía una buena toma de las micrografías.

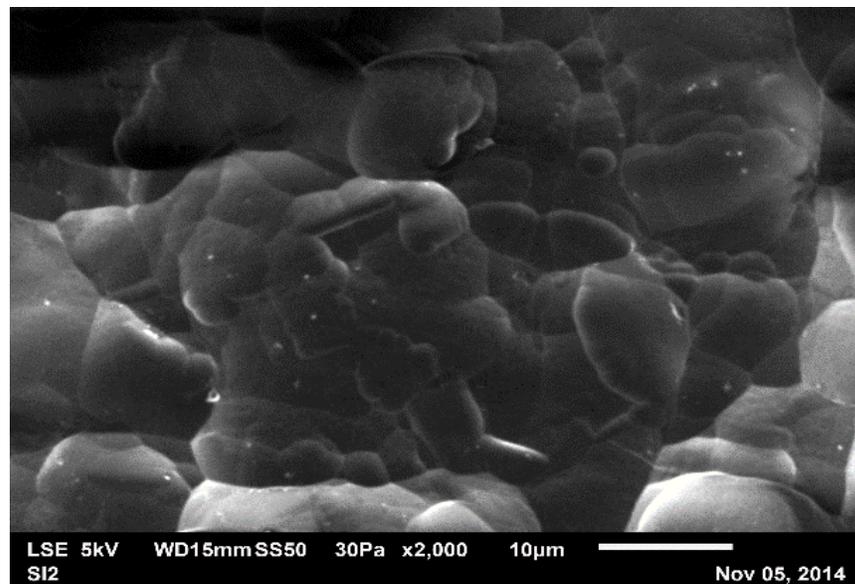


Figura 19. Micrografía tomada a 2000 nm de la muestra 2

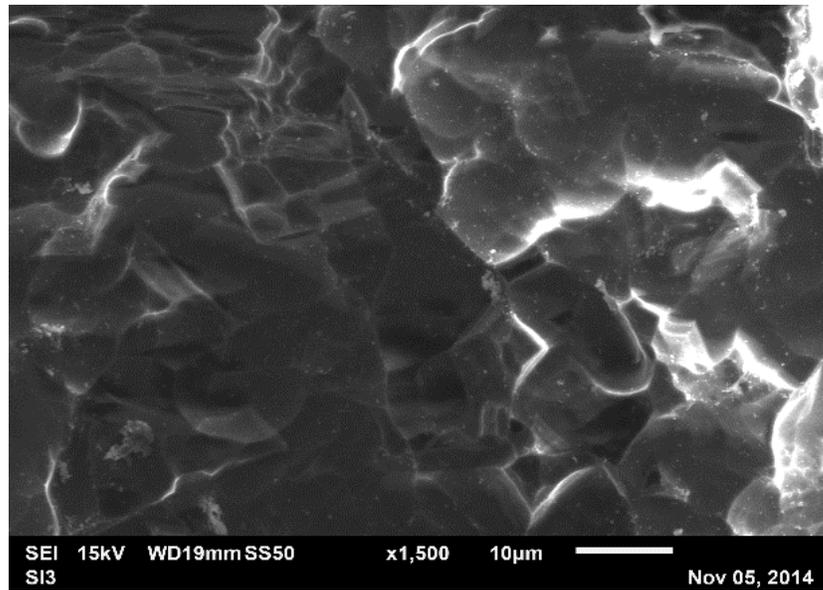


Figura 20. Micrografía tomada a 1500 nm de la muestra 3

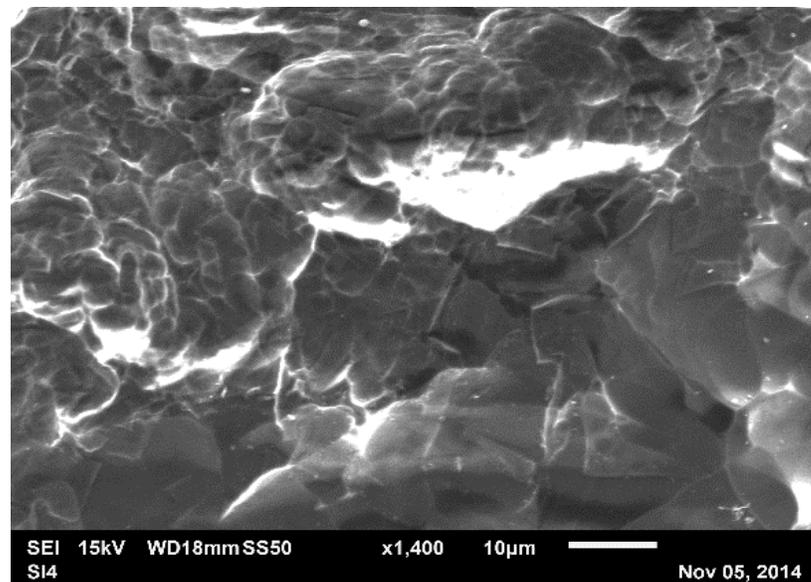


Figura 21. Micrografía tomada a 1400 nm de la muestra 4

Finalmente los resultados arrojados mediante los análisis de AFM y SEM, permitieron definir que entre menor sea el tiempo de exposición al ácido, se dará una mejor formación de porosidad, lo que puede garantizar una mayor fijación del fotocatalizador al llevar a cabo el soporte; ya que a medida que aumenta el tiempo

de reacción el material se va desgastando y se crea una superficie escamosa, sin muchos valles donde pueda darse una mejor adherencia.

7.2 Caracterización de las películas soportadas con diferentes fuentes de Titanio.

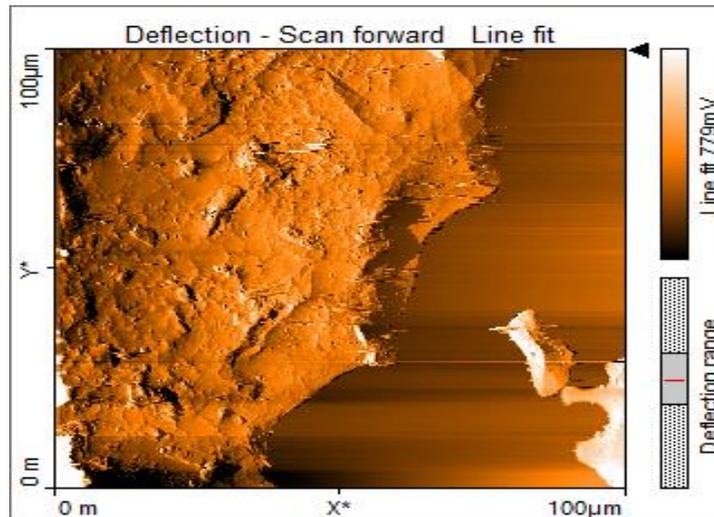
La caracterización de los soportes se hizo de la misma forma que en el vidrio sin soportar, utilizando las técnicas de AFM y SEM.

7.2.1 Estudio por Microscopia de Fuerza Atómica

MUESTRA 1		
Rugosidad media (nm)		
Vidrio sin soportar	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
1048,1	1589,6	1054,3

Tabla 7. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 1

TiO₂ Comercial



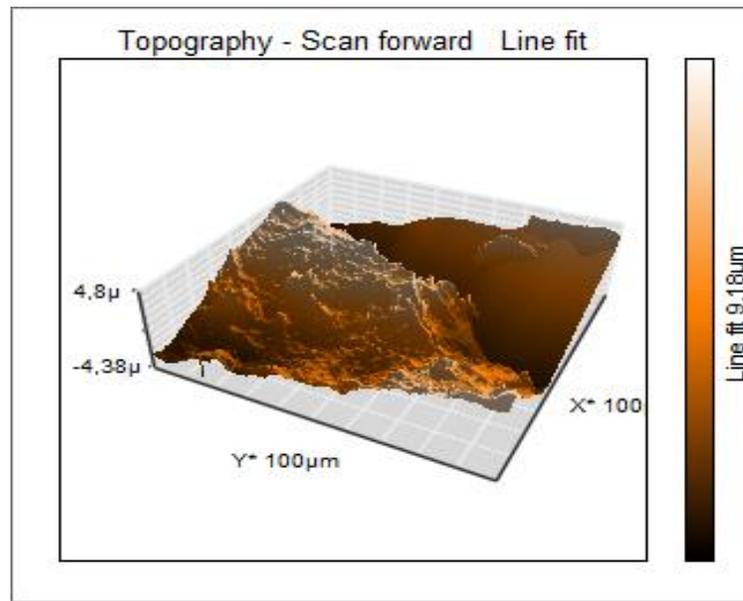
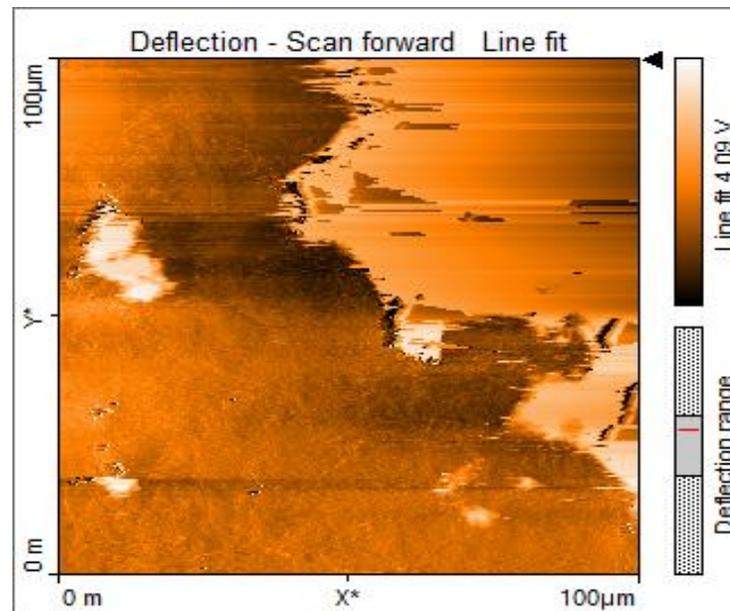


Figura 22. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 1

TiO₂ Sintetizado



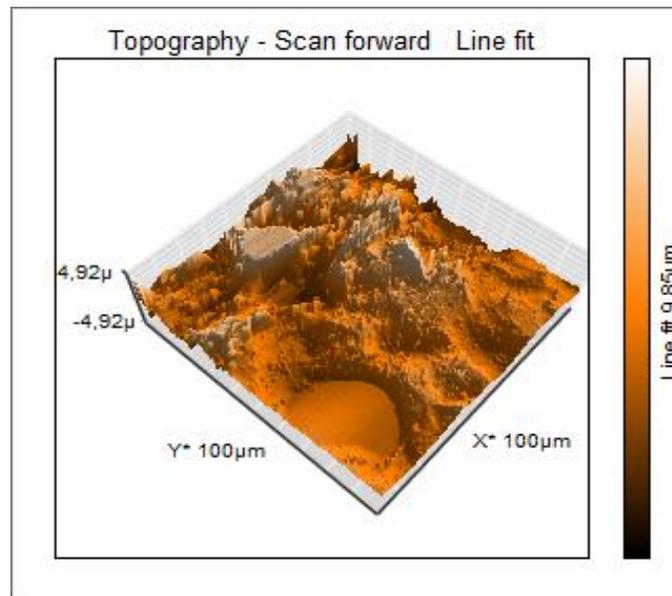
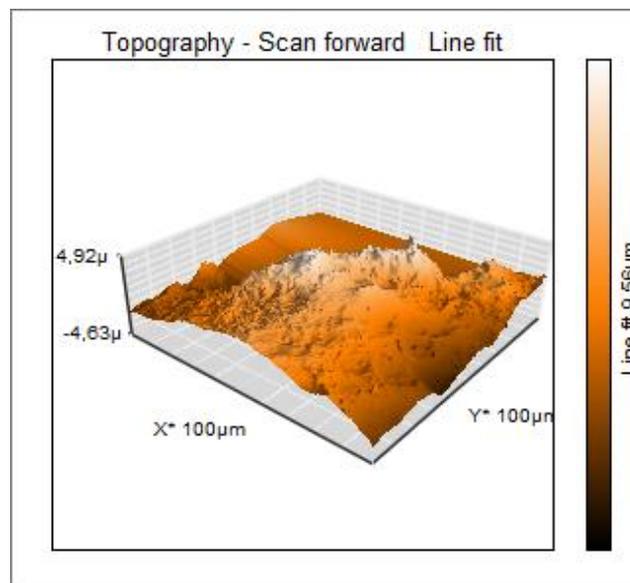


Figura 23. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado – Muestra 1

MUESTRA 2		
Rugosidad media (nm)		
Vidrio sin soportar	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
707,4	1054,1	748,75

Tabla 8. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 2

TiO₂ Comercial



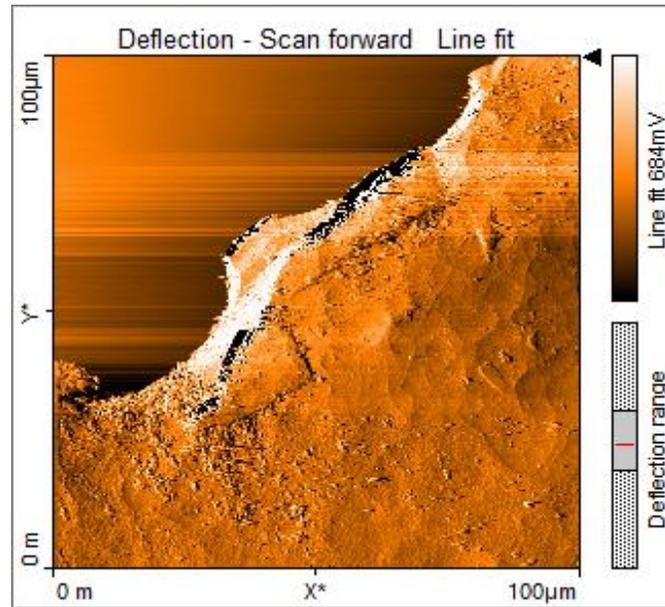
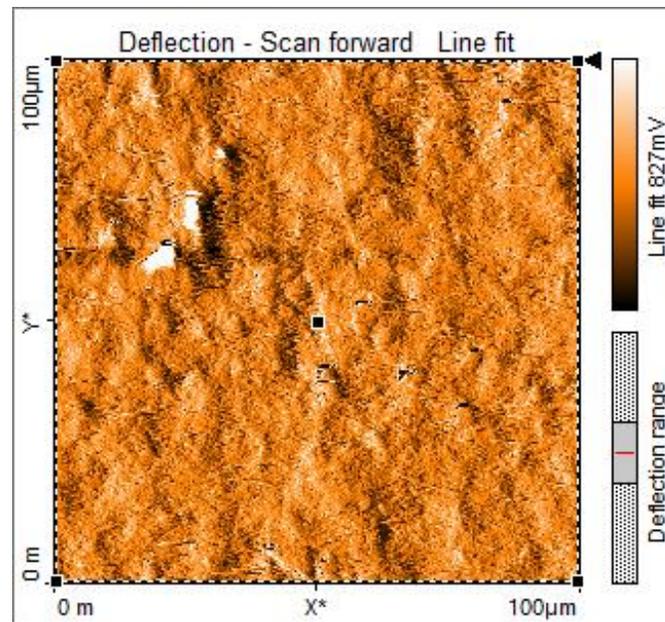


Figura 24. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Comercial – Muestra 2

TiO₂ Sintetizado



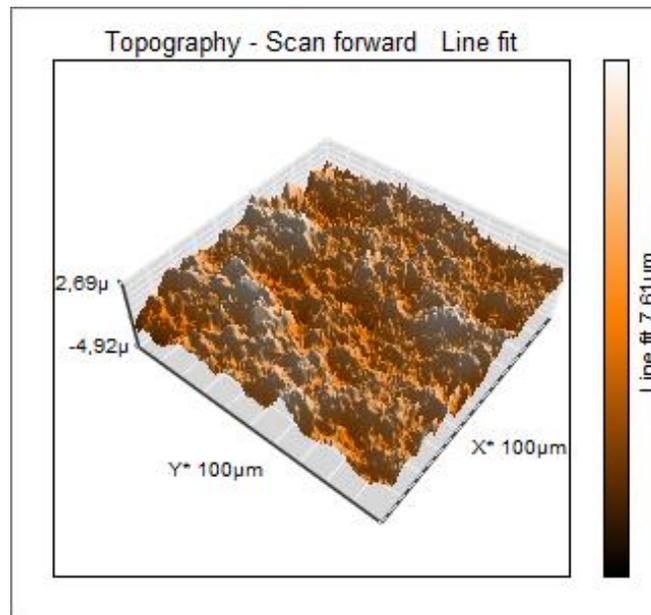
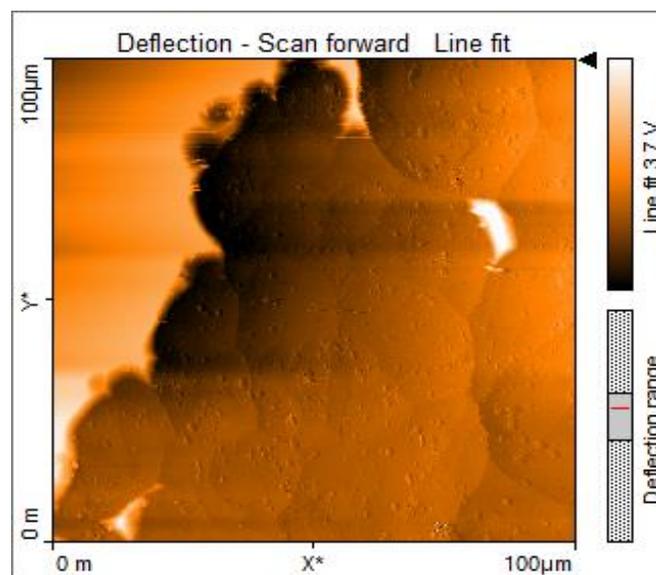


Figura 25. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ sintetizado – Muestra 2

MUESTRA 3		
Rugosidad media (nm)		
Vidrio sin soportar	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
708,83	908,34	793,72

Tabla 9. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 3

TiO₂ Comercial



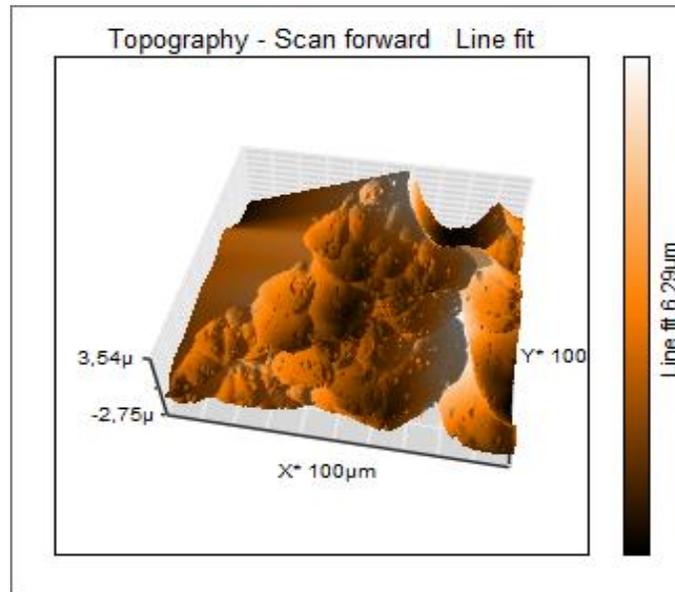
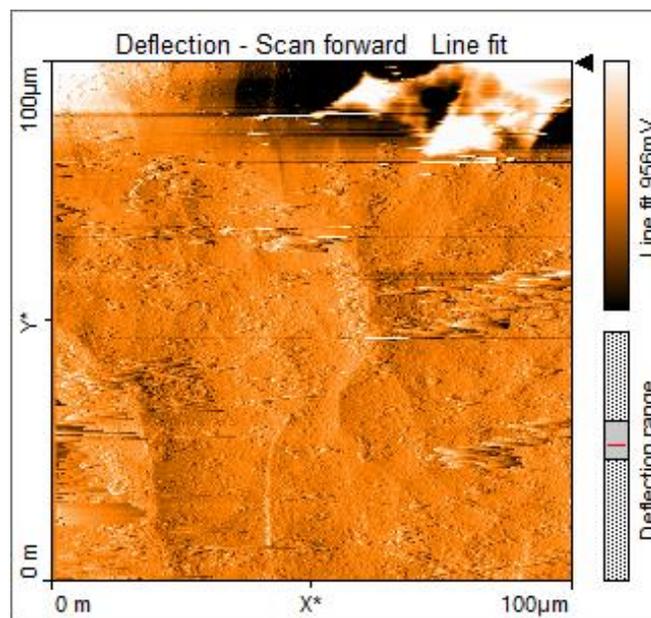


Figura 26. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Comercial – Muestra 3

TiO₂ Sintetizado



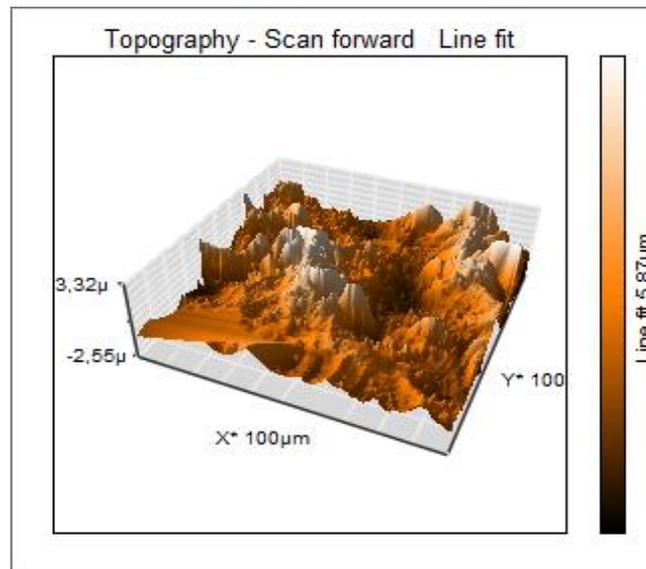
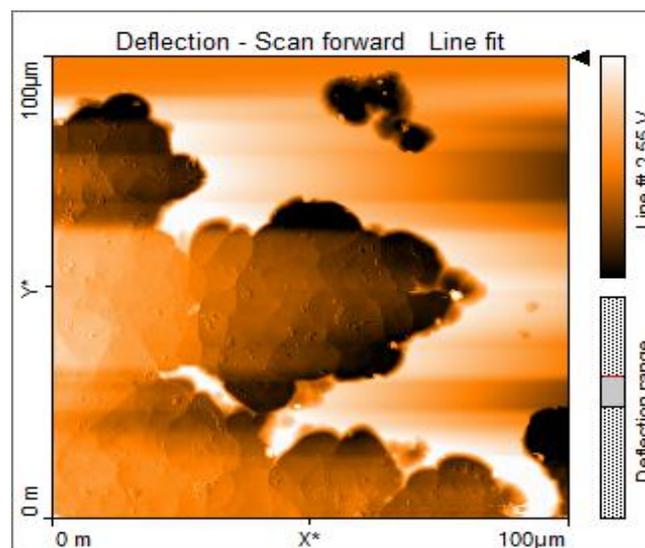


Figura 27. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado – Muestra 3

MUESTRA 4		
Rugosidad media (nm)		
Vidrio sin soportar	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
654,93	717,37	762,48

Tabla 10. Características de imagen de AFM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 4

TiO₂ Comercial



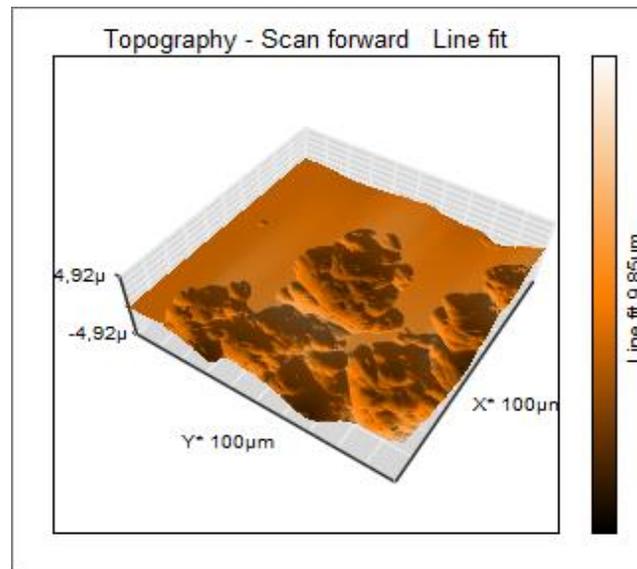
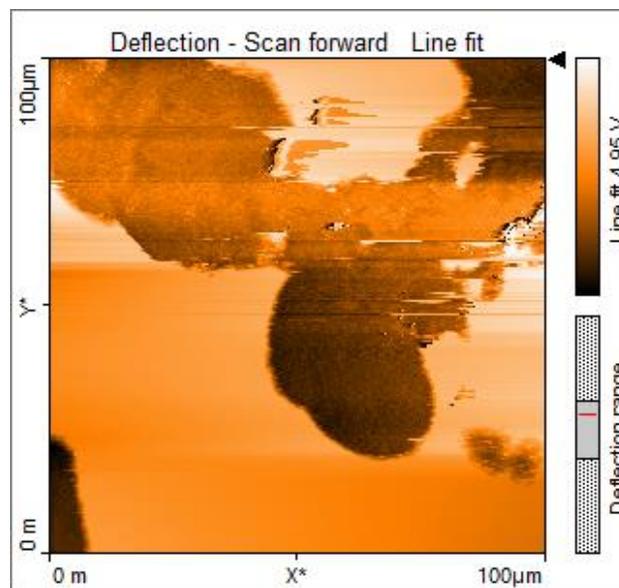


Figura 28. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO₂ Comercial – Muestra 4

TiO₂ Sintetizado



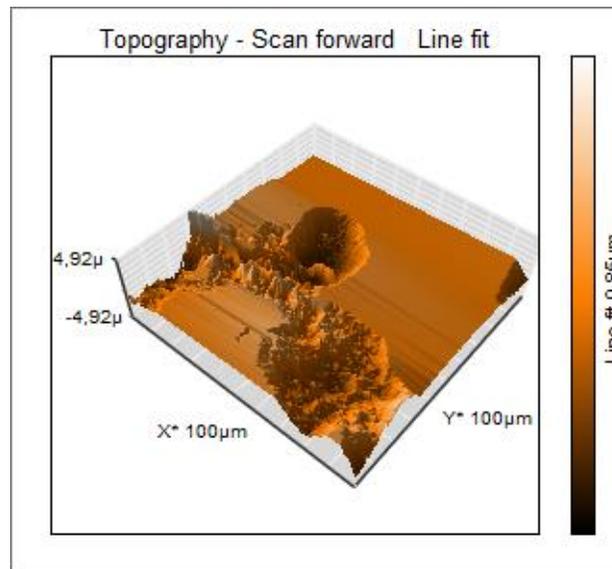


Figura 29. Imágenes de AFM vidrio soportado con TiO_2 Sintetizado – Muestra 4

Con el análisis de AFM se hizo la comparación de las rugosidades obtenidas entre las muestras sin soportar y soportadas con las diferentes fuentes de titanio. En cada caso, se obtuvo que en las muestras soportadas con las dos fuentes, aumentó la rugosidad; lo que quiere decir que el TiO_2 se adhirió al material, generando cambio en la topografía.

Las muestras soportadas con el TiO_2 comercial, arrojaron valores mayores de rugosidad en cada caso, que las muestras soportadas con TiO_2 sintetizado, con lo que se podría decir que la mejor fuente de Titanio para llevar a cabo el soporte, es el TiO_2 comercial. Dicha diferencia pudo haber sido causada por el método de síntesis escogido, ya que con este método el tamaño y forma del TiO_2 producido, pudo no ser el adecuado para fijarse con mayor facilidad en los poros del vidrio, en comparación con la utilización de TiO_2 comercial previamente fragmentado con ultrasonido.

Con este análisis se obtuvo también que las muestras tratadas con Ácido Fluorhídrico en un menor tiempo, presentaron un mayor aumento de rugosidad al

ser soportadas, como se observa en las muestras 1 y 2, donde los valores aumentaron significativamente, en comparación con las muestras 3 y 4, donde el aumento fue más bajo. Dichos resultados, confirman los resultados obtenidos en el estudio del vidrio sin soportar, donde con menores tiempos de exposición se obtuvo mejor formación de porosidad, que finalmente permitió una mejor adherencia del fotocatalizador.

7.2.2 Estudio por Microscopia Electrónica de Barrido y Electroscopía Dispersiva

MUESTRA 1		
Tipo de muestra	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
Área analizada (µm)	10	20
Resolución (nm)	2500	750

Tabla 11. Características de imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 1

TiO₂ Comercial

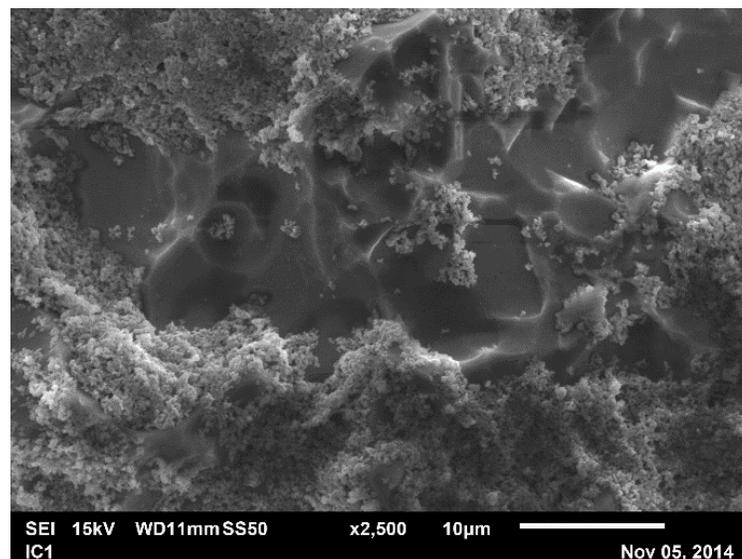


Figura 30. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 1

MAP 1

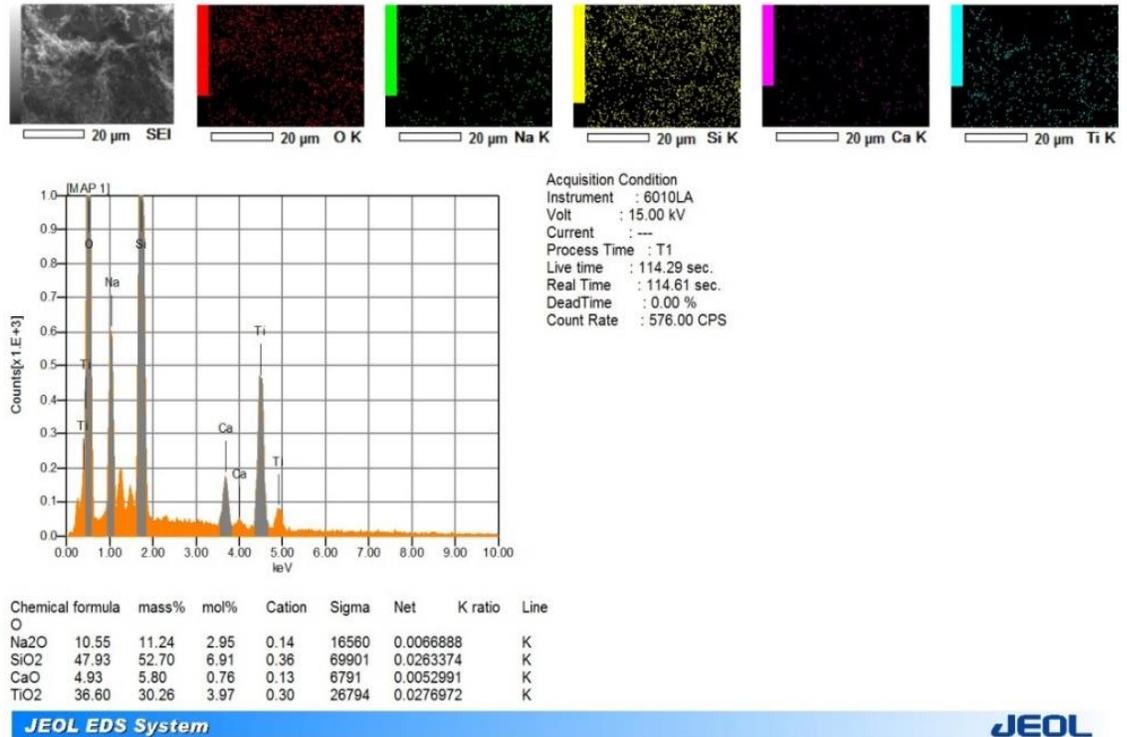


Figura 31. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 1

TiO₂ Sintetizado

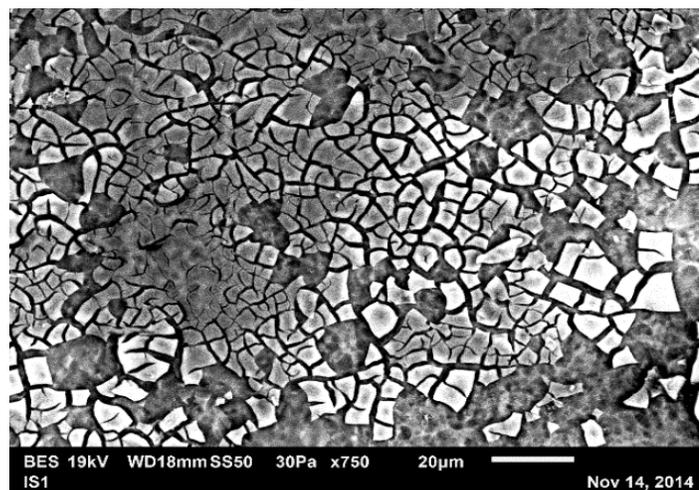
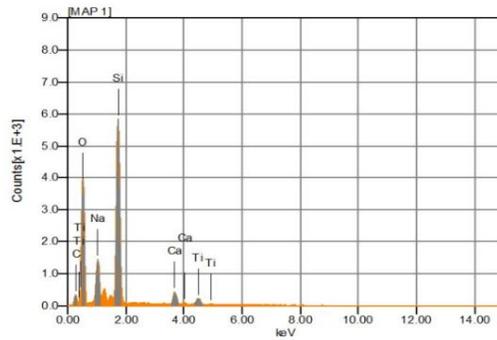
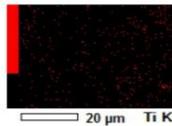
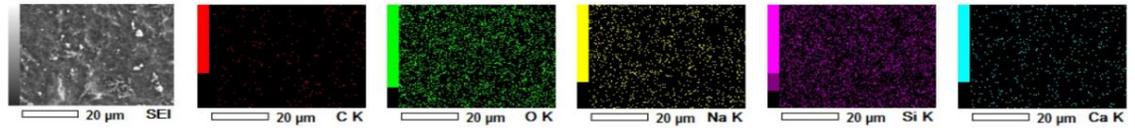


Figura 32. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 1

MAP 1



Acquisition Condition
Instrument : 6010LA
Volt : 17.00 kV
Current : ---
Process Time : T1
Live time : 149.80 sec.
Real Time : 150.41 sec.
DeadTime : 1.00 %
Count Rate : 1158.00 CPS

Chemical formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
C	17.22	51.41	0.00	0.06	6431	0.0010560	K
O							
Na2O	11.83	6.84	3.77	0.10	39964	0.0118696	K
SiO2	60.49	36.10	9.94	0.27	210984	0.0422691	K
CaO	4.98	3.18	0.88	0.07	19610	0.0061669	K
TiO2	5.49	12.46	1.68	0.08	11349	0.0046827	K
Total	100.00	100.00	15.27				

JEOL EDS System

JEOL

Figura 33. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 1

MUESTRA 2		
Tipo de muestra	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
Área analizada (µm)	5	10
Resolución (nm)	3700	1700

Tabla 12. Características de SEM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 2

TiO₂ Comercial

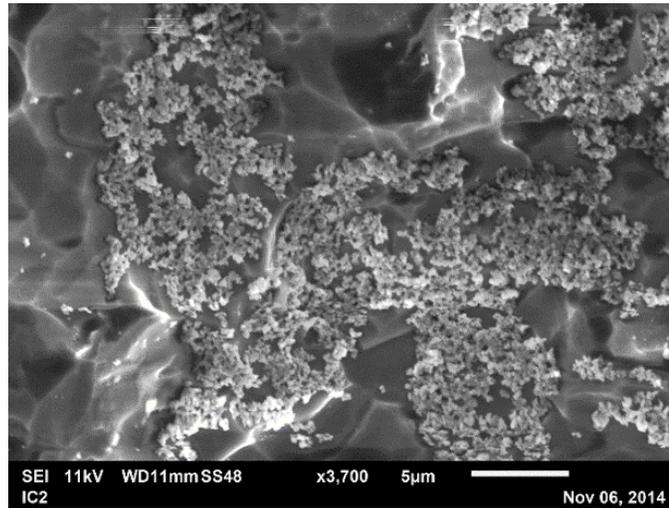
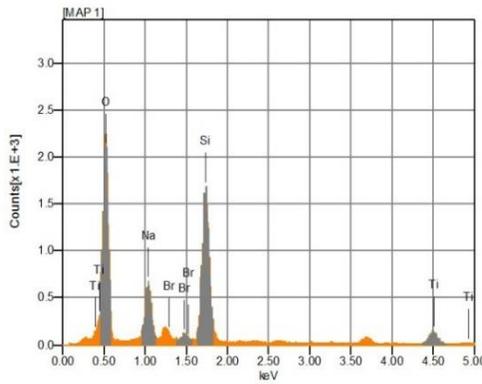
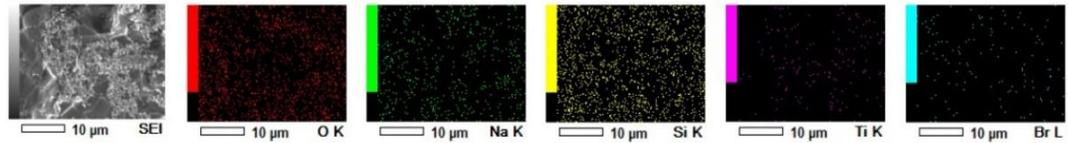


Figura 34. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 2

MAP 1



Acquisition Condition
Instrument : 6010LA
Volt : 11.00 kV
Current : ---
Process Time : T1
Live time : 257.13 sec.
Real Time : 257.39 sec.
DeadTime : 0.00 %
Count Rate : 225.00 CPS

Chemical formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
O							
Na ₂ O	12.62	13.26	3.61	0.16	17786	0.0031931	K
SiO ₂	57.75	62.59	8.52	0.49	55371	0.0092732	K
TiO ₂	23.17	18.88	2.57	0.36	8026	0.0036879	K
Br	6.47	5.27	0.00	0.34	4004	0.0021309	L

JEOL EDS System

JEOL

Figura 35. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 2

TiO₂ Sintetizado

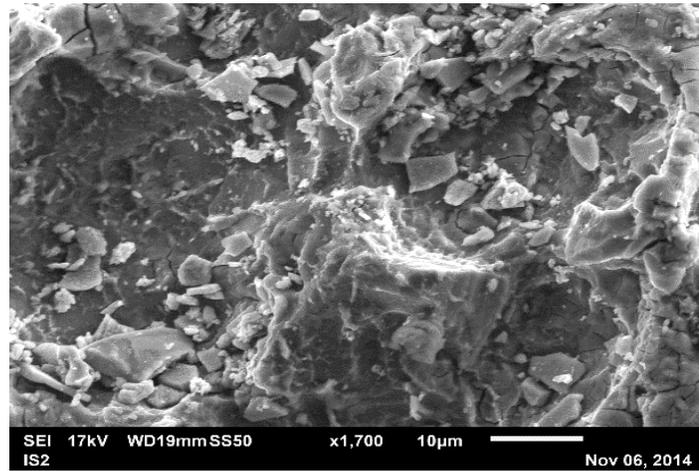
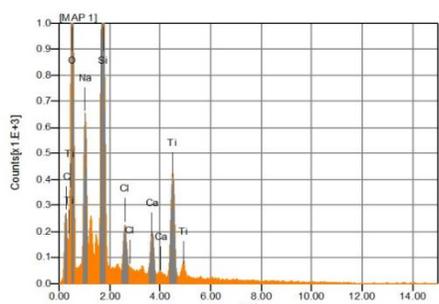
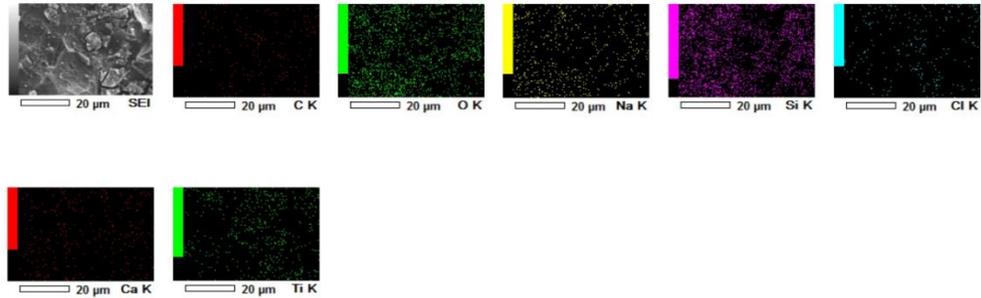


Figura 36. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 2

MAP 1



Acquisition Condition
Instrument : 6010LA
Volt : 17.00 kV
Current : ---
Process Time : T1
Live time : 120.62 sec.
Real Time : 120.97 sec.
DeadTime : 0.00 %
Count Rate : 844.00 CPS

Chemical formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
C	21.46	58.78	0.00	0.09	5391	0.0010993	K
O							
Na ₂ O	9.12	4.84	3.24	0.12	17228	0.0063546	K
SiO ₂	45.24	24.76	8.28	0.30	93069	0.0231564	K
Cl	2.06	1.91	0.00	0.04	7305	0.0024007	K
CaO	3.46	2.03	0.68	0.08	8248	0.0032215	K
TiO ₂	18.66	7.68	1.57	0.17	23143	0.0118584	K
Total	100.00	100.00	14.77				

Figura 37. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 2

MUESTRA 3		
Tipo de muestra	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
Área analizada (µm)	5	10
Resolución (nm)	3700	1300

Tabla 13. Características de SEM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 3

TiO₂ Comercial

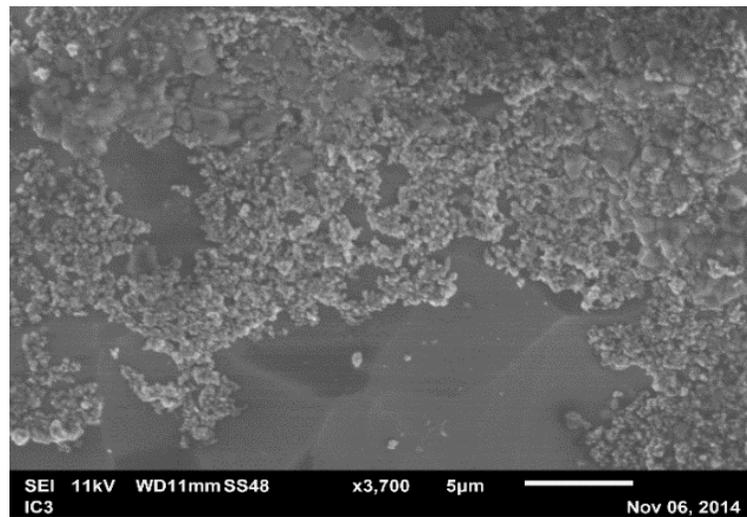


Figura 38. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 3

MAP 1

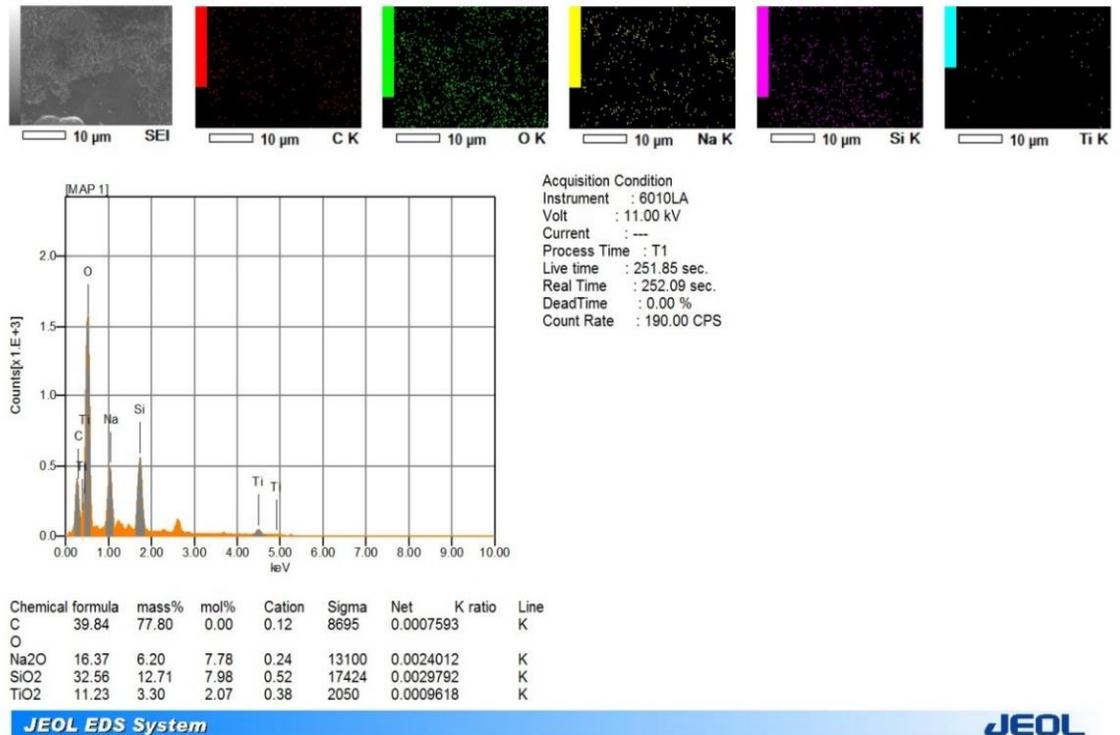


Figura 39. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 3

TiO₂ Sintetizado

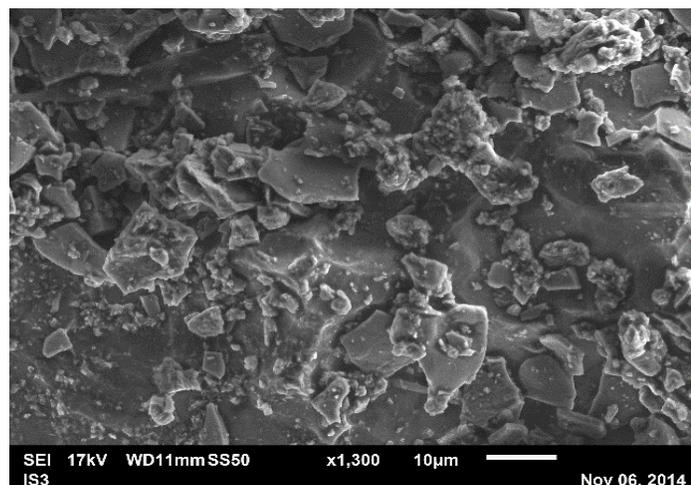
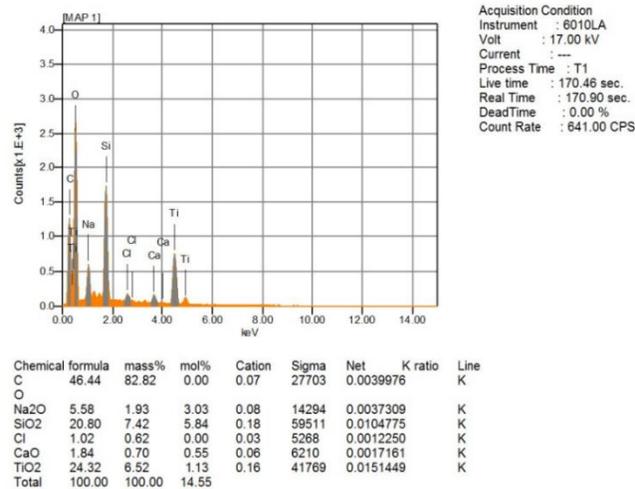
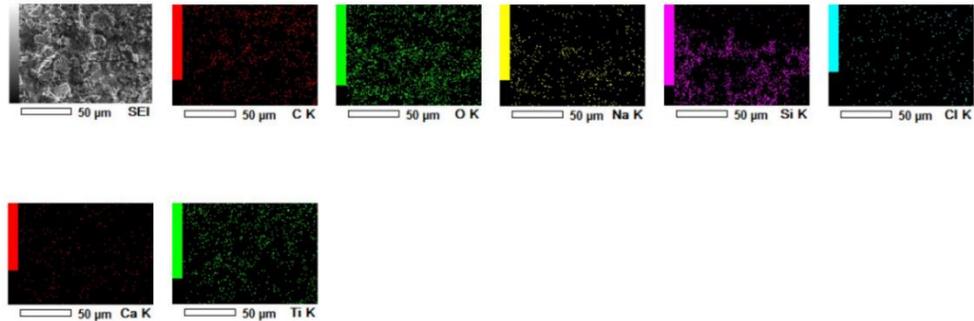


Figura 40. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 3

MAP 1



JEOL EDS System

JEOL

Figura 41. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 3

MUESTRA 4		
Tipo de muestra	TiO ₂ Comercial	TiO ₂ Sintetizado
Área analizada (µm)	10	20
Resolución (nm)	2500	750

Tabla 14. Características de SEM vidrio soportado con TiO₂ - Muestra 4

TiO₂ Comercial

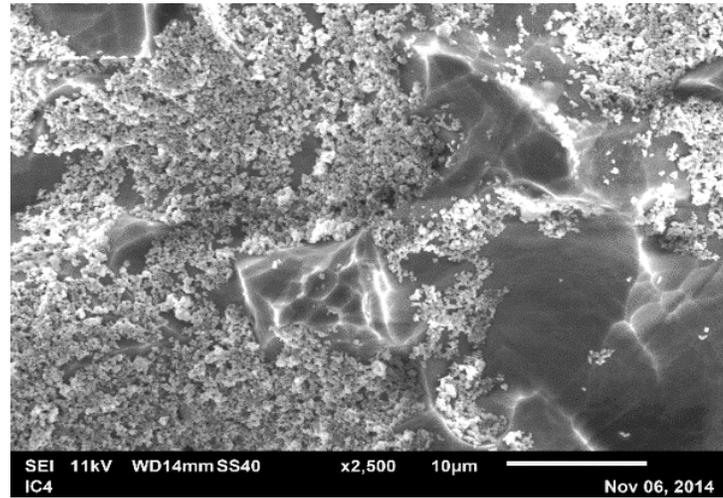


Figura 42. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 4

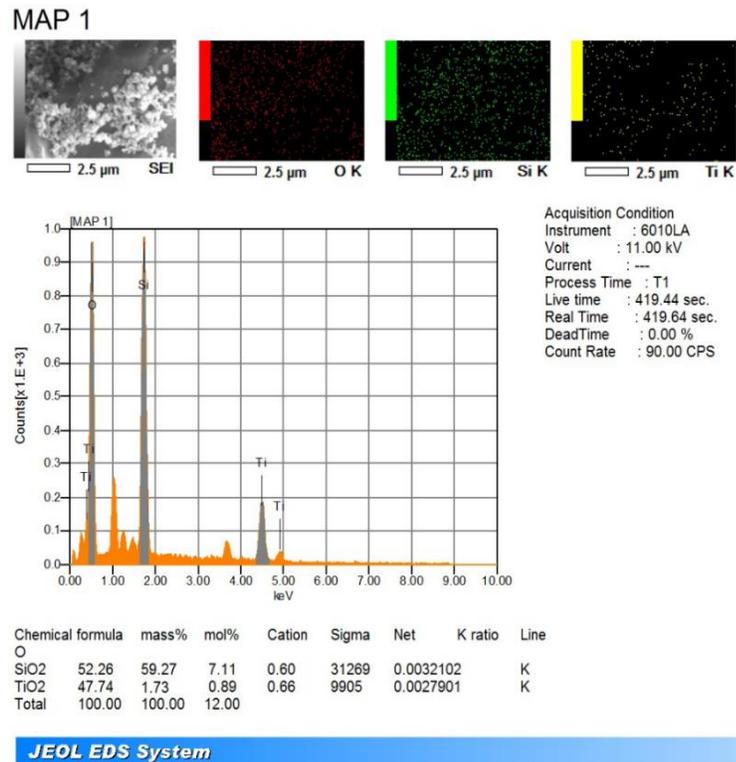


Figura 43. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Comercial - Muestra 4

TiO₂ Sintetizado

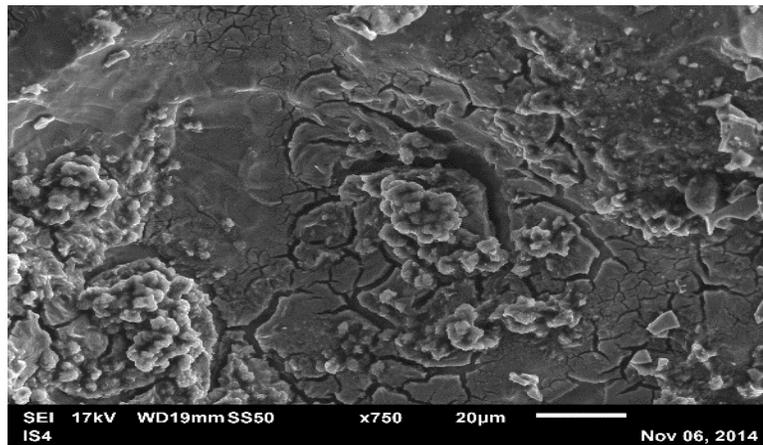
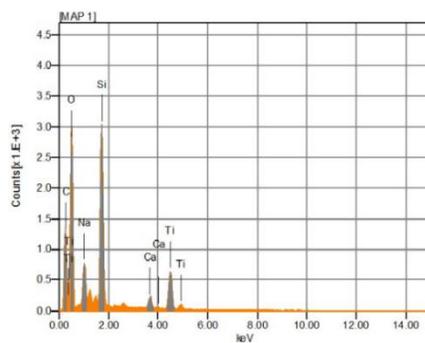
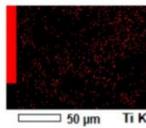
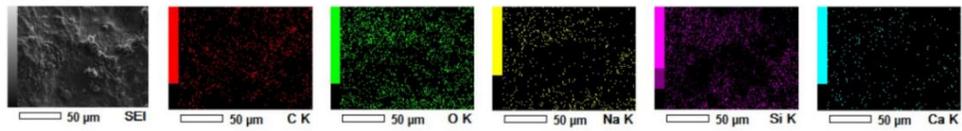


Figura 44. Imagen de SEM vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 4

MAP 1



Acquisition Condition
Instrument : 6010LA
Volt : 17.00 kV
Current : ---
Process Time : T1
Live time : 147.24 sec.
Real Time : 147.71 sec.
DeadTime : 1.00 %
Count Rate : 770.00 CPS

Chemical formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
C	44.73	81.44	0.00	0.07	29663	0.0048554	K
Na ₂ O	6.05	2.13	3.00	0.08	19754	0.0059690	K
SiO ₂	29.86	10.87	7.65	0.19	106436	0.0218944	K
CaO	2.26	0.88	0.62	0.05	9286	0.0029710	K
TiO ₂	17.10	4.68	0.29	0.12	36058	0.0151359	K
Total	100.00	100.00	14.56				

Figura 45. Análisis cuantitativo de SEM de los componentes de la muestra de vidrio soportado con TiO₂ Sintetizado - Muestra 4



Mediante el análisis por SEM se realizó la comparación de las micrográficas obtenidas entre las muestras soportadas con las diferentes fuentes de titanio.

Inicialmente es importante realizar una comparación de las muestras sin soportar contra las muestras soportadas sin tener en cuenta la fuente de titanio, donde de acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar un cambio en la topografía del vidrio soportado, lo que indica que el TiO_2 independientemente de la fuente, se adhirió al material, generando un cambio notable.

Las muestras soportadas con el TiO_2 comercial muestran una topografía completamente diferente a las muestras soportadas con el TiO_2 sintetizado. Una de las razones principales por la que se nota esta diferencia, es la forma de la partícula, debido a que la muestra soportada con el TiO_2 sintetizado presenta una fina capa con formación de escamas sin presentar un aglomerado significativo como se observa en la muestra soportada con el TiO_2 comercial.

Aparentemente las muestras donde la fuente de titanio es la síntesis, se presenta una capa que cubre todo el vidrio y se podría deducir que es la más adecuada para realizar el soporte, por una mayor área de contacto; sin embargo, con el fin de corroborar esta hipótesis además del análisis topográfico mediante las micrográficas tomadas por SEM, adicionalmente se realizó un análisis cuantitativo de los componentes de cada una de las muestras. Dicho análisis se llevó a cabo mediante Espectroscopía Dispersiva (EDS), y fue posible determinar la composición de cada muestra analizada. El análisis por EDS, fue importante ya que topográficamente no se puede conocer el grosor de la capa generada o cantidad de aglomerado del fotocatalizador soportado.

De acuerdo a los resultados arrojados por el análisis cuantitativo por EDS de los componentes de las muestras, se evidencia que las muestras soportadas con TiO_2 comercial presentan un mayor porcentaje másico y molar de TiO_2 , frente a las



muestras soportadas con TiO_2 sintetizado, con lo que se puede inferir que las muestras soportadas comercialmente, pueden funcionar mejor a la hora de la degradación de contaminantes, por la presencia de mayor cantidad de fotocatalizador; sin embargo, se debe tener en cuenta que el análisis realizado fue focalizado y no en toda la placa.

Adicionalmente se puede decir, que de acuerdo a este análisis las muestras tratadas con Ácido Fluorhídrico en un menor tiempo, presentan un mayor contenido de fotocatalizador fijado, como se observa en las muestras 1 y 2, donde las cantidades aumentaron significativamente, en comparación con las muestras 3 y 4, donde el contenido fue más bajo, lo que confirma los resultados obtenidos inicialmente en el estudio del vidrio sin soportar, donde las muestras con menores tiempos de exposición presentaron una formación del poro más definida, que genera mejor adherencia del fotocatalizador.

Finalmente no fue posible determinar el tamaño de partícula del fotocatalizador, debido a la forma como este se fijó sobre el vidrio. En el caso del vidrio soportado con TiO_2 sintetizado, se obtuvo una capa fina uniforme que cubre toda la superficie, haciendo imposible medir el tamaño de una sola partícula; y en el caso del vidrio soportado con TiO_2 comercial, se presentaron aglomeraciones de muchas partículas, donde tampoco fue posible medir el tamaño debido a la resolución del equipo.

7.3 Estudio Preliminar de la Capacidad de Degradación del soporte

Con el fin de calcular la concentración de azul de metileno a través del tiempo y finalizado el proceso degradativo, se realizó la curva de calibración del azul de metileno, de la siguiente manera:

CONCENTRACIÓN (ppm)	ABSORBANCIA (nm)
0,02	0,006
0,025	0,007
0,05	0,016
0,1	0,021
0,2	0,035
0,4	0,062
0,6	0,088
0,8	0,119
1	0,14
1,2	0,185

Tabla 15. Valores de Absorbancia y Concentración – Curva de Calibración Azul de Metileno

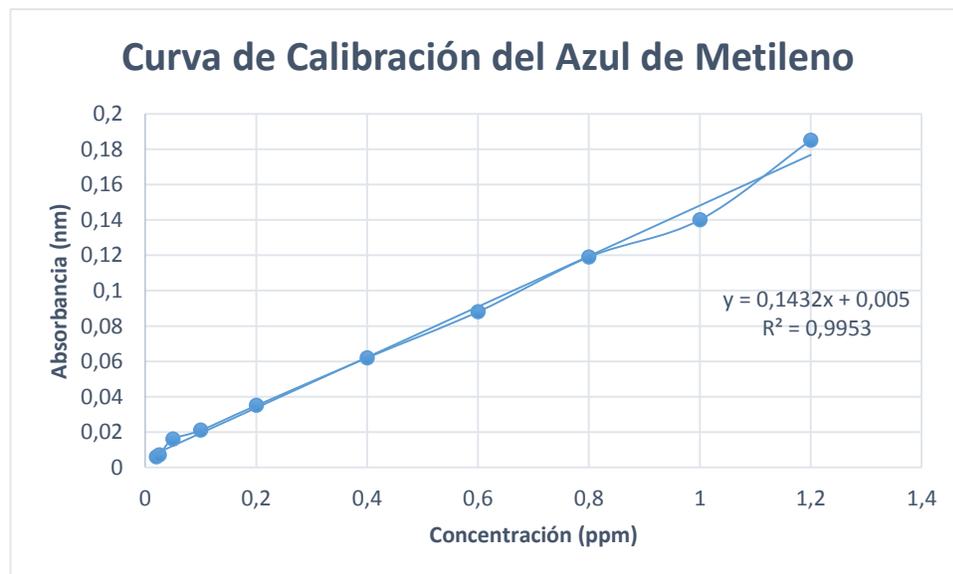


Figura 46. Grafica curva de calibración Azul de Metileno



Una vez construida la curva de calibración del Azul de Metileno, se calculó la ecuación de la gráfica para determinar la concentración de este a través del tiempo:

$$y = 0,1432x + 0,005$$

Donde:

$$x = \text{Concentración (ppm)}$$

$$y = \text{Absorbancia (nm)}$$

Posteriormente, se realizó el análisis para el material soportado con las dos fuentes de titanio, donde cada análisis se hizo por triplicado y se promediaron los datos obtenidos:

Degradación Azul de Metileno con muestras soportadas con TiO ₂ Comercial	
Tiempo (min)	Absorbancia (nm)
0	0,135
20	0,125
40	0,106
60	0,099
80	0,085
100	0,080
120	0,075

Tabla 16. Degradación Azul de Metileno



Figura 47. Grafica degradación del Azul de Metileno con TiO₂ Comercial

Degradación Azul de Metileno con muestras soportadas con TiO ₂ Sintetizado.	
Tiempo (min)	Absorbancia (nm)
0	0,135
20	0,100
40	0,103
60	0,098
80	0,091
100	0,085
120	0,081

Tabla 17. Degradación Azul de Metileno

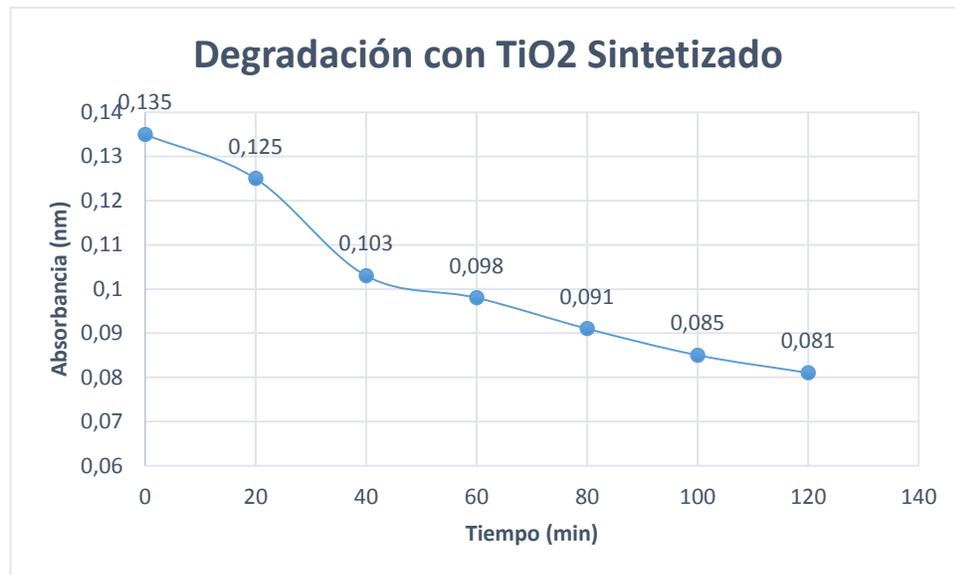


Figura 48. Grafica degradación del Azul de Metileno con TiO₂ Sintetizado

Con la ecuación de la gráfica se calculó la concentración final de Azul de metileno y finalmente el porcentaje de remoción:

$$\text{Concentracion Final (soporte con TiO}_2 \text{ comercial)} = 0,4849 \text{ ppm}$$

$$\text{Porcentaje de Remoción} = \frac{0,908 - 0,4849}{0,908} * 100 = 46,6 \%$$

$$\text{Concentracion Final (soporte con TiO}_2 \text{ sintetizado)} = 0,5307 \text{ ppm}$$

$$\text{Porcentaje de Remoción} = \frac{0,908 - 0,5307}{0,908} * 100 = 41,55 \%$$

En ambos casos se obtuvo degradación del colorante azul de metileno, lo que prueba que el soporte del fotocatalizador sobre el vidrio funciona para la degradación; sin embargo, el porcentaje de remoción no es muy alto en ambos casos, lo que era de esperarse basándonos en la bibliografía consultada, ya que el



fotocatalizador funciona mejor en suspensión donde tiene una mayor área de contacto en comparación al soportado.

También se pudo observar que el soporte del TiO_2 Comercial funciona mejor que el sintetizado en la degradación del colorante, aunque dicha diferencia no es muy evidente, ya que no alcanza un 10 %.



8. CONCLUSIONES

- Se determinó mediante el análisis por Microscopia de Fuerza Atómica y Microscopia Electrónica de Barrido, que la topografía del vidrio sin soportar varía dependiendo del tiempo de exposición al ácido Fluorhídrico, lo que permitió observar que entre menor es el tiempo de exposición, en este caso 30 minutos, mejor es la formación de porosidad en este.
- Se encontró que en las muestras soportadas con Dióxido de Titanio, independientemente de la fuente, la rugosidad aumento en comparación con las muestras sin soportar, lo que infiere que el soporte sobre vidrio se llevó a acabo, por el cambio en su topografía.
- Se evaluó mediante el análisis de Microscopia de Fuerza Atómica, la fuente de titanio que presenta una mayor adherencia al vidrio, encontrándose que las muestras soportadas con Dióxido de Titanio Comercial presentan una mayor rugosidad, que las muestras soportadas con el sintetizado, lo que quiere decir que se adhirió una mayor cantidad de este; además, dicho resultado se corroboró utilizando el análisis de Microscopia Electrónica de Barrido, donde las micrografías obtenidas permitieron evidenciar una mayor presencia del comercial, soportando el resultado anterior.
- El análisis por EDS permitió conocer la composición de las muestras analizadas, con lo cual fue posible evidenciar la presencia de TiO_2 en dichas muestras, encontrándose que las muestras soportadas con TiO_2 comercial, presentan una mayor cantidad de este en el vidrio.



- Se encontró la presencia de otros cationes en el análisis por EDS como Ca, Na, y Cl, lo que puede ser debido a la composición del vidrio y a residuos de compuestos utilizados en el proceso de soporte por sol-gel.
- No fue posible determinar el tamaño de partícula del fotocatalizador, debido a que las dos fuentes de titanio con las que se llevó cabo el soporte, formaron superficies uniformes y aglomeraciones, que no permitieron la medición de una partícula debido a que el equipo no contaba con una resolución tan alta para dicho análisis.
- Se realizaron las pruebas preliminares de la capacidad degradativa de los soportes, mediante la degradación de una solución de azul de metileno, donde fue posible evidenciar que los soportes funcionan degradando dicho colorante; sin embargo los porcentajes de remoción del azul de metileno para los soportes con TiO_2 comercial y TiO_2 sintetizado, fueron de 46,6 % y 41,55% respectivamente, los cuales resultan siendo igual de eficientes con una diferencia insignificante.



9. RECOMENDACIONES

- Diseñar un montaje de mayor hermeticidad, capacidad y practicidad, para el tratamiento de las muestras con Ácido Fluorhídrico, con el fin de evitar el cambio de cara de exposición del vidrio a los vapores del ácido.
- Se recomienda emplear otra fuente de titanio deferente al $TiCl_4$ o utilizar otra metodología de síntesis, para evaluar si el nuevo sustrato presenta una mejor formación, topografía y adherencia al vidrio.
- En el momento de realizar los análisis por Microscopia de Fuerza Atómica y Microscopia Electrónica de Barrido se debe tener en cuenta que los equipos son muy sensibles, por lo tanto es necesario que en el momento de analizar las muestras, el lugar donde se encuentra el equipo este completamente aislado de cualquier tipo de interferencia, ya que esto crea ruido en la resolución de la imagen y el análisis no se puede llevar a cabo de manera correcta.
- Es recomendable realizar el análisis por EDS en toda la placa y no por zonas, para así determinar con mayor certeza la composición del soporte, ya que pueden haber zonas con mayor aglomeración que otras.
- Para determinar el tamaño de partícula del fotocatalizador, es necesario realizar los análisis en equipos con mayor resolución.
- Realizar nuevos ensayos de degradación a una escala mayor, con diferentes compuestos contaminantes, para estudiar la efectividad de los soportes realizados; así mismo se puede hacer una comparación entre el porcentaje de remoción del TiO_2 en suspensión y el TiO_2 soportado.



- Se recomienda utilizar otras técnicas de caracterización en posteriores estudios con el fin de obtener mayor información, por ejemplo Difracción de Rayos X para establecer la fase cristalina del TiO_2 , Espectroscopía Raman para garantizar la existencia de TiO_2 y Refracción Difusa para la determinación del Gap.
- Para la evaluación de la efectividad del soporte en la degradación de azul de metileno, es necesario realizar análisis complementarios empleando curva cinética, curva de fisisorción y condiciones óptimas de degradación del azul de metileno.



10. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta Silva, Y. de J. (2013). *Degradacion Fotocatalitica Heterogenea de Contaminantes Organicos en el Agua*. Universidad Autonoma de Queretaro.
- Benitez, K. P., & Ibarra, J. C. (2013). *EVALUACIÓN DE LA FOTODECOLORACIÓN CATALÍTICA DE AZUL DE METILENO CON ILMENITA BAJO RADIACIÓN UV*. Universidad de la Sabana. Retrieved from <http://intellectum.unisabana.edu.co:8080/jspui/bitstream/10818/10409/1/LinaMar%C3%ADaArangureBurgos%28TESIS%29.pdf>
- Bhatnagar, D., Ehrlich, K. C., Moore, G. G., & Payne, G. a. (2014a). *Atomic Force Microscopy. Encyclopedia of Food Microbiology* (Second Edi, Vol. 2, pp. 83–91). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-384730-0.00012-4
- Bhatnagar, D., Ehrlich, K. C., Moore, G. G., & Payne, G. a. (2014b). *Scanning Electron Microscopy. Encyclopedia of Food Microbiology* (Second Edi, Vol. 2, pp. 83–91). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-384730-0.00012-4
- Blanco Galves, J., & Malato Rodriguez, S. (2001). Purificacion de aguas por fotocatalisis heterogenea: Estado del Arte. *Bosque (Valdivia)*.
- Camargo, P. A., Castro Jones, C., & Pineda, T. F. (2005). *Oxidacion Fotocatalitica de Cianuro*. Universidad EAFIT.
- Carvajal, J. (2011). Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales. *Producción + Limpi*, 6(2), 92–107.
- Castro Guerrero, B. A., Huetio Vergara, V. A., & Mera Benavides, A. C. (2008). Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ y H₂O₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia de Fenolftaleína generados en los laboratorios de análisis químico de la Universidad del Cauca. *Produccion + Limpia*, 3(1), 36–49.
- Fernando, L., Giraldo, G., Lucía, M., Ángel, H., Antonio, G., Mesa, P., ... Salazar, A. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis, 2(1), 15–18.
- Garces Giraldo, L. F., & Mejia Franco, E. A. (2003). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista De Investigación*, 1(1), 83–92.



- Giraldo, L., & Restrepo, A. (2004). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(2), 54–60. Retrieved from <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=69510209>
- Gómez, L. F., & Sarria, V. M. (2009). Fotodegradación heterogénea de bisfenol a en agua con dióxido de titanio. *Química Nova*, 32(5), 1164–1169. doi:10.1590/S0100-40422009000500015
- González, M. C. R., & Castellon-Urbe, J. (2005). Microscopio de Fuerza Atómica. *Eninvie*, 1, 6.
- Guarin Llanes, C., & Mera Benavides, A. C. (2011). Fotocatalisis Heterogénea con TiO₂ para el Tratamiento de Desechos Líquidos con Presencia del Indicador Verde de Bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79–87.
- Hernández Enríquez, J. M., Alamilla, R. G., García Serrano, L. a., & Hernández, C. (2011). Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 50, 245–252. doi:10.3989/cyv.322011
- Hernández Romero, I. (2003). TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR. Retrieved from http://www.csva.gob.mx/foromundial/Material/MISION_ultimo.pdf
- Ibhadon, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3, 189–218. doi:10.3390/catal3010189
- Julkapli, N. M., & Bagheri, S. (2014). ScienceDirect Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 948–979. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
- Khataee, a. R., Pons, M. N., & Zahraa, O. (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 451–457. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.052
- Linares, N., Carrillo, A. I., Serrano, E., & García-martínez, J. (2008). Materiales funcionales híbridos: control de la morfología y química de nanoestructuras. *Investigación Química*, 107, 1–8.



- Llano, B., Marin, J. M., & Restrepo, G. (2007). Síntesis , Caracterización Y Evaluación Fotocatalítica De Óxidos Mixtos Titanio-Silicio. *Scientia et Technica*, (36), 319–324.
- Ma, N., Quan, X., Zhang, Y., Chen, S., & Zhao, H. (2009). Integration of separation and photocatalysis using an inorganic membrane modified with Si-doped TiO₂ for water purification. *Journal of Membrane Science*, 335, 58–67. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.040
- Marín, J. M., Navío, J. a., Rios, L. a., & Restrepo, G. (2008). Soporte de nuevas películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre gránulos de poliéster para aplicación en fotocatalisis. *Informacion Tecnologica*, 19(6), 9–20.
- Miranda Sosa, A. (2013). Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales Utilizando TiO₂ Como Catalizador.
- Morales Mejia, J. C., & Almanza, R. (2010). Desarrollo de Peliculas Gruesas de Dioxido de Titanio para la Oxidacion Fotocatalitica Solar de Contaminantes. Retrieved from <http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/BancodelImagenes/Documents/DesarrolloPeliculasDioxidoTitanio.pdf>
- Pinho, L. X., Azevedo, J., Miranda, S. M., Ângelo, J., Mendes, A., Vilar, V. J. P., ... Boaventura, R. a. R. (2015). Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports. *Chemical Engineering Journal*, 266, 100–111. doi:10.1016/j.cej.2014.12.023
- Píšťková, V., Tasbihi, M., Vávrová, M., & Štanger, U. L. (2015). Photocatalytic degradation of β -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 305, 19–28. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.02.014
- Renau-piqueras, J., & Faura, M. (1965). *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido* (pp. 73–92).
- Rios Berny, R. O. (2010). *Películas de TiO₂/ZnO Depositadas en Láminas de Zinc mediante CVD*. Instituto Politecnico Nacional Mexico.
- Rosales Garcia, J. A. (2010). *Materiales para Fotocatalisis y Electrofotocatalisis*. Universidad Veracruzana.



- Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., & Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), 1–8.
- Shivaraju, H. (2011). Removal of organic pollutants in the municipal sewage water by TiO_2 based Heterogeneous Photocatalysis. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5), 911–923. Retrieved from <http://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:ijes&volume=1&issue=5&article=020>
- Valencia Sanchez, H. A., Yepes, M. A., & Calle Perez, D. (2013). Evaluación del TiO_2 soportado en vidrio PYREX para degradación fotocatalítica de compuestos. *Scientia et Technica*, 18(3), 583–588.
- Valtierra Medina, J., & Servin Garcia, J. (2005). Encapsulamiento de Anatasa Comercial en Películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre Micro-rodillos de Vidrio para la Fotodegradación del Fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4, 191–200.
- Velazquez, J. A., Monsalve, E., & Restepo, G. (2007). Modification of concrete plates with TiO_2 to photocatalytic degradation of water pollutants. *Scientia et Technica*, (36), 965–970.
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S. H., & Khaoula, C. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . *Energy Procedia*, 50, 559–566.