

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA MEZCLA TiO_2/ZnO
EN LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

JESSICA DANIELA MANJARRES MARTÍNEZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA MEZCLA TiO_2/ZnO
EN LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

JESSICA DANIELA MANJARRES MARTÍNEZ

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR
Adriana Inés Páez Morales
Magister en Ciencias

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

Nota de aceptación (Dirección de investigaciones)

Felipe Correa Mahecha

Jaime E. Arturo Calvache

Bogotá D.C., mayo de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora.

A Dios por nunca dejarme sola. A mis padres y a mis hermanas por ser incondicionales y comprensivos a lo largo de este proceso.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por bendecirme con la familia que tengo, pues sin ellos no sería quien soy y no estaría donde estoy, y por la sabiduría que me dio para afrontar las dificultades que surgieron durante mi formación profesional.

A mis padres Isabel Martínez y Milton Manjarres, por siempre querer lo mejor para mí, los esfuerzos para darme lo mejor y el apoyo en cada etapa de mi formación como persona y profesional integral. A mi padre por la sabiduría y el cariño que me brinda en momentos de quiebre. A mi madre por siempre escuchar y estar pendiente en la distancia de mi bienestar.

A mis hermanas por ser el motor de mi vida, dibujar una sonrisa en mi rostro y el mejor regalo que me dieron mis padres y la vida.

A Leonardo Cárdenas por estar a mi lado durante este proceso apoyándome y alentándome a ser mejor cada día.

A Diego Castañeda y Daniela Rojas, quienes entraron en mi vida durante este proceso para formar parte de mi ser y han sido un apoyo más.

Finalmente, al Grupo de Investigación Materiales Fotoactivos por permitirme ser parte de él, en especial a Leidy Herrera y Lizeth Peña por toda la ayuda brindada y al Dr. Sc. César Augusto Quiñones Segura por su ayuda, comprensión, compromiso y entrega durante el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	19
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	22
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	23
1.1.1 Fotocatálisis heterogénea.	23
1.1.2 Semiconductores.	25
1.1.3 Dióxido de Titanio (TiO ₂).	26
1.1.4 Óxido de Zinc (ZnO).	27
1.2 MÉTODO DE SEGUIMIENTO	28
1.2.1 Espectrofotometría.	30
1.2.2 Ley de Lambert-Beer.	30
1.2.3 Transmitancia y absorbancia.	31
1.3 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS	31
1.3.1 Sol-gel.	32
1.3.2 Pechini.	33
1.3.3 <i>Doctor Blade</i> .	33
1.3.4 <i>Spin coating</i> .	34
1.3.5 Evaporación reactiva.	35
1.4 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS	37
1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	37
1.4.2 Difracción de rayos X (DRX).	38
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
2.1 MÉTODO DE PREPARACIÓN	39
2.1.1 Preparación de TiO ₂	40
2.1.1.1 Sol-gel.	40
2.1.1.2 Pechini.	41
2.1.2 Preparación de ZnO	47
2.1.2.1 Sol-gel.	47
2.1.2.2 Evaporación reactiva.	48
2.2 CARACTERIZACIONES	52
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.	52
2.2.2 Difracción de rayos X.	53

2.3	PRUEBA DE FOTODEGRADACIÓN DE LAS PELÍCULAS	53
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	55
3.1	ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂ /ZnO	55
3.2	CARACTERIZACIONES	62
3.2.1	Microscopía electrónica de barrido.	62
3.2.2	Difracción de rayos X.	64
3.3	REMOCIÓN DE AM CON PELÍCULAS DE TiO ₂ /ZnO	65
4.	CONCLUSIONES	70
5.	RECOMENDACIONES	71
	BIBLIOGRAFÍA	72
	ANEXOS	7777

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso avanzado de oxidación.	24
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO ₂ .	27
Figura 3. Estructuras cristalinas del ZnO.	28
Figura 4. Estructura química del AM.	29
Figura 5. Espectro de absorción típico del AM.	30
Figura 6. Proceso sol-gel.	33
Figura 7. Proceso de <i>Doctor Blade</i> .	35
Figura 8. Etapas del proceso de <i>Spin coating</i> .	36
Figura 9. Diagrama de bloques del sistema para depositar películas delgadas de ZnO mediante evaporación reactiva.	37
Figura 10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	38
Figura 11. Equipo de difracción de rayos X.	39
Figura 12. Proceso sol-gel para TiO ₂ .	41
Figura 13. Proceso pechini para TiO ₂ .	42
Figura 14. Protocolo para preparar películas de TiO ₂ .	44
Figura 15. Protocolo de lavado de vidrios.	45
Figura 16. Diagrama de proceso para películas de TiO ₂ .	46
Figura 17. Spin coater, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.	47
Figura 18. Proceso sol-gel para ZnO.	49
Figura 19. Protocolo para preparar películas de ZnO.	51
Figura 20. Evaporador reactivo de ZnO, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.	52
Figura 21. Protocolo para elaborar películas de la mezcla TiO ₂ /ZnO.	53

Figura 22. Fotorreactor empleado en las degradaciones de AM.	55
Figura 23. Películas de TiO ₂ .	56
Figura 24. Prueba de adherencia y en agua de películas de TiO ₂ .	56
Figura 25. Variación de la velocidad de giro SP, prueba de adherencia y en agua.	58
Figura 26. Variación de temperatura de calcinación, prueba de adherencia y en agua.	59
Figura 27. Variación del tiempo de calcinación, prueba de adherencia y en agua.	61
Figura 28. Películas de TiO ₂ /ZnO.	62
Figura 29. SEM de las películas de TiO ₂ /ZnO.	63
Figura 30. Rayos X de las películas de TiO ₂ /ZnO.	65

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Publicaciones sobre TiO_2/ZnO y su aplicación en fotocatalisis heterogénea.	20
Gráfica 2. Curva de calibración AM.	54
Gráfica 3. Prueba de fotodegradación en AM.	57
Gráfica 4. Variación de la temperatura de calcinación con un tiempo de 2h.	60
Gráfica 5. Variación del tiempo de calcinación con una temperatura de 650°C .	61
Gráfica 6. Remoción de AM de las películas de TiO_2/ZnO .	66
Gráfica 7. Remoción de AM con películas de TiO_2 y películas de TiO_2/ZnO .	68
Gráfica 8. Relación del espesor de la capa de ZnO con el porcentaje de remoción de AM.	69

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Nomenclatura para las matrices de selección.	40
Tabla 2. Precio de los reactivos para la preparación de TiO_2 .	43
Tabla 3. Métodos de preparación de TiO_2 .	43
Tabla 4. Reactivos para elaborar la suspensión de TiO_2 .	43
Tabla 5. Reactivos para realizar el lavado de vidrios.	44
Tabla 6. Suspensiones de TiO_2 .	46
Tabla 7. Variación de parámetros para película de TiO_2 .	48
Tabla 8. Precio de los reactivos para la preparación de ZnO .	51
Tabla 9. Métodos de preparación de ZnO .	51
Tabla 10. Parámetros para las capas de ZnO .	52
Tabla 11. Porcentaje de remoción de AM, variando la temperatura de calcinación.	60
Tabla 12. Porcentaje de remoción de AM, variando el tiempo de calcinación.	62
Tabla 13. Espesores de las capas de ZnO .	62
Tabla 14. Porcentajes de remoción de AM de las películas de TiO_2/ZnO .	67
Tabla 15. Porcentajes de remoción de AM, según el espesor de ZnO .	70

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ley de Lambert-Beer.	31
Ecuación 2. Transmitancia.	31
Ecuación 3. Absorbancia.	31
Ecuación 4. Porcentaje de remoción de AM.	53

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Ficha técnica del TiO ₂ .	78
Anexo B. Ficha técnica del etilenglicol.	80
Anexo C. Ficha técnica del polietilenglicol.	81
Anexo D. Ficha técnica del isopropanol.	82
Anexo E. Ficha técnica de la solución sulfocrómica.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

AM: Azul de metileno

UV: Ultravioleta

VIS: Visible

ppm: Partes por millón

NA: No aplica

DRX: Difracción de rayos X

SEM: Microscopía electrónica de barrido

LISTA DE SÍMBOLOS

cm: Centímetros

°C: Grados centígrados

g: Gramos

h: Horas

mA: Miliamperios

mL: Mililitros

min: Minutos

nm: Nanómetros

ppm: Partes por millón

rpm: Revoluciones por minuto

T: Temperatura

t: Tiempo

V: Voltios

GLOSARIO

BAND GAP: es una brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción.

CAMINO ÓPTICO: distancia recorrida en un tiempo t por la luz para recorrer la distancia l en un medio.

COMPOSITE: material resultante de la combinación de diferentes compuestos, dicho material tiene propiedades superiores a las de los compuestos que lo conforman.

DRX: difracción de rayos X, es una técnica de caracterización estructural que permite identificar las estructuras cristalinas de un material mediante la dirección de la difracción de un haz de rayos X.

FOTODEGRADACIÓN: destrucción de moléculas de compuestos indeseables y/o contaminantes mediante el uso de luz y un fotocatalizador, que da como resultado compuestos no contaminantes.

SEM: microscopía electrónica de barrido, es una técnica de caracterización morfológica que produce imágenes de alta resolución por medio de un haz de electrones para su formación.

SUSPENSIÓN: mezcla heterogénea formada por un sólido insoluble disperso en un medio líquido.

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se llevó a cabo la elaboración de una mezcla de Dióxido de Titanio y Óxido de Zinc mediante la técnica de spin coating y evaporación reactiva respectivamente deposita en vidrio como sustrato con el fin de evaluar el potencial de esta mezcla como fotocatalizador en el proceso de remoción de AM mediante fotocátalisis heterogénea.

Para esto se realizan cuatro suspensiones diferentes y teniendo en cuenta sus resultados se selecciona la mejor de ellas, luego se varían parámetros tales como: la velocidad de giro del spin coating, la temperatura y el tiempo de calcinación. Finalmente, con pruebas de adherencia y remoción de AM se determina la mejor película para modificar con ZnO.

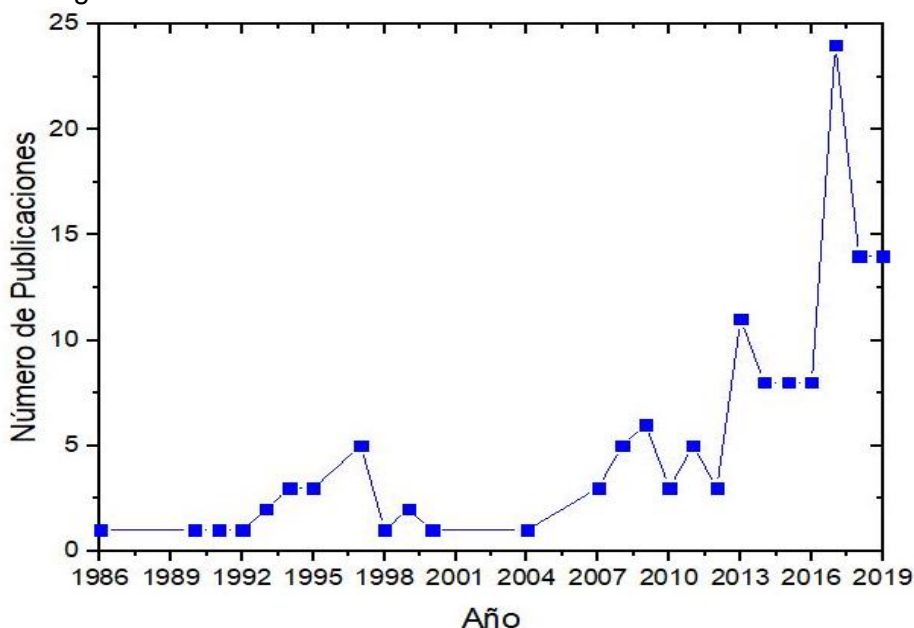
Las pruebas de funcionalidad realizadas a las películas de TiO_2/ZnO permitieron cuantificar el porcentaje de remoción de AM en presencia de luz VIS y UV para cada espesor de ZnO depositado teniendo porcentajes de remoción de AM bajo luz VIS de: 21.10% con un espesor de ZnO de 195 nm, 10.30% con un espesor de ZnO de 385 nm, 10.22% con un espesor de ZnO de 413 nm y, 12.14% con un espesor de ZnO de 440 nm; y porcentajes de remoción de AM bajo luz UV de: 11.03% con un espesor de ZnO de 195 nm, 0.13% con un espesor de ZnO de 385 nm, 6.49% con un espesor de ZnO de 413 nm y, 13.17% con un espesor de ZnO de 440 nm. En donde el espesor y la concentración de ZnO tiene influencia en el porcentaje de remoción de AM.

Palabras claves: Dióxido de Titanio, óxido de zinc, fotocátalisis heterogénea, evaporación reactiva.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de grado se centra en la síntesis de un *composite* con posible aplicación fotocatalítica, compuesto por TiO_2 y ZnO . La selección del TiO_2 se da por ser el semiconductor por excelencia en fotocatalisis heterogénea y el más estudiado, por su parte, el ZnO se selecciona por tener propiedades parecidas al TiO_2 lo que ha despertado gran interés en el estudio de sus propiedades y aplicaciones en este campo durante los últimos años. Y puesto que, la fotocatalisis heterogénea tiene como aplicación el tratamiento de aguas, tratamiento de aire y producción de hidrógeno, además de ser menos costosa en comparación con técnicas convencionales para los tratamientos mencionados y dado que los semiconductores seleccionados para el *composite* son de bajo costo y no son tóxicos; hace que la combinación de fotocatalisis heterogénea con este *composite* sea llamativa en circunstancias como las que se viven en la actualidad, donde el deterioro de la calidad del aire se hace cada vez más notorio y la dificultad por encontrar fuentes hídricas no contaminadas genera gran preocupación.

Gráfica 1. Publicaciones sobre TiO_2/ZnO y su aplicación en fotocatalisis heterogénea.



Fuente: elaboración propia. Los datos que se muestran en la Gráfica 1 fueron tomados de la base de datos de ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com/>).

Por lo anterior, y teniendo en cuenta la Gráfica 1 que muestra que los estudios sobre este *composite* van en aumento y agregando la necesidad de resarcir la huella que ha dejado la raza humana en el medio ambiente, con el apoyo del grupo de

investigación Materiales Fotoactivos de la Fundación Universidad de América se realiza el primer estudio sobre dicho *composite* y su posible aplicación fotocatalítica.

Por lo cual, en el capítulo 1 se recopilan los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea, algunas propiedades de los semiconductores, técnicas para elaborar películas, el método de seguimiento implementado y técnicas para caracterizar el *composite* obtenido. En el capítulo 2 se plantea el desarrollo experimental, donde se selecciona el método de obtención para cada semiconductor y sus respectivos parámetros con el fin de conseguir las mejores propiedades fotocatalíticas, dichos parámetros se seleccionan mediante una serie de pruebas. Finalmente, en el capítulo 3 se consignan los resultados obtenidos como porcentajes de remoción de AM bajo luz UV y VIS, la presencia y tamaño de partícula de las especies depositadas en el sustrato y, las fases cristalinas predominantes de cada semiconductor ya que estas tienen influencia en la actividad fotocatalítica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad fotocatalítica de la mezcla TiO_2/ZnO en la remoción de azul de metileno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer los métodos para la obtención de la mezcla TiO_2/ZnO .
2. Elaborar la mezcla mediante el método seleccionado.
3. Caracterizar las películas de TiO_2/ZnO morfológica y estructuralmente.
4. Determinar el porcentaje de degradación de azul de metileno con la mezcla TiO_2/ZnO .

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos de oxidación convencionales se han establecido durante mucho tiempo para eliminar muchos contaminantes químicos y microbianos que preocupan a la salud pública y a este medio ambiente. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se ha limitado, ya que puede no destruir todas las toxinas y puede crear aftalatos peligrosos. Por lo tanto, los procesos de oxidación avanzados (PAOs) se han estudiado ya que utilizan el poder oxidante de los radicales hidroxilo (OH), los cuales pueden reducir los compuestos orgánicos a productos finales inocuos como el dióxido de carbono y el agua¹.

Los PAOs han surgido recientemente como una clase importante de tecnologías para la oxidación y destrucción de una amplia gama de contaminantes orgánicos². Comúnmente la generación de radicales OH se acelera al combinar ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de titanio, catálisis heterogénea, radiación ultravioleta, ultrasonido y/o alta irradiación con haz de electrones¹. Estos procesos pueden eliminar completamente los contaminantes orgánicos a través de la mineralización o convertirlos en productos que son menos nocivos para la salud humana y el medio ambiente².

1.1.1 Fotocatálisis heterogénea. La fotocatálisis heterogénea puede considerarse una técnica universal de la cual se derivaron la mayoría de los conceptos involucrados en los procesos de oxidación avanzada³, es una tecnología no convencional que se ha aplicado principalmente para degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos tanto en fase gaseosa como líquida⁴, principalmente en relación con la descontaminación ambiental.

¹ AHUJA, S., 2014. 3.5.3 *Advanced Oxidation Processes* [en línea]. Elsevier: s.n. *Water Reclamation and Sustainability*. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U977N1/water-reclamation-sustainability/advanced-oxidation-processes>.

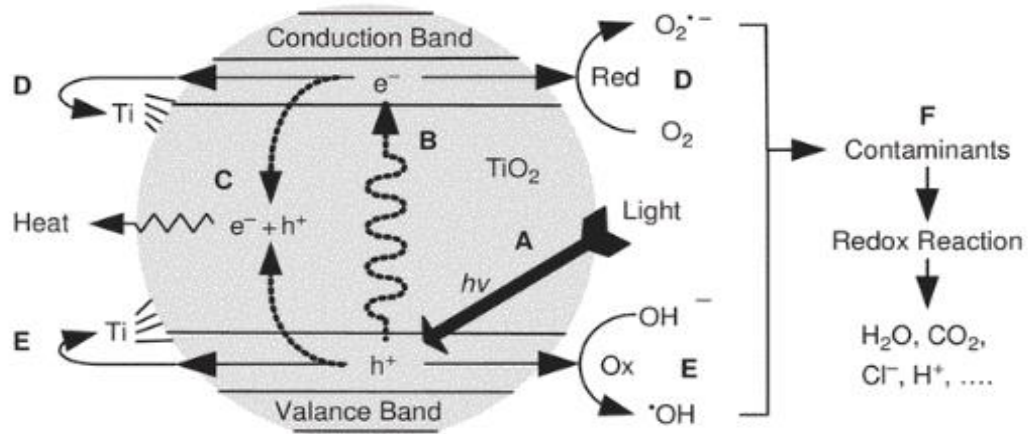
² TÜNAY, O., KABDASLI, I., ARSLAN-ALATON, I. y ÖLMEZ-HANCI, T., 2010. 1.4 *Advanced Oxidation Processes* [en línea]. IWA Publishing: s.n. *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewater*. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U9YLG1/chemical-oxidation-applications/advanced-oxidation-processes>.

³ CARNEIRO, C., ANDREOLI, C.V., CUNHA, C.L.N. y GOBBI, E.F., 2014. 23.2.3.2 *Photochemical Process* [en línea]. IWA Publishing: s.n. *Reservoir Eutrophication – Preventive Management – An Applied Example of Integrated Basin Management Interdisciplinary Research*. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X7O06/reservoir-eutrophication/photoelectrochemical>.

⁴ DIONYSIOU, D.D., PUMA, G.L., YE, J., SCHNEIDER, J. y BAHNEMANN, D., 2016. 11.1 *Introduction* [en línea]. Royal Society of Chemistry: s.n. *Photocatalysis – Applications*. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110N8P1/photocatalysis-applications/new-synthe-introduction>.

La fotocatalisis heterogénea implica la activación de un semiconductor (generalmente TiO_2) por la luz solar o la luz artificial. La fotocatalisis ocurre a través de la absorción de un fotón con energía igual o mayor que la energía del band gap del semiconductor utilizado. Esto permite que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción y da como resultado un espacio en la banda de valencia.

Figura 1. Proceso avanzado de oxidación.



Fuente: ESCOBAR, I.C. y SCHÄFER, A., 2010. 8.3.1 *Generación de especies transportadoras de carga y su recombinación* [en línea]. Elsevier: s.n. Agua sostenible para el futuro, Volumen 2 - Reciclaje de agua versus desalinización. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009JMZN2/sustainable-water-future/generation-charge-carrier>.

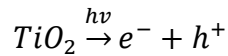
Usualmente, los fotocatalizadores usados en este tipo de proceso son óxidos semiconductores, tales como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS y Fe_2O_3 , usados en la forma de una suspensión fina. Entre los semiconductores, el TiO_2 es el más utilizado debido a su no toxicidad, fotoestabilidad, bajo costo y estabilidad química en un amplio rango de pH^3 .

Las reacciones que ocurren en el sistema de la interfaz semiconductor/solución se evidencian a continuación⁵:

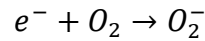
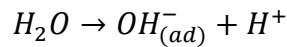
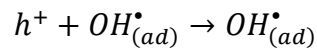
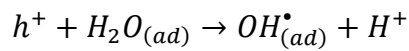
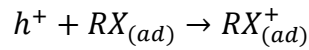
- i. Generación del par: Electrón – hueco.

³ CARNEIRO, C., ANDREOLI, C.V., CUNHA, C.L.N. y GOBBI, E.F., 2014. 23.2.3.2 *Photochemical Porcess* [en línea]. IWA Publishing: s.n. Reservoir Eutrophication – Preventive Management – An Applied Exmple of Integrated Basin Management Interdisciplinary Research. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X7O06/reservoir-eutrophication/photoelectrochemical>.

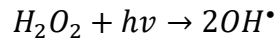
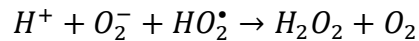
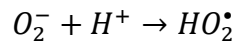
⁵ AVILA, Y. y LAVERDE, D., 2015. *EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UN PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO*. S.I.: Fundación Universidad de América.



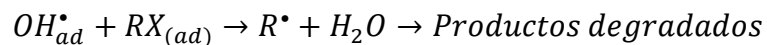
ii. Formación de radicales OH[•]



iii. Formación temporal del peróxido de hidrogeno.



En este punto es donde los radicales OH[•] son más representativos para el proceso de degradación, ya que son las moléculas responsables de la oxidación de los contaminantes orgánicos ya adsorbidos en la superficie del catalizador:



1.1.2 Semiconductores. Los semiconductores son unos materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, pero esta conductividad es menor a la que se tiene en los metales⁶.

⁶ JARAMILLO, C. y TABORDA, G. 2006. LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. *Revista Universidad de Caldas* [en línea]. pp. 71-88. Disponible en: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/51430200/ART_2006_La_fotocatalisis_re_mocion.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1550159753&Signature=TD%20En6xM3%2FCyTD4bFKbEac1%2B%2BFZU%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DPHOTOCATYSIS_FUNDAMENTAL_ASPECTS_FOR_A_A.pdf

Un semiconductor es un material que se caracteriza por dos bandas de energía separadas por una barrera de energía, que se conoce normalmente como banda prohibida o *band gap* (E_g). Cuando un semiconductor es aislante, la banda de valencia (menor nivel de energía) se encuentra completamente ocupada y la banda de conducción (mayor nivel de energía) se encuentra vacía. Para que éste material se vuelva conductor se necesita generar una transferencia de carga, lo cual sucede de diferentes maneras, entre ellas la foto excitación⁷.

1.1.3 Dióxido de Titanio (TiO_2). El dióxido de titanio es uno de los materiales más utilizados en diversas aplicaciones debido a sus propiedades semiconductoras, fotocatalíticas, de conversión de energía, electrónicas y de detección de gases⁸, y tiene tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, todas ellas existentes en la naturaleza. En catálisis y fotocatalisis, generalmente se utiliza la forma anatasa, pero también se utilizan las mezclas de rutilo y anatasa. Además, todos ellos están disponibles comercialmente⁹.

El TiO_2 es selectivo en su espectro de absorción, ya que prácticamente no absorbe en el espectro visible, pero si en el ultravioleta¹⁰ lo cual es una desventaja que restringe su práctica eficiente para aplicaciones solares¹¹. Por lo cual es necesario modificar el TiO_2 para facilitar la absorción de luz visible o radiación solar¹². Las modificaciones mejoran las propiedades físicas y/o químicas del TiO_2 incrementando su rendimiento fotocatalítico¹³, cuando se dopa con un metal elimina una amplia gama de contaminantes en el agua¹⁴.

⁷ 2. MARCO TEÓRICO [en línea], [sin fecha]. Biblioteca U D L A P: s.n. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lin/gonzalez_espinoza_l/capitulo2.pdf.

⁸ 47.4.2 Nanoparticles based on titanium dioxide (TiO_2) [en línea], 2017. IGI Global: s.n. Materials Science and Engineering – Concepts, Methodologies, Tools, and Applications. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011E4IG1/materials-science-engineering/titanium-dioxide-tio2>.

⁹ ZARKO, V.E. y GROMOV, A.A., 2016. 9.4.1 Introduction to the Chemistry of Titanium Dioxide Defect [en línea]. Elsevier: s.n. Energetic Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Application. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010WQ391/energetic-nanomaterials/introduction-defect-chemistry>.

¹⁰ Fotocatálisis. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 3 agosto 2018]. Disponible en: http://cidta.usal.es/cursos/ETAP/modulos/curso/uni_08/u8c3s3.htm#Anchor1.

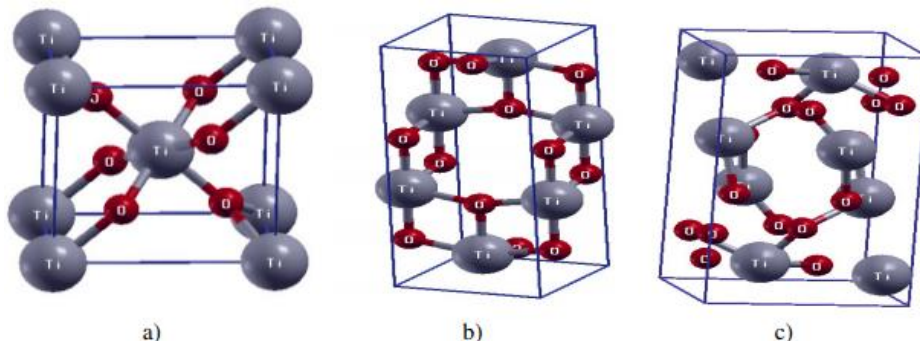
¹¹ IRIE, H., WATANABE, Y. and HASHIMOTO, K. 2003. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_2-xN_x Powders. *The Journal of Physical Chemistry*. pp. 5483-5486.

¹² QIU, X., MIYAUCHI, M., SUNADA, K., MINOSHIMA, M., LIU, M., LU, Y., LI, D., SHIMODARIA, Y., HOSOGI, Y., KURODA, Y. y HASHIMOTO, K. 2012. Hybrid Cu_xO/TiO_2 Nanocomposites As Risk-Reduction Materials in Indoor Environments. *Journal Acsnano*. Vol. 6. pp. 1609-1618.

¹³ FANG, W., XING, M. and ZHANG, J. 2017. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 32. pp. 21-39.

¹⁴ PELAEZ, M., NOLAN, N., PILLAI, S., SEERY, M., FALARAS, P., KONTOS, A., DUNLOP, P., HAMILTON, J., BYRNE, A., O'SHEA, K., ENTEZARI, M. y DIONYSIOU, D. 2012. A review on the

Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO₂.



a) Rutilo, b) anatasa y c) brookita. Fuente: PACHECO, D., RICO, J., DÍAZ, J. y ESPITIA, M. [sin fecha]. ESTUDIO DFT DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO EN SUS FASES: RUTILO, ANATASA Y BROOKITA. *Revista Colombiana de Materiales* [en línea]. no. 5, pp. 179-185. Disponible en: <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/viewFile/19385/16567>.

1.1.4 Óxido de Zinc (ZnO). El óxido de zinc se encuentra en la corteza terrestre como un mineral conocido como zincita el cual se encuentra en todo el mundo¹⁵, además es un material inteligente debido a su alta estabilidad química, no toxicidad, alta capacidad de oxidación, abundante disponibilidad y por ser eco amigable. Debido a que tiene un band gap similar al del TiO₂, el ZnO ha llamado la atención y a menudo se considera como el segundo fotocatalizador más importante después de TiO₂.

En comparación con el TiO₂, el ZnO tiene una alta movilidad de electrones, así como estabilidad química y térmica. Al mismo tiempo, algunos resultados de investigación muestran que el ZnO tiene un mejor rendimiento fotocatalítico que el TiO₂¹⁶.

Los materiales semiconductores como el ZnO poseen un vasto número de propiedades interesantes, sin embargo, una de las propiedades emergente e intensamente exploradas es su actividad fotocatalítica para el tratamiento de la contaminación ambiental; ya que su mayor ventaja como fotocatalizador es que

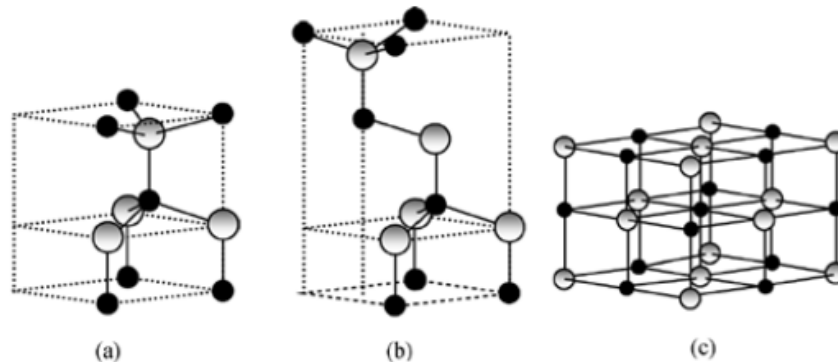
visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 125. pp. 331-349.

¹⁵ OCHOA FAJARDO, D.A., 2015. *DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPÓSITO DE ÓXIDO DE ZINC IMPREGNADO EN UN SOPORTE GRANULAR QUE PRESENTE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA*. S.l.: Escuela Politécnica Nacional.

¹⁶ SANKIR, M. y SANKIR, N.D., 2017. 13.2.3 *Other Semiconductor Oxide-Based Nanomaterials* [en línea]. Wiley & Sons: s.n. Hydrofen Production Technologies. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011HUGD2/hydrogen-production-technologies/other-semiconductor-oxide>.

absorbe en una amplia región del espectro, lo cual hace posible la oxidación fotocatalítica en presencia de luz solar¹⁵.

Figura 3. Estructuras cristalinas del ZnO.

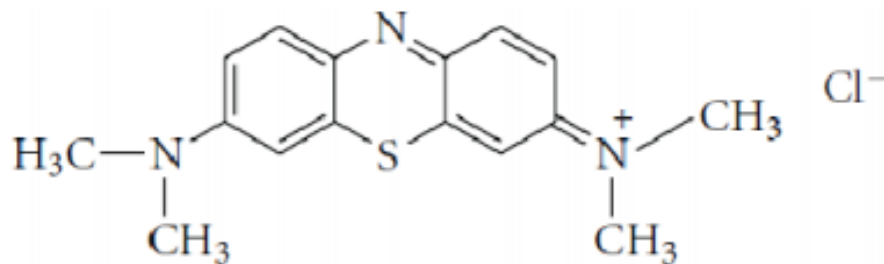


a) Wurzita, b) zincblenda y c) halita. Fuente: AHUMADA LAZO, R., 2014. *CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR «SPUTTERING» PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS*. S.I.: Universidad Autónoma de Nuevo León.

1.2 MÉTODO DE SEGUIMIENTO

Como método de seguimiento se emplea la espectrofotometría para medir la absorbancia de la solución a una longitud de onda específica, usando el equipo Spectroquant Prove 600, y por medio de la ley de Lambert-Beer determinar la concentración de la solución durante el proceso fotocatalítico. En el grupo de investigación Materiales Fotoactivos de la Fundación Universidad de América se usa azul de metileno como solución patrón ya que por medio de este se hacen comparaciones entre degradaciones de diversos contaminantes.

Figura 4. Estructura química del AM.



Fuente: CLAVIJO, J. 2013. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO_2 /UV: caso azul de metileno. *Elementos*. no. 3, pp. 149-156.

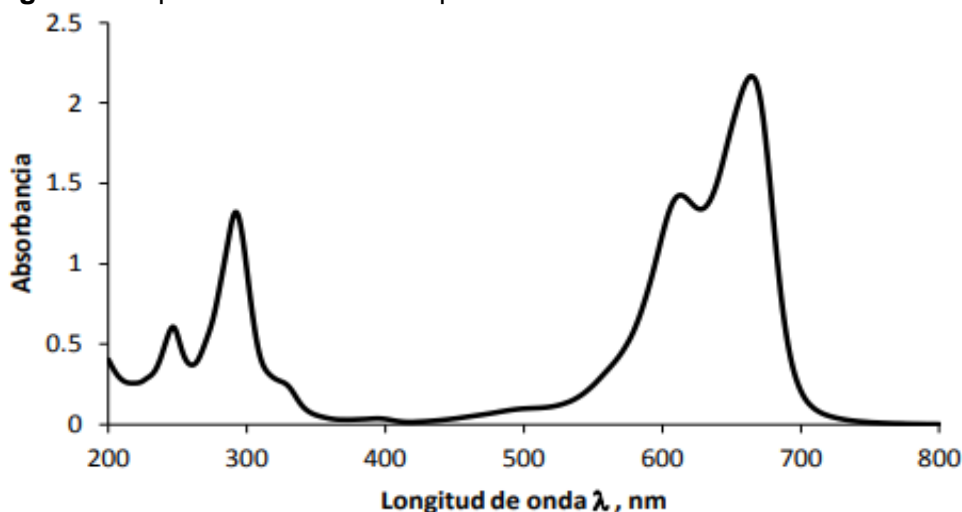
El azul de metileno (AM) es un compuesto aromático ampliamente utilizado en diferentes campos, como es la biología, medicina, química e industria. En biología, el AM se emplea en diferentes procesos de tinción como medio de contraste.

También es utilizado como un indicador para determinar si las células están vivas o no; en medicina es utilizado por sus propiedades antisépticas; en la manufactura; además de ser sustancia modelo en el estudio de procesos fotocatalíticos ya que es una sustancia altamente contaminante.

El AM es un indicador útil en química analítica debido a que cuando este está en un ambiente oxidante, el color que presenta es azul, pero cuando se expone a un agente reductor se vuelve incoloro¹⁷.

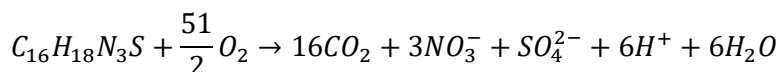
Donde se tiene que para el azul de metileno la absorbancia máxima es de 650 nm aproximadamente¹⁸.

Figura 5. Espectro de absorción típico del AM.



Fuente: MARTINEZ, A., 2010. *DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y 4-CLOROFENOL POR FOTOCATÁLISIS CON LUZ ULTRAVIOLETA, UTILIZANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR*. S.l.: Instituto Tecnológico de Toluca.

En el caso de la degradación con TiO₂/UV del AM, la estequiometría de la degradación vía oxidación total del AM, tal como lo indica la literatura, es muy probablemente la siguiente:



¹⁷ RAMOS, T., 2015. *EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE PELÍCULAS DE MELANINA, EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE*. S.l.: Fundación Universidad de América.

¹⁸ ESPECTROFOTOMETRIA. [en línea], [sin fecha]. S.l.: [Consulta: 9 mayo 2019]. Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Disponible en: <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/quimicabiologica1/wp-content/uploads/2010/08/TP-ESPECTROFOTOMETRIA.pdf>.

Como se puede notar en la anterior ecuación, la degradación del AM termina produciendo compuestos totalmente inofensivos para la vida acuática, es decir, logra una mineralización totalmente conveniente¹⁹.

1.2.1 Espectrofotometría. En la espectrofotometría o colorimetría es aprovechada la absorción de la radiación electromagnética en la zona del ultravioleta y visible del espectro. En esta técnica es medida la cantidad de luz absorbida como una función de la longitud de onda utilizada²⁰ y suministra información cualitativa y cuantitativa sobre sustancias en disolución.

La fracción de luz incidente absorbida por una solución a una longitud de onda está relacionada con el paso óptico y con la concentración de la especie absorbente. Estas dos relaciones están combinadas en la ley de Lambert-Beer²¹.

1.2.2 Ley de Lambert-Beer. Describe la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una muestra descrita por la siguiente fórmula:

Ecuación 1. Ley de Lambert-Beer.

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon Cl$$

Donde ε es una constante conocida como coeficiente de absorción molar y su valor dependerá de la naturaleza de la solución absorbente y de la longitud de onda de la radiación incidente²², C es la concentración molar y l es el camino óptico.

Para poder aplicar la ley de Lambert-Beer es necesario seleccionar previamente una longitud de onda puesto que A como ε varían con ella. Para ello se obtiene previamente el espectro de absorción de la sustancia, que consiste en una representación de los valores de absorbancia frente a la longitud de onda expresada en nanómetros (nm). Del espectro de absorción se selecciona el valor de longitud de onda para el cual la absorbancia es máxima.

Si bien la ley de Lambert-Beer indica que a una representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración le correspondería una línea recta, esto sólo

¹⁹ CLAVIJO, J. 2013. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. *Elementos*. no. 3, pp. 149-156.

²⁰ GONZALEZ, A., [sin fecha]. *ESPECTROFOTOMETRÍA Principio de la Espectrofotometría* [en línea]. S.l.: s.n. Disponible en: http://www.academia.edu/24664003/ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA_Principio_de_la_Espectrofotometr%C3%ADa.

²¹ COLORIMETRÍA: ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LA RIBOFLAVINA. [en línea], [sin fecha]. S.l.: [Consulta: 13 febrero 2019]. Disponible en: <https://bioquibi.webs.ull.es/practicas/2.pdf>.

²² RAMIREZ SANCHEZ, A., 2017. Espectrofotometría y ley de Beer-Lambert. [en línea]. S.l.: [Consulta: 13 febrero 2019]. U A B C. Disponible en: http://www.academia.edu/31638264/Espectrofotometr%C3%ADa_y_ley_de_Beer-Lambert.

tiene lugar para disoluciones diluidas, por ello, no es conveniente utilizar la expresión matemática directamente, sino construir en cada caso la recta de calibrado que confirme que la ecuación de Lambert-Beer se cumple en ese intervalo de concentraciones en el que se trabaja. Esta recta se construye midiendo la absorbancia de una serie de disoluciones de concentración perfectamente conocida²³.

1.2.3 Transmitancia y absorbancia. La transmitancia T de una solución es la fracción de la radiación incidente que a determinada longitud de onda es transmitida hacia la solución, dicha relación está expresada por:

Ecuación 2. Transmitancia.

$$T = \frac{\text{Intensidad de la radiancia transmitida}}{\text{Intensidad de la radiancia incidente}}$$

La absorbancia es el proceso que remueve energía radiante de un campo electromagnético y lo transfiere a otras formas de energía, esta relación está dada por:

Ecuación 3. Absorbancia.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, y I intensidad de la luz transmitida.

La transmitancia y la absorbancia de una solución se mide a través del espectrofotómetro, que utiliza las propiedades de la luz, así como su interacción con otras sustancias para determinar la identidad y propiedades de la luz. La luz de una lámpara es guiada a través de un dispositivo que selecciona y separa la luz de una determinada longitud de onda y la hace pasar por un analito encapsulado en una celda. La intensidad de la luz que sale de la muestra es captada y comparada con la intensidad de la luz incidente²².

1.3 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS

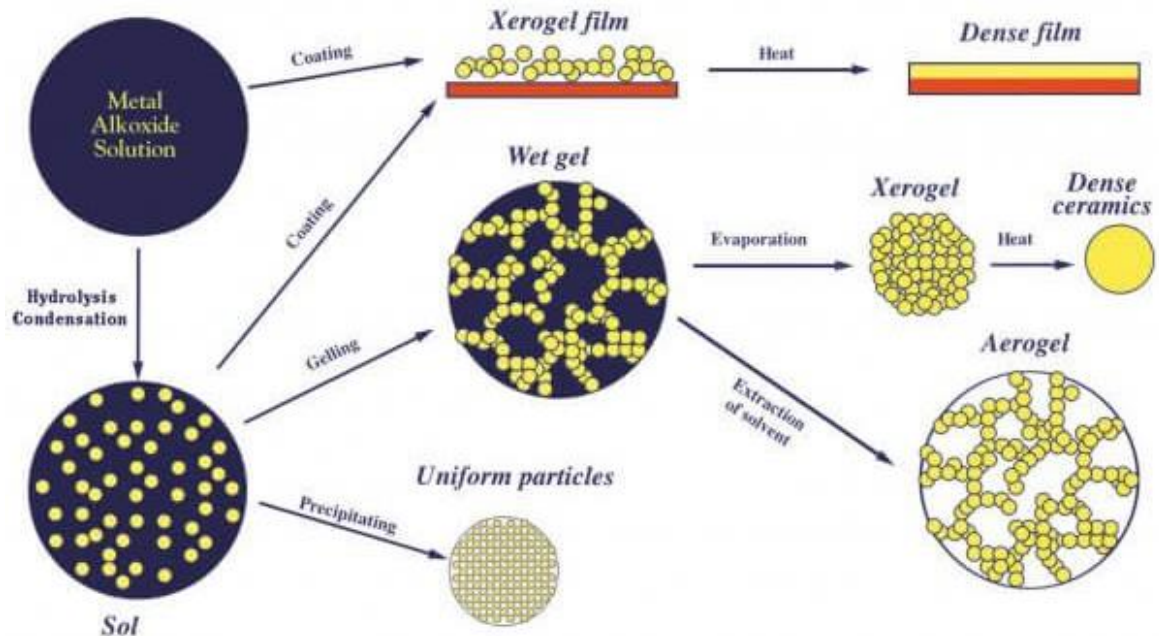
En los procesos de fotodegradación luego de realizar el proceso de descontaminación se debe proceder a la separación del catalizador y del efluente tratado. Es por esto que la posibilidad de utilizar el catalizador soportado sobre un substrato fijo permite eliminar la etapa de separación.

²³ COLORIMETRÍA. LEY DE LAMBERT-BEER. [en línea], [sin fecha]. S.l.: [Consulta: 13 febrero 2019]. Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en: <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf>.

Las películas de catalizadores sobre sustratos inertes se utilizan para el tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos, y dependiendo del tipo de sustrato y la aplicación en donde se empleará se utilizan diferentes métodos de deposición²⁴.

1.3.1 Sol-gel. Implica la transición de un sistema de solución de un “sol” líquido (principalmente coloidal) a una fase “gel” sólida. Los materiales de partida utilizados en la preparación del “sol” son generalmente sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos metálicos tales como alcóxidos metálicos. En un proceso típico de sol-gel, el precursor se somete a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal o un “sol”. El procesamiento adicional del “sol” hace posible fabricar materiales en diferentes formas, tales como: monolitos, películas, fibras y polvos monosizados²⁵.

Figura 6. Proceso sol-gel.



Fuente: GELEST, [no date]. Sol Gel Applications. [online]. [Accessed 24 May 2019]. Available from: <https://www.gelest.com/applications/sol-gel-applications/>

²⁴ BUITRAGO PUENTES, C.A. y MORENO CONEJO, D.A., 2014. *EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE OXIDO DE COBRE Y DIÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO*. S.I.: Fundación Universidad de América.

²⁵ SEYED, S. 2005. Sol-gel process and its application in Nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*. Vol 13. pp. 38-41.

1.3.2 Pechini. El método se basa en una mezcla intensiva de iones positivos en una solución, la transformación controlada de la solución en un gel polimérico, la eliminación de la matriz polimérica y el desarrollo de un precursor de óxido con un alto grado de homogeneidad.

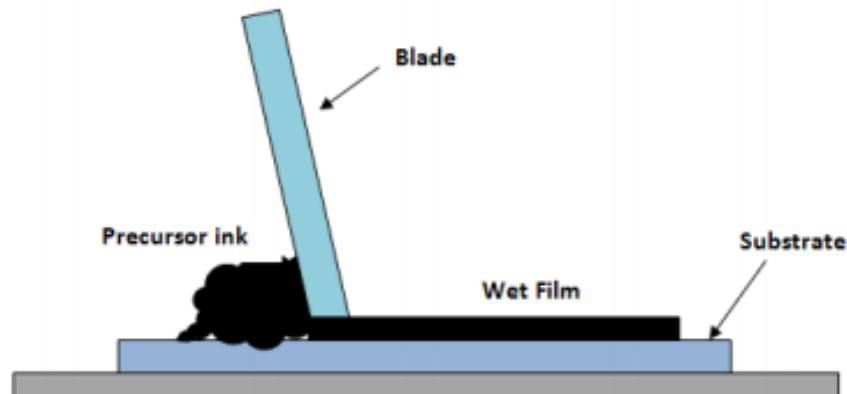
Durante el proceso sintético, se introducen sales metálicas o alcóxidos en una solución de ácido cítrico con etilenglicol. Se cree que la formación de complejos cítricos equilibra la diferencia en el comportamiento individual de los iones en solución, lo que resulta en una mejor distribución de los iones y evita la separación de componentes en etapas posteriores del proceso. La policondensación de etilenglicol y ácido cítrico comienza a más de 100°C, lo que da como resultado la formación de gel de citrato de polímero. Cuando la temperatura de calentamiento supera los 400°C, comienza la oxidación y pirolisis de la matriz polimérica, lo que conduce a la transformación de óxido amorfo de rayos X y/o precursor de carbonato. El calentamiento adicional de este precursor da como resultado la formación del material requerido con un alto grado de homogeneidad y dispersión²⁶.

1.3.3 Doctor Blade. Es una de las técnicas más utilizadas para producir películas delgadas en superficies grandes. *Doctor Blade* es un proceso relativamente nuevo que se desarrolló originalmente en la década de 1940 como un método para formar láminas delgadas de materiales y condensadores piezoeléctricos y ahora es un método de revestimiento de precisión aceptado. Una patente, expedida en 1952, se centra en el uso de suspensiones acuosas y no acuosas aplicadas a los bloques de yeso en movimiento por un dispositivo de perfilado. En el proceso de *Doctor Blade*, se coloca una suspensión bien mezclada que consiste en una suspensión de partículas cerámicas junto con otros aditivos (como aglutinantes, dispersantes o plastificantes) sobre un sustrato. Cuando se establece un movimiento relativamente constante entre el perfilador y el sustrato, la suspensión se extiende sobre el sustrato para formar una lámina delgada que da como resultado una capa de gel al secarse. *Doctor Blade* puede funcionar a una velocidad de hasta varios metros por minuto y es adecuado para recubrir el sustrato con un rango muy amplio de espesores de película húmeda que oscilan entre 20 y varios cientos de micrones²⁷.

²⁶ PETRYKIN, V., [sin fecha]. GLOSSARY of NANOTEchnology and related TERMS. [en línea]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>.

²⁷ BERNI, A., MENNIG, M. y SCHMIDT, H., 2004. *Doctor Blade*. Springer, Boston, MA: s.n. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users.

Figura 7. Proceso de *Doctor Blade*.

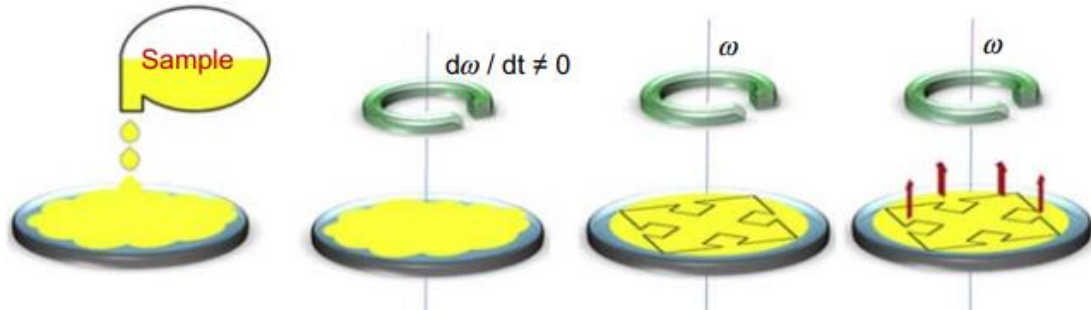


Fuente: *Chapter 2 Experimental techniques* [en línea], [sin fecha].
S.l.: s.n. Disponible en:
<http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/123492/4/chapter%202.pdf>.

1.3.4 Spin coating. El proceso de *spin coating* ha sido ampliamente utilizado para depositar películas delgadas uniformes sobre un sustrato plano. El *spin coating* incluye cuatro pasos básicos: deposición, *spin up*, *spin off* y evaporación. En esta técnica, un exceso de líquido se deposita inicialmente sobre la superficie, seguido de una rotación lenta. En la etapa de *spin up*, la fuerza centrífuga se genera al rotar el sustrato, lo que hace que el líquido fluya radialmente hacia afuera. La fuerza centrífuga puede manipularse para lograr diferentes espesores de película en los sustratos. En la etapa de *spin off*, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro del sustrato y sale como gotas. La velocidad de eliminación del exceso de líquido mediante el proceso de separación se vuelve más lenta a medida que la película se adelgaza. En la cuarta etapa, la evaporación se convierte en el principal mecanismo de adelgazamiento²⁸.

²⁸ GRIESSER, H.J., 2016. *8.2.1 Spin-coating*. Elsevier: s.n. *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*.

Figura 8. Etapas del proceso de *Spin coating*.



Fuente: GRIESSER, H.J., 2016. 8.2.1 *Spin-coating*. Elsevier: s.n. Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications.

1.3.5 Evaporación reactiva. La evaporación reactiva es la formación de películas de materiales compuestos por la deposición de átomos en una presión parcial de gas reactivo²⁹. Las condiciones de deposición se seleccionan para que las reacciones ocurran en la superficie del sustrato. En consecuencia, el proceso de crecimiento está controlado por las velocidades de choque de los átomos del metal y del gas reactivo, los coeficientes de condensación de las dos especies y la temperatura del sustrato³⁰.

El sistema consta básicamente de los siguientes elementos:

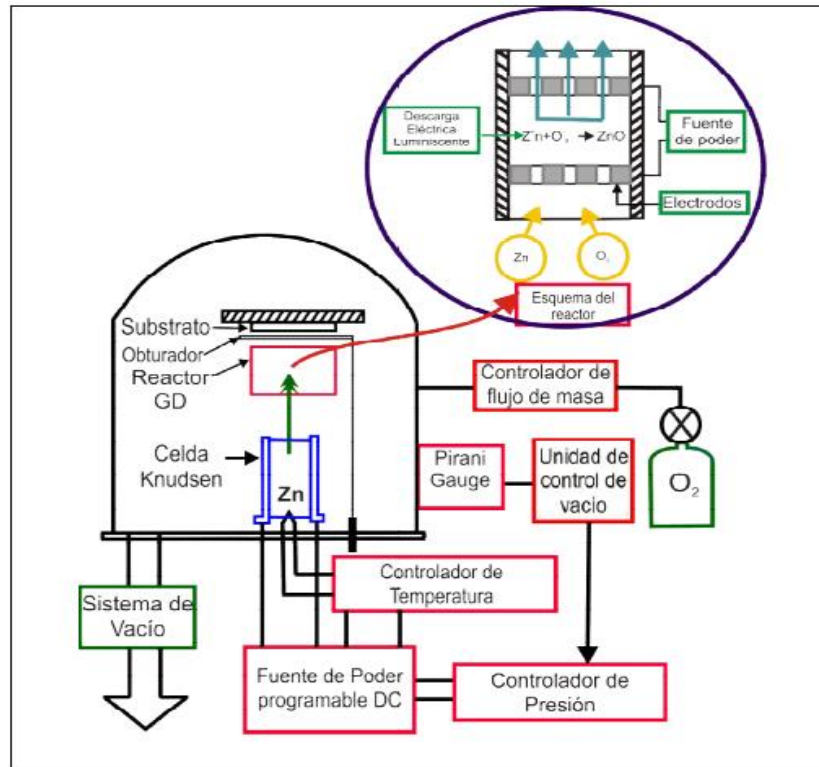
- i. Sistema de vacío, constituido por una bomba mecánica y una trampa de nitrógeno líquido que permite obtener una presión base de 10^{-4} mbar, previo a la introducción del oxígeno.
- ii. Reactor donde ocurre la reacción química de los precursores (O_2 y Zn) que da lugar a la formación del ZnO.
- iii. Fuente de evaporación de zinc tipo celda Knudsen, cuya temperatura es controlada automáticamente con un control de temperatura PID-PWM.
- iv. Fuente de voltaje DC (1250V, 25mA) regulada tanto en voltaje como en corriente, utilizada para activar la descarga eléctrica aplicando una diferencia de voltaje a los electrodos.

²⁹ MATTOX, D.M., 1998. 5.13.1 *Reactive Evaporation and Activated Reactive Evaporation (ARE)* [en línea]. William Andrew Publishing: s.n. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0060Q8DO/handbook-physical-vapor/reactive-evaporation>.

³⁰ MCGUIRE, G.E., 1988. 6.3.7 *Deposition Rate and Flux Monitors* [en línea]. William Andrew Publishing/Noyes: s.n. Semiconductor Materials and Process Technology Handbook. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00656VA4/semiconductor-materials/deposition-rate-flux>.

- v. Sistema de control electrónico del flujo de oxígeno.
- vi. Sistema de control electrónico de la presión parcial en la cámara que mantiene constante la diferencia de presión ocasionada por el ingreso de vapor de zinc en la región del plasma³¹. El plasma se genera a través de una descarga eléctrica luminiscente, esto genera diferentes especies ionizantes que incrementan la velocidad de reacción química y por consiguiente la creación de las películas³².

Figura 9. Diagrama de bloques del sistema para depositar películas delgadas de ZnO mediante evaporación reactiva.



Fuente: RAMIREZ BOTERO, A.A., 2015. *Diseño y desarrollo de un sistema automático para la síntesis de películas delgadas de ZnO utilizadas para la fabricación de celdas solares por el método de evaporación reactiva*. S.I.: Universidad Nacional de Colombia.

³¹ RAMIREZ BOTERO, A.A., 2015. *Diseño y desarrollo de un sistema automático para la síntesis de películas delgadas de ZnO utilizadas para la fabricación de celdas solares por el método de evaporación reactiva*. S.I.: Universidad Nacional de Colombia.

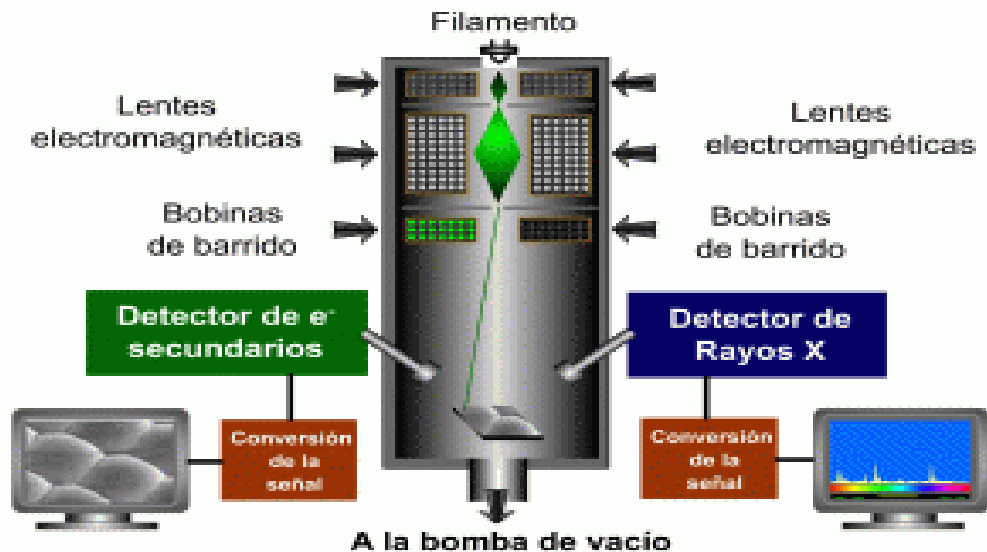
³² VALLEJO LOZADA, W.A., 2011. *DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES*. S.I.: Universidad Nacional de Colombia.

1.4 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM). Utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación, la preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.³³

Figura 10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.



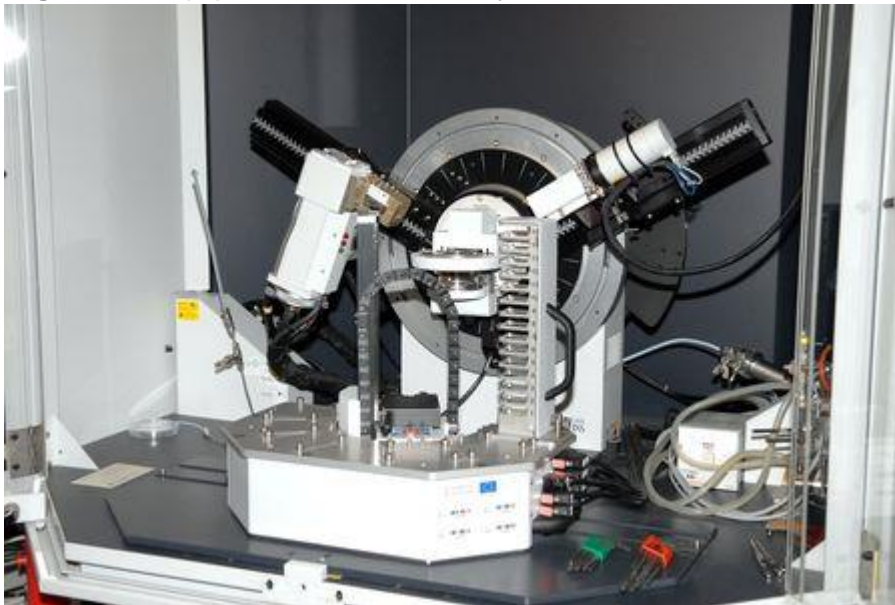
Fuente: Microscopía Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS). [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.

³³ Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>.

1.4.2 Difracción de rayos X (DRX). Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

Es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina³⁴.

Figura 11. Equipo de difracción de rayos X.



Fuente: DIFRACCIÓN DE RAYOS X. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>.

³⁴ DIFRACCIÓN DE RAYOS X. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para facilitar la lectura de los resultados, se manejarán las siguientes nomenclaturas:

PxUV

PxUVxhTx

PxUVZx

PxVIS

PxVISxhTx

PxVISZx

Donde:

Px: Número de la película de TiO₂ que corresponde, por ejemplo, P1.

UV-VIS: Tipo de luz bajo la cual se hace el experimento.

xh: Tiempo en horas por el cual se calcinó la película en cuestión, por ejemplo, 1h.

Tx: Temperatura en grados centígrados por la cual se calcinó la película en cuestión, por ejemplo, T500.

Zx: Capa de ZnO de la película en cuestión, por ejemplo, Z1.

2.1 MÉTODO DE PREPARACIÓN

Dado que existen diversos métodos para la preparación de fotocatalizadores y no es pertinente probar cada uno de ellos para determinar cuál es el que más conviene, se realiza una revisión bibliográfica y se toman aquellos métodos que son comunes y a estos se les evalúan parámetros como: costo y disponibilidad de reactivos y la facilidad de cada método haciendo referencia al tiempo que lleva realizar cada uno y la cantidad de reactivos que necesitan. Por lo cual, se hace necesario la siguiente nomenclatura que tendrá un valor según corresponda para las matrices de selección y se escogerá aquella con menor valoración.

Tabla 1. Nomenclatura para las matrices de selección.

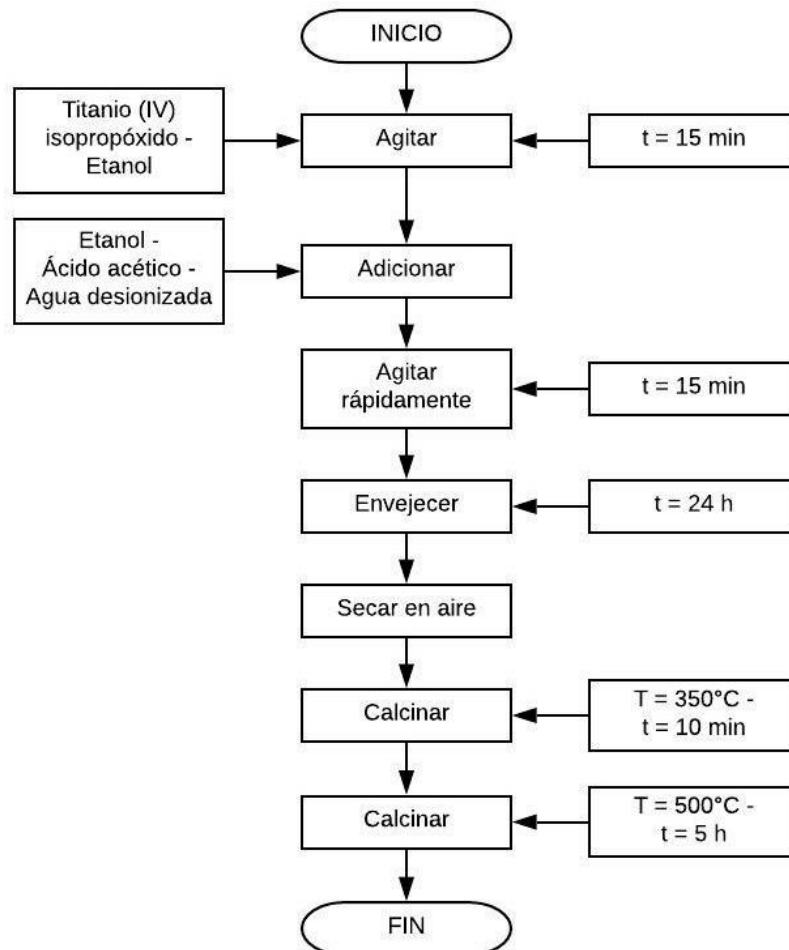
Costo	Disponibilidad	Facilidad	Valoración
B: Bajo	S: Disponible	F: Fácil	1
M: Medio	N: No disponible	I: Intermedia	2
A: Alto		D: Difícil	3

Fuente: elaboración propia.

2.1.1 Preparación de TiO₂.

2.1.1.1 Sol-gel. Se disuelve titanio (IV) isopropóxido en etanol y se agita durante 15 minutos, para obtener la solución precursora. Luego se adiciona una mezcla de etanol puro, ácido acético y agua desionizada mientras el precursor es agitado rápidamente, se agita continuamente por 15 minutos para lograr un sol amarillo transparente de TiO₂. Este sol se envejece durante 24 horas, luego se deja secar al aire para después someterlo a un tratamiento térmico en el cual se calcina a 350°C durante 10 minutos y luego se aumenta la temperatura a 500°C durante 5 horas³⁵.

Figura 12. Proceso sol-gel para TiO₂.

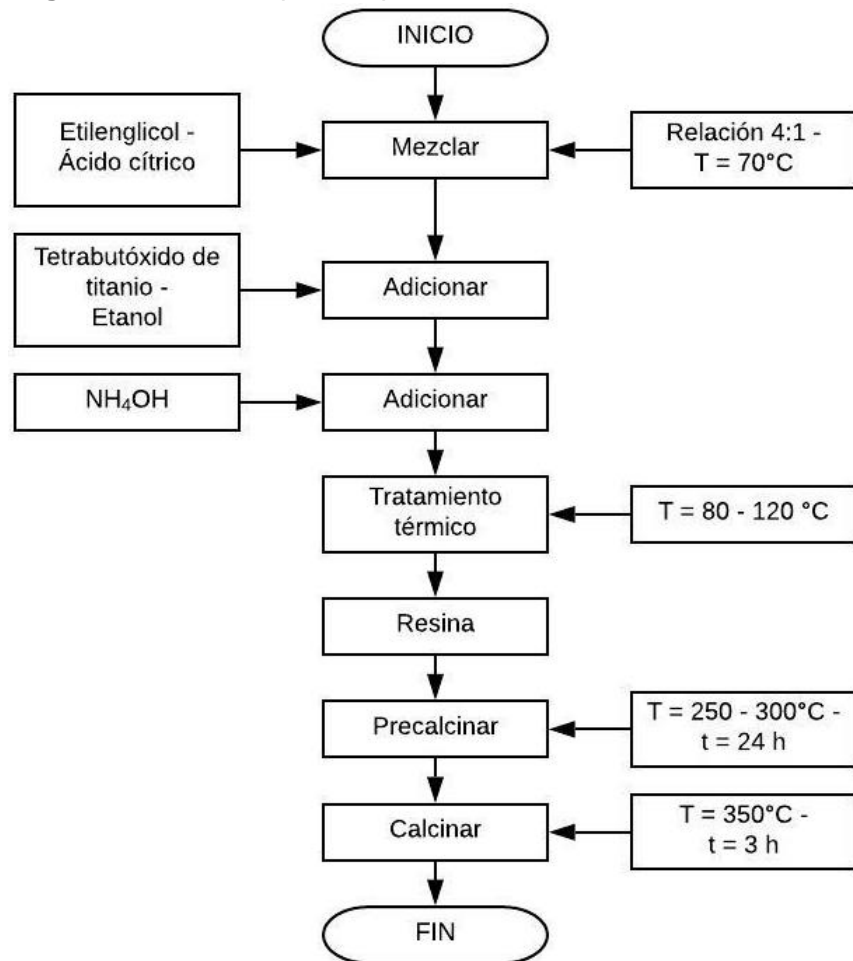


Fuente: elaboración propia.

³⁵ MORADI, S., ABEROOMAND-AZAR, P., RAEIS-FARSHID, S., ADEBINI-KHORRAMI, S. and HADI GIVIANRAD, M. 2016. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*. Vol 20. pp. 373-378.

2.1.1.2 Pechini. Se mezclan, a 70°C, etilenglicol y ácido cítrico en relación 4:1. Una vez la mezcla está fría se adiciona el precursor de titanio (tetrabutóxido de titanio) mezclado con etanol. Luego, a la mezcla obtenida se le adiciona NH₄OH para incrementar el pH del sistema, controlando que no se formen precipitados en la solución, el sistema se trata térmicamente a una temperatura entre 80 y 120°C para favorecer la conformación de la resina. Una vez se obtiene la resina, esta se precalcina tratándola a una temperatura entre 250 y 300°C, durante 24 horas, y se obtuvo un sólido negro muy fino. El tratamiento térmico final se realiza a temperaturas de 350 durante 3 horas³⁶.

Figura 13. Proceso pechini para TiO₂.



Fuente: elaboración propia.

³⁶ VARGAS, M., OCHOA, Y., ORTEGON, Y., MOSQUERA, P., RODRIGUEZ, J. y CAMARGO, J. 2019. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*. Vol 29. pp. 186-201.

Para realizar la matriz de selección los precios de los reactivos se toman de la página de Merck (<http://www.merckmillipore.com>). (No se tiene en cuenta el costo de envío)

Tabla 2. Precio de los reactivos para la preparación de TiO₂.

Método	Reactivo	Costo	Cantidad
Sol-gel	Titanio (IV) isopropóxido	\$ 281.195	250 mL
	Etanol	\$ 81.000	1 L
	Ácido acético	\$ 179.000	2.5 L
	TOTAL	\$ 541.195	
Pechini	Tetrabutóxido de titanio	\$ 387.000	500 mL
	Etilenglicol	\$ 160.000	1 L
	Ácido cítrico	\$ 501.000	1 kg
	Etanol	\$ 81.000	1 L
	NH ₄ OH	\$ 148.490	16 oz
	TOTAL	\$ 1.277.490	
Polvo de alta pureza	Dióxido de titanio	\$ 331.000	1 kg

Fuente: elaboración propia.

Tabla 3. Métodos de preparación de TiO₂.

	Costo	Disponibilidad	Facilidad	TOTAL
Sol-gel	M	S	D	6
Pechini	A	S	D	7
Polvo de alta pureza	B	S	F	3

Fuente: elaboración propia.

Se selecciona el polvo de alta pureza puesto que su costo es bajo, se tienen disponibilidad y la facilidad del método es alta. Con este polvo de alta pureza (Anatasa) se realiza la suspensión como se muestra en la Figura 14.

Los reactivos necesarios para elaborar la suspensión son:

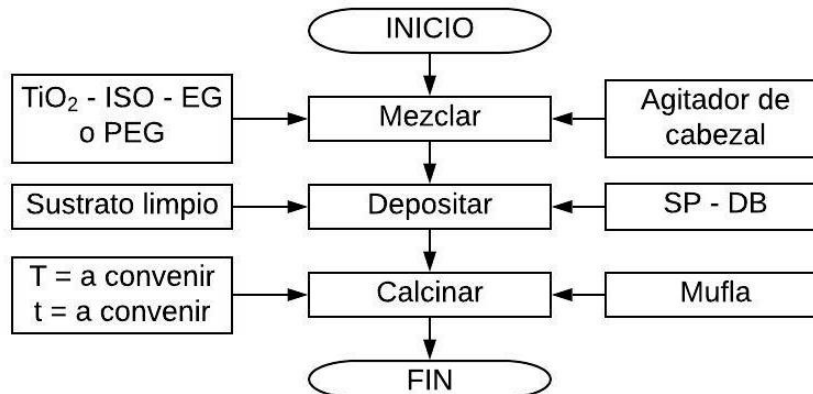
Tabla 4. Reactivos para elaborar la suspensión de TiO₂.

Reactivo	Formula	Características
Dióxido de titanio - Hombitam AFDC	TiO ₂	Comercializado por sachtleben chemiegmbn, Alemania.
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Solvente para la suspensión.
Polietilenglicol	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	Solvente para la suspensión.
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Solvente para la suspensión.

Fuente: elaboración propia.

*Las fichas técnicas para cada uno de los reactivos se encuentran en los Anexos A, B, C, D

Figura 14. Protocolo para preparar películas de TiO₂.



Fuente: elaboración propia.

Como se indica en la Figura 14, el sustrato debe estar limpio por lo cual se aplica un protocolo de lavado de vidrios que necesita los reactivos indicados en la Tabla 5 y se procede como se muestra en la Figura 15.

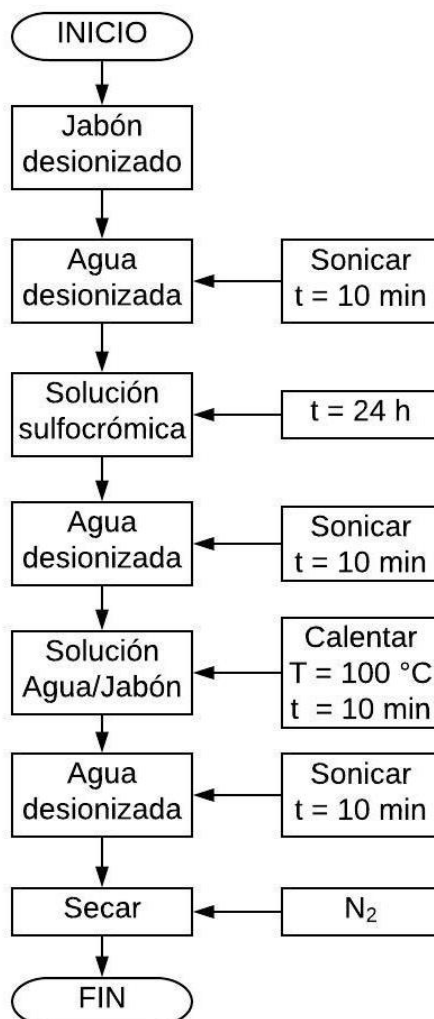
Tabla 5. Reactivos para realizar el lavado de vidrios.

Reactivo	Característica
Solución sulfocrómica	Solución diluida de dicromato de potasio en ácido sulfúrico concentrado
Agua desionizada	Solvente
Jabón desionizado	Solvente

Fuente: elaboración propia.

*La ficha técnica para la solución sulfocrómica se encuentra en el Anexo E

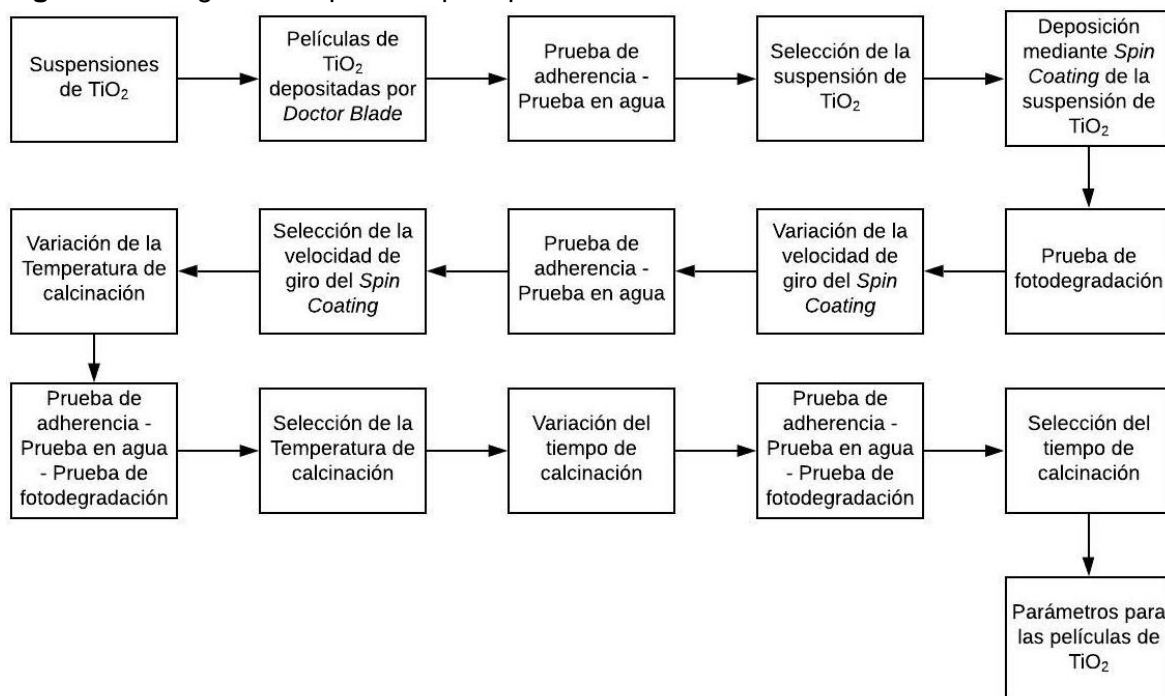
Figura 15. Protocolo de lavado de vidrios.



Fuente: elaboración propia.

Con el fin de elaborar películas de TiO₂ que presenten buenas propiedades de adherencia y fotodegradación, se debe determinar parámetros como: la suspensión, la velocidad de giro del *spin coating*, la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación. Por ello, se sigue el siguiente diagrama de proceso.

Figura 16. Diagrama de proceso para películas de TiO₂.



Fuente: elaboración propia.

Se realizan cuatro suspensiones variando la cantidad de cada reactivo, dichas cantidades se establecen de acuerdo a lo dicho por Paula Roncancio y Johana Sánchez en “EVALUACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NO₂ A TRAVÉS DE LA CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO USANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR”.

Tabla 6. Suspensiones de TiO₂.

S	TiO ₂ (g)	ISO (mL)	EG (mL)	PEG (mL)	H ₂ O (mL)	TD
S0	10	25	10	1.5	25	DB
S1	48	25	48	NA	50	SP-DB
S2	56	NA	45	NA	50	DB
S3	50	NA	NA	44	50	DB

Fuente: elaboración propia.

Donde:

S: Suspensión

ISO: Isopropanol

EG: Etilenglicol

PEG: Polietilenglicol

TD: Técnica de deposición

SP: Spin coating

DB: Doctor Blade

Luego de determinar la suspensión que presenta las mejores propiedades entre ellas, es necesario variar algunos parámetros como: la velocidad de giro del SP, la temperatura y tiempo de calcinación para conseguir la película que arroje los mejores resultados entre ellas. Variando primero la velocidad de giro del SP, una vez seleccionada la velocidad de giro del SP se varia la temperatura de calcinación, cuando se determina la temperatura se varia el tiempo de calcinación. Obteniendo los parámetros para elaborar la película con las mejores propiedades. La selección de rangos para la temperatura y tiempo de calcinación se toman de acuerdo a lo dicho por Hanaor y Sorrell en “*Review of the anatase to rutile phase transformation*”.

A las películas se les realizan pruebas de adherencia, prueba en agua y prueba de fotodegradación. La primera consiste en poner una cinta adhesiva sobre un extremo de la película y retirarla, con esto se observa la cantidad que se desprende; la segunda consiste en sumergir la película en agua y agitarla, con el fin de observar si ocurre algún tipo de desprendimiento de la película y; la última consiste en usar la película para degradar AM.

Figura 17. *Spin coater*, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.



Fuente: POVEDA, P., 2018. *EVALUACIÓN DEL CICLO DE VIDA DE LAS PELÍCULAS DE LA MEZCLA TiO_2/CuO PARA LA INACTIVACIÓN FOTOCATÁLITICA DE LA *E.coli* EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE*. S.l.: Fundación Universidad de América.

Tabla 7. Variación de parámetros para película de TiO₂.

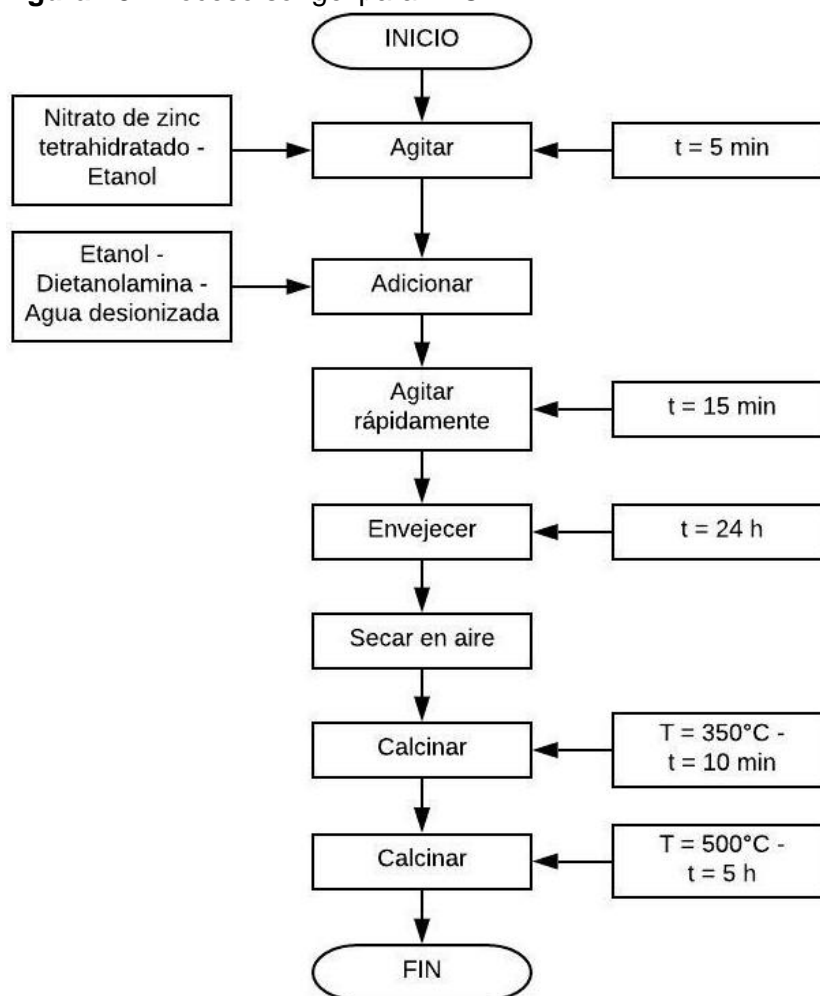
Velocidad de giro SP (rpm)	T (°C)	t (h)
1000	500	1
1050	550	2
1100	600	3
1300	650	4
1500	700	-

Fuente: elaboración propia.

2.1.2 Preparación de ZnO.

2.1.2.1 Sol-gel. Se disuelve nitrato de zinc tetrahidratado en etanol puro y se agita durante 5 minutos, luego se adiciona una mezcla de etanol puro, dietanolamina y agua desionizada mientras el precursor es agitado rápidamente, se agita continuamente durante 15 minutos para lograr un sol transparente de ZnO. Este sol se envejece durante 24 horas, luego se deja secar al aire para después someterlo a un tratamiento térmico en el cual se calcina a 350°C durante 10 minutos y luego se aumenta la temperatura a 500°C durante 5 horas³⁵⁵.

Figura 18. Proceso sol-gel para ZnO.

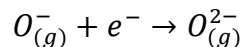
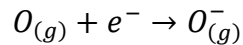
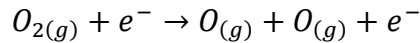


Fuente: elaboración propia.

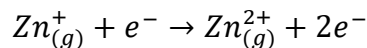
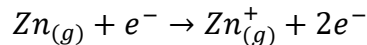
2.1.2.2 Evaporación reactiva. Durante la formación y crecimiento de la película en el proceso de evaporación reactiva (ER) las diferentes reacciones químicas son poco entendidas. El proceso puede ser esquematizado en diferentes etapas: en la primera etapa ocurren las reacciones de impacto electrónico entre diferentes partículas gaseosas; en este primer paso se generan las especies reactivas (iones y radicales). En la segunda etapa las especies reactivas formadas, reaccionan y generan los productos de reacción; en la tercera etapa ocurre el transporte de los productos de reacción desde el plasma hacia la superficie del sustrato. En la cuarta etapa ocurre la absorción de los productos sobre la superficie del sustrato. Finalmente se incorpora más producto al sustrato permitiendo el crecimiento de la película³².

La diferencia de potencial (ΔV) aplicada entre los electrodos para generar la descarga eléctrica induce los siguientes procesos:

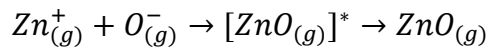
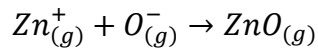
Disociación del O_2 seguido de suministro de la energía suficiente para ionizar los átomos de oxígeno presentes. En los primeros instantes se generan las siguientes especies:



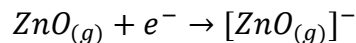
Cuando vapor de cinc ingresa a la región de descarga eléctrica se pueden generar las siguientes especies de cinc ionizadas positivamente.



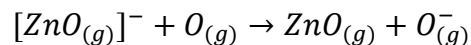
Una vez que las especies precursoras (O y Zn) son ionizadas, estas pueden ser neutralizados por colisión binaria mediante el proceso de recombinación y eliminación de iones:



Finalmente, el $ZnO_{(g)}$ generado en el plasma se difunde hacia el sustrato para formar la película delgada; durante este proceso el $ZnO_{(g)}$ puede interactuar con el plasma y también puede ser ionizado:



Este ion puede participar en la generación de nuevos iones como:



Este tipo de reacciones permiten que el plasma se mantenga y sea estable³¹.

Para realizar la matriz de selección los precios de los reactivos se toman de la página de Merck (<http://www.merckmillipore.com>). (No se tiene en cuenta el costo de envío)

Tabla 8. Precio de los reactivos para la preparación de ZnO.

Método	Reactivo	Costo	Cantidad
Sol-gel	Nitrato de zinc tetrahidratado	\$ 195.769	1 kg
	Etanol	\$ 81.000	1 L
	Dietanolamina	\$ 411.000	1 L
	TOTAL	\$ 687.769	
Polvo de alta pureza	Óxido de zinc	\$ 331.000	500 g

Fuente: elaboración propia.

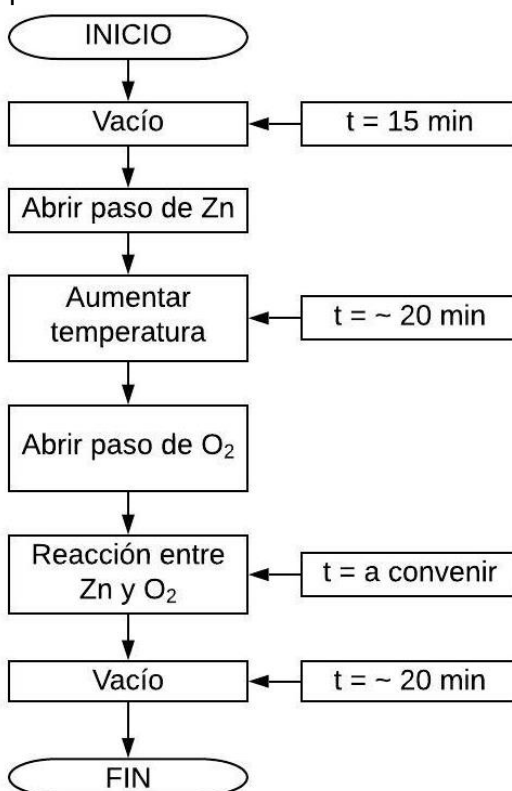
Tabla 9. Métodos de preparación de ZnO.

	Costo	Disponibilidad	Facilidad	TOTAL
Sol-gel	A	S	D	7
Polvo de alta pureza	M	S	F	4
Evaporación reactiva	B	S	F	3

Fuente: elaboración propia.

El método por el cual se va a preparar ZnO es evaporación reactiva (como se muestra en la Figura 19) por su bajo costo, su disponibilidad y la facilidad que representa frente a los otros métodos.

Figura 19. Protocolo para preparar películas de ZnO.



Fuente: elaboración propia.

Se depositan 4 capas de ZnO diferentes, el espesor de dichas capas se determina por medio de perfilometría, siguiendo los parámetros que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 10. Parámetros para las capas de ZnO.

Capa	Zn (g)	Tiempo (min)
1	3	40
2	3.5	50
3	3.5	60
4	4	40

Fuente: elaboración propia.

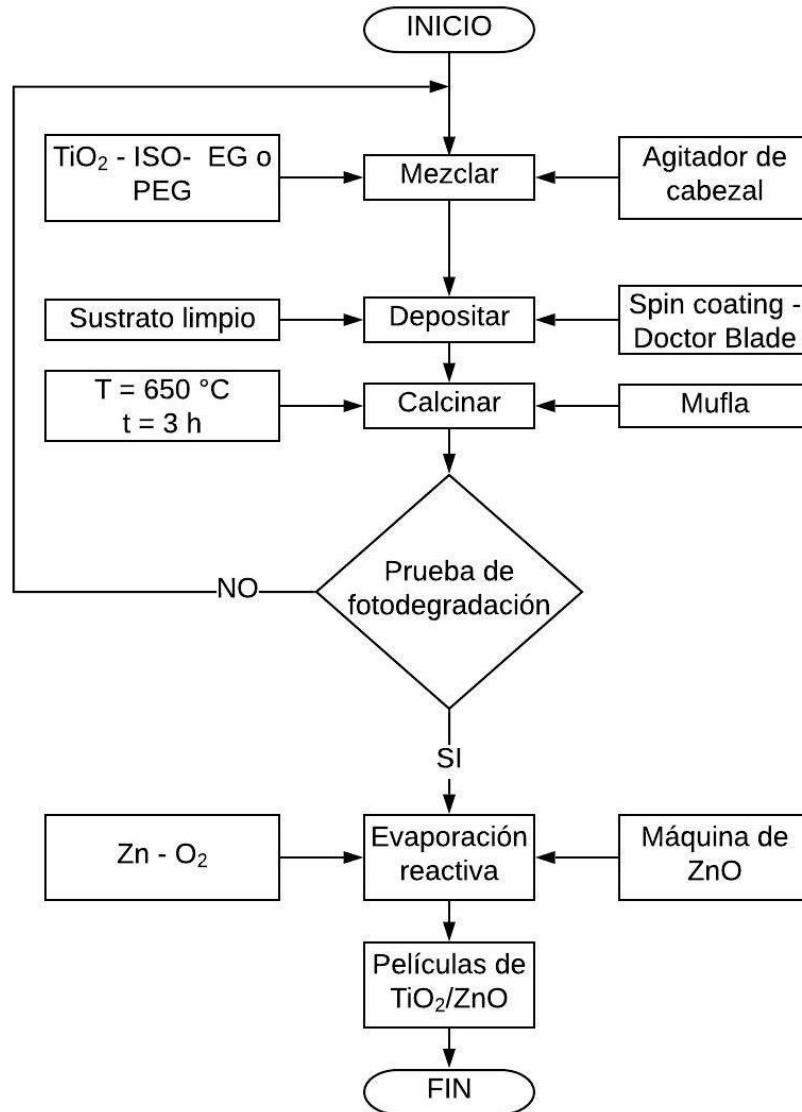
Figura 20. Evaporador reactivo de ZnO, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.



Fuente: elaboración propia.

Determinado el método para TiO_2 y ZnO, se establece el protocolo para elaborar las películas de TiO_2/ZnO como se muestra en la Figura 21.

Figura 21. Protocolo para elaborar películas de la mezcla TiO_2/ZnO .



Fuente: elaboración propia.

2.2 CARACTERIZACIONES

Las películas de TiO_2/ZnO son llevadas a caracterización por SEM y DRX.

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido. Una vez elaboradas las películas de TiO_2/ZnO son llevadas a caracterización morfológica empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido en el microscopio Tescan Vega 3 SB de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá con el fin de comprobar la presencia y distribución del TiO_2 y ZnO depositados en la superficie del sustrato. Para determinar el tamaño de partícula se puede hacer uso de softwares especializados o mediante un compás guardando las proporciones.

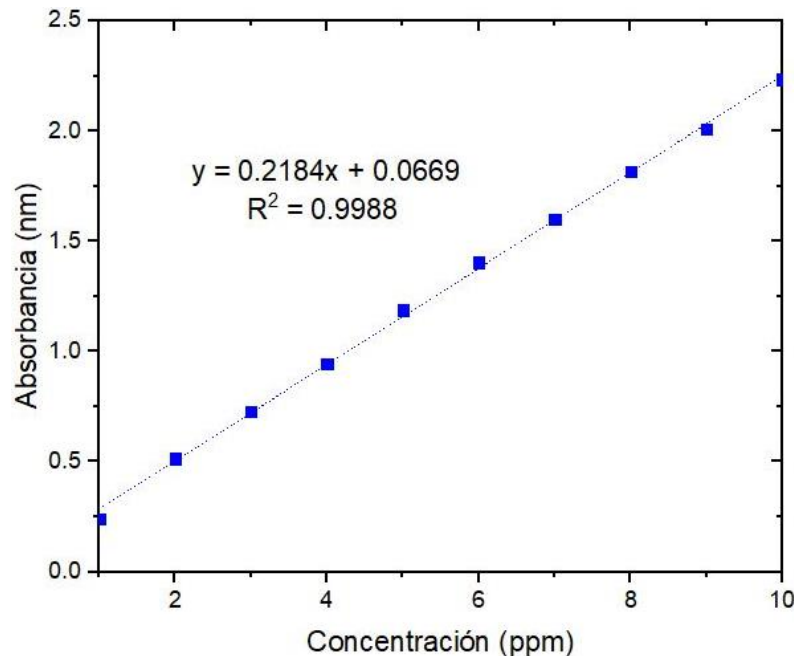
2.2.2 Difracción de rayos X. Este análisis de caracterización estructural se realiza para determinar la fase cristalina predominante del TiO₂ y el ZnO; además de observar si se presenta alguna modificación en la estructura del soporte donde se fijaron el TiO₂ y ZnO. Esta prueba se lleva a cabo con el difractómetro Shimadzu LabX XRD-6000 de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

2.3 PRUEBA DE FOTODEGRADACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Esta prueba aplica para las películas de TiO₂ y de TiO₂/ZnO.

Se prepara una solución patrón de AM de 100 ppm, luego se realizan diluciones de esta desde 1 hasta 10 ppm y se mide la absorbancia a una longitud de onda de 665 nm (de acuerdo con la Figura 5) para realizar la curva de calibración que va a permitir más adelante determinar la cantidad de AM removido con cada película.

Gráfica 2. Curva de calibración AM.



Fuente: elaboración propia.

Mediante la ecuación de la recta obtenida en la Gráfica 1 se puede conocer la concentración de AM en cada prueba de fotodegradación para cualquier tiempo t . Para conocer el porcentaje de AM removido, se utiliza la siguiente ecuación.

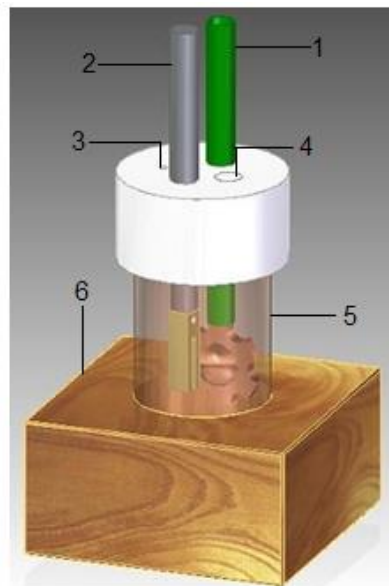
Ecuación 4. Porcentaje de remoción de AM.

$$\%Remoción = \frac{Concentración\ inicial - Concentración\ final}{Concentración\ inicial} \cdot 100$$

Para llevar a cabo la prueba de fotodegradación de AM el Grupo de Investigación Materiales Fotoactivos cuenta con un fotorreactor que consta de:

- i. Una tapa con cuatro orificios, donde: (1) orificio por el cual se instala el LED UV o VIS según las necesidades, para este caso los LEDs son de 5V, este LED se alimenta con una fuente de 5V; (2) orificio por el cual se sostiene la película gracias al porta-película, que en esencia es un cilindro con una pinza en uno de los extremos; (3) orificio por el cual se suministra la aireación al sistema mediante una bomba de acuario, ya que este funciona como agente oxidante y; (4) orificio por el cual se realiza la toma de muestra de AM para realizar las mediciones de absorbancia durante la prueba de fotodegradación.
- ii. Un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex (5) de dimensiones 4x11x50 cm, en el cual se instala la tapa descrita anteriormente.
- iii. Una base de madera (6), la cual se encarga de proporcionar estabilidad al montaje del fotorreactor.

Figura 22. Fotorreactor empleado en las degradaciones de AM.



1. LED (UV-VIS) de 5V
2. Porta-película
3. Orificio para suministrar aireación
4. Orificio para la toma de muestra
5. Tubo pyrex
6. Base de madera

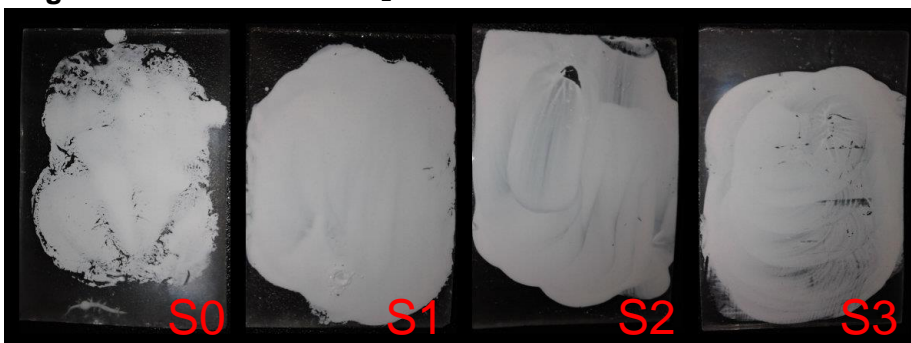
Fuente: elaboración propia.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO_2/ZnO

Como se consignó en la Tabla 6, se realizaron 4 suspensiones. Todas las películas se depositaron por medio de la técnica *Doctor Blade*.

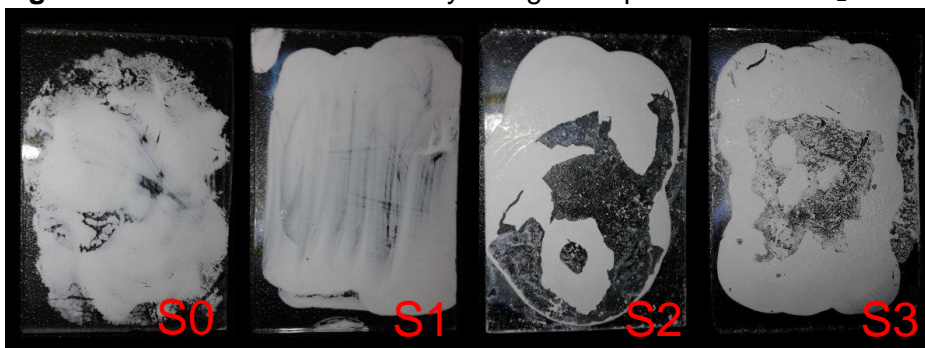
Figura 23. Películas de TiO_2 .



Fuente: elaboración propia.

Para determinar cuál de las suspensiones seleccionar se realizaron pruebas de adherencia y agua.

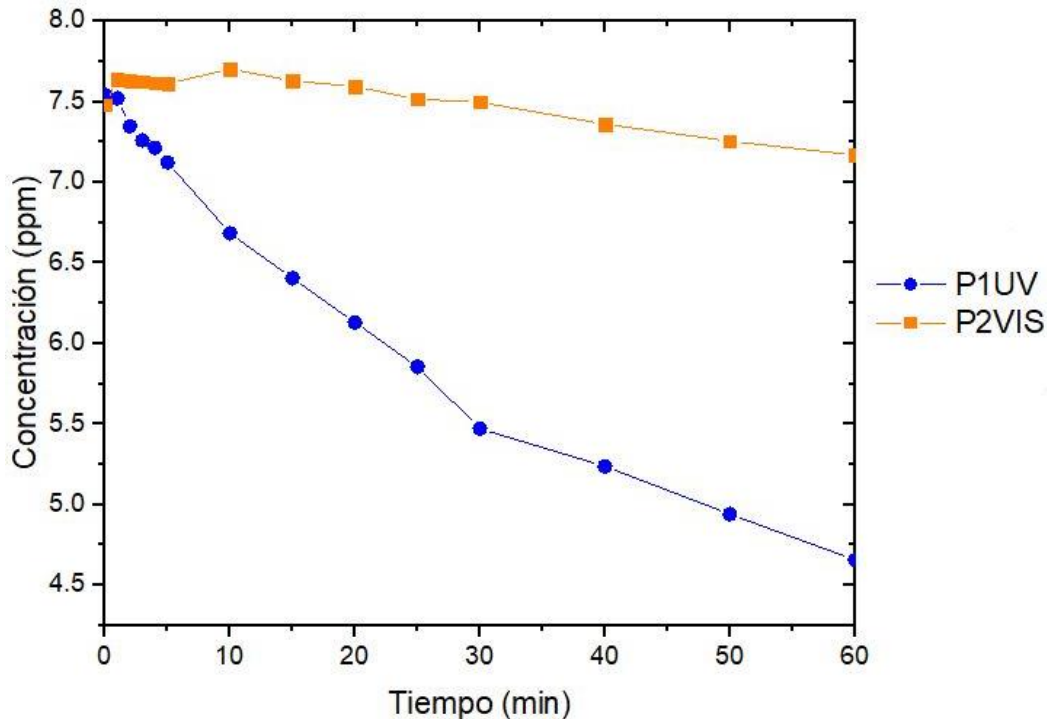
Figura 24. Prueba de adherencia y en agua de películas de TiO_2 .



Fuente: elaboración propia.

En la prueba de adherencia ninguna película presentó un desprendimiento significativo. Sin embargo, en la prueba en agua las películas correspondientes a S2 y S3 se desprenden mientras que S0 y S1 se mantienen intactas. Ya que S1 presentó mejor adherencia que S0, S1 es la suspensión que se selecciona para depositar películas mediante la técnica de *spin coating* y hacer las pruebas de fotodegradación en AM, las cuales se hicieron bajo luz UV y VIS durante un tiempo de 60 minutos.

Gráfica 3. Prueba de fotodegradación en AM.

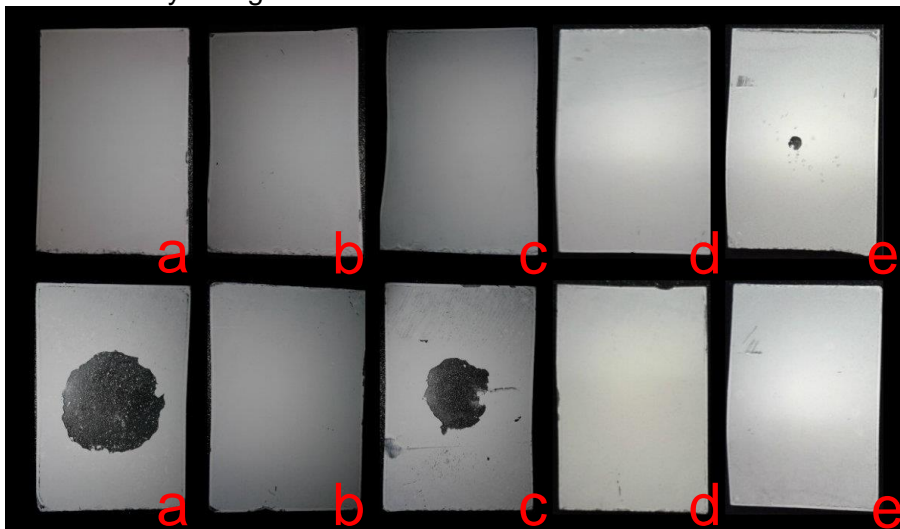


Fuente: elaboración propia.

Ninguna de las películas sometidas a la prueba de fotodegradación en AM se desprendió, P1UV presentó un porcentaje de remoción de AM de 38.26%. Por el contrario, P2VIS presentó un porcentaje de remoción de AM de 4.16%. El porcentaje de remoción de AM bajo luz VIS es menor que bajo luz UV, puesto que el TiO_2 no absorbe bajo luz VIS.

Comprobada la fotodegradación de la suspensión S1 en AM, se varían los parámetros establecidos en la Tabla 7. A cada película realizada bajo estos parámetros se le realizan pruebas de adherencia y en agua y prueba de fotodegradación en AM.

Figura 25. Variación de la velocidad de giro SP, prueba de adherencia y en agua.



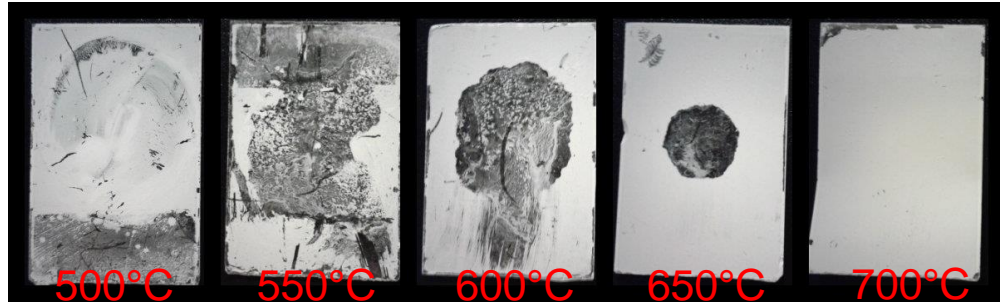
Fuente: elaboración propia.

*a) Película depositada a una velocidad de giro SP de 1000 rpm, prueba de adherencia y en agua. b) Película depositada a una velocidad de giro SP de 1050 rpm, prueba de adherencia y en agua. c) Película depositada a una velocidad de giro SP de 1100 rpm, prueba de adherencia y en agua. d) Película depositada a una velocidad de giro SP de 1300 rpm, prueba de adherencia y en agua. e) Película depositada a una velocidad de giro SP de 1500 rpm, prueba de adherencia y en agua.

En la prueba de adherencia se observó que las películas que presentaron menor desprendimiento fueron aquellas que se depositaron a una velocidad de giro SP de 1100 rpm, 1300 rpm y 1500 rpm y, de igual manera estas mismas permanecieron intactas durante la prueba en agua, la película depositada a 1100 rpm se desprendió en la parte central cuando ya estaba fuera del agua. Por lo cual, para determinar la velocidad de giro SP más conveniente y dado que la uniformidad es subjetiva, se recurre a la suposición de la relación indirecta entre la velocidad de giro SP y el espesor de la película, siendo 1100 rpm la velocidad de giro SP que cumplió con lo descrito anteriormente.

Para variar la temperatura de calcinación se tomó un tiempo de calcinación constante de 2 horas.

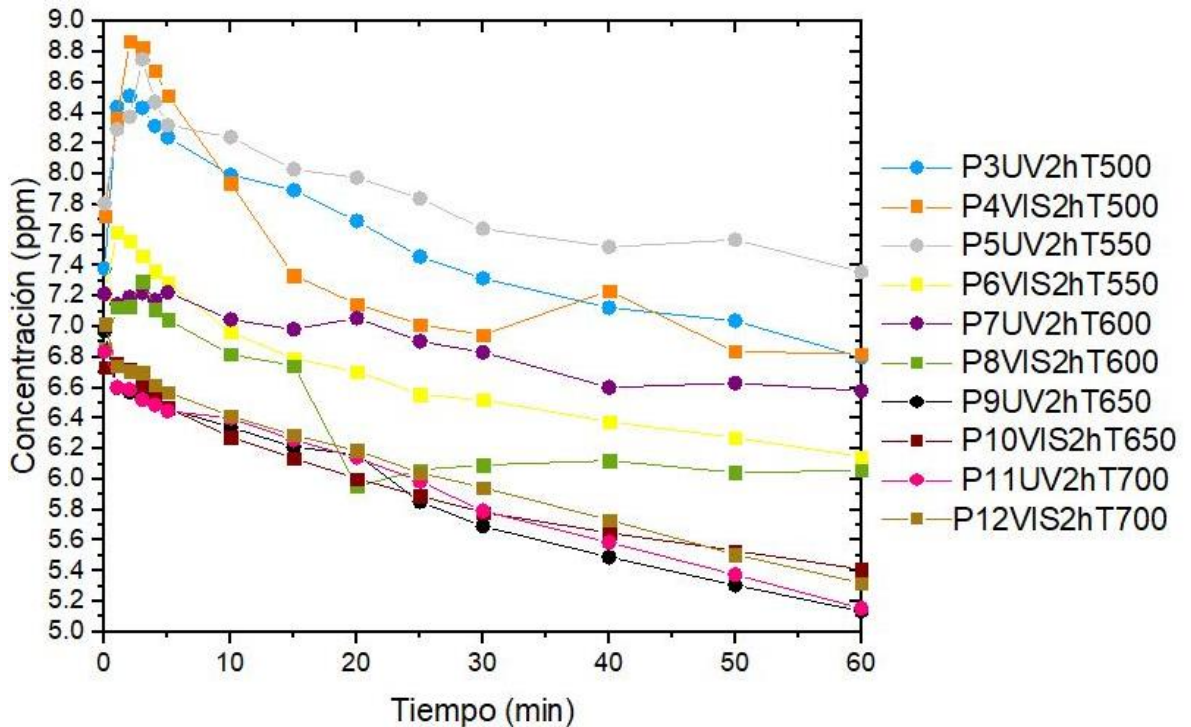
Figura 26. Variación de temperatura de calcinación, prueba de adherencia y en agua.



Fuente: elaboración propia.

Las películas calcinadas a 500°C y 550°C presentaron mala adherencia puesto que la cinta se llevó consigo la mayor parte de la película y en la prueba en agua se removi6 gran parte de la suspensi6n. Aquellas calcinadas a 600°C presentaron mejor adherencia que las anteriores pues la cinta solo se llev6 consigo una peque6a parte de la pel6cula, pero durante la prueba en agua 6sta se desprendi6 en la parte central. Aquellas calcinadas a 650°C presentaron buena adherencia ya que la cinta se llev6 una peque6a parte de la pel6cula y result6 intacta luego de la prueba en agua (el desprendimiento que se observa en la parte central es consecuencia de un choque accidental). Finalmente, aquellas calcinadas a 700°C fueron las que presentaron mejor adherencia ya que la cinta se llev6 parte insignificante y result6 intacta luego de la prueba en agua.

Gráfica 4. Variación de la temperatura de calcinación con un tiempo de 2h.



Fuente: elaboración propia.

Durante la prueba de fotodegradación en AM las películas calcinadas a 500°C, 550°C y 600°C se desprendieron desde la parte central de la película hacia los extremos de la misma. Por otro lado, aquellas que se calcinaron a 650°C y 700°C no se desprendieron durante la prueba de fotodegradación en AM. Los porcentajes de remoción de AM de cada una de las películas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 11. Porcentaje de remoción de AM, variando la temperatura de calcinación.

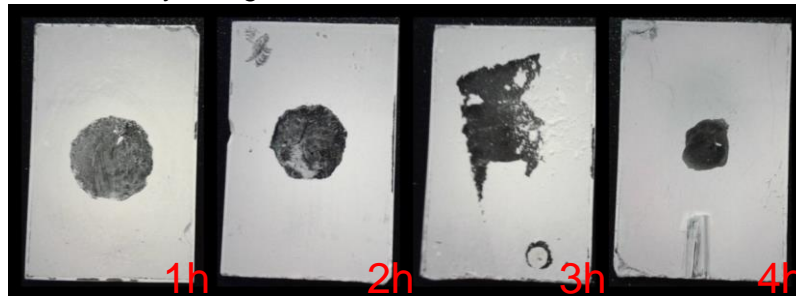
Temperatura (°C)	% Remoción de AM	
	UV	VIS
500	7.88%	11.68%
550	5.75%	14.78%
600	8.82%	11.68%
650	26.33%	19.61%
700	24.62%	24.19%

Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta los porcentajes de remoción de AM, se selecciona 650°C como temperatura de calcinación.

Para variar el tiempo de calcinación se mantuvo una temperatura de calcinación constante de 650°C.

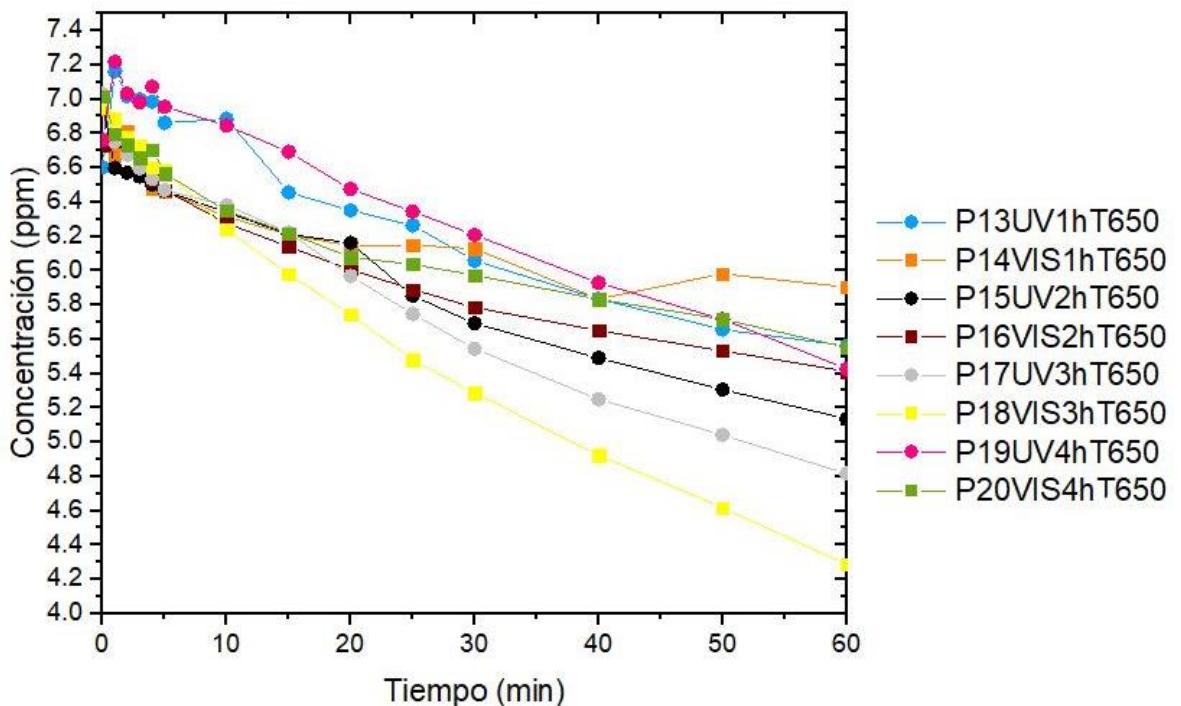
Figura 27. Variación del tiempo de calcinación, prueba de adherencia y en agua.



Fuente: elaboración propia.

Las películas presentaron buena adherencia en todos los tiempos de calcinación, dado que la cinta no se llevó parte de la película con ella. Sin embargo, en la prueba en agua aquellas que se calcinaron por 1h y 2h se desprendieron en la parte central, mientras que aquellas calcinadas por 3h y 4h se mantuvieron durante la prueba intactas y la aquella calcinada por 3h se desprendió en la parte central cuando estaba fuera del agua.

Gráfica 5. Variación del tiempo de calcinación con una temperatura de 650°C.



Fuente: elaboración propia.

Durante la prueba de fotodegradación en AM la película calcinada por 1h se desprendió casi por completo, aquella que fue calcinada por 2h se desprendió en la parte central y aquellas que fueron calcinadas por 3h y 4h no se desprendieron.

Tabla 12. Porcentaje de remoción de AM, variando el tiempo de calcinación.

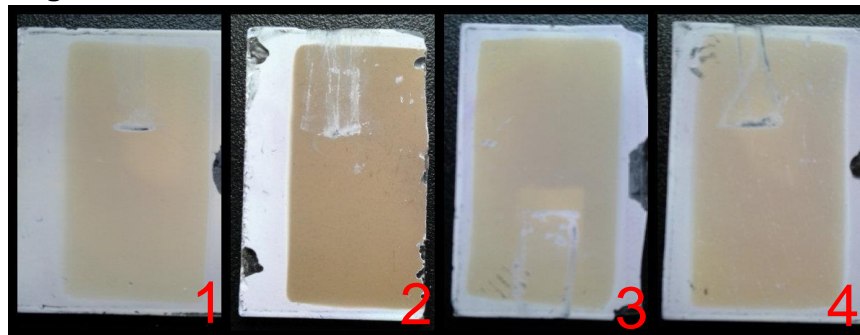
Tiempo (h)	% Remoción de AM	
	UV	VIS
1	15.76%	14.93%
2	26.33%	19.61%
3	31.52%	38.33%
4	19.74%	20.88%

Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta los porcentajes de remoción se selecciona 3h como tiempo de calcinación.

Luego de tener establecidos los parámetros, se modificó el TiO_2 con ZnO por medio evaporación reactiva teniendo en cuenta los parámetros de la Tabla 10.

Figura 28. Películas de TiO_2/ZnO .



Fuente: elaboración propia.

Los espesores de las capas depositadas de ZnO se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 13. Espesores de las capas de ZnO.

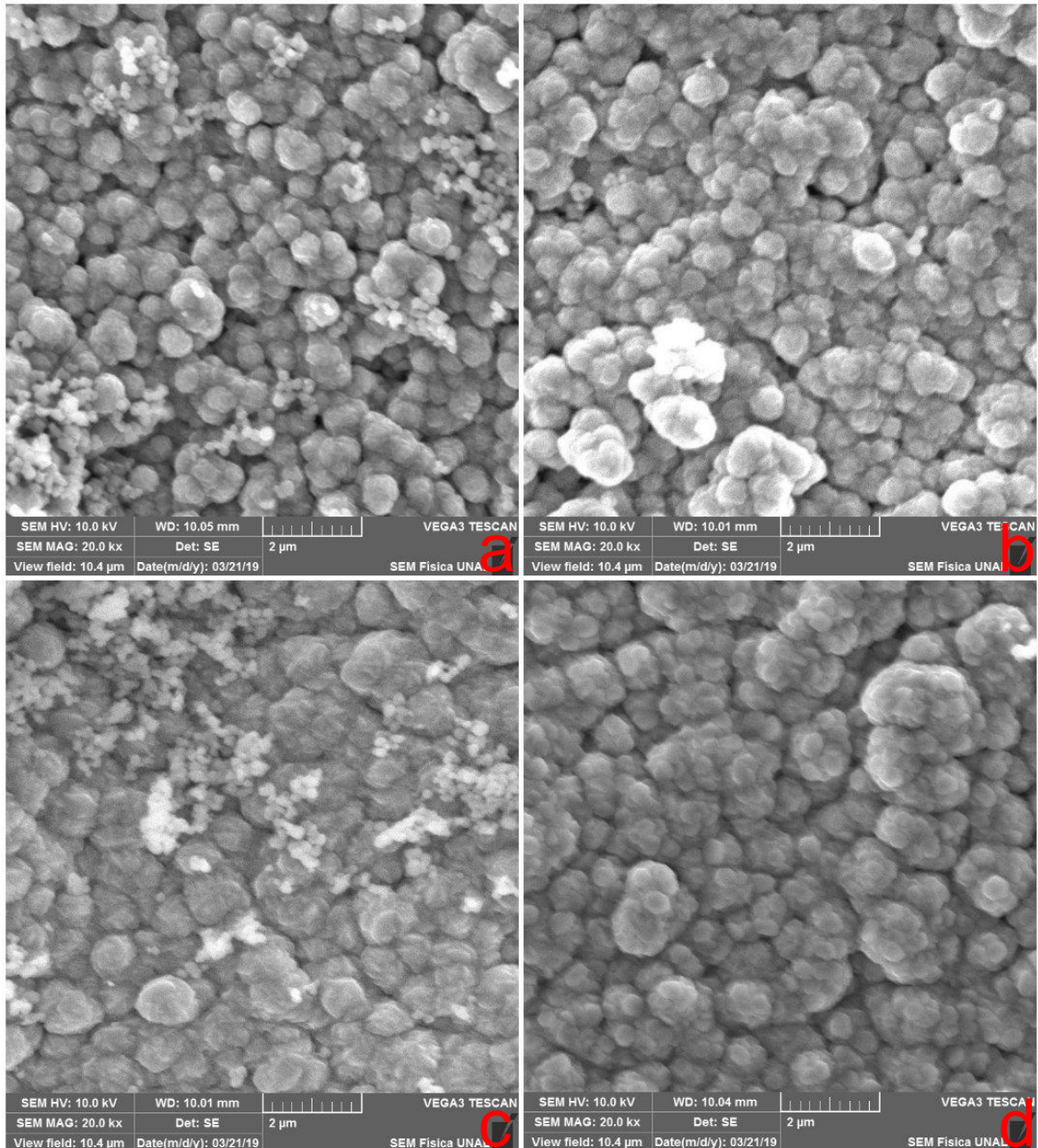
Capa de ZnO	Espesor (nm)
1	195
2	413
3	385
4	440

Fuente: elaboración propia.

3.2 CARACTERIZACIONES

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.

Figura 29. SEM de las películas de TiO₂/ZnO.



Fuente: elaboración propia.

*a) Película con capa de ZnO de 195 nm. b) Película con capa de ZnO de 385 nm. c) Película con capa de ZnO de 413 nm. d) Película con capa de ZnO de 440 nm.

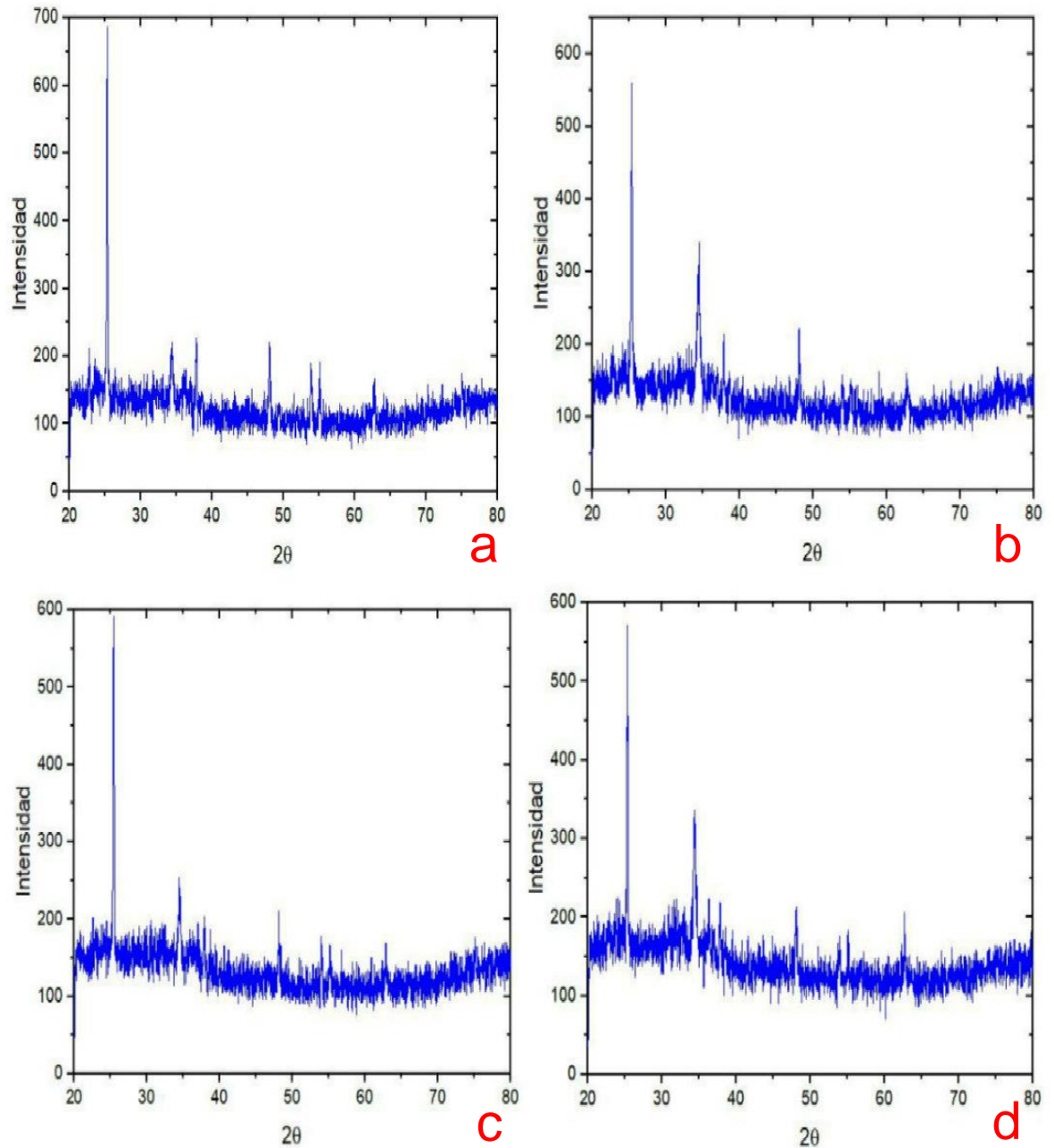
En la Figura 29 se pueden observar las partículas de TiO_2 y ZnO , siendo las de menor tamaño y de color más claro las que corresponden al TiO_2 y las de mayor tamaño y de color oscuro aquellas que corresponden al ZnO .

En las Figuras 29.a, 29.b y 29.c se observa mayor presencia de TiO_2 que en la Figura 29.d; esto pudo ser a causa del método que uso para el crecimiento de ZnO , puesto que parte del ZnO pudo crecer bajo la capa de TiO_2 depositada previamente. Sin embargo, esta es una suposición dado que SEM solo permite observar lo que pasa en la superficie de la película.

En la Figura 29.a los espacios entre partículas hacen que la película presente porosidad, presenta variación en el tamaño de partícula del ZnO , teniendo un tamaño de partícula promedio de 774 nm; en la Figura 29.b las partículas están más compactas que en la Figura 29.a, por lo que la porosidad disminuye en comparación con la misma, se sigue presentando variación en el tamaño de partícula del ZnO , teniendo un tamaño de partícula promedio de 735 nm; en la Figura 29.c las partículas están más compactas que en la Figura 29.b, por lo que presenta menor porosidad en comparación con la misma, no presenta una variación significativa en el tamaño de partícula del ZnO , teniendo un tamaño de partícula promedio de 793 nm. Finalmente, en la Figura 29.d las partículas están menos compactas en comparación con la Figura 29.c, lo que hace que su porosidad aumente en comparación con la misma, presenta variación en el tamaño de partícula del ZnO , teniendo un tamaño de partícula promedio de 646 nm.

3.2.2 Difracción de rayos X

Figura 30. Rayos X de las películas de TiO₂/ZnO.



Fuente: elaboración propia.

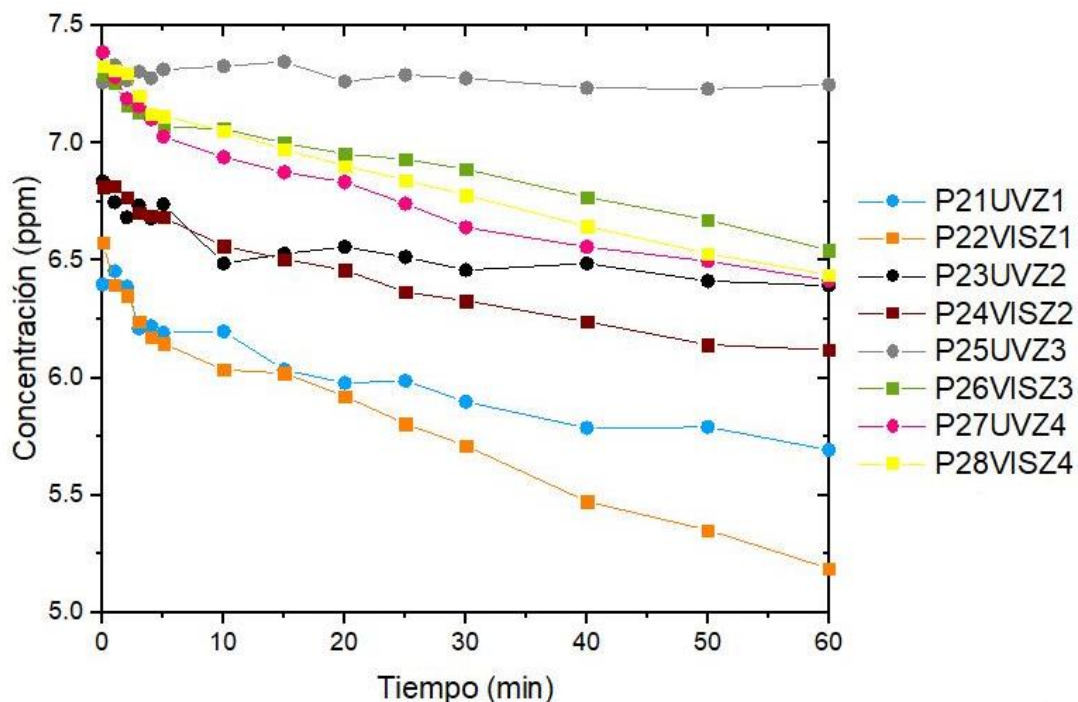
*a) Película con capa de ZnO de 195 nm. b) Película con capa de ZnO de 385 nm. c) Película con capa de ZnO de 413 nm. d) Película con capa de ZnO de 440 nm. Fuente: elaboración propia.

Se observan tres picos significativos que corresponden a la fase anatasa del TiO_2 (25, 48^{35,37}), la forma mineral del ZnO conocida como zincita (47, 54, 63^{35,38}) que cristaliza hexagonalmente (wurzita)³⁹ y fases de titanio zinc (35^{35,37}). No se evidencian picos correspondientes a la fase rutilo del TiO_2 , zinc o titanato de zinc, ya que estos pueden estar solapados por el ruido del equipo utilizado.

3.3 REMOCIÓN DE AM CON PLEÍCULAS DE TiO_2/ZnO

Cuando se tienen las películas de TiO_2/ZnO , se procede a probar su actividad fotocatalítica mediante la remoción de AM.

Gráfica 6. Remoción de AM de las películas de TiO_2/ZnO .



Fuente: elaboración propia.

³⁵ MORADI, S., ABEROUMAND-AZAR, P., RAEIS-FARSHID, S., ADEBINI-KHORRAMI, S. and HADI GIVIANRAD, M. 2016. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO_2/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*. Vol 20. pp. 373-378.

³⁷ STRBAC, D., AGGELOPOULOS, C., STRBAC, G., DIMITROPOULOS, M., NOVAKOVIC, M., IVETIC, T. and YANNOPOULOS, S. 2018. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO_2 and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol 113. pp. 174-183.

³⁸ RIVERA MOSQUEDA, M.C., 2011. *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante radiación de luz UV*. S.I.: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

³⁹ KOSERA, V., CRUZ, T., CHAVÉS, E. and TIBURTIUS, E. 2017. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. pp. 11-21.

Los porcentajes de remoción de AM para cada una de las películas se muestran en la siguiente tabla:

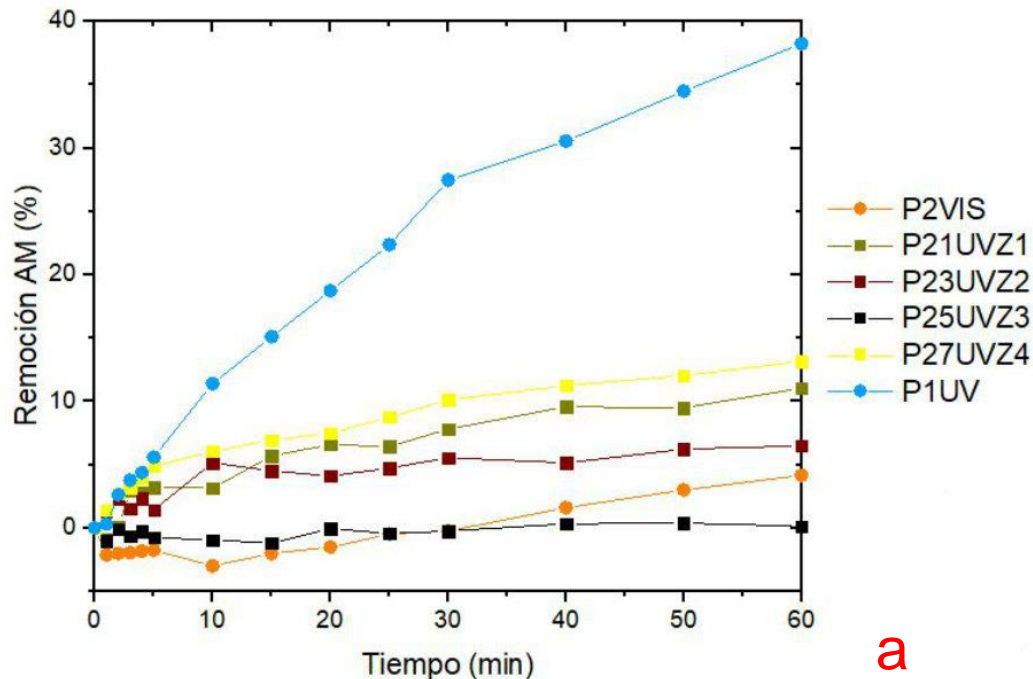
Tabla 14. Porcentajes de remoción de AM de las películas de TiO₂/ZnO.

Capa de ZnO	%Remoción de AM	
	UV	VIS
1	11.03%	21.10%
2	6.49%	10.22%
3	0.13%	10.30%
4	13.17%	12.14%

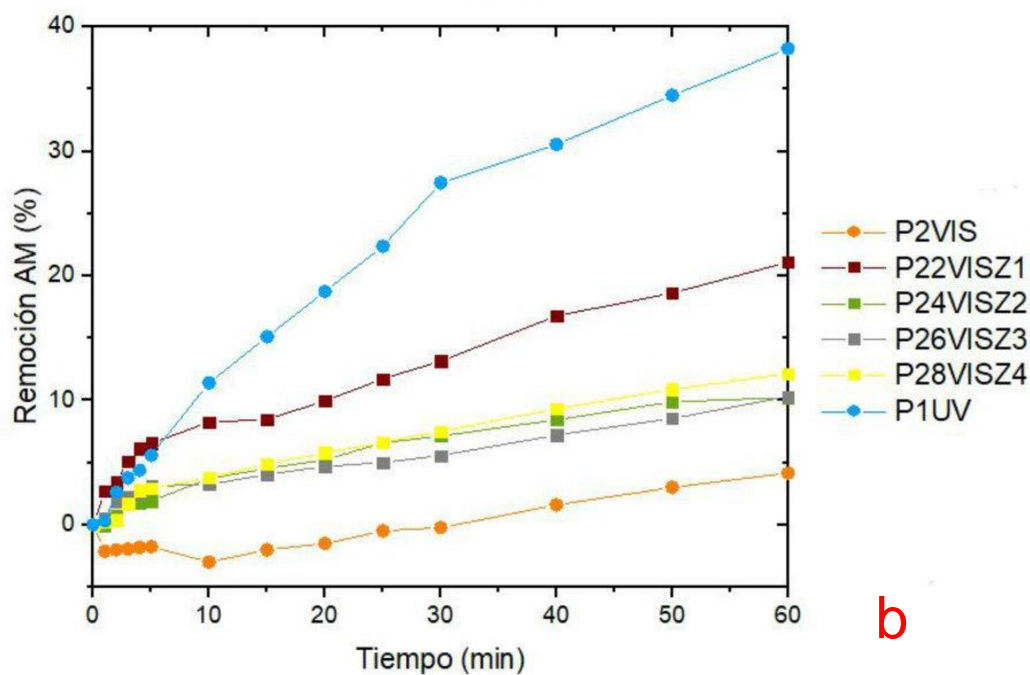
Fuente: elaboración propia.

Se observa que para la mayoría de películas bajo luz VIS se tuvo mayor porcentaje de remoción de AM que aquellas bajo luz UV, exceptuando aquellas con la capa 4 de ZnO. Por otro lado, aquellas películas que se modificaron con las capas 1 y 4 de ZnO son las mejores para la remoción de AM bajo luz VIS y UV.

Gráfica 7. Remoción de AM con películas de TiO_2 y películas de TiO_2/ZnO .



a



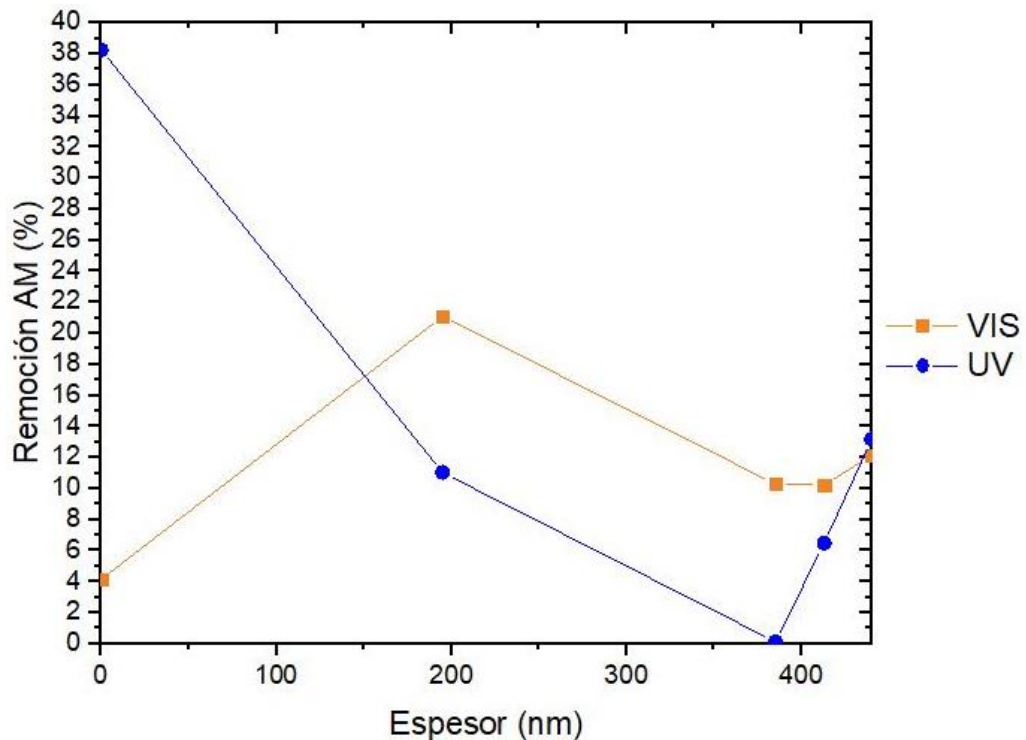
b

Fuente: elaboración propia.

*a) Comparación de la remoción de AM entre películas de TiO_2 bajo luz UV y TiO_2/ZnO bajo luz UV. b) Comparación de la remoción de AM entre películas de TiO_2 bajo luz UV y VIS y películas de TiO_2/ZnO bajo luz VIS.

Teniendo como límites superior e inferior los resultados para la remoción de AM con películas de TiO_2 bajo luz UV y VIS, se evidencia en la Gráfica 7 que los porcentajes de remoción de AM se mejoran al modificar el TiO_2 con ZnO. Sin embargo, en la Gráfica 7.a se observa que los porcentajes de remoción de AM bajo luz UV de las películas modificadas aumentan, pero no de manera significativa y que el mejor porcentaje de remoción se consigue con la capa 4 de ZnO, lo que indicaría que no es conveniente continuar haciendo pruebas sobre esta mezcla. Sin embargo, en la Gráfica 7.b los porcentajes de remoción de AM si presentan un aumento significativo y estos se consiguen con capas 1 y 4 de ZnO ubicadas en los extremos, siendo la capa 1 de ZnO la mejor. Por lo cual, si se justifica seguir investigando las propiedades de esta mezcla, pues lo que se busca es mejorar los porcentajes de remoción de AM bajo luz VIS.

Gráfica 8. Relación del espesor de la capa de ZnO con el porcentaje de remoción de AM.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 15. Porcentajes de remoción de AM, según el espesor de ZnO.

Espesor de ZnO (nm)	%Remoción AM	
	UV	VIS
0	38.26%	4.16%
195	11.03%	21.20%
385	0.13%	10.30%
413	6.49%	10.22%
440	13.17%	12.14%

Fuente: elaboración propia.

En la Gráfica 8 se observa que bajo luz VIS al aumentar el espesor de la capa de ZnO hasta 195 nm el porcentaje de remoción de AM se mejora significativamente que cuando se tiene una capa de ZnO de 0 nm. Sin embargo, al aumentar el espesor de la capa de ZnO más allá de los 195 nm el porcentaje remoción de AM disminuye; dicho fenómeno puede ser causado por tres razones:

- i. La cristalización del ZnO. Puesto que las estructuras cristalinas del ZnO son: wurzita, zincblenda y halita; en condiciones ambientales la estructura termodinámicamente estable es la wurzita³⁸ y presenta las mayores propiedades fotocatalíticas de este compuesto⁴⁰.
- ii. La concentración de ZnO. Ya que se ha reportado que la eficiencia del catalizador disminuye con el incremento de la concentración del ZnO⁴¹.

El espesor de la capa de ZnO⁴².

³⁸ RIVERA MOSQUEDA, M.C., 2011. *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante radiación de luz UV*. S.I.: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

⁴⁰ ESPINOZA TAPIA, J.C., 2017. *Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO₂, ZnO y CuO soportados en SBA-15*. S.I.: Universidad Autónoma Metropolitana.

⁴¹ GONZALES MENDIETA, F.G. y LEON MORENO, J.P., 2013. *Reducción de Cr (VI) a Cr (III) por Fotocatalisis en presencia de ZnO y Radiación Solar*. S.I.: Universidad Nacional de Trujillo.

⁴² AHUMADA LAZO, R., 2014. *CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR «SPUTTERING» PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS*. S.I.: Universidad Autónoma de Nuevo León.

4. CONCLUSIONES

- Se seleccionó una suspensión a partir de polvo de alta pureza para el TiO_2 y evaporación reactiva para el ZnO ; ya que en ambos casos se tiene que: su costo es bajo en comparación con otros métodos evaluados, se tiene disponibilidad de los reactivos necesarios y cada proceso no presenta mayor dificultad en cuanto a tiempo y reactivos se refiere.
- Se elaboraron películas de TiO_2/ZnO , utilizando como método de deposición spin coating para TiO_2 haciendo variación de los siguientes parámetros: velocidad de giro del spin coating, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación; donde los mejores resultados se consiguieron con: 1 100 rpm, 650°C y 3 h, respectivamente.
- Sobre la película de TiO_2 se depositó ZnO mediante evaporación reactiva variando parámetros como: tiempo de deposición y cantidad de Zn , que tienen influencia en el espesor de la capa de ZnO ; donde los mejores resultados se obtuvieron con: 40 min y 3 g, respectivamente, que corresponde a un espesor de 195 nm de acuerdo al estudio de perfilometría.
- Mediante SEM se evidencia que hay diferentes tamaños de partícula y porosidad en las películas de TiO_2/ZnO al variar el espesor de la capa de ZnO , donde la película con un espesor de ZnO de 195 nm es la que evidencia mayor porosidad. Por otro lado, mediante Rayos X se evidencia la presencia de la fase anatasa para el TiO_2 y la fase wurzita para el ZnO en todas las películas de TiO_2/ZnO , teniendo la mayor intensidad de anatasa en la película que tiene un espesor de ZnO de 195 nm.
- Se obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción de AM bajo luz VIS: 4.16% con 100% de TiO_2 , 21.10% con una capa de ZnO de 195 nm, 10.30% con una capa de ZnO de 385 nm, 10.22% con una capa de ZnO de 413 nm y, 12.14% con una capa de ZnO de 440 nm. Bajo luz UV los porcentajes de remoción de AM fueron los siguientes: 38.26% con 100% de TiO_2 , 11.03% con una capa de ZnO de 195 nm, 0.13% con una capa de ZnO de 385 nm, 6.49% con una capa de ZnO de 413 nm y, 13.17% con una capa de ZnO de 440 nm.
- El espesor de ZnO de 195 nm tuvo el mayor porcentaje de remoción de AM, además teniendo en cuenta el SEM esta película es la más porosa lo que genera que su área superficial sea mayor en comparación con las demás películas y por ende la actividad fotocatalítica de la película sea mayor. De igual manera esta película es la que presenta el pico de anatasa con mayor intensidad.

5. RECOMENDACIONES

- Para dejar a un lado la subjetividad de la prueba de adherencia, se puede recurrir a método gravimétricos para poder cuantificar las pérdidas.
- Probar la eficiencia de las películas de TiO_2/ZnO para remover otros contaminantes.
- Modificar el TiO_2 con otros óxidos, como por ejemplo óxido de estaño (SnO_2).

BIBLIOGRAFÍA

2. *MARCO TEÓRICO* [en línea], [sin fecha]. Biblioteca U D L A P: s.n. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lin/gonzalez_espinoza_l/capitulo_2.pdf.

AHUJA, S., 2014. 3.5.3 *Advanced Oxidation Processes* [en línea]. Elsevier: s.n. Water Reclamation and Sustainability. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U977N1/water-reclamation-sustainability/advanced-oxidation-processes>.

AHUMADA LAZO, R., 2014. *CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR «SPUTTERING» PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS*. S.I.: Universidad Autónoma de Nuevo León.

47.4.2 *Nanoparticles based on titanium dioxide (TiO₂)* [en línea], 2017. IGI Global: s.n. Materials Science and Engineering – Concepts, Methodologies, Tools, and Applications. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011E4IG1/materials-science-engineering/titanium-dioxide-tio2>.

ÁVILA, Y. y LAVERDE, D., 2015. *EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE UN PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO*. S.I.: Fundación Universidad de América.

BERNI, A., MENNIG, M. y SCHMIDT, H., 2004. *Doctor Blade*. Springer, Boston, MA: s.n. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users.

BUITRAGO PUENTES, C.A. y MORENO CONEJO, D.A., 2014. *EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE ÓXIDO DE COBRE Y DIÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO*. S.I.: Fundación Universidad de América.

CARNEIRO, C., ANDREOLI, C.V., CUNHA, C.L.N. y GOBBI, E.F., 2014. 23.2.3.2 *Photochemical Porcess* [en línea]. IWA Publishing: s.n. Reservoir Eutrophication – Preventive Management – An Applied Exmample of Integrated Basin Management Interdisciplinary Research. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X7O06/reservoir-eutrophication/photoelectrochemical>.

Chapter 2 Experimental techniques [en línea], [sin fecha]. S.I.: s.n. Disponible en: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/123492/4/chapter%202.pdf>.

CLAVIJO, J. 2013. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂ /UV: caso azul de metileno. *Elementos*. no. 3, pp. 149-156.

COLORIMETRÍA. LEY DE LAMBERT-BEER. [en línea], [sin fecha]. S.I.: [Consulta: 13 febrero 2019]. Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en: <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf>.

COLORIMETRÍA: ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LA RIBOFLAVINA. [en línea], [sin fecha]. S.I.: [Consulta: 13 febrero 2019]. Disponible en: <https://bioquibi.webs.ull.es/practicas/2.pdf>.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>.

DIONYSIOU, D.D., PUMA, G.L., YE, J., SCHNEIDER, J. y BAHNEMANN, D., 2016. *11.1 Introduction* [en línea]. Royal Society of Chemistry: s.n. Photocatalysis – Applications. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110N8P1/photocatalysis-applications/new-synthe-introduction>.

ESCOBAR, I.C. y SCHÄFER, A., 2010. *8.3.1 Generación de especies transportadoras de carga y su recombinación* [en línea]. Elsevier: s.n. Agua sostenible para el futuro, Volumen 2 - Reciclaje de agua versus desalinización. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009JMZN2/sustainable-water-future/generation-charge-carrier>.

ESPECTROFOTOMETRIA. [en línea], [sin fecha]. S.I.: [Consulta: 9 mayo 2019]. Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Disponible en: <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/quimicabiologica1/wp-content/uploads/2010/08/TP-ESPECTROFOTOMETRIA.pdf>.

ESPINOZA TAPIA, J.C., 2017. *Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO₂, ZnO y CuO soportados en SBA-15*. S.I.: Universidad Autónoma Metropolitana.

FANG, W., XING, M. and ZHANG, J. 2017. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 32. pp. 21-39.

Fotocatálisis. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 3 agosto 2018]. Disponible en: http://cidta.usal.es/cursos/ETAP/modulos/curso/uni_08/u8c3s3.htm#Anchor1.

GONZALEZ, A., [sin fecha]. *ESPECTROFOTOMETRÍA Principio de la Espectrofotometría* [en línea]. S.I.: s.n. Disponible en: http://www.academia.edu/24664003/ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA_Principio_de_la_Espectrofotometr%C3%ADa.

GONZALES MENDIETA, F.G. y LEON MORENO, J.P., 2013. *Reducción de Cr (VI) a Cr (III) por Fotocatálisis en presencia de ZnO y Radiación Solar*. S.I.: Universidad Nacional de Trujillo.

GRIESSER, H.J., 2016. 8.2.1 *Spin-coating*. Elsevier: s.n. Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications.

HANAOR, D. and SORRELL, C. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* [en línea]. Vol 46. no. 4, pp. 855-874. [Consulta: 14 mayo 2019]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-010-5113-0#citeas>.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

IRIE, H., WATANABE, Y. and HASHIMOTO, K. 2003. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_2-xNx Powders. *The Journal of Physical Chemistry*. pp. 5483-5486.

JARAMILLO, C. y TABORDA, G. 2006. LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. *Revista Universidad de Caldas* [en línea]. pp. 71-88. Disponible en:

https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/51430200/ART_2006_La_fotocatalisis___remocion.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1550159753&Signature=TDEn6xM3%2FCyTD4bFKbEac1%2B%2BFZU%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DPHOTOCATYSIS_FUNDAMENTAL_ASPECTS_FOR_A_A.pdf

KOSERA, V., CRUZ, T., CHAVÉS, E. and TIBURTIUS, E. 2017. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. pp. 11-21.

MARTINEZ, A., 2010. *DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y 4-CLOROFENOL POR FOTOCATÁLISIS CON LUZ ULTRAVIOLETA, UTILIZANDO TiO_2 COMO CATALIZADOR*. S.I.: Instituto Tecnológico de Toluca.

MATTOX, D.M., 1998. 5.13.1 *Reactive Evaporation and Activated Reactive Evaporation (ARE)* [en línea]. William Andrew Publishing: s.n. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0060Q8DO/handbook-physical-vapor/reactive-evaporation>.

MCGUIRE, G.E., 1988. 6.3.7 *Deposition Rate and Flux Monitors* [en línea]. William Andrew Publishing/Noyes: s.n. Semiconductor Materials and Process Technology Handbook. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00656VA4/semiconductor-materials/deposition-rate-flux>.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>.

Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS). [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.

MORADI, S., ABEROOMAND-AZAR, P., RAEIS-FARSHID, S., ADEBINI-KHORRAMI, S. and HADI GIVIANRAD, M. 2016. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*. Vol 20. pp. 373-378.

OCHOA FAJARDO, D.A., 2015. *DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPÓSITO DE ÓXIDO DE ZINC IMPREGNADO EN UN SOPORTE GRANULAR QUE PRESENTE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA*. S.l.: Escuela Politécnica Nacional.

PACHECO, D., RICO, J., DÍAZ, J. y ESPITIA, M. [sin fecha]. ESTUDIO DFT DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO EN SUS FASES: RUTILO, ANATASA Y BROOKITA. *Revista Colombiana de Materiales* [en línea]. no. 5, pp. 179-185. Disponible en: <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/viewFile/19385/16567>.

PELAEZ, M., NOLAN, N., PILLAI, S., SEERY, M., FALARAS, P., KONTOS, A., DUNLOP, P., HAMILTON, J., BYRNE, A., O'SHEA, K., ENTEZARI, M. y DIONYSIOU, D. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 125. pp. 331-349.

PETRYKIN, V., [sin fecha]. GLOSSARY of NANOTEchnology and related TERMS. [en línea]. [Consulta: 24 mayo 2019]. Disponible en: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>.

POVEDA, P., 2018. *EVALUACIÓN DEL CICLO DE VIDA DE LAS PELÍCULAS DE LA MEZCLA TiO₂/CuO PARA LA INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA E.coli EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE*. S.l.: Fundación Universidad de América.

QIU, X., MIYAUCHI, M., SUNADA, K., MINOSHIMA, M., LIU, M., LU, Y., LI, D., SHIMODARIA, Y., HOSOGI, Y., KURODA, Y. y HASHIMOTO, K. 2012. Hybrid Cu_xO/TiO₂ Nanocomposites As Risk-Reduction Materials in Indoor Environments. *Journal Acsnano*. Vol. 6. pp. 1609-1618.

RAMIREZ BOTERO, A.A., 2015. *Diseño y desarrollo de un sistema automático para la síntesis de películas delgadas de ZnO utilizadas para la fabricación de celdas solares por el método de evaporación reactiva*. S.l.: Universidad Nacional de Colombia.

RAMIREZ SANCHEZ, A., 2017. Espectrofotometría y ley de Beer-Lambert. [en línea]. S.I.: [Consulta: 13 febrero 2019]. U A B C. Disponible en: http://www.academia.edu/31638264/Espectrofotometr%C3%ADa_y_ley_de_Beer-Lambert.

RAMOS, T., 2015. *EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE PELÍCULAS DE MELANINA, EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE*. S.I.: Fundación Universidad de América.

RIVERA MOSQUEDA, M.C., 2011. *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante radiación de luz UV*. S.I.: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

RONCANCIO, P. y SANCHEZ, J., 2015. *EVALUACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NO₂ A TRAVÉS DE LA CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO USANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR*. S.I.: Fundación Universidad de América.

SANKIR, M. y SANKIR, N.D., 2017. 13.2.3 *Other Semiconductor Oxide-Based Nanomaterials* [en línea]. Wiley & Sons: s.n. Hydrofen Production Technologies. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011HUGD2/hydrogen-production-technologies/other-semiconductor-oxide>.

SEYED, S. 2005. Sol-gel process and its application in Nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*. Vol 13. pp. 38-41.

STRBAC, D., AGGELOPOULOS, C., STRBAC, G., DIMITROPOULOS, M., NOVAKOVIC, M., IVETIC, T. and YANNOPOULOS, S. 2018. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol 113. pp. 174-183.

TÜNAY, O., KABDASLI, I., ARSLAN-ALATON, I. y ÖLMEZ-HANCI, T., 2010. 1.4 *Advanced Oxidation Processes* [en línea]. IWA Publishing: s.n. Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewater. Disponible en: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U9YLG1/chemical-oxidation-applications/advanced-oxidation-processes>.

VALLEJO LOZADA, W.A., 2011. *DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES*. S.I.: Universidad Nacional de Colombia.

VARGAS, M., OCHOA, Y., ORTEGON, Y., MOSQUERA, P., RODRIGUEZ, J. y CAMARGO, J. 2019. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*. Vol 29. pp. 186-201.

ZARKO, V.E. y GROMOV, A.A., 2016. 9.4.1 *Introduction to the Chemistry of Titanium Dioxide Defect* [en línea]. Elsevier: s.n. Energetic Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Application.

ANEXOS

ANEXO A. FICHA TÉCNICA DEL TiO₂.

Cosmetics
Pharmaceuticals
Food

Product Information HOMBITAN AFDC



AFDC

HOMBITAN AFDC is an uncoated anatase titanium dioxide pigment with high whiteness and blue tone. From a chemical and microbiological point of view, it is exceptionally pure.

HOMBITAN AFDC is recommended for foodstuffs, pharmaceuticals as well as for cosmetic applications to provide opacity and brightness.

Typical Properties

▶ Appearance		white powder
▶ Oil absorption [g/100 g] pigment	approx.	19
▶ Specific surface area [m ² /g]	approx.	10
▶ Crystal size [nm]	approx.	170
Prior to surface treatment		
▶ Titanium dioxide [%]	min	99.0
▶ Moisture when packed [%]	max	0.5
▶ Loss on ignition [%]	max	0.5
▶ Water soluble substances [%]	max	0.25
▶ Acid soluble substances [%]	max	0.5
▶ pH		6-9
▶ Bulk density [g/cm ³]	approx.	0.6

Great Solutions with Small Particles



Product Information HOMBITAN AFDC



Safety Precautions

Please see the Material Safety Data Sheet before handling the material.

Classification

- ▶ Colour Index 77891
- ▶ CAS no. (TiO₂) 13463-67-7
- ▶ EINECS no. (TiO₂) 2366755
- ▶ Components listed in TSCA, EINECS

Regulatory Status of AFDC

- ▶ USA: FDA 21 CFR 73.575; 73.1575; 73.2575
- ▶ EU: colour additive E171, 2006/33/EC
- ▶ European, US and Japanese Pharmacopoeia, FCC (Food Chemical Codex)
- ▶ INCI-name: titanium dioxide

The manufacture of Sachtleben products is within the scope of the ISO 9001 certified Quality Management System. The Pori plant also has an ISO 14001 certified Environmental Management System and OHSAS 18001 Occupational Health and Safety Management System.

Purity

HCl-soluble:

▶ Arsenic (as As) [mg/kg]	max	1
▶ Antimony (as Sb) [mg/kg]	max	2

Total:

▶ Lead (as Pb) [mg/kg]	max	10
▶ Mercury (as Hg) [mg/kg]	max	1

Microbiological Purity:

▶ Total bacteria [cfu/g]	max	100
▶ Yeast/mould [cfu/g]	max	100
▶ Escherichia coli		neg
▶ Pseudomonas		neg
▶ Staphylococcus aureus		neg
▶ Salmonella		neg
▶ Enterobacteria		neg

Sachtleben does not guarantee the accuracy, topicality, correctness, completeness, quality or usefulness of any information provided. Any liability claims in connection with such information are excluded.

03.039.01.021*

Great Solutions with Small Particles



Sachtleben Group
A company of **ROCKWOOD** Holdings, Inc.
P.O. Box 17 04 54 • D-47184 Duisburg /Germany
E-Mail: info@sachtleben.de • www.sachtleben.com

Sales Office
Cosmetics, Pharmaceuticals, Food:
Sachtleben Pigments Oy
A company of Sachtleben Group
Titanite • FI-28840 Pori /Finland
Phone +358 10 430 1000
E-Mail: cpf@sachtleben.com

ANEXO B.
FICHA TÉCNICA DEL ETILENGLICOL.


INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

Sinónimos	Glicol, 1,2-Dioxietano, 1,2-Etanodiol
Fórmula de Hill:	C ₂ H ₆ O ₂


DATOS TÉCNICOS

Peso Molecular:	62,07
Temperatura de Almacenaje:	Temp. Ambiente entre 15°C y 30°C

PELIGROSIDAD SGA

Pictogramas de Peligro	
Declaraciones de Peligro	H302, H373 Nocivo por ingestión Puede provocar danos en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas concluyentemente que el peligro no se produce por ninguna otra vía>.

PELIGROSIDAD

Símbolos de riesgo y peligrosidad:	
Frases R:	22, 48 Nocivo en caso de ingestión. Riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada.

ANEXO C.
FICHA TÉCNICA DEL POLIETILENGLICOL.

INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

Sinónimos	PEG 400, Macrogol 400, Carbowax 400
Fórmula de Hill:	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$

DATOS TÉCNICOS

Temperatura de Almacenaje:	Temp. Ambiente entre 15°C y 30°C
Punto de Fusión:	5°C

ANEXO D. FICHA TÉCNICA DEL ISOPROPANOL.


INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

Fórmula de Hill:	C ₃ H ₈ O
------------------	---------------------------------

DATOS TÉCNICOS

Peso Molecular:	60,10
Temperatura de Almacenaje:	Temp. Ambiente entre 15°C y 30°C
HTS Number	2905120050
Punto de Inflamación:	12,0°C

PELIGROSIDAD SGA

Pictogramas de Peligro	
Consejos de Precaución	<p>P210, P233, P261, P280, P312, P304 P340, P337 P313, P403 P233 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. — No fumar. Mantener el recipiente herméticamente cerrado. Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol. Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección. Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLÓGICA o a un médico en caso de malestar. EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar. Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico. Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente.</p>
Declaraciones de Peligro	<p>H225, H319, H336 Líquido y vapores muy inflamables. Provoca irritación ocular grave. Puede provocar somnolencia o vértigo.</p>

ANEXO E. FICHA TÉCNICA DE LA SOLUCIÓN SULFOCRÓMICA.


INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

Sinónimos	Acido Cromosulfúrico, Mezcla Crómica
-----------	--------------------------------------


DATOS TÉCNICOS

Temperatura de Almacenaje:	Temp. Ambiente entre 15°C y 30°C
----------------------------	----------------------------------

PELIGROSIDAD SGA

Pictogramas de Peligro	
Consejos de Precaución	P201, P273, P280, P305 P351 P338, P309 P310 Pedir instrucciones especiales antes del uso. Evitar su liberación al medio ambiente. Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección. EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. EN CASO DE exposición o malestar: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico
Declaraciones de Peligro	H314, H317, H332, H334, H335, H340, H350, H373, H412 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Puede provocar una reacción alérgica en la piel. Nocivo en caso de inhalación. Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación. Puede irritar las vías respiratorias. Puede provocar defectos genéticos . Puede provocar cáncer . Puede provocar danos en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas concluyentemente que el peligro no se produce por ninguna otra vía>. Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

PELIGROSIDAD

Símbolos de riesgo y peligrosidad:	
Frases R:	8, 35, 46, 49 Peligro de fuego en contacto con materias combustibles. Provoca quemaduras graves. Puede causar alteraciones genéticas hereditarias. Puede causar cáncer por inhalación.
Frases S:	26, 28.1, 30, 36/37/39, 45 En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. En caso de contacto con la piel, lávense inmediata y abundantemente con agua. No echar jamás agua a este producto. Usense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).