

**FABRICACIÓN Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CROMÁTICA DE
NANOPARTÍCULAS COLOREADAS DE DIOXIDO DE TITANIO MEDIANTE LA
REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

ESTEBAN MENESES VIVIESCAS

JHOAN ANDERSON YELA GETIAL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2016

**FABRICACIÓN Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CROMÁTICA DE
NANOPARTÍCULAS COLOREADAS DE DIOXIDO DE TITANIO MEDIANTE LA
REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

ESTEBAN MENESES VIVIESCAS

JHOAN ANDERSON YELA GETIAL

Trabajo de grado para optar al título de

Ingeniero Químico

Directora

LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA

Ingeniera Química, M. Sc., PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2016

A Dios gracias por todas las oportunidades y grandes bendiciones en mi vida entre ellas mi especial, única y querida familia, pilar principal con el cual he logrado alcanzar esta meta.

Esteban Meneses Vivíescas

Al Gran Ingeniero del Universo, Dios Nuestro Señor, por darme la fortaleza y la
sabiduría para lograr esta meta tan ansiada.

A la Virgen María por siempre enviarme señales para tomar mis decisiones,
gracias por hacer de mí un hombre con Visión.

A mis Padres, Emperatriz Getial y Jorge Eliecer Fajardo, a mis hermanos, Nikko
Joustin Fajardo, Jean Paul Ríos, por todo su apoyo incondicional y como no
agradecer a mi Tía Socorro Getial por ayudarme a dar el primer paso en mi carrera
y a mi abuela María Altamirano que todos los días ora por este nieto tan ingrato.

Dicen que un hombre sin una mujer no es nadie en este mundo, pero Dios me dio
la dicha de tener a Emperatriz Getial y Socorro Getial en mi vida, imagínense la
felicidad de tener dos, que cada día me llenan de su sabiduría y su amor.

Madre gracias por siempre apoyar cada una de mis decisiones, todo lo que hago
siempre es para enorgullecer su existencia dado que verla sonreír es el mejor
regalo que Dios me puede dar. TE AMO Y SIEMPRE SERÁS MI PRIMER Y
ETERNO AMOR.

A todos los miembros de mi familia que me ayudaron a alcanzar este logro en mi
vida con su energía y deseos para que nunca desista en alcanzar esta meta tan
ansiada.

Jhoan Anderson Yela Getial

AGRADECIMIENTOS

A la doctora Luz Marina Ballesteros por habernos dado la oportunidad y confiado en nosotros para realizar este proyecto de investigación, gracias por su paciencia y siempre estar disponible para asesorarnos en cada paso que dimos de nuestro proyecto.

Al laboratorio de electroquímica del parque tecnológico Guatiguará por abrirnos sus puertas y permitirnos hacer uso de sus instalaciones.

Al laboratorio de difracción de rayos X del parque tecnológico Guatiguará por su colaboración y servicios prestados en este proyecto de investigación.

Al laboratorio de espectroscopia atómica y molecular de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander por permitirnos utilizar sus equipos y siempre estar dispuestos a asesorar nuestras dudas.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarnos las bases de nuestros conocimientos y haber hecho de nosotros personas integras con grandes capacidades para solucionar los problemas de la sociedad.

Al grupo de Investigación en Catálisis (CICAT) por permitirnos realizar nuestras pruebas y por aceptarnos como integrantes del grupo.

A los integrantes del CICAT Álvaro Amaya y Andrés Gualdrón por siempre asesorar nuestras dudas y ayudarnos a amar la investigación, gracias.

A los compañeros de Fotocatálisis por compartir sus conocimientos y siempre apoyarnos mutuamente como estudiantes de Ingeniería Química.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	28
1.1.Reducción de TiO ₂ con Hidrógeno.....	28
1.1.1. Diseño de experimentos	29
1.2. Caracterización de las muestras	31
1.2.1. Reflectancia difusa.	32
1.2.2. Difracción de rayos X.	34
1.3. Aplicación fotocatalítica.	35
2. Resultados y análisis	38
2.1. Caracterización por reflectancia difusa.	38
2.1.1. Determinación del <i>Band-gap</i>	40
2.1.2. Cromaticidad	41
2.2. Caracterización por difracción de rayos X.	42
2.3. Degradación del Or II.	43
2.4. Análisis de la estabilidad cromática.	45
3. Conclusiones	50
4. Recomendaciones	52
Citas bibliográficas.....	53

Bibliografía59

Anexos61

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura de la celda unidad del cristal de TiO_2 en fase (a) anatasa, ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) y (b) rutilo ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$)	19
Figura 2. Generación par electrón-hueco para el TiO_2	20
Figura 3. Proceso general de fotooxidación.....	22
Figura 4. Reducción del <i>Band-gap</i>	25
Figura 5. Diagrama metodología del proceso	28
Figura 6. Montaje experimental para el tratamiento del TiO_2	29
Figura 7. Diagrama del proceso por pasos	31
Figura 8. Colorante <i>Orange II</i> . (a) Forma comercial (b) Solución de Or II	35
Figura 9. Partes del montaje aplicación fotocatalítica. (a) Caja (b) Tapa con lámpara	36
Figura 10. TiO_2 (a) Soportado sobre el portamuestras (b) Depositado dentro del vaso de precipitado	37
Figura 11. Almacenamiento de muestras.	38
Figura 12. Espectros de reflectancia difusa para TiO_2 tratado con H_2 (a) 520°C (b) 650°C (c) 750°C y (d) 100 ml/min de H_2	39
Figura 13. Degradación de Or II respecto al tiempo.	45
Figura 14. Degradación de Or II con muestra de 650°C	46

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Número de pruebas de diseño experimental	30
Tabla 2. Valores del <i>Band-gap</i> para el TiO ₂ tratado con H ₂	40
Tabla 3. Datos L*a*b* para cada muestra a 520°C	41
Tabla 4. Datos L*a*b* para cada muestra a 650°C	41
Tabla 5. Datos L*a*b* para cada muestra a 750°C.....	41
Tabla 6. Resultados fases cristalinas	43
Tabla 7. Parámetros L*a*b* después de la degradación de Or II	47
Tabla 8. Comparación parámetros L*a*b*	47
Tabla 9. Comparación de cromaticidad	48

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Pruebas preliminares	61
ANEXO B. Determinación del <i>Band—gap</i>	64
ANEXO C. Cromaticidad.....	66
ANEXO D. Espectros difracción de rayos X.	69
ANEXO E. Curva de calibración de <i>Orange II</i>	70
ANEXO F. Fijación del TiO_2	71
ANEXO G. Lámparas de LED's	73
ANEXO H. Pruebas de espectrofotometría para lámpara de LED's	76
ANEXO I. Análisis estadístico	78

Índice de Abreviaturas

PCB.....	Tarjeta de circuito impresa
UV.....	Ultravioleta
Vis.....	Visible
BC.....	Banda de Conducción
BV.....	Banda de Valencia
K-M.....	Kubelka-Munk
e^-	Electrón
h^+	Hueco
Redox.....	Óxido-Reducción
Or II.....	Orange II
F_0	Estadístico de contraste de prueba
F_c	Estadístico de contraste crítico
SS.....	Suma de cuadrados
MS.....	Suma de cuadrados medios

RESUMEN

TÍTULO: FABRICACIÓN Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CROMÁTICA DE NANOPARTÍCULAS COLOREADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE LA REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS*.

AUTORES: ESTEBAN MENESES VIVIESCAS, JHOAN ANDERSON YELA GETIAL**.

PALABRAS CLAVE: ABSORBANCIA, BAND-GAP, REFLECTANCIA DIFUSA.

DESCRIPCIÓN: La reducción con hidrógeno del TiO_2 puede mejorar sus propiedades fotocatalíticas aumentando su espectro de absorción hacia el rango de luz visible. Para esto se lleva a cabo un tratamiento el cual consiste en pasar un flujo de hidrógeno a través de una cantidad determinada de TiO_2 Degussa P25 a temperaturas elevadas. Las técnicas usadas para determinar los cambios generados por el tratamiento con hidrógeno son reflectancia difusa y difracción de rayos X. Adicional, se realizan cálculos de parámetros como el *Band-gap* y parámetros cuantitativos de color. Para determinar la estabilidad cromática del TiO_2 tratado se realiza un análisis por medio de la técnica de reflectancia difusa y además por medio de imágenes de las muestras usando las herramientas de *Optprop* y *Adobe Photoshop CS6*. Por último, la degradación de colorante Orange II a una concentración de 10 ppm, donde el TiO_2 fue excitado por medio de una lámpara monocromática con una longitud de onda cercana a los 645 nm fue usada como prueba catalítica.

Como consecuencia del proceso de reducción con hidrógeno se obtiene un cambio en la coloración del TiO_2 desde el blanco hacia el azul, teniendo que este cambio cromático es estable con el tiempo, y además se observa que es posible la degradación del colorante por medio de la incidencia de luz visible sobre el catalizador.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD.

.ABSTRACT

TITLE: FABRICATION AND CHROMATIC STABILITY ANALYSIS OF TITANIUM DIOXIDE COLORED NANOPARTICLES BY HYDROGEN REDUCTION FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS*.

AUTHORS: ESTEBAN MENESES VIVIESCAS, JHOAN ANDERSON YELAGETIAL**.

KEY WORDS: ABSORBANCE, BAND-GAP, DIFFUSE REFLECTANCE.

DESCRIPTION: Hydrogen reduction of TiO₂ can improve photocatalytic properties increasing its absorption spectrum toward the visible light range. This treatment involves passing a flow of hydrogen through a mass of TiO₂ Degussa P25 at high temperatures. The techniques used to determine the changes generated by hydrotreating are diffuse reflectance and X-ray diffraction. Further, are taken calculates of parameters such as Band-gap and the color quantitative parameters. Concerning the color stability, it was performed an analysis through diffuse reflectance technique and also by samples pictures using tools like Optprop and Adobe Photoshop CS6. Finally, as photocatalytic application it is the degradation of the dye Orange II with a concentration of 10 ppm where TiO₂ was excited by a lamp which emits at a wavelength near to 645 nm.

As a result of this process is obtained a change in the TiO₂ color from white to blue, with this color change is stable over time, and also shows that is possible the degradation of the dye through the light visible incidence on the catalyst.

* *Work degree*

** *Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD.*

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio es un semiconductor que es ampliamente utilizado en la química y en la ciencia de los materiales. Debido a su comportamiento catalítico^[1] es utilizado en catálisis heterogénea, como fotocatalizador. Esta aplicación es prometedora para purificación de aguas residuales, industriales y domésticas dado que puede degradar contaminantes químicos, como el benceno, microorganismos y varios tipos de colorantes en componentes como dióxido de carbono, agua y ácido mineral.^[2]

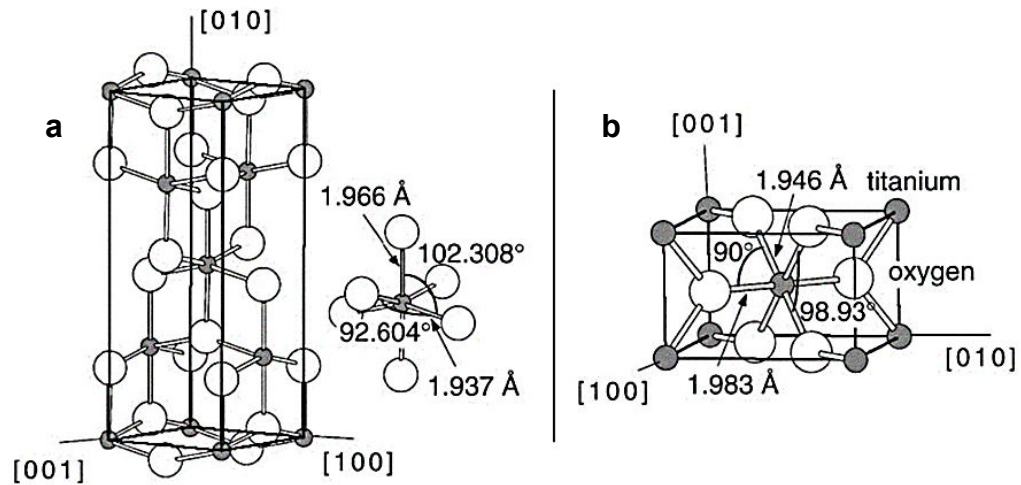
El dióxido de titanio es relativamente de bajo costo y no es tóxico lo que facilita su manipulación. Presenta un gran número de aplicaciones^[3] en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, en la industria cosmética como pigmento blanco y en los materiales como protector contra la corrosión y recubrimiento óptico.^[4] Al ser química y biológicamente inerte también es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas,^[5] como la fabricación de implantes dentales y óseos,^[6] debido principalmente a su compatibilidad con los tejidos humanos.^[5]

La forma comercial más popular del TiO_2 es producida por la compañía alemana Degussa bajo el nombre de P25, conteniendo alrededor del 75% de anatasa y el 25% de rutilo. El TiO_2 Degussa P25 se caracteriza por su excelente fotoactividad.^[7]

Por otra parte, en cuanto a la estructura que posee este semiconductor, se tienen tres grandes polimorfos estables, anatasa, rutilo y brookita.^[3] La dependencia del tamaño de partícula con la estabilidad de las diversas fases del TiO_2 ha sido estudiada recientemente, donde el rutilo es la fase más estable para las partículas por encima de 35 nm de tamaño, la anatasa es la fase más estable para las nanopartículas por debajo de 11 nm y la brookita se ha encontrado como la fase más estable para las nanopartículas en el intervalo de 11-35 nm.^[8]

En las estructuras, anatasa y rutilo, la unidad básica consiste de un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno ubicados de forma similar a un octaedro, esta organización atómica se ve ilustrada en la Figura 1. En cada una de las estructuras los dos enlaces entre el titanio y el oxígeno son ligeramente más largos que los espacios del octaedro. Como características destacables de cada estructura se tiene que para el caso de la anatasa se observa una considerable desviación de 90° en los ángulos de enlace y para el rutilo se tiene que junto con los octaedros cercanos se comparten entre sí una de las esquinas, la de tipo $\langle 110 \rangle$, y de esta forma se apilan a lo largo de su eje con un ángulo de 90° .^[4] Aunque el rutilo es la fase más estable, la anatasa es la fase más activa ya que presenta una mayor área superficial y densidad de sitios activos para la adsorción de componentes y la catálisis.^[7]

Figura 1. Estructura de la celda unidad del cristal de TiO_2 en fase (a) anatasa, ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) y (b) rutilo ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$).



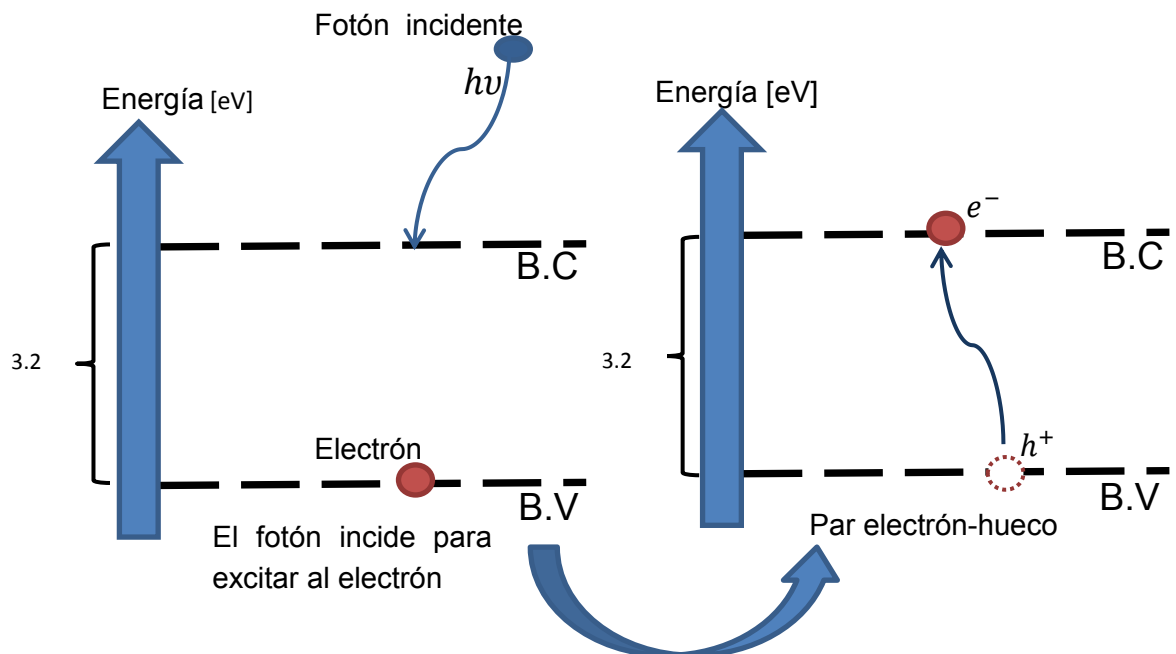
Fuente: Ulrike Diebold^[4].

El TiO_2 posee la capacidad de activarse por medio de la incidencia de la luz sobre él, lo que lo convierte en un fotocatalizador. La principal diferencia que existe entre fotocatalisis y catálisis convencional es el modo de activación que éstas emplean y es que, a diferencia de la catálisis donde se emplea la activación térmica, en fotocatalisis se emplean los fotones como forma de activación.^[10] La fotocatalisis puede ser llevada a cabo en diferentes medios como lo son soluciones acuosas,^[11] componentes orgánicos en fase líquida^[12] y también puede ocurrir en fases gaseosas.^[13]

La fotocatalisis es generalmente considerada como la catálisis de una reacción fotoquímica sobre una superficie sólida, por lo general, como fotocatalizador es usado un semiconductor como lo es TiO_2 . El mecanismo de la fotocatalisis

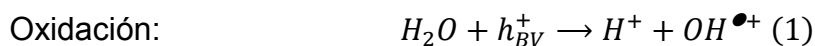
consiste en una excitación fotónica, constituyendo el paso inicial de la activación del catalizador, luego, aquellos fotones con energía superior a la del ancho de banda o *Band-gap* son absorbidos por el catalizador (pero no por los reactivos, como ocurre en un proceso fotoquímico en fase absorbida),^[7] cediendo energía a los electrones situados en la banda de valencia (BV) y, una vez excitados, tienen la energía cinética suficiente como para ocupar un estado energético de la banda de conducción (BC). De esta forma, se crean pares electrón (e^-) - hueco (h^+) sobre la superficie del semiconductor, hallándose los primeros en la banda de conducción y los segundos en la banda de valencia^[9] como se puede observar en la Figura 2 para el caso particular del TiO_2 .

Figura 2. Generación par electrón-hueco para el TiO_2



Simultáneamente, ocurre una absorción espontánea de reactivos (líquidos o gaseosos) y de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o una transferencia de fotohuecos hacia las moléculas donadoras, aunque en realidad la transferencia de fotohuecos corresponde a la transferencia de electrones desde las moléculas donadoras hacia el semiconductor. Posteriormente, cada ion reacciona para formar los intermedios y luego los productos finales.^[7]

Esto también puede ser visto como la existencia de dos reacciones electroquímicas, que implican huecos y electrones electrogenerados. La primera reacción, una oxidación que implica a los agujeros o huecos fotogenerados y, la segunda, una reducción que implica a los electrones fotogenerados. Ambos procesos deben ser equilibrados con precisión para que el fotocatalizador no experimente cambios, lo que es, después de todo, uno de los requisitos básicos para un catalizador.^[8] Como ejemplo de estas reacciones se tiene para un medio acuoso que:

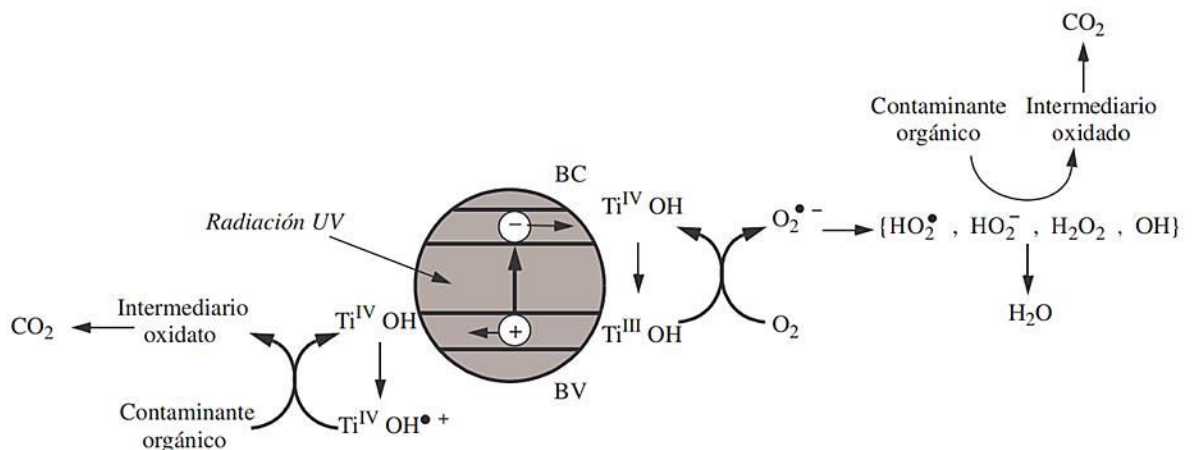


En las reacciones 1 y 2 se puede observar que el hueco de carga positiva (h_{BV}^+) puede oxidar moléculas de agua para formar radicales libres hidroxilo ($OH^{\bullet+}$). En los casos de purificación de agua, los radicales hidroxilos resultantes son el principal agente que ataca las moléculas de los contaminantes químicos o a las células de los microorganismos. Por otra parte, el electrón excitado (e_{BC}^-) puede

reaccionar con una molécula de oxígeno disuelta para formar radicales de oxígeno ($O_2^{\bullet-}$), los cuales también son activos hacia los contaminantes orgánicos.^[2]

Se sabe que sobre la superficie del dióxido de titanio, existen moléculas hidroxilo (-OH) adsorbidas en la forma $Ti^{IV}OH$. Los huecos generados por la radiación oxidan a las especies $Ti^{IV}OH$ formando radicales $Ti^{IV}\cdot OH$ que degradan directamente al compuesto orgánico. Los fotoelectrones pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III} , quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales libres (que se muestran en la Figura 3), degradando finalmente al compuesto orgánico contaminante.^[14]

Figura 3. Proceso general de fotoxidación



Fuente: Erika G Tuesta y Abel Gutarra^[14].

Para el caso específico del TiO_2 su band gap (3.23 eV para la fase anatasa) hace que éste solo sea activo en la región UV, es decir, en un rango de 300-400 nm. Este rango de radiaciones son las únicas con la energía suficiente para excitarlo por tanto solo se puede aprovechar alrededor de un 4% de la radiación del

espectro de luz solar lo que representa un desaprovechamiento del aproximadamente 96% de esta radiación.^[9] Esto ha hecho que la aplicación del TiO₂ en procesos fotocatalíticos a gran escala esté limitada por la necesidad de radiación UV para su activación haciendo el proceso energéticamente más costoso y desperdiciando el máximo potencial de la radiación solar, ya que es predominantemente visible e infrarroja.^[7]

Entre las posibles alternativas para aumentar este rango de absorción se incluyen el dopaje o tratamiento del TiO₂ con impurezas metálicas y con átomos no metálicos. Especialmente en los últimos años, el dopaje con no metales se ha convertido en el más atractivo; diversos elementos no metálicos tales como N, C, S, B, H, y F, han sido estudiados como factores que pueden aumentar el umbral de absorción del TiO₂ en el rango visible y proporcionarle una actividad fotocatalítica cuando se irradia con luz visible. Entre estos elementos resalta el uso del hidrógeno como dopante para reducir el *Band-gap* del TiO₂^[27].

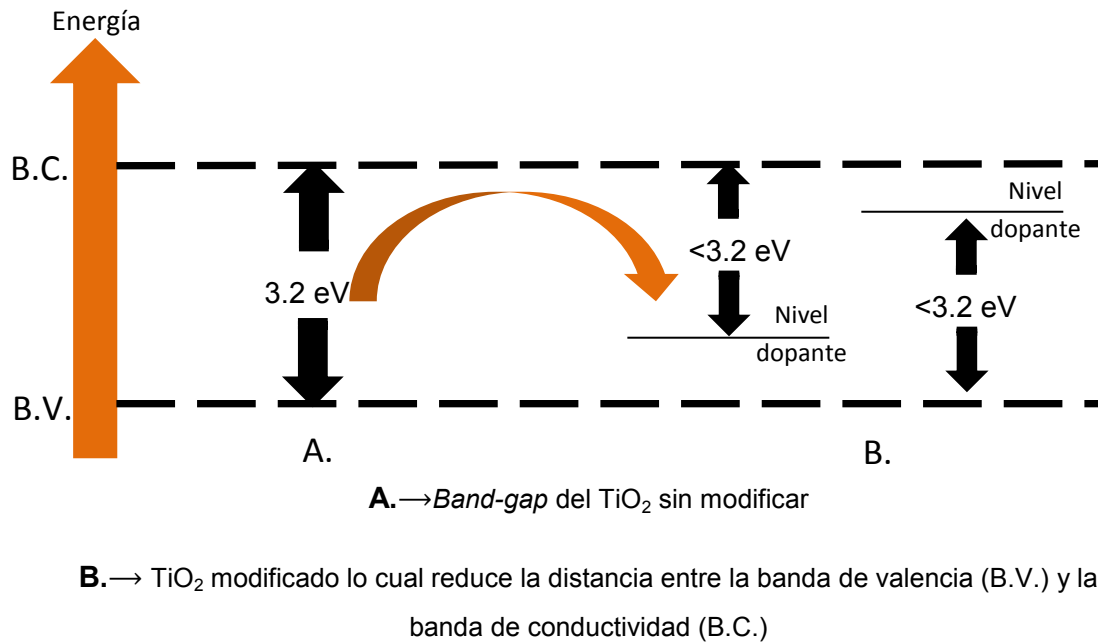
Investigaciones^{[15],[16],[17]} anteriores han demostrado un cambio significativo en la reducción del *Band-gap* usando hidrógeno como dopante lo cual también se ve influenciado por el método de preparación del TiO₂, por ejemplo, se tiene que para la disociación del agua por fotoelectroquímica, en donde el TiO₂ fue preparado en forma de nanotubos, se confirmó que el tratamiento con hidrógeno es una estrategia adecuada para mejorar el rendimiento del fotocatalizador.^[15] En otro caso se prepararon muestras de materiales mesoporosos ordenados de TiO₂ y se concluyó el aumento de la fotorrespuesta desde la luz UV hasta las regiones de luz visible e infrarroja mejorando también la actividad fotocatalítica.^[16] También está la preparación de microsferas de nanocables de TiO₂ bajo una atmósfera de

hidrógeno donde se exhibe una mejora en la absorción de luz visible y una actividad fotocatalítica altamente mejorada lo cual se atribuye a la mejora de la absorción óptica y eficiente separación fotogenerada de los pares electrón-hueco inducida por los enlaces Ti-H de la superficie.^[17]

Investigaciones también demuestran que el hidrógeno crea defectos puntuales en la estructura cristalina del TiO₂ ya que la interacción entre la “matriz huésped” del TiO₂ y la molécula de H₂ a altas temperaturas da lugar a vacancias de oxígeno que retrasan la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco.^[18] La hidrogenación del TiO₂ crea una capa desordenada en la superficie de este, provocando absorción desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano, acompañado por un cambio de color espectral y la mejora sustancial de la actividad fotocatalítica con energía solar. Visto de otra forma, a través del dopaje con hidrógeno lo que sucede es que la absorción óptica del TiO₂ puede modificarse como resultado de las transiciones electrónicas desde los orbitales 2p o 3p del dopante a los orbitales 3d del Ti.^[19]

Este mejoramiento en el rango de absorción del TiO₂ trae implícita la reducción de su *Band-gap*. Este cambio en el *Band-gap* del TiO₂ luego del dopaje con hidrógeno se muestra de manera sencilla en la siguiente figura:

Figura 4. Reducción del *Band-gap*.



Por otra parte, se encontró que la coloración de muestras reducidas con hidrógeno puede ser azul o negra, dependiendo de la temperatura de reducción, confirmando que la hidrogenación depende de la superficie expuesta. Por otro lado, el uso de la velocidad de enfriamiento muy lenta o exposición instantánea al aire da lugar a una coloración gris, haciendo alusión a un reordenamiento de la red de TiO_2 en una forma más estequiométrica y, en algunos casos, la reducción de muestras cristalinas (TiO_2 Degussa P25) genera polvos de color azul pálido.^[20]

El empleo de la actividad fotocatalítica del TiO_2 ha tenido dos grandes aplicaciones, el tratamiento del agua y el tratamiento del aire, esto debido a que,

como se ha mencionado anteriormente, el TiO_2 puede degradar ciertos compuestos presentes en cualquiera de las dos fases, líquida o gaseosa. Los tratamientos del agua con este fotocatalizador han sido numerosos y se han llevado a cabo pruebas para la degradación de componentes contaminantes en aguas residuales como el *Orange II* (Or II).^[21]

El Or II es ampliamente usado en la industria textil, posee una alta estabilidad, por lo tanto las aguas contaminadas con este compuesto no pueden ser tratadas mediante cloración. Adicionalmente, su tamaño de partícula hace de la separación por filtración con membrana, un proceso muy lento y costoso, y la biodegradación genera sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas.^[21] Esto hace pensar en otras alternativas para su degradación como es el uso del TiO_2 .

El Or II contiene un grupo cromóforo (-N=N-) el cual es un componente típico de colorantes azoicos. La forma en que se degrada este colorante con ayuda del TiO_2 se debe gracias a la adición electrofílica por parte de $\bullet\text{OH}$ sobre los enlaces N=N del Or II, conduciendo así a la formación de componentes como el ácido 4-aminobenzenosulfónico y 1-amino-2-naftol. Posteriormente la degradación de estos y otros componentes intermedios genera moléculas de anillos heterocíclicos y estos a su vez pueden ser rotos por la acción del $\bullet\text{OH}$ en componentes como el ácido ftálico. Finalmente, los últimos componentes son degradados en moléculas más pequeñas junto con CO_2 y H_2O .^[22]

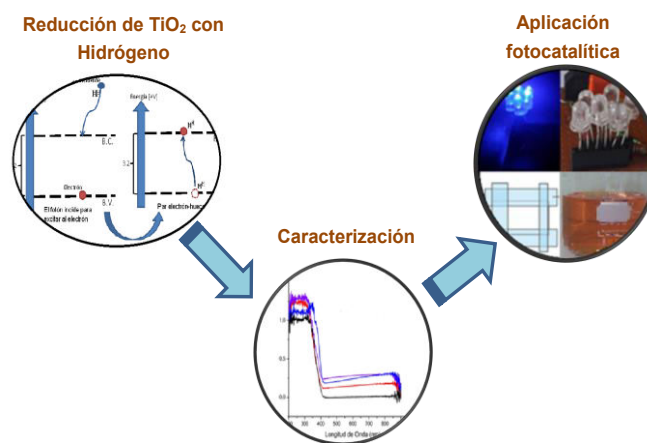
A diferencia de otras investigaciones^{[21],[22],[27]} en este trabajo se busca la interacción de dos variables importantes, como es el flujo de hidrógeno y la temperatura, para determinar la dependencia que existe entre ellas respecto a la estabilidad cromática del TiO₂ y su desempeño en aplicaciones fotocatalíticas. Para lograr esta finalidad se establecen los siguientes objetivos:

- Encontrar las condiciones apropiadas para lograr la reducción del TiO₂ mediante tratamiento con hidrógeno.
- Obtener nanopartículas de TiO₂ coloreadas mediante un tratamiento térmico de reducción con hidrógeno.
- Medir la fotoactividad por medio de reacciones fotocatalíticas.
- Analizar la estabilidad de las partículas en una atmósfera con presencia de aire.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La metodología desarrollada para este proyecto se realizó en tres etapas fundamentales como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Diagrama metodología del proceso

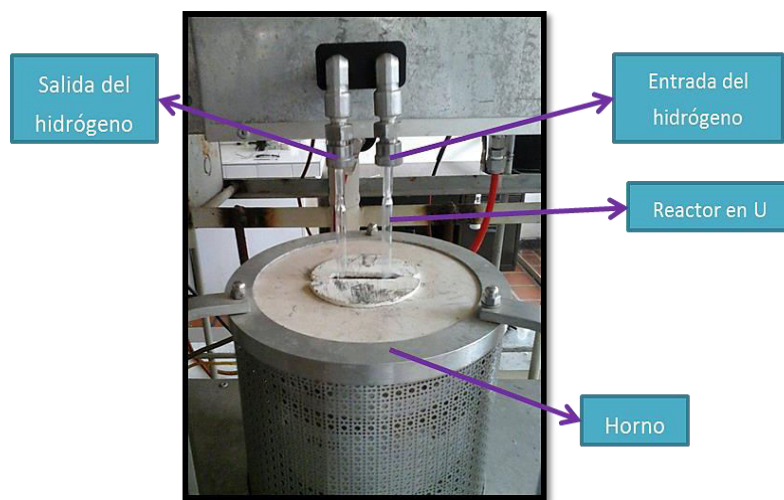


1.1. REDUCCIÓN DE TiO₂ CON HIDRÓGENO

Los reactivos usados para realizar este proyecto de investigación fueron hidrógeno UAP grado 5.0 y TiO₂ en su forma comercial, Degussa P25.

Para la reducción del TiO₂ se necesitó un montaje como el de la Figura 6, este montaje permite el tratamiento del TiO₂ tanto con un flujo de hidrógeno como a una temperatura especificada por tener un horno con su respectivo controlador.

Figura 6. Montaje experimental para el tratamiento del TiO_2



1.1.1. Diseño de experimentos. En las pruebas preliminares (Anexo A), al igual que en la literatura, se observa que el valor de la temperatura influye en el cambio de coloración en el TiO_2 lo que a su vez representa el mejoramiento de la absorción de luz del fotocatalizador. Por otro lado, el H_2 es quien se encarga de reducir al TiO_2 lo que en esencia es la causa del mejoramiento de las propiedades de este y por lo tanto el valor del flujo se convierte en la segunda variable decisiva en el proceso.^[27]

El diseño experimental está conformado por las siguientes variables con sus respectivos valores como se muestra en la Tabla 1. Se hizo un diseño de experimentos factorial 3^k para llevar a cabo las pruebas con un valor de $k=2$ (número de variables).

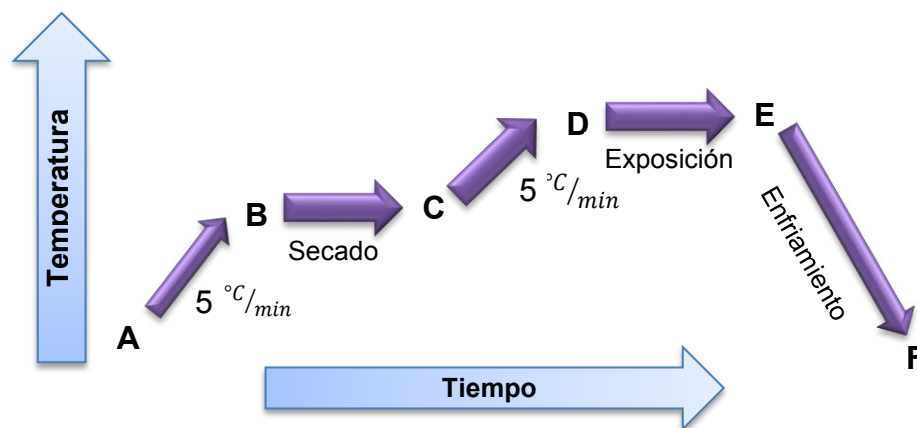
Tabla 1. Número de pruebas de diseño experimental

	30 ml/min	60 ml/min	100 ml/min
520°C	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
650°C	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6
750°C	Prueba 7	-----	Prueba 8

El tratamiento de la muestra de TiO_2 se llevó a cabo mediante tres pasos, los cuales se encuentran ilustrados en la Figura 7 y detallados a continuación:

1. Secado: con el objetivo de garantizar resultados confiables para su posterior análisis, las muestras fueron sometidas a un secado con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min y a una temperatura de 120°C buscando que el agua presente en la masa de catalizador se evapore y sea removida por el flujo de gas.
2. Exposición: es la etapa principal del proceso en donde se busca, manteniendo una temperatura constante, que durante un determinado tiempo la muestra se reduzca con un flujo de hidrógeno.
3. Enfriamiento: Evitando cambios de temperatura bruscos, luego de que la mufla es apagada, la muestra es dejada en el reactor de calcinación para que se enfríe durante un tiempo igual al de exposición y posteriormente es retirada para su almacenamiento y posterior caracterización.

Figura 7. Diagrama del proceso por pasos



A→ Toma de la muestra: Temperatura ambiente / Tiempo cero.

B→ Comienzo del secado: Temperatura de secado (120°C).

C→ Finalización del secado: Tiempo de secado (2 horas).

D→ Comienzo de la exposición: Temperatura de exposición (Depende de la prueba).

E→ Finalización de la exposición: Tiempo de exposición (Generalmente de 2 horas).

F→ Recolección de la muestra: Tiempo de enfriamiento (2 horas).

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la caracterización de las muestras de TiO_2 reducidas con H_2 se emplearon principalmente dos técnicas con el fin de determinar qué cambios sufre el material como causa del tratamiento. Como primer técnica se tiene la reflectancia difusa donde se puede conocer el rango de longitudes de onda en que el TiO_2 puede absorber. Junto con esta técnica se tienen herramientas complementarias como lo son la función modificada de *Kubelka-Munk*, para determinar el *Band-gap*, y la aplicación *Optprop* del *software Matlab* con la cual se pueden calcular valores que

ayudan a fijar el color que posee la muestra. La segunda técnica es la difracción de rayos X con la cual se pretende determinar el cambio en las fases cristalinas (anatasa y rutilo) del TiO_2 tratado.

1.2.1. Reflectancia difusa. Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos en un rango de 400 a 900 nm, abarcando la región Vis del espectro electromagnético y un intervalo de muestreo de 1 nm. Para ello se empleó un espectrofotómetro UV-Visible *Shimadzu UV-2401 PC* equipado con una esfera de integración, utilizando BaSO_4 como referencia (99% reflectancia) y empleando una lámpara de Wolframio para la región visible.

- **Determinación del *Band-gap***: La teoría de *Kubelka-Munk* se utilizó para la determinación del *Band-gap*, esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función *Kubelka-Munk* (K-M) se describe como se observa en la ecuación 3.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

Donde R es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación que es reflejada.^[24]

El *Band-gap* se determina mediante la función modificada de K-M al multiplicar $F(R)$ por $h\nu$ y utilizando el coeficiente de transición electrónica ($n=1/2$) correspondiente a una transmisión directa como se muestra en la ecuación 4.

$$(F(R) * h\nu)^{1/2} \quad (4)$$

Se debe graficar la función modificada de K-M vs. Energía. En esta gráfica existe un régimen lineal que denota el comienzo de la absorción. La ubicación en el eje de la energía, donde la recta cruza es la energía de banda prohibida,^[25] como se especifica en el Anexo B.

- **Determinación de la cromaticidad:** Los parámetros de CIELAB¹ se calcularon con la aplicación Optprop de Matlab, siendo una caja de herramientas para diversas conversiones de color y cálculos matemáticos. Para este trabajo se utilizó la función Roo2lab que emplea los datos de reflectancia normalizados en el rango visible (380-780nm) y longitudes de onda, así como un iluminante establecido. Para los cálculos realizados se utilizó el iluminante estándar CIE D50 el cual hace referencia a la luz del día con una temperatura de color aproximada de 5.000 K. Después de establecidos los parámetros $L^*a^*b^*$ (explicados en el Anexo C) se halló una diferencia de color total (ΔE) respecto a la muestra de referencia, mediante la ecuación 5.

¹ Modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta \alpha^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

Donde ΔL^{*2} hace referencia a la diferencia entre luz y oscuridad de la muestra de referencia y la muestra medida, $\Delta \alpha^{*2}$ representa la diferencia entre rojo y verde y Δb^{*2} la diferencia entre amarillo y azul.^[23]

En cuanto a la estabilidad cromática también se hizo uso del software Adobe Photoshop CS6, analizando las imágenes generadas por una cámara CANON D60 con sensor CMOS APS-C 18MP y lente 18-55mm Canon.

1.2.2. Difracción de rayos X. La identificación de las fases presentes en cada uno de los materiales fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos X, empleando la base de datos PDF-2 del ICDD². Se utilizó un difractómetro *BRUKER* modelo *D8 ADVANCE*, operando con geometría *DaVinci*, con radiación Cu-K α 1 y detector lineal LynxEye, con voltaje de 40 kV, corriente 30 mA, filtro de Níquel y con tipo de barrido a pasos.

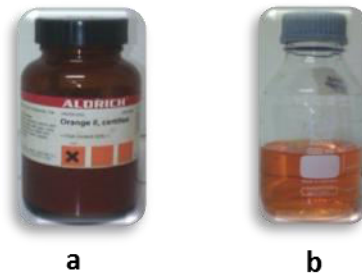
Las mediciones se hicieron en un rango de 3.5°-70° (2 θ). Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras se realizaron mediante la comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 y los análisis cuantitativos se realizaron mediante el refinamiento por el Método de *Rietveld* entre el perfil observado y los perfiles encontrados en la base de datos de la ICDD sin considerar el porcentaje de material amorfo.

² *International Center for Diffraction Data*

1.3. APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA

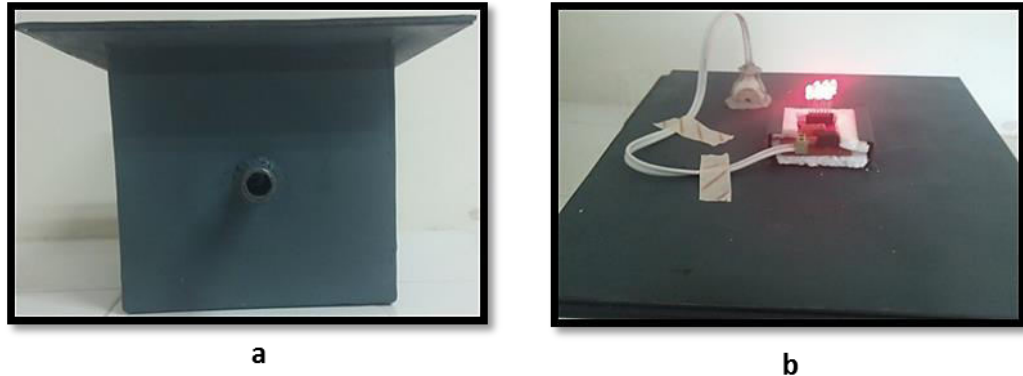
Por último, para la aplicación fotocatalítica se hace uso del colorante Or II con una concentración de 10 ppm, Figura 8. Para la aplicación fotocatalítica se diseñó un montaje que involucra tanto una caja como una lámpara de bombillos leds. La lámpara se diseñó de tal manera que se pudiera intercambiar los leds³ de diferente color (Anexo G), y así elegir el más adecuado para la degradación. La caja está conformada por una tapa la cual posee un soporte para ubicar la lámpara que fotoactiva al TiO_2 y el recipiente que contiene el colorante a degradar, Figura 9. Las concentraciones de Or II se determinaron mediante espectroscopia UV-Vis utilizando una curva de calibración con concentraciones estándar de Or II, como se muestra en el Anexo E.

Figura 8. Colorante Orange II. (a) Forma comercial (b) Solución de Or II



³ La caracterización y obtención de la longitud de onda de cada uno de los diferentes leds que conforman la lámpara se puede ver en el **Anexo H**

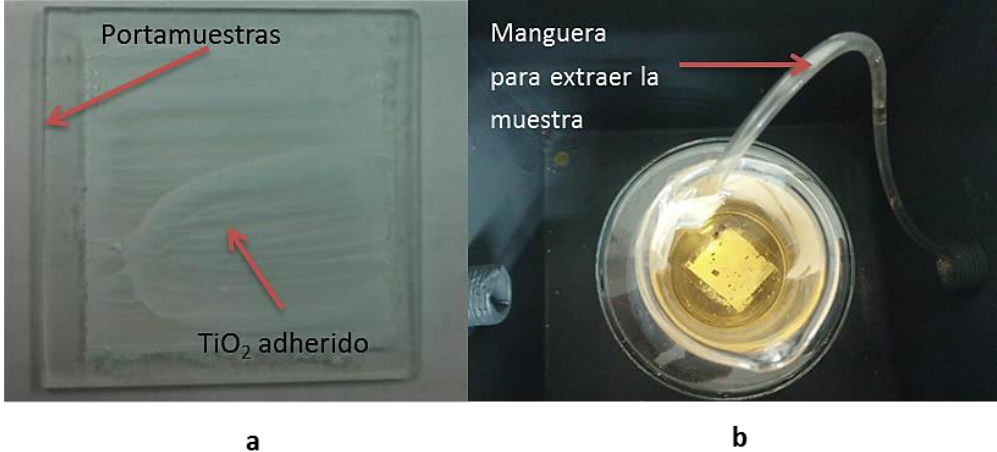
Figura 9. Partes del montaje para la aplicación fotocatalítica (a) Caja (b) Tapa con lámpara.



Como se explicó anteriormente, el TiO_2 tiene la capacidad de degradar compuestos contaminantes como el Or II en productos menos o nada nocivos para el medio ambiente como CO_2 y H_2O . Para llevar a cabo este proceso se tiene un montaje conformado por las partes mostradas en la Figura 9, garantizando que el catalizador junto con la solución de Or II no estén expuestos a factores externos que puedan afectar el proceso de degradación como puede ser la incidencia de luz solar o la deposición de partículas del medio. Por un orificio de la caja, se ubicó una manguera (Figura 10.b) para de esta manera extraer, con ayuda de una jeringa, cada muestra de Or II (2 ml) y así poderse llevar al UV-Vis y medir su concentración, además con esto se garantiza un volumen constante pues las muestras son devueltas al recipiente.

El catalizador fue soportado sobre láminas de vidrio (Figura 10 a), usando el método explicado en el Anexo F, y depositado dentro de un vaso de precipitado con un volumen de 30 ml de solución de Or II con una concentración de 10 ppm, Figura 10b.

Figura 10. TiO_2 (a) Soportado sobre el portamuestras y (b) depositado dentro del vaso de precipitado.



2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados fueron obtenidos a partir de cada una de las muestras por separado las cuales fueron almacenadas en pequeños recipientes sellados, como se muestra en la Figura 11, y guardados bajo sombra. Cada uno de los recipientes lleva un número distintivo para saber bajo qué condiciones fue tratada la muestra de acuerdo a los datos tomados en el cuaderno de laboratorio.

Figura 11. Almacenamiento de muestras.

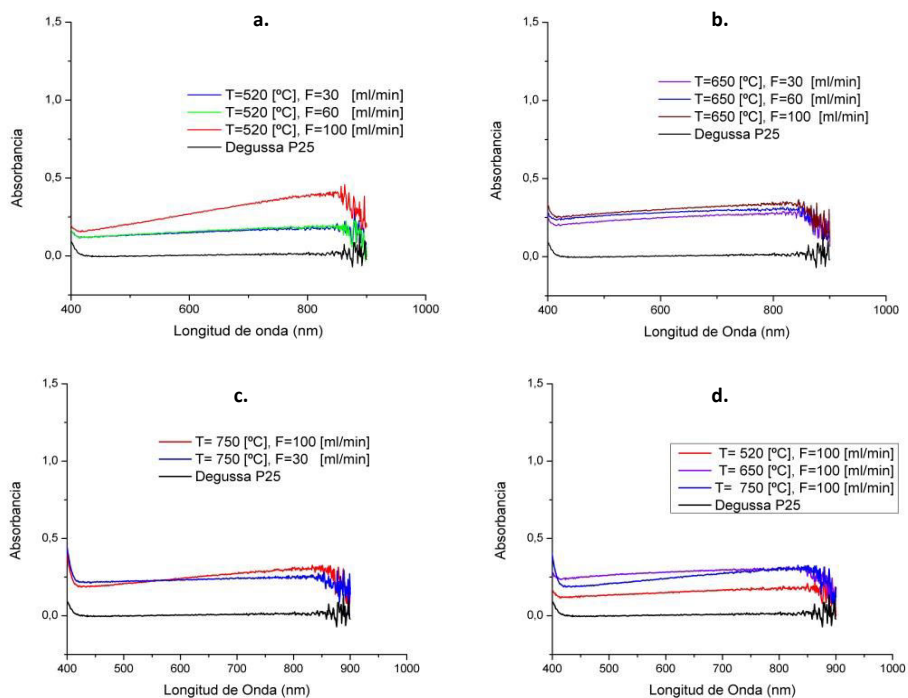


2.1. CARACTERIZACIÓN POR REFLECTANCIA DIFUSA

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras indican un comportamiento similar ya que el valor de absorbancia aumenta en todos los casos dentro del rango de longitud correspondiente a la luz visible (380-780 nm) como se muestra en la Figura 12.

Todos los espectros correspondientes a cada una de la muestras se encuentran comparados con el TiO₂ Degussa sin tratar, teniendo este como un punto de referencia, y se observa que efectivamente la absorbancia para el fotocatalizador sin tratar en el rango de longitud de onda visible es cero. En cuanto a la relación que guardan el flujo de hidrógeno y la temperatura respecto al incremento en la absorción, se tiene que el cambio de flujo, a excepción de temperaturas bajas (Figura 12 a.), no fue muy influyente. Sin embargo, el aumento de la temperatura si deja ver un aumento significativo de la absorbancia desde temperaturas bajas, 520°C, hasta llegar a los 650°C donde el cambio ya es despreciable respecto a la muestra tratada a 750°C (Figura 12 d.).

Figura 12. Espectros de reflectancia difusa para TiO₂ tratado con H₂ a: (a) 520°C (b) 650°C (c) 750°C y (d) 100 ml/min de H₂



2.1.1. Determinación del *Band-gap*. El mejoramiento en la absorción del TiO₂ puede ser atribuido a varios factores y uno de ellos es el *Band-gap* y la posible reducción de su valor estándar.^[3] Para determinar el *Band-gap* se usa la función de K-M modificado como se muestra en el Anexo B. Los valores numéricos del *Band-gap* de cada una de las muestras modificadas se muestran en la Tabla 2.

Se puede observar que los valores del *Band-gap* disminuyen conforme la temperatura aumenta, comportamiento que concuerda con lo observado en los espectros de reflectancia difusa (Figura 12) en donde la absorbancia aumentaba directamente proporcional a la temperatura. Las propiedades anteriores, absorbancia y *Band-gap*, pueden estar relacionadas a que un menor *Band-gap* permite que fotones de menor energía logren ser absorbidos por el TiO₂, aumentando así su rango de absorbancia.^[26] Respecto al flujo de hidrógeno, el comportamiento del *Band-gap* no refleja variación, pues se observan valores constantes a excepción de la temperatura de 650°C donde varía levemente pero sin mostrar una tendencia clara.

Tabla 2. Valores del *Band-gap* para el TiO₂ tratado con H₂

Temperatura [°C]	Flujo de H ₂ [ml/min]	Band Gap [eV]	ΔE [eV]
Degussa P25	----	3,21	---
520	30	3,20	0,00684
520	60	3,20	0,00965
520	100	3,20	0,0151
650	30	3,16	0,04703
650	60	3,05	0,15926
650	100	3,14	0,06703
750	30	3,00	0,21591
750	100	3,00	0,20664

2.1.2. Cromaticidad. La cromaticidad de las muestras de TiO₂ tratadas con hidrógeno se analiza con base a los siguientes valores obtenidos a partir de la aplicación Optprop del software Matlab:

Tabla 3. Datos L*a*b* para cada muestra a 520°C

Muestras		T=520 [°C]					
Flujo [ml/min]	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
Degussa P25	89,548	-0,972	-1,037				
30	64,887	-1,612	-4,362	24,661	0,640	3,325	24,892
60	64,109	-1,545	-5,498	25,439	0,573	4,461	25,833
100	51,729	-5,076	-13,879	37,819	4,104	12,842	40,150

Tabla 4. Datos L*a*b* para cada muestra a 650°C

Muestras		T=650 [°C]					
Flujo [ml/min]	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
30	48,061	-0,997	-4,652	41,487	0,025	3,615	41,646
60	46,123	-1,262	-5,125	43,425	0,290	4,088	43,617
100	51,882	-0,978	-5,452	37,666	0,006	4,415	37,923

Tabla 5. Datos L*a*b* para cada muestra a 750°C

Muestras		T=750 [°C]					
Flujo [ml/min]	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
30	53,394	-0,757	-2,019	36,154	0,215	0,982	36,167
100	53,508	-2,999	-7,143	36,040	2,027	6,106	36,609

De la Tabla 3 a la Tabla 5 se tienen tabulados los valores para cada parámetro $L^*a^*b^*$ indicando de forma cuantitativa la tonalidad que el fotocatalizador toma después del tratamiento con el flujo de H_2 y a una determinada temperatura, como se especifica en el Anexo C.

El parámetro L^* , el cual indica la luminosidad, disminuye su valor a medida que la temperatura aumenta, alejándose del blanco. La disminución de la luminosidad indica una apariencia más opaca en el material lo cual coincide con la apariencia que muestra el TiO_2 tratado. En cuanto a los valores de a^* y b^* , los cuales tienden a ser más negativos con el aumento de la temperatura, muestran que la coloración tiende al verde y al azul. Visualmente las muestras poseen una tonalidad azul celeste lo cual coincide con el valor mostrado por el parámetro b^* .

Para analizar la diferencia entre las muestras a diferentes flujos y temperaturas se halla el ΔE el cual representa la diferencia de color métrica entre dos sólidos opacos, no fluorescentes y uniformemente coloreados. De esto se concluye que el aumento del flujo de hidrógeno no refleja una tendencia fija en todas las muestras, solo para las muestras de $520^\circ C$ se observa una leve disminución del ΔE conforme aumenta el flujo.

2.2. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para esta prueba se realizó un estudio cuantitativo de las fases cristalinas presentes en cada muestra. Para realizar esta prueba se escogieron las tres

muestras tratadas con el mayor flujo de hidrógeno, 100 ml/min, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6. Resultados fases cristalinas

Prueba	Fase cristalina	Cantidad
520°C	Anatasa	81.9%
	Rutilo	18.1%
650°C	Anatasa	64.0%
	Rutilo	36.0%
750°C	Anatasa	0.0%
	Rutilo	100.0%

Estos resultados muestran que la fase rutilo fue aumentando a medida que aumenta la temperatura ya que comienza siendo la fase con menor porcentaje y aumenta hasta llegar a ser la única. Este comportamiento refleja lo esperado en la literatura^[27] ya que la formación de la fase rutilo se ve favorecida a altas temperaturas. Los espectros de difracción de rayos X para cada muestra pueden ser vistos en el Anexo D.

2.3. DEGRADACIÓN DEL Or II

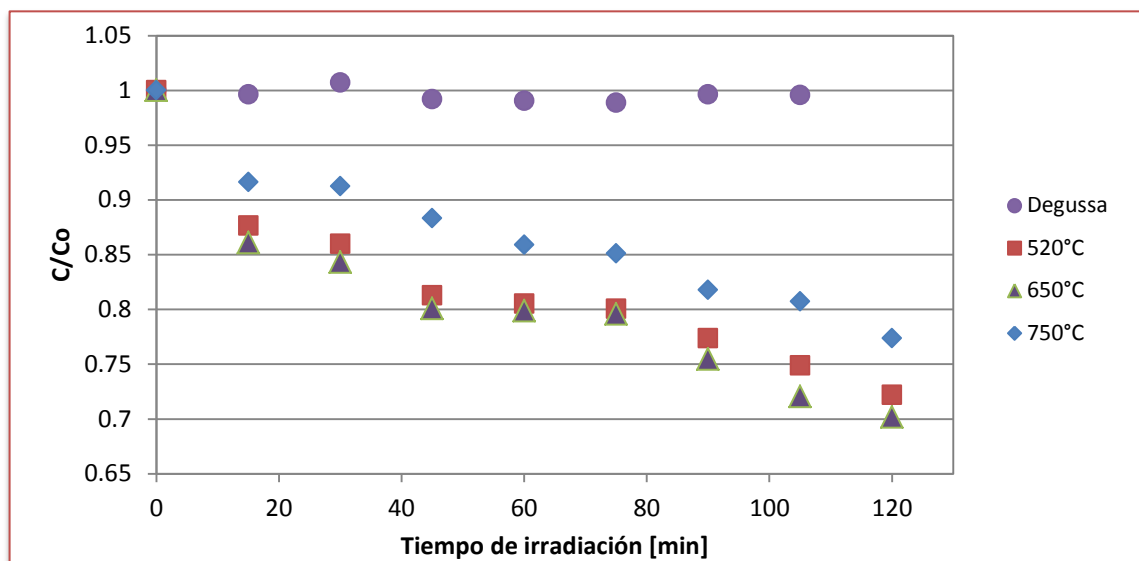
Para las pruebas fotocatalíticas se tomaron las tres muestras de TiO₂ tratadas con hidrógeno a un flujo de 100 ml/min. Además se escogió una lámpara de LED's rojos, fabricada como se muestra en el Anexo G, debido a que los espectros de absorbancia muestran valores más altos hacia este color. También se comprobó la longitud de onda que emite esta lámpara, como se muestra en el Anexo H, donde se observa que emite un haz de luz monocromático alrededor de los 645 nm.

Un aspecto importante es que la masa impregnada en cada una de los portamuestras de vidrio varía, ya que por el método usado (Anexo F) no logra una distribución uniforme y precisa a la hora de impregnar cada muestra. Para esto los datos obtenidos de la degradación fueron normalizados con la masa de TiO_2 impregnada en cada portamuestra como se muestra en la ecuación 6. Finalmente, se representa de la forma C/Co vs el tiempo de irradiación, donde Co es la concentración de la primera medición.

$$C = \frac{\text{Concentración Or II}}{\text{Masa impregnada } TiO_2} \left[\frac{ppm}{MgTiO_2} \right] \quad (6)$$

En los resultados obtenidos de la degradación del Or II, Figura 13, se observa que la muestra con mayor capacidad de degradación es la tratada a una temperatura de $650^\circ C$ y muestra un comportamiento similar a la muestra tratada a $520^\circ C$.

Figura 13. Degradación de Or II respecto al tiempo



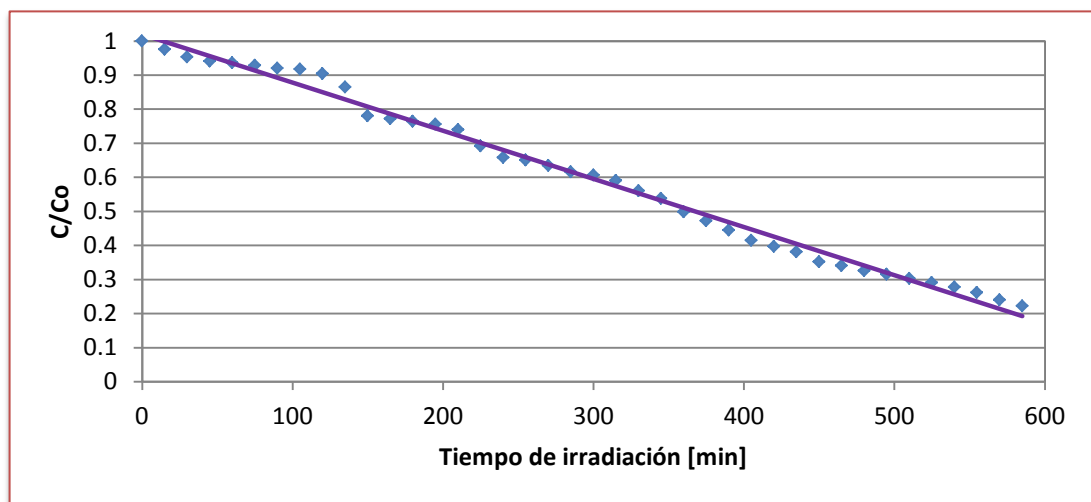
Estos comportamientos reflejan que la temperatura si influye en la fotoactividad del TiO_2 pero que no siempre es favorable, ya que para temperaturas muy altas, como es el caso de la muestra tratada a 750°C , su capacidad de fotodegradación fue menor que para los otros dos casos. En la Figura 13 se puede observar de manera general que la fotoactividad del TiO_2 tratado con H_2 si mejora en el rango de luz visible comparado con el TiO_2 Degussa sin tratar.

2.4. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD CROMÁTICA

Para examinar la estabilidad se usan tres maneras: por medio de la degradación de Or II, de los parámetros $L^*a^*b^*$ y de las imágenes analizadas en el *software Adobe Photoshop CS6*.

Para la estabilidad cromática por degradación del Or II se escogió la muestra que más degradó colorante, siendo la muestra tratada a 650°C, como se observa en la Figura 14. Esta muestra fue sujeta a un tiempo de reacción de 10 horas para así poder observar que tanto continuaba degradando.

Figura 14. Degradación de Or II con muestra de 650°C



En la Figura 14 se observa que el TiO_2 continua degradando a medida que transcurre el tiempo sin cambiar su comportamiento, probando que se mantiene estable bajo este medio.

La segunda manera de examinar la estabilidad cromática del TiO_2 coloreado consiste en llevar las muestras de nuevo a reflectancia difusa una vez realizada la prueba fotocatalítica y con los resultados obtenidos de absorción, calcular de nuevo los parámetros $L^*a^*b^*$, como se muestra en la Tabla 7, para compararlos

con los obtenidos antes de que las muestras se sometieran al proceso de degradación (ver Tabla 8).

Como se puede observar en la Tabla 7 el cambio en los parámetros $L^*a^*b^*$ fue mínimo en todos los valores, indicando un tono más claro, aunque este cambio no es significativo por lo que se considera que el catalizador sigue siendo cromáticamente estable.

Tabla 7. Parámetros $L^*a^*b^*$ después de la degradación de Or II

Muestra	F=100 [ml/min]						
Temperatura [°C]	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Degussa P25	89,548	-0,972	-1,037				
520	52,282	-4,864	-12,015	37,266	3,892	10,978	39,043
650	55,837	-0,722	-5,018	33,711	0,25	3,981	33,946
750	59,537	-2,138	-7,002	30,011	1,166	5,965	30,620

Tabla 8. Comparación de los parámetros $L^*a^*b^*$ antes y después de la degradación de Or II.




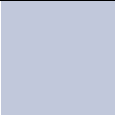

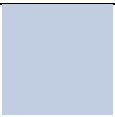

Muestra	Después			Antes		
Temperatura [°C]	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
520	52,282	-4,864	-12,015	51,729	-5,076	-13,879
650	55,837	-0,722	-5,018	51,882	-0,978	-5,452
750	59,537	-2,138	-7,002	53,508	-2,999	-7,143

Por último, en la Tabla 9 se tiene la comparación de las imágenes digitales de alta resolución tomadas a cada una de las muestras antes y después del proceso de

degradación. Además se tiene como punto de referencia una muestra de TiO₂ Degussa sin tratar.

Cabe aclarar que los parámetros L*a*b* generados a partir de la absorbancia dada por el método de reflectancia difusa y los generados por el *software Adode Photoshop CS6* son diferentes y no guardan una relación entre ellos debido a que las imágenes dependen de la cantidad de lámparas fluorescentes y el ángulo que se tiene para tomarlas. Al igual que en los parámetros L*a*b* obtenidos por medio de la absorción, se observa que el cambio de coloración no es significativo después de la degradación, por tanto también se determina que el catalizador mantiene su estabilidad cromática.

Tabla 9. Comparación de cromaticidad

Degussa P25		L*	90				
		a*	1				
		b*	-9				
Temperatura [°C]		Antes			Después		
520		L*	80		L*	82	
		a*	-2		a*	-2	
		b*	-13		b*	-14	
650		L*	80		L*	85	
		a*	0		a*	0	
		b*	-10		b*	-11	
750		L*	83		L*	82	
		a*	-1		a*	-2	
		b*	-11		b*	-11	

Adicionalmente se hizo un análisis de varianza de dos factores por medio del método Tukey^[31] para determinar la dependencia de la cromaticidad respecto a la temperatura, el flujo de hidrógeno y la interacción entre temperatura y flujo de hidrógeno. Como se explica en el (Anexo I), por medio del software Minitab. Donde se concluyó que la coloración de las muestras depende de la sinergia que mantienen la temperatura y el flujo de hidrógeno.

3. CONCLUSIONES

- A temperaturas superiores de 520 °C las partículas de dióxido de titanio reducido con hidrógeno son estables cromáticamente al ser expuestas a medios externos ya sea en medios acuosos o en presencia de gases como el aire.
- El dióxido de titanio reducido con hidrógeno a altas temperaturas presenta una mayor fotoactividad que el Degussa P25 al ser irradiado con una fuente de luz que emite a una longitud de onda de 625 nm, logrando una reducción completa del Or II en 5 horas con 30 minutos.
- Al analizar individualmente la dependencia de las variables temperatura y flujo de hidrógeno con respecto a la cromaticidad se tiene que esta solo depende de la temperatura, sin embargo al analizar la influencia de la interacción de ambas variables sobre la cromaticidad se observa que existe una influencia.
- La degradación del Or II guarda una relación con las cantidades de las fases cristalinas presentes en el catalizador ya que una vez solo está presente la fase rutilo se tiene que la degradación del colorante es menor en comparación con la degradación lograda mediante las muestras de catalizador reducidas a otras temperaturas.

- Visualmente se observa una coloración azul clara en las muestras tratadas lo cual se comprueba cuantitativamente con los parámetros $L^*a^*b^*$ los cuales indicaron una baja luminosidad (dado por el parámetro L) una tendencia hacia el verde (dado por el parámetro b) y una mayor tendencia hacia el azul (dado por el parámetro a).

RECOMENDACIONES

- Soportar el TiO_2 reducido con hidrógeno en materiales diferentes al vidrio, por ejemplo tipos textiles, metales, etc., buscando una mejor uniformidad de las capas sobre el material.
- Analizar la adherencia y espesor de la capa de partículas que quedan impregnadas sobre el soporte y así determinar el área expuesta al proceso catalítico.
- Llevar a cabo diferentes aplicaciones fotocatalíticas en las que TiO_2 reducido con hidrógeno pueda llegar a tener una mayor efectividad, como la reducción de CO_2 , degradación de otros componentes orgánicos y microorganismos.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FRANKING, Ryan A.; LANDIS, Elizabeth C. and HAMERS, Robert J. Highly Stable Molecular Layers on Nanocrystalline Anatase TiO₂ through Photochemical Grafting En: Langmuir Article. Agosto 2009. vol. 25, no. 18, p. 10676-1084.

[2] CHEN, Xu; RANGAIAH, G.P. and ZHAO, X. S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study. En: Industrial and Engineering Chemistry Research. Agosto 2014. vol. 53, no. 38, p. 14641-14649.

[3] CHEN, Haihan; NANAYAKKARA, Charith E. and GRASSIAN, Vicki H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. En: Chemical Reviews. Octubre 2012. vol. 112, no. 11, p. 5919-5948.

[4] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. En: Surface Science Reports. Octubre 2002. p. 53-229.

[5] SCHULER, Martin, *et al.* Biomedical interfaces: titanium surface technology for implants and cell carriers. En: Nanomedicine. Diciembre 2006. vol. 1, no. 4, p. 449-463.

[6] BOURIKAS, Kyriakos; KORDULIS, Christos and LYCOURGHIOTIS Alexis. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid-Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. En: Chemical Reviews. Septiembre 2014. vol. 114, no. 19, p. 9754-9823.

[7] PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés. ESTUDIO DE LA SENSIBILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON TETRASULFOFTALOCIANINAS METÁLICAS (TiO_2 -TSPcM, M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CICLOHEXANO. Trabajo de investigación Magíster en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2005. 73 p.

[8] FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong and TRYK Donald A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface Science Reports. Diciembre 2008. vol. 63, no. 12, p. 515-582.

[9] LEGUIZAMÓN, Juliana, *et al.* FOTOSENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 CON UN COLORANTE COMERCIAL PARA FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA. En: U.D.C.A. Actualidad y Divulgación Científica. Octubre 2010. vol. 13, no. 2, p. 185-190.

[10] HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. En: Catalysis Today. Octubre 1999. vol. 53, no.1, p. 115-129.

[11] SOMMA, Di, *et al.* A kinetic study of the simultaneous removal of EDDS and cupric ions from acidic aqueous solutions by TiO₂-based photocatalysis under artificial solar light irradiation and deaerated batch conditions. En: Chemical Engineering Journal. Junio 2015. vol. 270, p. 519-527.

[12] DÍAZ, Elena, *et al.* Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis. En: Catalysis Today. Mayo 2016. vol. 266, p. 168-174.

[13] VERBRUGGEN, Sammy W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement. En: Photochemistry and Photobiology. Septiembre 2015. vol. 24, p. 64-82.

[14] TUESTA, Erika G. y GUTARRA, Abel. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. En: REVCUNI. 2004.vol. 8, no. 2, p. 21-45.

[15] WANG, Gongming, *et al.* Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. En: Nano letters. Junio 2011. vol. 11, no. 7, p. 3026-3033.

[16] ZHOU, Wei, *et al.* Ordered Mesoporous Black TiO₂ as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst. En: Journal of the American Chemical Society. Junio 2014. vol. 136, no. 26, p. 9280-9283.

[17] ZHENG, Zhaoke, *et al.* Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity. En: Chemical Communications. Abril 2012. vol. 48, p. 5733-5735.

[18] NALDONI, Alberto, *et al.* Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. En: Journal of the American Chemical Society. Abril 2012. vol. 134, no. 18, p. 7600-7603.

[19] CHEN, Xiaobo, *et al.* Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. En: Science. Febrero 2011. vol 331, no. 6018, p. 746-750.

[20] SUN, Chenghua, *et al.* Hydrogen Incorporation and Storage in Well-Defined Nanocrystals of Anatase Titanium Dioxide. En: The journal of physical chemistry. Noviembre 2011. vol. 115, no. 51, p. 25590-25594.

[21] GÓMEZ ALDANA, Diana Marcela y MORENO ALMEIDA Liliana Marithza. Influencia de la plata como dopante del TiO₂ en procesos fotocatalíticos. Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2010. 50 p.

[22] CAI, Chun, *et al.* Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by Zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate. En: Separation and purification technology. Junio 2016. vol.165, p. 42-52.

[23] BRAVO LÓPEZ, Mayerly Karina y FLÓREZ MARIÑO, Saúl Andrés. Síntesis y estudio de estabilidad de pigmentos $(\text{Y,Zr})(\text{In,M})\text{O}_3$ (M=Mn, Fe, Cu). Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2016. 80 p.

[24] LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. En: Journal of Sol-Gel Science and technology. Enero 2012. vol. 61, no. 1, p. 1-7.

[25] VIEZBICKE, Brian D., *et al.* Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. En: Physica status solidi (b). Agosto 2015. vol. 252, no. 8, p. 1700-1710.

[26] PORTER, Jhon F. LI, Yu-Guang and CHAN, Chak K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO_2 . En: Journal of Materials Science. Abril 1999. vol. 34, no. 7, p. 1523-1531.

[27] LIU, H. *et al.* The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment. En: Chemosphere. Enero 2003. vol. 50, no. 1, p. 39-46.

[28] NGUYEN, The-Vinh; LEE, Hyun-Cheol and YANG, O-Bong. The effect of pre-thermal treatment of TiO₂ nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells. En: Solar energy materials and solar cells. Mayo 2006. vol. 90, no. 7-8, p. 967-981.

[29] ARRIETA VEGA, Wilfer Antonio. CAMPO GONZÁLEZ, Eusebio Gualberto. TECNOLOGIA LED APLICADA A LOS SISTEMAS DE ILUMINACION. Tesis de Grado para optar al título de Ingeniero Electricista. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2004. 181 p.

[30] MEDRANO ARIAS, Eduardo Alfredo. REDISEÑO E IMPLEMENTACION DE UN SISTEMA DE ILUMINACION PARA ESPACIOS PUBLICITARIOS USANDO LED RGB. Tesis para optar el Título de Ingeniero Electrónico. Pontificia Universidad Católica del Perú. 2010. 21 p.

[31] YANG, Meixi. Statical Analysis of Unreplicated Factorial Designs Using Contrasts. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree MASTER OF SCIENCE. Statesboro. Georgia Southern University. 2014. 83p.

BIBLIOGRAFÍA

BRAVO LÓPEZ, Mayerly Karina y FLÓREZ MARIÑO, Saúl Andrés. Síntesis y estudio de estabilidad de pigmentos (Y,Zr)(In,M)O₃ (M=Mn, Fe, Cu). Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2016. 80 p.

CHEN, Xiaobo, *et al.* Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. En: Science. Febrero 2011. vol 331, no. 6018, p. 746-750.

DÍAZ, Elena, *et al.* Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis. En: Catalysis Today. Mayo 2016. vol. 266, p. 168-174.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong and TRYK Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface Science Reports. Diciembre 2008. vol. 63, no. 12, p. 515-582.

LIU, H. *et al.* The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment. En: Chemosphere. Enero 2003. vol. 50, no. 1, p. 39-46.

LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. En: Journal of Sol-Gel Science and technology. Enero 2012. vol. 61, no. 1, p. 1-7.

SOMMA, Di, *et al.* A kinetic study of the simultaneous removal of EDDS and cupric ions from acidic aqueous solutions by TiO₂-based photocatalysis under artificial solar light irradiation and deaerated batch conditions. En: Chemical Engineering Journal. Junio 2015. vol. 270, p. 519-527.

TUESTA, Erika G. y GUTARRA, Abel. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. En: REVCUNI. 2004.vol. 8, no. 2, p. 21-45.

WANG, Gongming, *et al.* Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. En: Nano letters. Junio 2011. vol. 11, no. 7, p. 3026-3033.

ZHENG, Zhaoke, *et al.* Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity. En: Chemical Communications. Abril 2012. vol. 48, p. 5733-5735.

ANEXOS.

ANEXO A. Pruebas preliminares

En total un número de trece pruebas preliminares fueron llevadas a cabo con el fin de observar el comportamiento del TiO_2 variando distintas condiciones y así poder concluir si existen o no cambios sobre el fotocatalizador. Como suele suceder en todo acontecimiento real, muchas de las pruebas fueron erróneas y no mostraron resultados válidos por lo cual en algunas ocasiones se tuvieron que repetir.

Tabla A1. Datos pruebas preliminares

Prueba	Temperatura (°C)	Masa de TiO_2 (g)	Rampa de Temp. (°C/min)	Flujo de Hidrógeno (ml/min)	Tiempo de exposición (min)
1	500	0.4	-----	30	120
2	500	0.4	5	30	120
3	500	0.4	5	30	30
4	500	0.25	5	----	120
5	500	0.25	5	30	30
6	540	0.25	5	30	120
7	577	0.25	5	30	120
8	520	0.25	5	30	120
9	577	0.25	5	30	120
10	550	0.25	5	14.87	120
11	500	0.033	5	30	120
12	550	0.25	5	30	120
13	750	0.25	5	23.48	0

A continuación se muestra una breve descripción de los resultados obtenidos en cada prueba:

Prueba 1: Se percibe un cambio de color en la muestra, siendo de color “gris azulado” la muestra tratada con hidrógeno, diferente al blanco característico de la muestra original. Sin embargo, al exponerse esta muestra con el ambiente (al momento de retirar el reactor del soporte y de la mufla) su color empezó a tornarse nuevamente blanco y en aproximadamente 10 segundos ya se encontraba en su totalidad sin la coloración azul, es decir, totalmente blanco.

Prueba 2: Una vez la muestra pasó las 2 horas con una temperatura de 500°C y con flujo de hidrógeno constante se observó que poseía la misma tonalidad, “gris azulado”, que en la prueba anterior.

Esta tonalidad o color empezó a desvanecerse para dejar lugar de nuevo al blanco típico del TiO₂ sin tratar, solo que esta vez su cambio fue más lento.

El tiempo estabilizado para que el color azul desapareciera por completo fue de 11 minutos.

Prueba 3: Una vez la muestra pasó el tiempo de exposición se observó el mismo fenómeno que en la Prueba 2, el color de la muestra era azul se desvaneció 11 minutos después de apagada la mufla.

Prueba 4: Pasadas las 2 horas se observa la muestra sin dañar el montaje y se tiene que el color del TiO₂ sigue siendo blanco, es decir, la muestra no presentó ningún cambio por efecto del aumento de temperatura.

Prueba 5: Se sigue observando el mismo cambio de coloración (se vuelve de color azul) y, al apagar la mufla, de nuevo se observa que el color azul empieza a desvanecerse regresando totalmente al color blanco en aproximadamente 11 minutos.

Prueba 6: Pasadas las 2 horas de exposición la muestra de TiO_2 cuenta con un color azul igual al obtenido en las pruebas anteriores. Sin embargo, en esta ocasión, la muestra es puesta a enfriar y pasadas 2 horas de enfriamiento sigue presentando coloración azul e incluso después de que se ha cerrado el flujo de hidrógeno conserva esa coloración.

Prueba 7: La muestra de nuevo se torna de color azul claro una vez alcanza la temperatura final y una vez es dejada enfriar por 2 horas sigue siendo azul aunque con menor intensidad, es decir, ya no es tan azul como antes.

Prueba 8: Pasados 87 minutos, después de apagar la mufla, la muestra sigue con una tonalidad azul claro a excepción de una pequeña porción en la parte superior que si retomó al color blanco. Al extraer el reactor del soporte se observa que el azul disminuye su tonalidad al contacto con el medio ambiente.

Prueba 9: Al extraer la muestra la tonalidad azul que tiene el TiO_2 baja, en general, se observó lo mismo que en la Prueba 7.

Prueba 10: Se obtiene un TiO_2 con una coloración azul más leve que en las pruebas anteriores.

Prueba 11: El TiO_2 alcanza una coloración azul mientras se mantiene a una temperatura de 500°C y expuesto al hidrógeno, sin embargo, cuando es extraído del reactor, su color vuelve a ser blanco.

Prueba 12: Por los problemas obtenidos durante el proceso esta prueba no representa un resultado confiable para análisis posteriores.

Prueba 13: Prueba fallida.

ANEXO B. Determinación del *Band-gap*

El procedimiento para calcular la energía de *Band-gap* de las curvas F(R) vs Energía de la función modificada de *Kubelka- Munk* es el siguiente:

1. Calcular las energías de Band-Gap por medio de la ecuación de Planck a partir de la longitud de onda.

$$E(eV) = hv = h \frac{c}{\lambda(m)} \quad (1)$$

$$\text{Donde: } h = 4.13566733 * 10^{-15} eV.s \quad ; \quad c = 2,9979248 * 10^{17} \frac{nm}{s}$$

Convertir los valores de absorbancia (A) en porcentaje de reflectancia (%R).

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (2)$$

$$\%R = \frac{1}{10^A} * 100 \quad (3)$$

2. Corregir el porcentaje de reflectancia:

$$100\% - 1\% = 99\% \text{ Reflectancia} \quad (4) \quad R(\infty) = \frac{\%R * 0,99}{100} \quad (5)$$

3. Aplicar la función *Kubelka-Munk* (F(R))

$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2 * R(\infty)} \quad (6)$$

4. Graficar la función *Kubelka-Munk* vs Energía

$$(F(R(\infty)) * E)^n \quad (7); \quad n = \frac{1}{2} \rightarrow \text{Transmisión directa}$$

El procedimiento anterior se hace para calcular experimentalmente el *Band-gap* del TiO₂ comercial Degussa P25.

Figura B1. Bang-Gap de TiO₂ Degussa P25

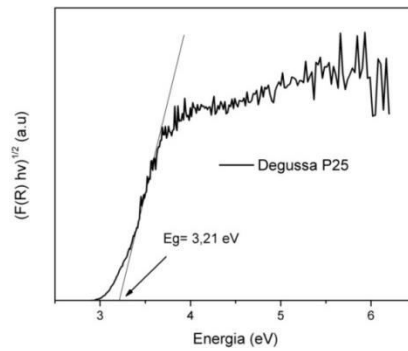
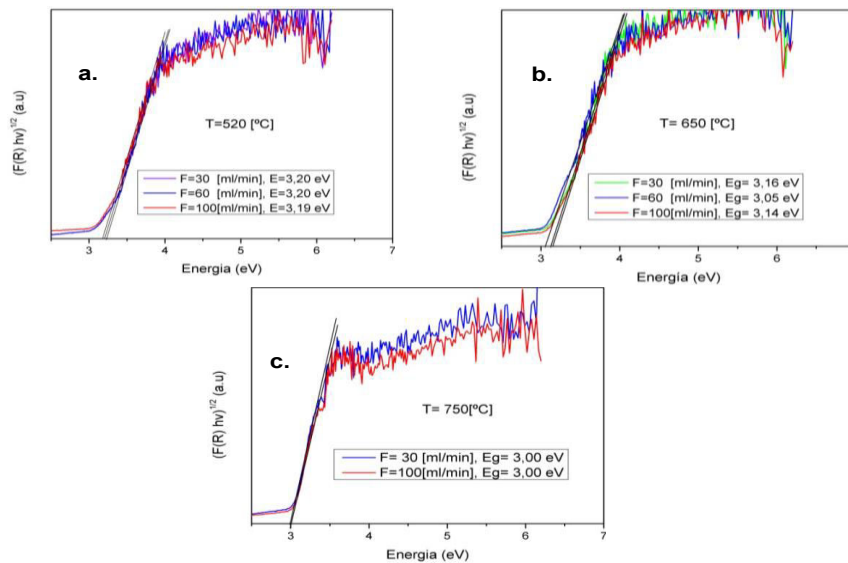


Figura B2. Determinación gráfica del Band-gap para el TiO₂ tratado con H₂ a una temperatura de: (a) 520°C (b) 650°C y (c) 750°C.



ANEXO C. Cromaticidad

Ciencia que estudia el color y cuyo objetivo es expresar los colores y sus atributos perceptuales mediante números, ya que existe la necesidad de estandarizarlos para poder clasificarlos y reproducirlos.

Debe notarse que el color es una característica subjetiva, pues sólo existe en el ojo y en el cerebro del observador humano, no siendo una característica propia de un objeto. Los objetos devuelven la luz que no absorben hacia su entorno y el campo visual interpreta las radiaciones electromagnéticas emitidas. Los fotorreceptores del ojo humano son los conos de la retina, de los que existen diferentes tipos, con sensibilidades diferentes a las distintas partes del espectro luminoso. Los descriptores perceptuales del color son:

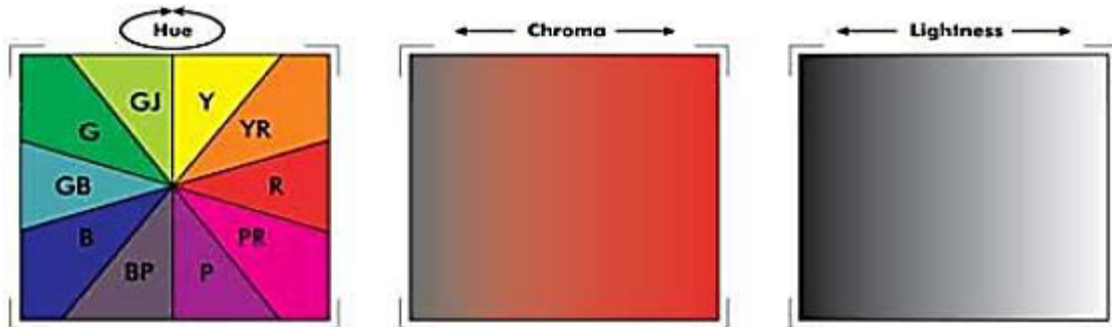
Tono o matiz: es el término utilizado para la característica "popularmente" llamada color. Es el color mismo. Es el factor que permite describir al color en términos de longitudes de onda de la luz (sistema en el que se basa el Sistema CIE). En condiciones óptimas, el ojo puede distinguir alrededor de doscientos tonos diferentes.

Saturación: indica la medida de la pureza de un color. Cuanto más saturado esté un color, más intenso y vivo aparece. Cuando un color pierde saturación, se va aproximando al gris neutro.

Luminosidad o brillo: es la medida de la claridad u oscuridad de un color; se corresponde con la escala de grises del color dado.

No se debe confundir luminosidad con intensidad de un color. Aunque sea menos visible, un rosado apagado (correspondiente al rojo con baja saturación) es más luminoso que el rojo intenso (muy saturado), como se observa en la Figura C1.

Figura C1. Descriptores perceptuales del color



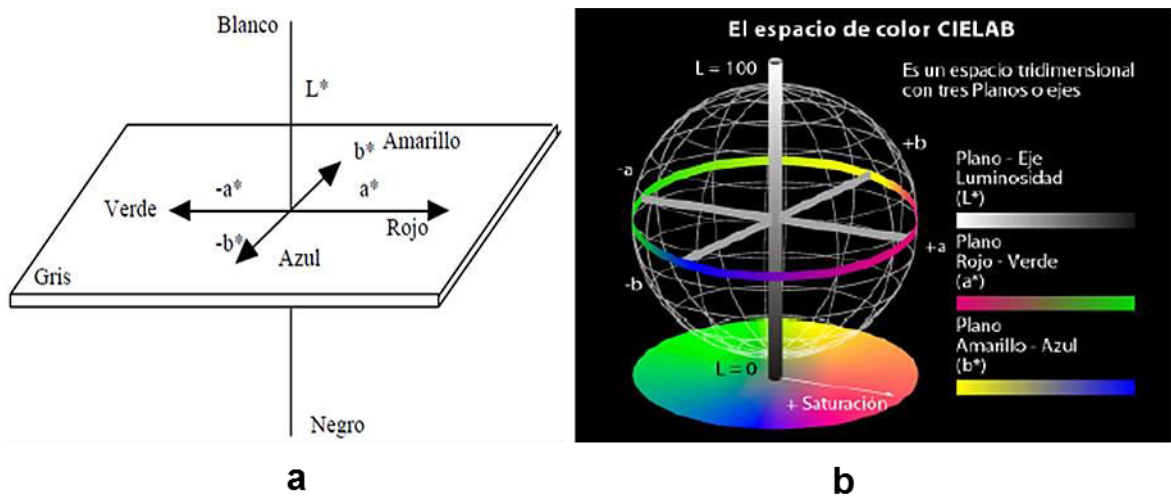
Sistema de color CIE L^* , A^* , B^* (CIELAB)

El CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB) es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por CIE. Los tres parámetros en el modelo representan la luminosidad de color (L^* , $L^*=0$ rendimientos negro y $L^*=100$ indica blanca), su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo), como se muestra en la Figura C2.

El propósito principal es producir un espacio de color que sea más "perceptivamente lineal" que otros modelos de color. Perceptivamente lineal significa que un cambio de la misma cantidad en un valor de color debe producir un cambio casi de la misma importancia visual. Lo anterior puede mejorar la

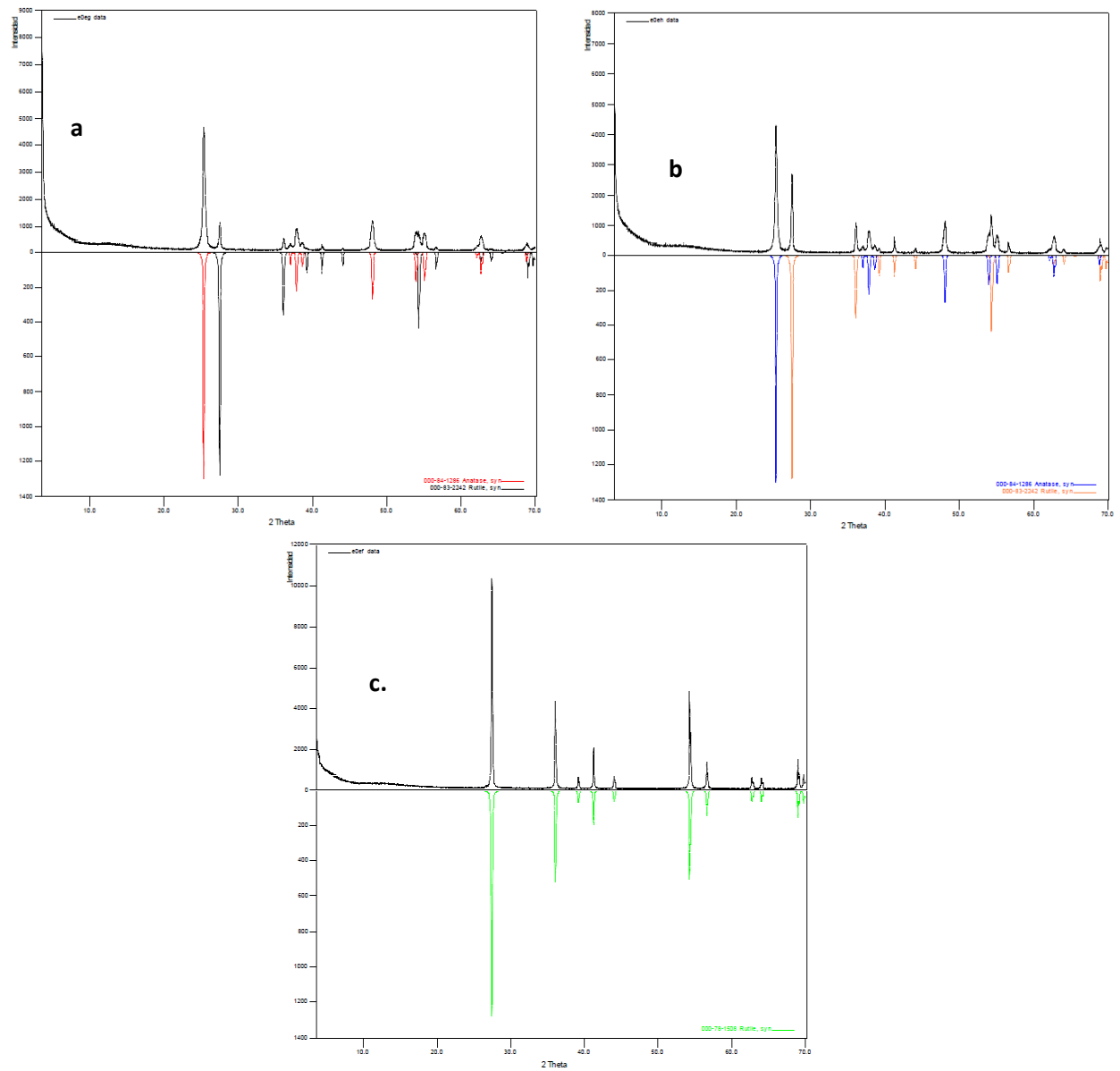
reproducción de tonos cuando se almacenan colores en valores de precisión limitada.

Figura C2 (a) Espacio de color CIELAB, (b) Espacio tridimensional CIELAB



ANEXO D. Espectros difracción de rayos X.

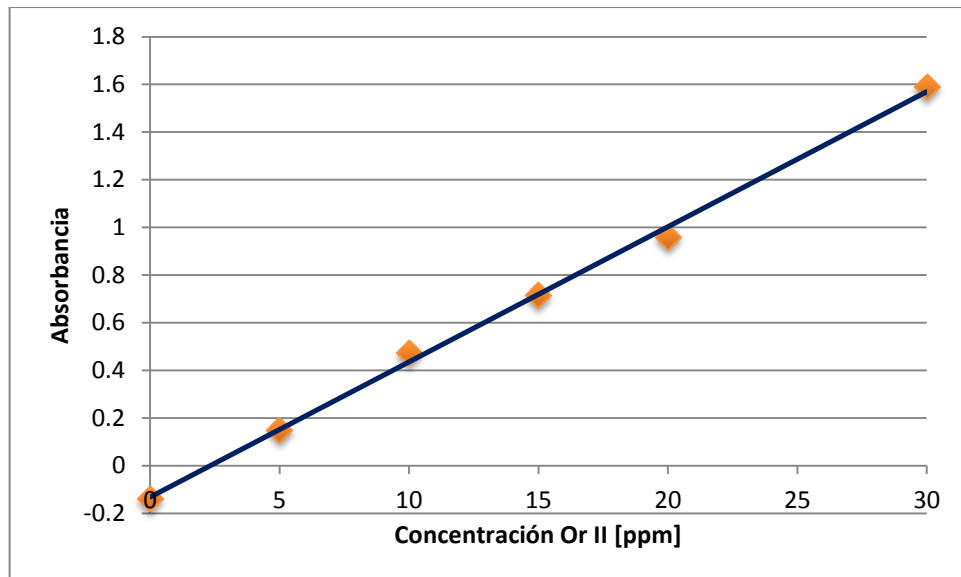
Figura D1. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la fase identificada en la muestra tratada a: (a) 520°C (b) 650°C y (c) 750°C



ANEXO E. Curva de calibración de Orange II

Para relacionar la absorbancia con la concentración del colorante Or II se tiene la siguiente gráfica realizada a partir de concentraciones estándar:

Figura E1. Curva de calibración Orange II



La gráfica muestra un comportamiento casi lineal por lo que se tiene una aproximación cuya ecuación es:

$$y = 0.0576x - 0.1392$$

Y cuya regresión lineal tiene un valor de:

$$R^2 = 0.9931$$

ANEXO F. Fijación del TiO₂

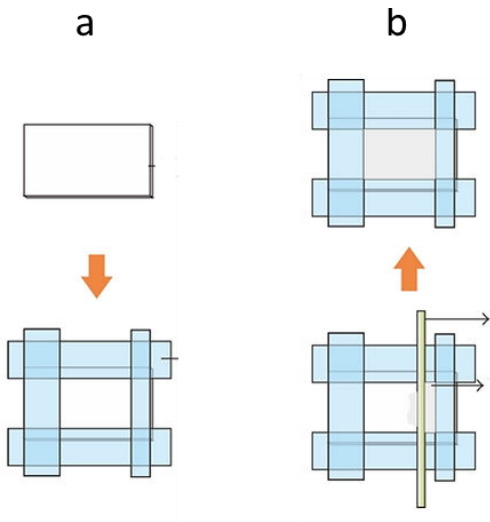
Para llevar a cabo la fijación del TiO₂ sobre una superficie y así llevar a cabo la degradación del Or II se tomó como procedimiento la técnica del Doctor Blade junto con la preparación de una mezcla.^[28] Los elementos utilizados fueron:

- Portamuestras de vidrio.
- Propanol.
- TiO₂.
- Macero.
- Espátula.

El procedimiento cuenta con los siguientes pasos:

1. Determinación del área: Con ayuda de cinta adhesiva se delimita el borde del portamuestras con el fin de establecer el área de impregnación.
2. Elaboración de la mezcla: Se deposita la masa de TiO₂ dentro del matraz y luego se agrega el propanol. De inmediato se comienza a macerar hasta que la mezcla toma una consistencia algo líquida.
3. Impregnación: La mezcla se deposita sobre el portamuestras y con ayuda de una espátula es esparcido por toda la superficie buscando crear una capa lo más uniforme posible.
4. Calentamiento: El portamuestras impregnado es llevado a un horno y se lleva a una temperatura de 450°C durante 30 minutos.

Figura F1. Determinación del área (a) e impregnación (b)



ANEXO G. Lámparas de LED's

El led es un diodo que emite luz (Light emitting Diode) el cual es un semiconductor y está hecho fundamentalmente de silicio.^[29] Los LED's ofrecen decisivas ventajas gracias a su avanzada tecnología, que los convierte en una alternativa real a las lámparas convencionales en muchas aplicaciones. Los diodos que emiten luz son semiconductores compuestos que convierten la corriente eléctrica directamente en luz.^[30]

En particular, las propiedades de cuasi-monocromaticidad, direccionalidad de la luz emitida, durabilidad y bajo consumo, propician la directa aplicación de estos emisores en lámparas, si la energía que se necesita es pequeña, se tendrá que dicha energía se emitirá en ondas infrarrojas relativamente de baja frecuencia, si el material necesitara más energía para que se produzca el paso de la corriente, las ondas que emitirá el diodo tendrían más energía y se pasaría de emitir luz infrarroja a roja, naranja, amarilla, verde, azul, violeta y ultravioleta. Es decir el diodo emitiría luz monocromática en el espectro visible.^[29]

MATERIALES

- 6 LED's azules
- 6 LED's morados
- 6 LED's rojos
- 1 Puente de diodos BR1 120V/ 3A [KBPC802]
- 1 Capacitor 1 μ F/ 250 V
- 1 Resistencia 470K Ω / 1W
- 1 switch 120 V/ 6A
- 1 Resistencia 100 Ω / 0.5 W

- 1 Bornera 2 pines

Figura G1. Simulación de Lámpara con LED's (Azul), mediante el programa Proteus.

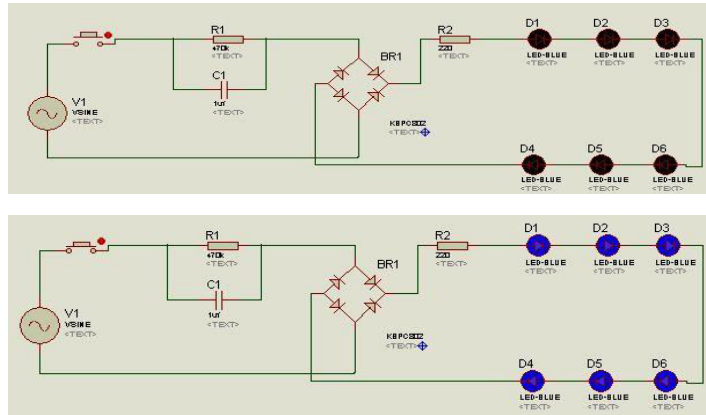


Figura G2. Simulación de Lámpara con LED's (Morado), mediante el programa Proteus

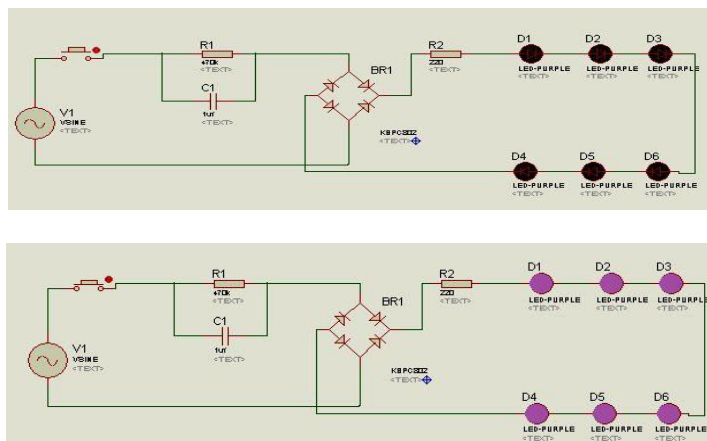


Figura G3. Simulación de Lámpara con LED's (Rojo), mediante el programa Proteus

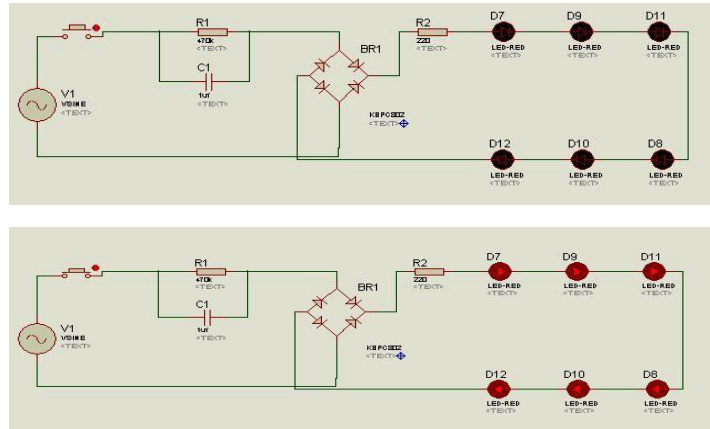


Figura G4. Tarjeta de Circuito impresa (PCB) de lampara de LED's

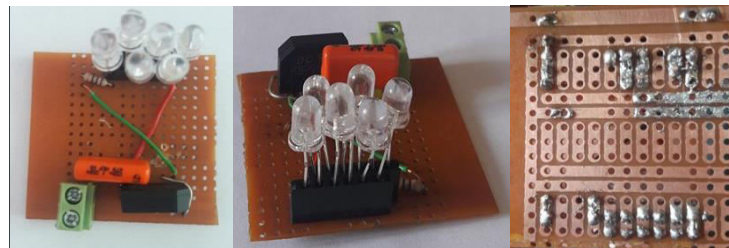
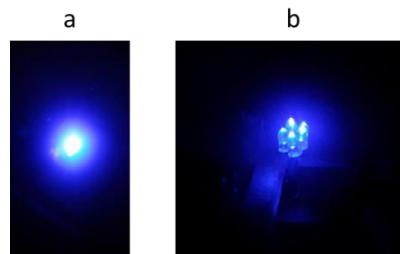


Figura G5. (PCB) de lampara de LED's encendida (a) Vista superior, (b) Vista frontal

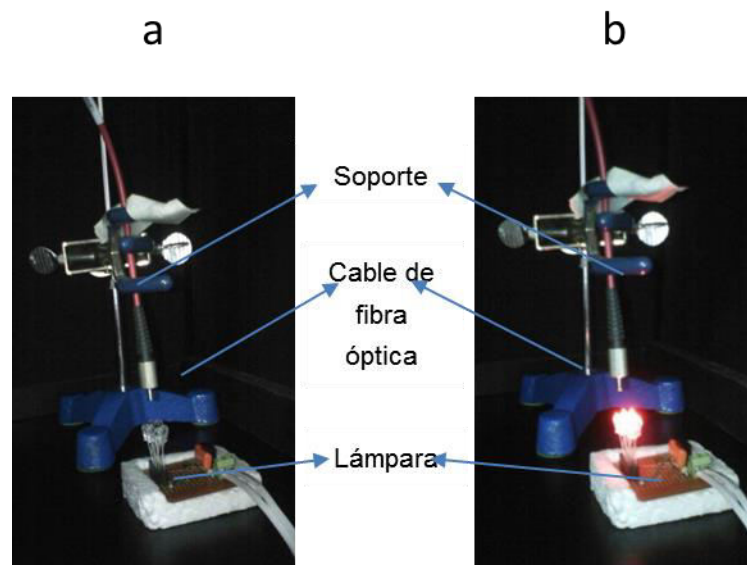


ANEXO H. Prueba de espectrofotometría para lámparas LED's.

Un aspecto importante es saber con exactitud el rango de longitud de onda en el cual emiten las lámparas LED's ya que es fundamental conocer el tipo de haz que incide en la muestra de catalizador.

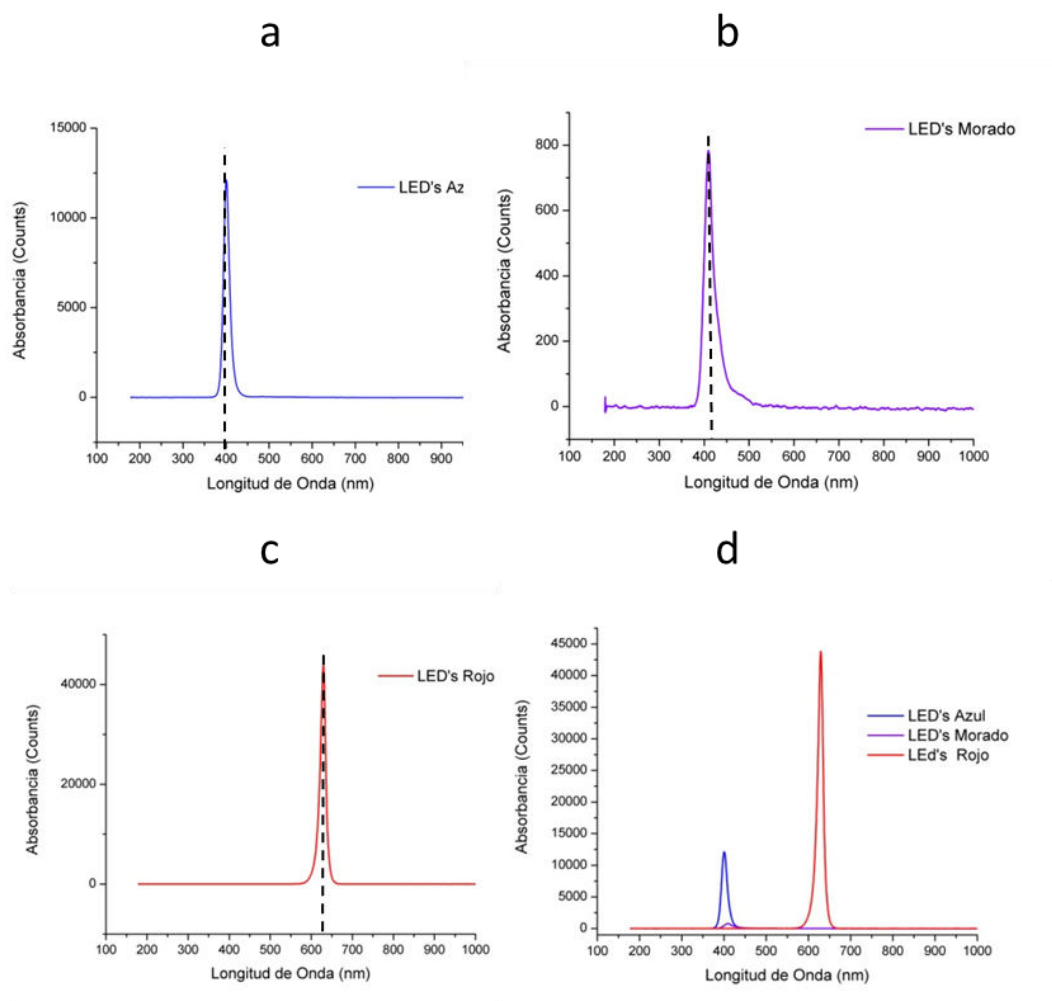
La técnica usada consiste en un cable de fibra óptica, sujeto a un soporte frente a la lámpara (como se muestra en la Figura H1), el cual capta la luz emitida por la lámpara y envía esta señal a un ordenador en donde un software (Avasoft 7.72) la traduce en una gráfica de Absorbancia vs. Longitud de onda.

Figura H1. Montaje para medir la longitud de onda de la lámpara.(a) Montaje sin encender la lámpara (b) Luz incidiendo en el cable.



Como resultado se obtuvieron las gráficas mostradas en la Figura H2 donde se observa que los haces de luz emitidos por cada uno de las lámparas son monocromáticos y se encuentran en el rango visible.

Figura H2. Espectros de absorbanza para cada lámpara con LED's de color: (a) azul (b) morado (c) rojos y (d) la superposición de las tres tipos de lámpara.



ANEXO I. Análisis estadístico

Para definir la dependencia del color de las muestras con los parámetros temperatura y flujo de hidrógeno se usa el *software Minitab* donde se introducen los datos para los flujos de 30, 60 y 100 ml/min a temperaturas de 520°C y 650°C. Los valores de 750°C no se pueden tener en cuenta ya que solo se tienen dos flujos y hace que el cálculo no se pueda realizar. Como representación cuantitativa de la cromaticidad de las muestras se tomaron los datos de diferencia de color (ΔE)

Como hipótesis nula (H_0) se tiene que las muestras poseen la misma cromaticidad y como hipótesis alternativa (H_1) se tiene que las muestras presentan diferente coloración.

Los datos arrojados por el software son:

Tabla I1. Análisis estadístico ANOVA por medio de *Minitab*

Fuente de variación	SS	GL	MS	F ₀	P	Fc
Temperatura	175.004	2	87.502	20.8214158	0.00768024	18
Flujo de hidrógeno	25.73	2	12.865	3.06127305	0.15614945	18
Temp.-Flujo	120.5	1	120.5	28.6734087	0.0058669	21.2
Error	16.81	4	4.2025			
Total	338.044	9				

Para hallar la influencia de la interacción temperatura y flujo de hidrógeno (Temp.-Flujo) sobre el color se usó el método Tukey el cual consiste en una prueba para experimentos de dos factores con una sola réplica^[31].

Al analizar la dependencia del flujo con la cromaticidad se tiene que F_0 es menor que F_c por lo que no se puede rechazar la H_0 lo que quiere decir que el color no

depende del flujo de hidrógeno. Por otra parte, la dependencia de la temperatura con la cromaticidad tiene que F_p es mayor que F_c por lo que no está en el rango de aceptación y así se rechaza la H_0 lo que quiere decir que el color depende de la temperatura.

Por otro lado, la interacción de ambos factores muestra un F_p mayor que F_c por lo cual se puede rechazar la H_0 y concluir así que la coloración de las muestras dependen de la sinergia que mantienen la temperatura y el flujo de hidrógeno.