

**EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE
TITANIO PREPARADOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

**DÁLIX ANDREA AMAYA GÜIZA
ÁNGELA MARÍA ORTIZ SUÁREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE
TITANIO PREPARADOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

**DÁLIX ANDREA AMAYA GÜIZA
ÁNGELA MARÍA ORTIZ SUÁREZ**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero químico**

**Director:
JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA
Dr. en química**

**Codirector:
KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA
MSc. en Ingeniería química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOMQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

A Dios, por darme todo.

A mis papás, por cada enseñanza, palabra de aliento, por cada abrazo y por cada demostración de amor infinito desde que nací hasta hoy.

A Manuel Ortiz Prada por su apoyo incondicional.

A los amigos que conocí en estos años y me llenaron de alegrías y buenos consejos: Christian Angulo, Dante Bayona, Ómar Rojas, Lina Ramos, Laura Peñuela, Katherin Sanabria, Tatiana Pinto y Dáliz Amaya.

A Favio, por el apoyo en los momentos de crisis, el amor constante y la infinita paciencia desde el primer momento. Gracias infinitas.

Ángela María Ortiz Suárez.

Agradecimientos

A la **Universidad Industrial de Santander**, nuestra *alma máter*, por contribuir a nuestra formación integral.

A los profesores Julio Pedraza y Kevin Rosas.

Al **Grupo de investigación en minerales, biohidrometalurgia y ambiente – GIMBA**, por acogernos y asesorarnos durante las prácticas de laboratorio llevadas a cabo.

Al **Grupo de investigación en catálisis – CICAT**, por permitir el uso de distintos equipos para la síntesis de nuestros materiales.

A los **laboratorios de microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X** del **Parque tecnológico de Guatiguará**, por su colaboración en la caracterización de nuestras muestras.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
2.1 Nanotubos de dióxido de titanio.....	19
2.1.1 Generalidades.....	19
2.1.2 Anodización electroquímica.....	20
2.2 Hematita	20
2.3 Sensibilización	22
2.3.2 Dip coating	22
2.3.3 Método SILAR.....	22
3. METODOLOGÍA	24
3.1 Materiales empleados.....	24
3.2 Pretratamiento de las láminas de titanio	24
3.3 Síntesis de los nanotubos de dióxido de titanio	25
3.4 Proceso de sensibilización.....	26
3.5 Caracterización de los nanotubos de dióxido de titanio sensibilizados con hematita	26
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	26
3.5.2 Difracción de rayos X.	27
3.5.3 Prueba de potencial de circuito abierto (OCP).	27
3.6 Degradación del colorante naranja de metilo.....	28
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
4.1 Microscopía electrónica de barrido	29

4.2	Difracción de rayos X.....	31
4.3	Prueba de potencial de circuito abierto (OCP).....	32
4.4	Degradación del colorante naranja de metilo.....	33
5.	CONCLUSIONES	37
6.	RECOMENDACIONES	38
	BIBLIOGRAFÍA.....	39
	ANEXOS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Nanotubos de TiO_2 sin sensibilizar. b) EDS de nanotubos sin sensibilizar.	29
Figura 2. a) Nanotubos de TiO_2 sensibilizados con hematita. b) EDS de nanotubos de TiO_2 sensibilizados con 20 ciclos.....	30
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la lámina sensibilizada con 20 ciclos.	32
Figura 4. Fotopotencial medido durante la prueba OCP bajo iluminación con luz UV y luz visible.....	32
Figura 5. Degradación de naranja de metilo con luz visible.....	34
Figura 6. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con luz UV.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje promedio del hierro presente en la superficie de cada muestra sensibilizada.	30
Tabla 2. Parámetros cinéticos y porcentaje de degradación de cada muestra preparada e irradiada con luz UV.	36
Tabla 3. Parámetros cinéticos y porcentaje de degradación de cada muestra preparada e irradiada con luz visible.	35

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Porcentaje de hierro presente en las superficies de las láminas de TiO₂ sensibilizadas con 15, 20 y 25 ciclos.43

Anexo B. Curva de calibración para la degradación de naranja de metilo.44

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO PREPARADOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA. *

AUTORES: DÁLIX ANDREA AMAYA GÜIZA
ÁNGELA MARÍA ORTIZ SUÁREZ **

PALABRAS CLAVE: FOTOCATÁLISIS, NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO, FOTOCATÁLISIS, SENSIBILIZACIÓN, DEGRADACIÓN OXIDATIVA, SILAR, DIP COATING.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudió la fotosensibilización de nanotubos de dióxido de titanio (TiO_2) con hematita (Fe_2O_3), con el fin de extender su respuesta fotocatalítica en el rango visible, la cual se evaluó mediante la degradación del colorante naranja de metilo.

Los nanotubos fueron sintetizados a través de anodización de láminas de titanio en una solución de fluoruro de amonio (NH_4F), con una diferencia de potencial eléctrico de 30 V, durante 120 min. El proceso de sensibilización se llevó a cabo usando el método *SILAR* por medio de ciclos con la técnica de *Dip coating*, empleando una solución de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) como el precursor catiónico y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) como el aniónico; obteniéndose la formación de la fase hematita (comprobada mediante la prueba de difracción de rayos X) sobre las láminas de TiO_2 .

La evaluación de los materiales compuestos sintetizados, se llevó a cabo con la degradación fotocatalítica de naranja de metilo, donde se estudió principalmente el efecto de la cantidad de ciclos de sensibilización usados. Para esto, cada muestra preparada se sometió preliminarmente a una prueba de OCP (*Open circuit potential*), que permitió inferir cuál de ellas presentaría el mejor desempeño fotocatalítico a la hora de irradiar luz visible, y a modo de comparación, luz ultravioleta. La muestra sensibilizada con 20 ciclos resultó ser la más favorable para este fin.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, PhD. En química. Codirector: Kevin Leandro Rosas Barrera, Msc. En ingeniería química.

ABSTRACT

TÍTULO: EVALUATION OF THE SENSITIZATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBE PREPARED BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION.*

AUTORES: DÁLIX ANDREA AMAYA GÜIZA
ÁNGELA MARÍA ORTIZ SUÁREZ **

PALABRAS CLAVE: FOTOCATÁLISIS, NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO, FOTOCATÁLISIS, SENSIBILIZACIÓN, DEGRADACIÓN OXIDATIVA, SILAR, DIP COATING.

DESCRIPTION:

In the present work, the photosensitization of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes with hematite was studied in order to improve their photocatalytic properties, which were evaluated through the photodegradation of methyl orange dye.

The nanotubes were synthesized on titanium sheets through a simple anodization process using an ammonium fluoride (NH₄F) solution, with an applied potential of 30 V for 120 minutes. The sensitization process was carried out by performing a SILAR process with the dip coating technique, using a nonahydrate iron nitrate solution (Fe (NO₃)₃·9 H₂O) as the cationic precursor and a sodium hydroxide (Na (OH)) solution as the anodic one; obtaining the formation of the hematite phase (proved by X-ray diffraction technique) on the TiO₂ sheets.

The evaluation of the synthesized composite materials was carried out with the photocatalytic degradation of methyl orange, where the effect of the number of cycles used was mainly studied. For this, each prepared sample was preliminarily subjected to an OCP (Open circuit potential) test, which allowed to infer which of them would present the best photocatalytic performance at the time of irradiating visible light, and by a way of comparison, ultraviolet light. The sensitized sample with 20 cycles was the most appropriate for this purpose.

* Bachelor thesis.

** Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Director: PhD. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-director: Msc. Kevin Leandro Rosas Barrera.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes hídricas con diferentes sustancias químicas generadas por las industrias, representa un gran problema desde hace años para las ciudades y las plantas de tratamiento de aguas, ya que los métodos convencionales han dejado de ser efectivos frente a nuevas sustancias. Por eso, diferentes procesos, como los fotocatalíticos, se han venido estudiando para tratar este problema.

Un proceso fotocatalítico se define como la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador, en la cual se ve involucrada la absorción de fotones por parte de un catalizador. Se usa en la degradación de sustancias por medio del uso de un material semiconductor y algún tipo de luz, los cuales, al entrar en contacto, generan la formación pares electrón-hueco, especies altamente reactivas que se encargan de la oxidación o reducción de las moléculas evitando la formación de productos potencialmente tóxicos de los contaminantes originales¹.

Semiconductores como ZnO Fe₂O₃, CdS, ZnS han mostrado tener buenos resultados en este tipo de procesos, sin embargo, el TiO₂ se destaca entre ellos^{2 3}, por propiedades como la estabilidad frente a la corrosión, la fotocorrosión y una alta movilidad de electrones, además de un bajo costo en comparación con otros

¹ GARCÉS, Luis; MEJÍA, Edwin y SANTAMARÍA, Jorge. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Revista lasallista de investigación. Vol. 1 (junio del 2004); p. 83-92.

² CHEN, Tianwen; ZHENG, Yuanhui y LIN, Jin-Ming. Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry. En: Journal of the American Society for Mass Spectrometry. Vol. 19 (julio del 2008) p.997-1003.

³ NEPPOLIAN, Bernaurdshaw, et al. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. En: Journal of hazardous materials. Vol. 89 (enero del 2002) p.3013-317.

materiales^{4 5}. En forma de nanotubos, el TiO₂ cuenta además con una gran área específica y porosidad, permitiendo que exista un mayor contacto entre el semiconductor y el electrolito; y al crecer soportados, es decir, sobre una lámina, la estructura es más estable y se reducen los riesgos de desprendimiento. Además, la dispersión interna de los fotones conduce a mayores rendimientos cuánticos que los de las nanopartículas de TiO₂⁶.

Sin embargo, el alto valor de la banda prohibida del TiO₂, de aproximadamente 3.2 eV, hace que sus propiedades fotocatalíticas se activen con el uso de radiación ultravioleta, causando el desaprovechamiento de la luz solar, que es en su mayoría, luz visible. Por esta razón, se han estudiado métodos que permiten aumentar el rango de actividad fotocatalítica de este material⁷, siendo el dopaje con metales o no metales, y la sensibilización con óxidos, sulfuros y complejos de transferencia de carga, los mayormente empleados⁸.

Dentro de los óxidos más usados en la sensibilización de materiales se encuentra la hematita: el óxido más estable y abundante del hierro, ampliamente usado en procesos fotocatalíticos debido a sus propiedades eléctricas⁹. Tiene un *bandgap* de aproximadamente 2.1 eV, lo cual lo habilita para absorber luz visible, y podría ser, a

⁴RAMÍREZ-ORTEGA, David, *et al.* Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *En*: Electrochimica acta. Vol. 140 (10 de septiembre de 2014); p. 541-549.

⁵ROY, Poulomi; BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *En*: Angewandte chemie international edition. Vol. 50; No. 13 (21 de marzo de 2011); p. 2904-2939.

⁶UMAR, Muhammad y ABDUL, Hamidi. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *En*: Organic pollutants monitoring, risk and treatment. [Base de datos en línea]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water>. Citado en febrero 25 del 2018.

⁷MOCTEZUMA, Edgar. Photocatalytic degradation of phenol with Fe-Titania catalysts. *En*: Topics in catalysis. Vol. 54 (junio de 2011); p. 496-503.

⁸FUJISHAMA, Akira; ZHANG, Xintong y TRYK, Donald. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *En*: Surface science reports. Vol. 63 (15 de diciembre de 2008); p. 515-582.

⁹JUSTUS, Sharmila; DHARMA Dawn y EZHIL, A Moses. Synthesis and characterization of hematite. *En*: Materials research express. Vol. 3 (19 de octubre de 2016); p.1.

modo de sensibilizador, una solución para el bajo rango de la actividad fotocatalítica que presenta TiO₂.

En este trabajo, se estudió un procedimiento experimental que combina el método *SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)* con la técnica *Dip coating* (recubrimiento por inmersión, en español) para sensibilizar láminas con nanotubos de TiO₂, y degradar con luz visible una molécula modelo de los colorantes azoicos: el naranja de metilo, ya que, debido a su alta estabilidad¹⁰, los compuestos de esta especie resultan difíciles de tratar, y son ampliamente usados por grandes industrias, textiles, alimentarias y papeleras.

¹⁰ PINTAR, Albin; BESSON, Michèle y GALLEZOT, Pierre. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 30 (26 de febrero de 2001); p. 123-139.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la sensibilización de los nanotubos de dióxido de titanio con hematita a través de la degradación oxidativa de naranja de metilo usando luz visible.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanotubos de dióxido de titanio mediante anodización electroquímica.

- Sintetizar el material compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por medio del método SILAR con la técnica de Dip coating.

- Evaluar la degradación de naranja de metilo con luz visible.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO

2.1.1 Generalidades. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, desde hace algunos años el dióxido de titanio se ha mostrado como el material semiconductor más estudiado en el área de la fotocatalisis¹¹ y en otros campos como fabricación de dispositivos biomédicos o construcción de celdas solares. Es un material no tóxico, amigable con el medio ambiente y con una alta movilidad de electrones. Esto último se define como la rapidez con que un electrón puede moverse a través de un metal o material semiconductor cuando es arrastrado por un campo eléctrico. Generalmente se mide en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$.

la movilidad electrónica caracteriza la rapidez con que un electrón puede moverse a través de un metal o semiconductor, cuando es arrastrado por un campo eléctrico.

Si una lámina de titanio es sometida a un proceso de anodización electroquímica en un medio que contenga flúor, se forman nanotubos de dióxido de titanio: estructuras de una sola dimensión que, además de contar con las propiedades anteriormente mencionadas, tienen una resistencia mecánica alta y una gran superficie específica, lo que hace de estos, excelentes candidatos para procesos fotocatalíticos^{12 13}.

¹¹ ROY, Poulomi; BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. Op. Cit.

¹² CARP, O.; HUISMAN, C. y RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. En: Progress in solid state chemistry. Vol. 32 (2004); p. 33-177.

¹³ ACEVEDO-PEÑA, Próspero; LARTUNDO-ROJAS, Luis y GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO₂ nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. En: Journal of solid state electrochemistry. Vol. 17 (noviembre de 2013); p. 2939-2947.

2.1.2 Anodización electroquímica. La anodización electroquímica es un proceso que ha ganado popularidad en los últimos años debido a su facilidad de aplicación y bajo precio. Para llevarlo a cabo se requieren un electrolito, dos electrodos (uno de trabajo y un contraelectrodo) y una diferencia de potencial eléctrico aplicado al sistema. Permite la obtención de nanotubos con la posibilidad de controlar sus características físicas como espesor, diámetro y grado de organización según las condiciones establecidas para el montaje, es decir, tiempo de anodización, el tipo de electrolito usado y la diferencia de potencial aplicado.

2.2 HEMATITA

El óxido de hierro en la fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es un semiconductor con importantes características para sistemas fotocatalíticos y fotoelectroquímicos; entre estas se destacan alta estabilidad química, no toxicidad, abundancia en la tierra y bajo costo de obtención. Diferentes estudios permiten ver cómo al usarse con otros semiconductores y según el método de síntesis o deposición, la hematita puede degradar diferentes compuestos dañinos como fenoles¹⁴, ácido dicloroacético¹⁵, y una amplia gama de colorantes¹⁶.

¹⁴ VALENZUELA, Miguel; *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 148 (31 de mayo del 2002); p.177-182.

¹⁵ Shanmugasundaram, Sakthivel; *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 and CdS deposited on ZnO . En: Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry. vol. 148 (31 de mayo del 2002); P.283-293.

¹⁶ LI, Rong; *et al.* Photocatalytic degradation of methyl blue using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite ceramics. En: Journal of alloys and compounds. Vol. 643 (15 de septiembre del 2015);P. 88-93

El bajo valor de su banda prohibida, de aproximadamente 2.1 eV, le permite absorber luz en la región visible del espectro¹⁷ y, a modo de sensibilizador, ampliar el rango fotocatalítico del TiO₂, lo cual resulta relevante en este trabajo.

¹⁷ DO AMARAL, Saulo; SOUZA, Flavio y NOGUEIRA, Ana. Enhancing hematite photoanode activity for water oxidation by incorporation of reduced graphene oxide. En: CHEMPHYSICHEM. Vol. 17 (noviembre del 2015); p.170-177.

2.3 SENSIBILIZACIÓN

2.3.1 Fotosensibilización. Puede definirse como el proceso por el cual ocurre una alteración fotoquímica o fotofísica en una entidad molecular como resultado de la absorción inicial de radiación por otra entidad molecular llamada fotosensibilizador¹⁸, permitiendo el aumento del rango de la actividad fotocatalítica cuando se tiene un material que responde como fotocatalizador a un tipo de luz específica difícil de encontrar.

2.3.2 Dip coating. Es una técnica que consiste en la formación de un recubrimiento por medio de la inmersión del sustrato en la solución que contiene el material con el cual se desea recubrir. El proceso inicia con la anteriormente mencionada inmersión y posterior retirado (elevación) del sustrato, ambas a una velocidad constante tras estar sumergido durante un determinado tiempo. La deposición se da por medio de la evaporación del solvente mientras se lleva a cabo la elevación¹⁹.

2.3.3 MÉTODO SILAR. El método *SILAR* (*Successive ionic layer adsorption and reaction*, o en español, Adsorción y reacción sucesivas de capa iónica) es un método sencillo y económico, ampliamente usado para la deposición de películas semiconductoras binarias. Para llevarlo a cabo, el sustrato es sumergido en un

¹⁸ IUPAC. Photosensitization. En: Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). 2 ed. [Base de datos en línea]. Disponible en: <https://goldbook.iupac.org/html/P/P04652.html>. Citado en febrero 25 del 2018.

¹⁹ PUETZ, J. Dip coating technique. En: Sol-Gel technologies for glass producers and users. Saarbrücken, Alemania: Springer Science+Business Media, 2000. p.37-48.

precursor catiónico y en otro aniónico con un lavado de por medio, que tiene como objetivo deshacerse de las especies débilmente unidas²⁰.

²⁰ SANKAPAL, B; MANE, R y LOKHANDE, C. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films. En: Materials research bulletin. Vol. 35 (septiembre del 2000); p. 2028.

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES EMPLEADOS

Para los procesos de anodización y sensibilización se usaron láminas de titanio de 2.5 cm x 3 cm (Alfa Aesar al 99.99% de pureza) y papel de lija de diferente tamaño de grano (320, 600, 1000, 1500, 2000 y 3000), una lámina de platino (Alfa Aesar al 99.99% de pureza), etilenglicol, $C_2H_6O_2$ (Merck, al 99.5% de pureza), fluoruro de amonio, NH_4F (SIGMA-ALDRICH al 98% de pureza), nitrato de hierro (III) nonahidratado, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, (Panreac al 98% de pureza), hidróxido de sodio, $NaOH$ (Merck al 99% de pureza), etanol, C_2H_6O (Suquin al 96% de pureza), un recubridor de inmersión, una plancha de calentamiento (Schott instruments GmbH) y una mufla (Carbolite RHF16/3/321p1). Durante la prueba de OCP, se emplearon sulfato de sodio, Na_2SO_4 (Merck, al 99% de pureza), una barra de grafito (Alfa Aesar al 99.99% de pureza), un potencióstato AUTOLAB PGSTAT302N, software Nova 1.1, una lámpara de luz visible (Phillips MASTER color CDM—TD 150W/830, UV block), una lámpara de luz ultravioleta (UV-Vis Phillips HPL-N250W) y un electrodo de referencia $Ag/AgCl$, 3.0 M $NaCl$. Finalmente, durante la etapa de degradación, se usaron naranja de metilo (Merck al 99% de pureza) y un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific 10S UV-Vis).

3.2 PRETRATAMIENTO DE LAS LÁMINAS DE TITANIO

Las láminas de titanio fueron sometidas a un proceso de pulido con diferentes hojas de lija usadas de manera ascendente de densidad de grano, empezando con el grano más grueso (lija 320), y terminando con el más fino (lija 3000). El número de la lija indica el número de partículas abrasivas por pulgada cuadrada. A medida que

se cambiaba la lija, se cambiaba a su vez la dirección de lijado, siendo esta perpendicular a la dirección a la cual se lijó inmediatamente antes. Este proceso se realizó con el fin de homogeneizar gradualmente la superficie y hacerla apta para el crecimiento uniforme de los nanotubos al eliminar el óxido formado naturalmente. Entre cada cambio de dirección de lijado y al finalizar el tratamiento, la lámina era lavada con agua destilada.

3.3 SÍNTESIS DE LOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Se llevó a cabo por medio del proceso de anodización, en el cual se usó como electrolito una solución 0,2 M de fluoruro de amonio (NH_4F) en etilenglicol y 10% de agua, una lámina de titanio como electrodo de trabajo (ánodo), una lámina de platino como contraelectrodo (cátodo) y una diferencia de potencial eléctrico de 30 V durante dos horas; una vez cumplido este tiempo, la lámina anodizada era lavada con agua destilada y secada al ambiente. Estas condiciones de trabajo fueron escogidas con base en los estudios realizados según la literatura^{21 22}, y trabajos de investigación previos del grupo de investigación GIMBA²³. Se usaron con todas las muestras.

²¹ Ibid.

²² ACEVEDO-PEÑA, Próspero y GONZÁLEZ, Ignacio. Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO_2 nanotubes arrays grown in ethylene glycol/water. *En: Procedia chemistry*. Vol. 12 (2014); p. 34-40.

²³ JAIME, Fabián Ricardo y CAMARGO, Carlos Alfredo. Efecto de las variables de síntesis de nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodización de láminas de Ti sobre sus propiedades morfológicas y fotoelectroquímicas y su actividad fotocatalítica. Trabajo de grado Ingeniero químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2017. 41 p.

3.4 PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN

Se usó el método *SILAR* con la técnica de *Dip coating*, con una velocidad de 60 mm/min. Para esto, se empleó una solución con el precursor de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), otra con hidróxido de sodio (NaOH), (ambas en etanol con concentración de 0.03 M) y una plancha de calentamiento. El proceso se lleva a cabo por medio de ciclos, y cada ciclo consta de tres procesos principales: la inmersión de la lámina anodizada en la solución férrica, la inmersión en la solución con hidróxido de sodio y el paso por la plancha de calentamiento. Tras cada inmersión, los excesos de las diferentes sustancias eran retirados con etanol, y finalmente la lámina permanecía durante 5 min sobre la plancha de calentamiento a 100°C. Se sintetizaron muestras con diferente cantidad de ciclos: 5, 10, 15, 20 y 25.

Una vez concluidos los ciclos deseados, la lámina era sometida a un tratamiento térmico para formar las fases, anatasa, del óxido de titanio, y hematita, del óxido de hierro; que consistía en una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar 450°C, y se mantenía dicha temperatura durante 40 min²⁴.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO SENSIBILIZADOS CON HEMATITA

3.5.1 Microscopía electrónica de barrido. Se usó para realizar la caracterización morfológica de los nanotubos de dióxido de titanio sin y con sensibilización. Para ambos casos se empleó un microscopio QUANTA FEG650 con detector de

²⁴ HANAOR, Dorian y SORRELL, Charles. Review of the anatase to rutile phase transformation. En: Journal of materials science. Vol. 46 (8 de diciembre del 2010); p. 855-874.

electrones secundarios, que operó a bajo vacío y 20 KV, y a alto vacío y 25 KV, respectivamente. Las muestras no requirieron de ningún tipo de preparación previa.

Por otra parte, la técnica de espectroscopia de energía dispersiva, (*EDS, Energy dispersive spectroscopy*), se usó para identificar la composición elemental de ambos tipos de láminas, para esto, se operó a alto vacío y 10kV. La baja potencia usada se debió a que se buscaba una menor penetración por parte del haz de electrones y, por tanto, poder observar mejor la superficie.

3.5.2 Difracción de rayos X. Se usó para verificar que la fase cristalina en la que se encuentra el óxido hierro que recubre a los nanotubos de dióxido de titanio fuera hematita. Para esto se usó un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER, con geometría DaVinci. Este operó a 40 kV y con 40 mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$ en un rango de registro (2θ) entre 10 y 70, usando la técnica de haz rasante. Para la identificación de los picos correspondientes a titanio, anatasa y hematita, se utilizó el software Diffrac.Eva.

3.5.3 Prueba de potencial de circuito abierto (OCP). Esta prueba se realizó para intuir qué tan fotoactivos eran los fotocatalizadores sintetizados. Para esto, se midió la caída del fotovoltaje con un potencióstato AUTOLAB PGSTAT302N, software Nova 1.1. Las mediciones se realizaron usando luz visible y ultravioleta con cada muestra de la siguiente manera: un periodo de 5 min era destinado para que las muestras alcanzaran el equilibrio en la oscuridad, para posteriormente irradiar luz durante 10 min. Al apagarla, se entraba al periodo de relajación, en el cual la muestra alcanzaba o tendía a alcanzar su estado inicial.

El montaje de esta prueba usó, como electrolito, una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.1 M en agua destilada, una celda de tres electrodos convencional (electrodo de trabajo, que es este caso fue la lámina de titanio, un contraelectrodo,

y un electrodo de referencia) y una cinta de cobre que conectaba la lámina de titanio con el resto del circuito. En todas las pruebas se burbujeó nitrógeno por 20 min para eliminar cualquier cantidad de oxígeno presente en la solución.

3.6 DEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA DE METILO

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas se evaluó en la degradación del naranja de metilo, la cual se llevó a cabo en una celda de cuarzo, con incidencia de luz visible y luz ultravioleta a modo comparativo. Para la realización de las pruebas, cada muestra fue sumergida en 30 mL de una solución de naranja de metilo con concentración de 5 ppm en la celda, con bombeo constante de aire y con una agitación de 200 rpm.

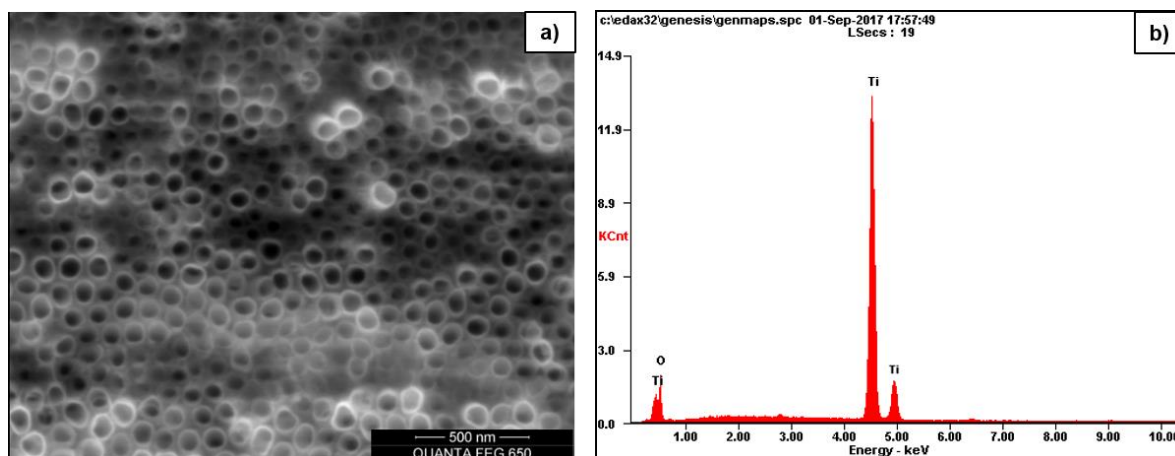
Previo a la iluminación con luz visible o UV, el fotocatalizador (lámina de titanio sensibilizada) era dejado en oscuridad por 30 min para estabilizarse, transcurrido este tiempo, se procedía a la irradiación y se tomaban muestras de absorbancia cada 30 min con un espectrofotómetro UV-Vis de longitud de onda máxima de 465 nm. Se realizaron tres pruebas con cada lámina.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas para la caracterización de los fotocatalizadores sintetizados.

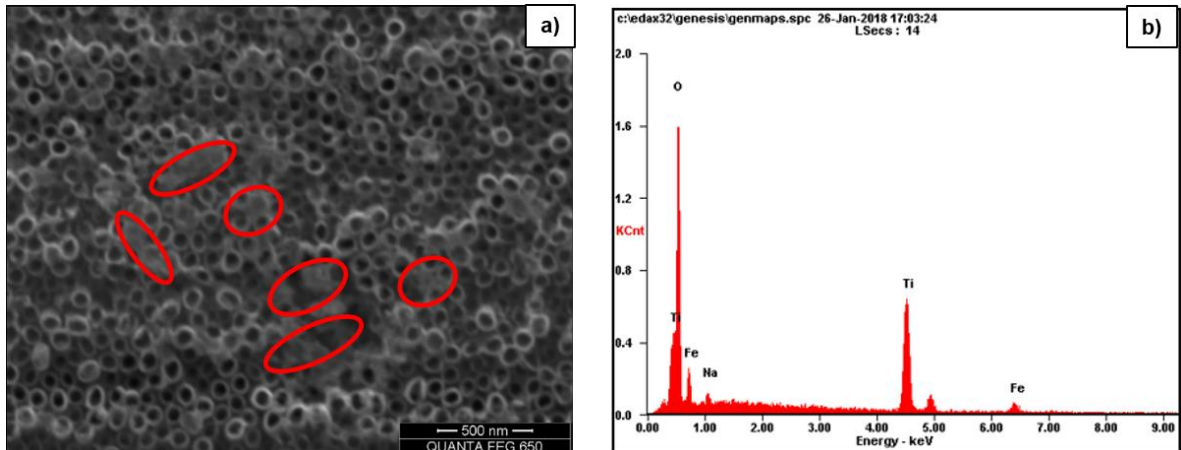
4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Figura 1. a) Nanotubos de TiO_2 sin sensibilizar. b) EDS de nanotubos sin sensibilizar.



En la Figura 1 se observan los nanotubos efectivamente sintetizados sin ningún proceso de sensibilización con su respectivo EDS. En este último, se observan únicamente los picos característicos del titanio y del oxígeno, lo que indica que las sustancias presentes en la solución del proceso de anodización no se depositaron de manera superficial en las nanoestructuras obtenidas.

Figura 2. a) Nanotubos de TiO₂ sensibilizados con hematita. b) EDS de nanotubos de TiO₂ sensibilizados con 20 ciclos



En la Figura 2 se muestran los resultados del fotocatalizador sintetizado con 20 ciclos. Las zonas señaladas con rojo se muestran más opacas en comparación con la Figura 1-a), lo que permite inferir la presencia de óxido de hierro por la correcta deposición. Esto se sustenta en el EDS mostrado en la Figura 2-b), donde se observan, además de los picos característicos del titanio y el oxígeno, los del hierro. El pico correspondiente al sodio, tiene explicación en la solución de NaOH usada como precursor catiónico.

Tabla 1. Porcentaje promedio del óxido de hierro presente en la superficie de cada muestra sensibilizada.

Ciclos usados EDS	15	20	25
	Toma 1	16,24%	6,81%
Toma 2	12,69%	19,42%	7,28%
Toma 3	12,28%	19,27%	7,03%
Porcentaje promedio del hierro presente	13,74%	15,17%	7,39%

La Tabla 1, muestra los porcentajes promedio del óxido de hierro presente en la superficie de las láminas sensibilizadas con 15, 20 y 25 ciclos, donde la disminución entre los porcentajes de las láminas de 20 y 25, respectivamente, es significativa. Las posibles razones para este cambio se plantean en la siguiente sección.

Los datos correspondientes a los porcentajes de óxido de hierro pueden observarse detalladamente en el Anexo A.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

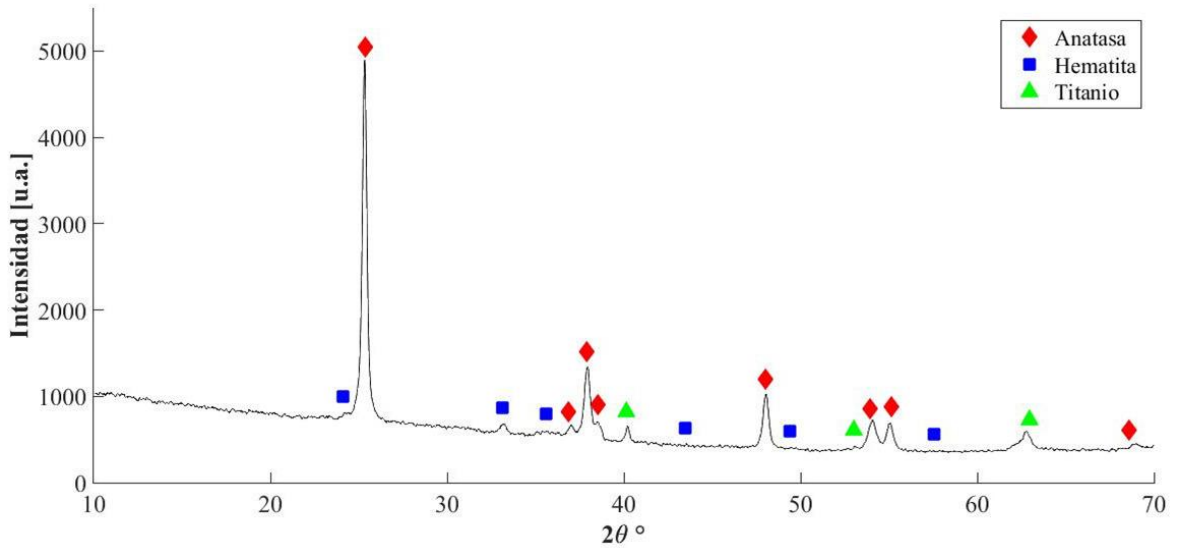
La Figura 3 muestra los patrones de difracción obtenidos de la lámina sensibilizada con 20 ciclos. Permite sugerir que la fase hematita del óxido de hierro se formó efectivamente sin afectar la fase anatasa del TiO_2 .

Aunque la intensidad de los picos puede variar según las características del patrón empleado (Diffrac-Eva), en este caso, la mayor intensidad de los picos de anatasa se atribuye a una mayor proporción de esta en las muestras analizadas. Los picos obtenidos coinciden con los presentados en la literatura^{25 26}.

²⁵ GE, Lei; XU, Mingxia, FANG, Haibo y SUN, Ming. Preparation of TiO_2 thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals. En: Applied Surface Science. Vol 253 (15 de noviembre de 2006); p. 720-725.

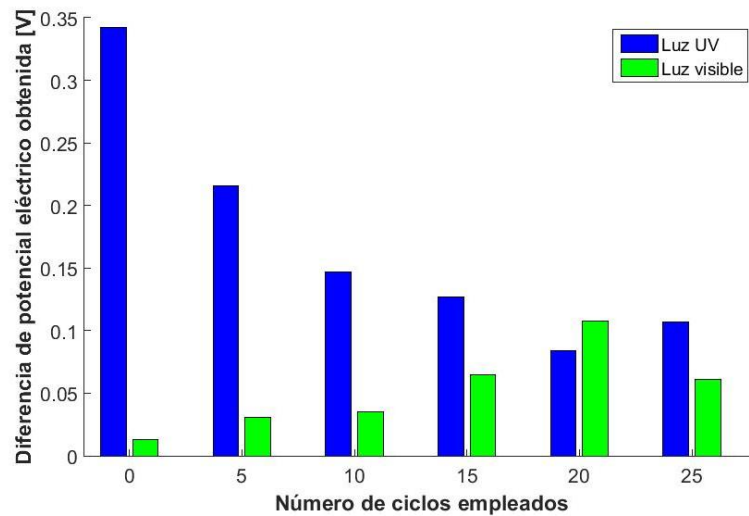
²⁶ HABIB, A; GEE, S.-H; GOH, K; NUHFER, T; McHENRY, M; HONG, Y. Spin orientation, structure, morphology and magnetic properties of hematite nanoparticles. En: Journal of Applied Physics. Vol 117 (octubre del 2014); p.17-315.

Figura 3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la lámina sensibilizada con 20 ciclos.



4.3 PRUEBA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Figura 4. Fotopotencial medido durante la prueba OCP bajo iluminación con luz UV y luz visible.



La Figura 4 permite observar dos comportamientos contrarios entre la diferencia de fotopotencial obtenido y la cantidad de ciclos de sensibilización usados: se tiene una relación directa al irradiar las muestras con luz visible y una inversa al hacerlo con luz UV. Esto ocurre hasta llegar al ciclo 20, punto tras el cual (ciclo 25) los comportamientos se invierten. Para explicar lo anterior, se plantea la existencia de un límite de sensibilización, donde la cantidad de óxido de hierro que el TiO_2 puede albergar es excedida, y favorece la formación de otras fases del óxido del hierro poco reactivas bajo la irradiación de luz visible.

Dado que existe una relación directa entre dicho fotopotencial y la capacidad de un material para generar pares electrón-hueco al ser irradiado por un haz de luz, se puede inferir que la lámina con el mejor desempeño fotocatalítico, al ser iluminada con luz visible, será la sensibilizada con 20 ciclos.

4.4 DEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA DE METILO

Las concentraciones usadas en la relación C_0/C mostrada en la Figura 5 y en la Figura 6, fueron halladas con ayuda de la curva de calibración mostrada en el anexo B.

Figura 5. Degradación de naranja de metilo con luz visible.

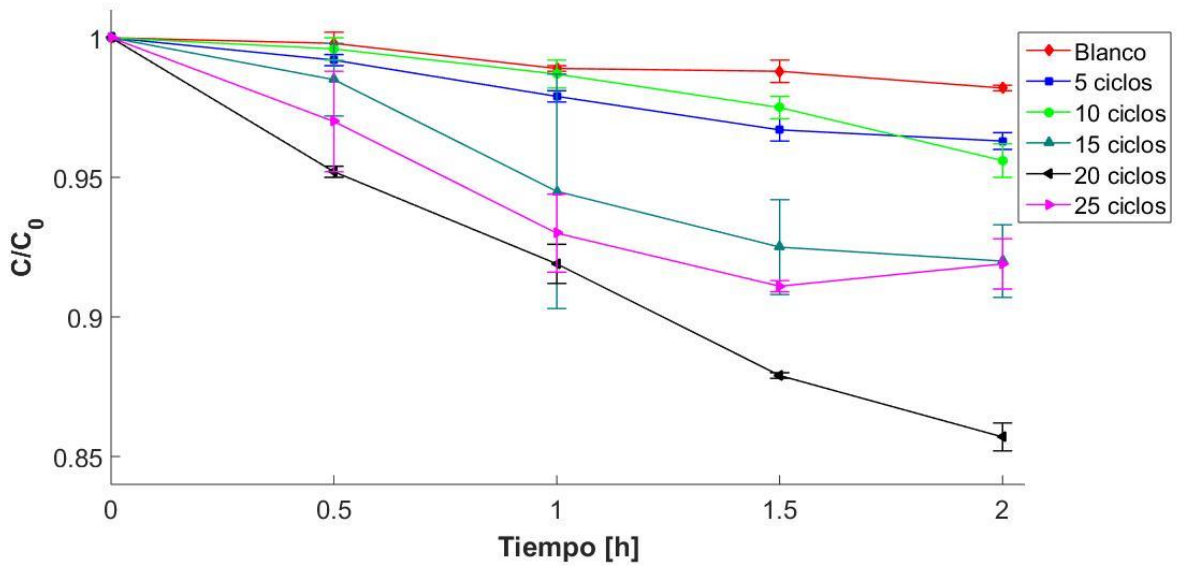
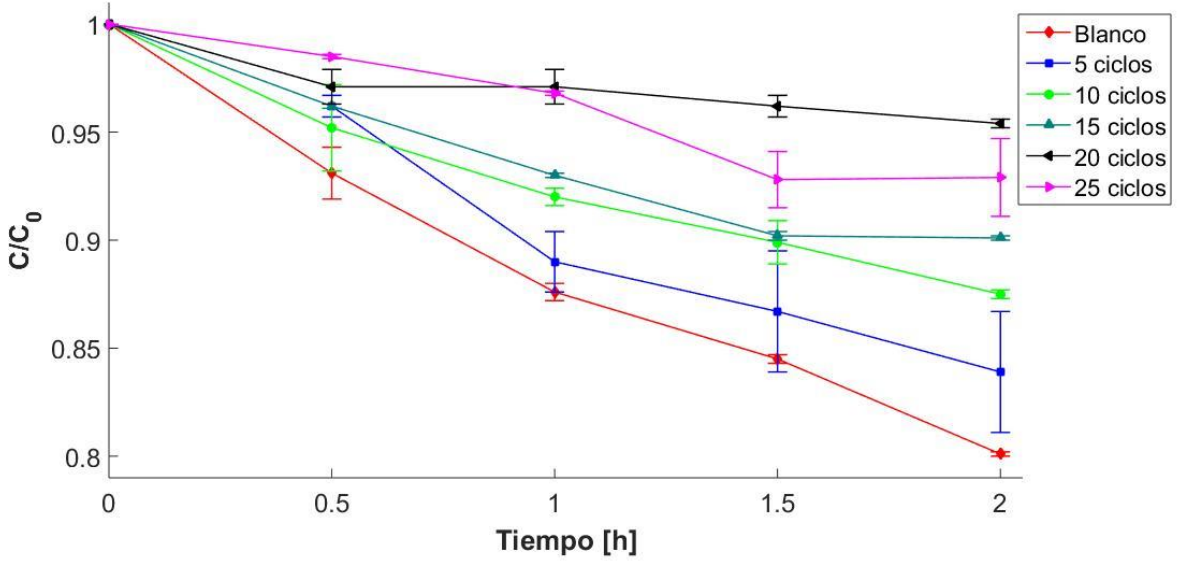


Figura 6. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con luz UV.



Al igual que en la sección anterior, se observan comportamientos contrarios una vez superado el ciclo 20 de sensibilización: hasta este punto, al irradiar con luz visible,

el porcentaje de degradación aumenta conforme lo hace la cantidad de ciclos, y al irradiar con luz UV, disminuye. El mejor porcentaje de degradación al irradiar con luz visible es el obtenido con la lámina sensibilizada con 20 ciclos, lo que puede atribuirse a que la hematita se formó en mayor cantidad y de forma más homogénea en la superficie de la lámina.

La actividad presentada por la lámina de TiO₂ sin sensibilizar, se atribuye a que, al irradiar con luz visible (de color blanco cálido), la lámpara empleada alcanza a emitir longitudes de onda que, aunque son de baja intensidad, corresponden al rango de absorción del TiO₂, de aproximadamente 388 nm ²⁷.

En las tablas 2 y 3 se muestra el porcentaje de degradación presentado por cada material sintetizado.

Tabla 2. Porcentaje de degradación de naranja de metilo de cada muestra preparada e irradiada con luz visible.

Muestra	Cantidad de ciclos	Porcentaje de degradación (%)
TiO ₂	0	2.167
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	5	4.057
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	10	4.665
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	15	8.709
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	20	14.915
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	25	8.626

²⁷ MISHRA, Srujan y AHRENKIEL, Phillip. Synthesis and characterization of electrospun nanocomposite TiO₂ nanofibers with Ag nanoparticles for photocatalysis applications. En: Journal of nanomaterials. Vol. 201 (noviembre 9 del 2011) p. 5.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y porcentaje de degradación de naranja de metilo de cada muestra preparada e irradiada con luz UV.

Muestra	Cantidad de ciclos	Porcentaje de degradación (%)
TiO ₂	0	20.066
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	5	18.83
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	10	12.28
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	15	10.024
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	20	4.782
(α-Fe ₂ O ₃)/TiO ₂	25	8.925

5. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron nanotubos de dióxido de titanio por medio de la anodización electroquímica, y estos fueron sensibilizados exitosamente con hematita por medio del método SILAR y la técnica de *dip coating*.

- ✓ Se evaluó la sensibilización de los nanotubos de TiO₂ con hematita y se muestra que esto permite ampliar el rango de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados al emplear luz visible para la degradación del naranja de metilo, obteniéndose hasta un 14,9% de degradación del mismo.

- ✓ Se observa que existe una capacidad máxima de degradación en función de la cantidad de ciclos empleados que, para el caso, se encuentra entre 20 y 25 ciclos.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar un estudio con alguna prueba como HPLC que determine los compuestos formados durante y después del proceso oxidativo.

- ✓ En próximos estudios, comprobar si existen más puntos de inflexión intermedios (entre 20 y 25 ciclos de sensibilización) que permitan obtener un mejor desempeño fotocatalítico en la degradación de naranja de metilo bajo la irradiación de luz visible.

- ✓ Se sugiere realizar la degradación bajo condiciones reales con luz solar para analizar el efecto de ésta en la eficiencia de los fotocatalizadores sintetizados al ser irradiadas con luz visible y ultravioleta al mismo tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO-PEÑA, Próspero y GONZÁLEZ, Ignacio. Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO₂ nanotubes arrays grown in ethylene glycol/water. En: Procedia chemistry. Vol. 12 (2014); p. 34-40

ACEVEDO-PEÑA, Próspero; LARTUNDO-ROJAS, Luis y GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO₂ nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. En: Journal of solid state electrochemistry. Vol. 17 (noviembre de 2013); p. 2939-2947.

CARP, O.; HUISMAN, C. y RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. En: Progress in solid state chemistry. Vol. 32 (2004); p. 33-177.

CHEN, Tianwen; ZHENG, Yuanhui y LIN, Jin-Ming. Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry. En: Journal of the American Society for Mass Spectrometry. Vol. 19 (julio del 2008) p.997-1003.

DO AMARAL, Saulo; SOUZA, Flavio y NOGUEIRA, Ana. Enhancing hematite photoanode activity for water oxidation by incorporation of reduced graphene oxide. En: CHEMPHYSICHEM. Vol. 17 (noviembre del 2015); p.170-177.

FUJISHAMA, Akira; ZHANG, Xintong y TRYK, Donald. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface science reports. Vol. 63 (15 de diciembre de 2008); p. 515-582.

GARCÉS, Luis; MEJÍA, Edwin y SANTAMARÍA, Jorge. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Revista lasallista de investigación. Vol. 1 (junio del 2004); p. 83-92.

GE, Lei; XU, Mingxia, FANG, Haibo y SUN, Ming. Preparation of TiO₂ thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals. En: Applied Surface Science. Vol 253 (15 de noviembre de 2006); p. 720-725.

HABIB, A; GEE, S.-H; GOH, K; NUHFER, T; McHENRY, M; HONG, Y. Spin orientation, structure, morphology and magnetic properties of hematite nanoparticles. En: Journal of Applied Physics. Vol 117 (octubre del 2014); p.17-315.

HANAOR, Dorian y SORRELL, Charles. Review of the anatase to rutile phase transformation. En: Journal of materials science. Vol. 46 (8 de diciembre del 2010); p. 855-874.

IUPAC. Photosensitization. En: Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"). 2 ed. [Base de datos en línea]. Disponible en: <https://goldbook.iupac.org/html/P/P04652.html>. Citado en febrero 25 del 2018.

JAIME, Fabián Ricardo y CAMARGO, Carlos Alfredo. Efecto de las variables de síntesis de nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodización de láminas de Ti sobre sus propiedades morfológicas y fotoelectroquímicas y su actividad fotocatalítica. Trabajo de grado Ingeniero químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2017. 41 p.

JUSTUS, Sharmila; DHARMA Dawn y EZHIL, A Moses. Synthesis and characterization of hematite. En: Materials research express. Vol. 3 (19 de octubre de 2016); p.1.

LI, Rong; et al. Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe₂O₃/TiO₂ composite ceramics. En: Journal of alloys and compounds. Vol. 643 (15 de septiembre del 2015); P. 88-93.

MISHRA, Srujan y AHRENKIEL, Phillip. Synthesis and characterization of electrospun nanocomposite TiO₂ nanofibers with Ag nanoparticles for photocatalysis applications. En: Journal of nanomaterials. Vol. 201 (noviembre 9 del 2011) p. 5.

MOCTEZUMA, Edgar. Photocatalytic degradation of phenol with Fe-Titania catalysts. En: Topics in catalysis. Vol. 54 (junio de 2011); p. 496-503.

NEPPOLIAN, Bernaurdshaw, et al. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. En: Journal of hazardous materials. Vol. 89 (enero del 2002) p.3013-317.

PINTAR, Albin; BESSON, Michèle y GALLEZOT, Pierre. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 30 (26 de febrero de 2001); p. 123-139.

PUETZ, J. Dip coating technique. En: Sol-Gel technologies for glass producers and users. Saarbrücken, Alemania: Springer Science+Business Media, 2000. p.37-48.

RAMÍREZ-ORTEGA, David, *et al.* Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. En: Electrochimica acta. Vol. 140 (10 de septiembre de 2014); p. 541-549.

ROY, Poulomi; BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. En: Angewandte chemie international edition. Vol. 50; No. 13 (21 de marzo de 2011); p. 2904-2939.

SANKAPAL, B; MANE, R y LOKHANDE, C. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films. En: Materials research bulletin. Vol. 35 (septiembre del 2000); p. 2028.

SHANMUGASUNDARAM, Sakthivel; *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α -Fe₂O₃, WO₃ and cds deposited on ZNO. En: Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry. Vol. 148 (31 de mayo del 2002); P.283-293.

UMAR, Muhammad y ABDUL, Hamidi. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. En: Organic pollutants monitoring, risk and treatment. [Base de datos en línea]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water>. Citado en febrero 25 del 2018.

VALENZUELA, Miguel; *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 148 (31 de mayo del 2002); p.177-182.

ANEXOS

Anexo A. Porcentaje de hierro presente en las superficies de las láminas de TiO₂ sensibilizadas con 15, 20 y 25 ciclos.

Dentro de la prueba de EDS se obtuvo la composición superficial de las láminas sensibilizadas con 15, 20 y 25 ciclos. En la Figura 7 se muestra los datos obtenidos para tres zonas aleatorias de cada lámina.

Figura 7. Porcentaje de hierro presente en las superficies de las láminas de TiO₂ sensibilizadas con 15, 20 y 25 ciclos.

	a) Datos obtenidos por SEM para la lámina sensibilizada con 15 ciclos	b) Datos obtenidos por SEM para la lámina sensibilizada con 20 ciclos	c) Datos obtenidos por SEM para la lámina sensibilizada con 20 ciclos																																																												
Primer EDS	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>OK</td><td>16.57</td><td>34.20</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>10.59</td><td>15.20</td></tr> <tr><td>ClK</td><td>03.03</td><td>02.82</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>66.28</td><td>45.69</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>03.53</td><td>02.09</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	OK	16.57	34.20	NaK	10.59	15.20	ClK	03.03	02.82	TiK	66.28	45.69	FeK	03.53	02.09	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>CK</td><td>01.03</td><td>01.92</td></tr> <tr><td>OK</td><td>55.92</td><td>77.89</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>01.23</td><td>01.20</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>35.00</td><td>16.28</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>06.81</td><td>02.72</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	CK	01.03	01.92	OK	55.92	77.89	NaK	01.23	01.20	TiK	35.00	16.28	FeK	06.81	02.72	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>OK</td><td>28.84</td><td>54.60</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>01.61</td><td>02.12</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>61.69</td><td>39.01</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>07.87</td><td>04.27</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	OK	28.84	54.60	NaK	01.61	02.12	TiK	61.69	39.01	FeK	07.87	04.27	Matrix	Correction	ZAF
Element	Wt%	At%																																																													
OK	16.57	34.20																																																													
NaK	10.59	15.20																																																													
ClK	03.03	02.82																																																													
TiK	66.28	45.69																																																													
FeK	03.53	02.09																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
CK	01.03	01.92																																																													
OK	55.92	77.89																																																													
NaK	01.23	01.20																																																													
TiK	35.00	16.28																																																													
FeK	06.81	02.72																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
OK	28.84	54.60																																																													
NaK	01.61	02.12																																																													
TiK	61.69	39.01																																																													
FeK	07.87	04.27																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Segundo EDS	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>NK</td><td>00.00</td><td>00.00</td></tr> <tr><td>OK</td><td>25.49</td><td>50.22</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>02.71</td><td>03.72</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>59.10</td><td>38.89</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>12.69</td><td>07.16</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	NK	00.00	00.00	OK	25.49	50.22	NaK	02.71	03.72	TiK	59.10	38.89	FeK	12.69	07.16	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>CK</td><td>00.45</td><td>01.14</td></tr> <tr><td>OK</td><td>28.89</td><td>55.12</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>00.70</td><td>00.92</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>50.54</td><td>32.21</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>19.42</td><td>10.61</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	CK	00.45	01.14	OK	28.89	55.12	NaK	00.70	00.92	TiK	50.54	32.21	FeK	19.42	10.61	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>OK</td><td>25.59</td><td>50.72</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>00.99</td><td>01.36</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>66.14</td><td>43.79</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>07.28</td><td>04.13</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	OK	25.59	50.72	NaK	00.99	01.36	TiK	66.14	43.79	FeK	07.28	04.13	Matrix	Correction	ZAF
Element	Wt%	At%																																																													
NK	00.00	00.00																																																													
OK	25.49	50.22																																																													
NaK	02.71	03.72																																																													
TiK	59.10	38.89																																																													
FeK	12.69	07.16																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
CK	00.45	01.14																																																													
OK	28.89	55.12																																																													
NaK	00.70	00.92																																																													
TiK	50.54	32.21																																																													
FeK	19.42	10.61																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
OK	25.59	50.72																																																													
NaK	00.99	01.36																																																													
TiK	66.14	43.79																																																													
FeK	07.28	04.13																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Tercer EDS	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>CK</td><td>00.88</td><td>02.11</td></tr> <tr><td>OK</td><td>30.67</td><td>55.31</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>03.66</td><td>04.60</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>52.51</td><td>31.64</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>12.28</td><td>06.35</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	CK	00.88	02.11	OK	30.67	55.31	NaK	03.66	04.60	TiK	52.51	31.64	FeK	12.28	06.35	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>CK</td><td>00.72</td><td>01.79</td></tr> <tr><td>OK</td><td>30.33</td><td>56.54</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>00.65</td><td>00.85</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>49.02</td><td>30.53</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>19.27</td><td>10.29</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	CK	00.72	01.79	OK	30.33	56.54	NaK	00.65	00.85	TiK	49.02	30.53	FeK	19.27	10.29	Matrix	Correction	ZAF	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> <th>At%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>OK</td><td>25.34</td><td>50.35</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>01.07</td><td>01.49</td></tr> <tr><td>TiK</td><td>66.55</td><td>44.16</td></tr> <tr><td>FeK</td><td>07.03</td><td>04.00</td></tr> <tr><td>Matrix</td><td>Correction</td><td>ZAF</td></tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	At%	OK	25.34	50.35	NaK	01.07	01.49	TiK	66.55	44.16	FeK	07.03	04.00	Matrix	Correction	ZAF
Element	Wt%	At%																																																													
CK	00.88	02.11																																																													
OK	30.67	55.31																																																													
NaK	03.66	04.60																																																													
TiK	52.51	31.64																																																													
FeK	12.28	06.35																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
CK	00.72	01.79																																																													
OK	30.33	56.54																																																													
NaK	00.65	00.85																																																													
TiK	49.02	30.53																																																													
FeK	19.27	10.29																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													
Element	Wt%	At%																																																													
OK	25.34	50.35																																																													
NaK	01.07	01.49																																																													
TiK	66.55	44.16																																																													
FeK	07.03	04.00																																																													
Matrix	Correction	ZAF																																																													

Anexo B. Curva de calibración para la degradación de naranja de metilo.

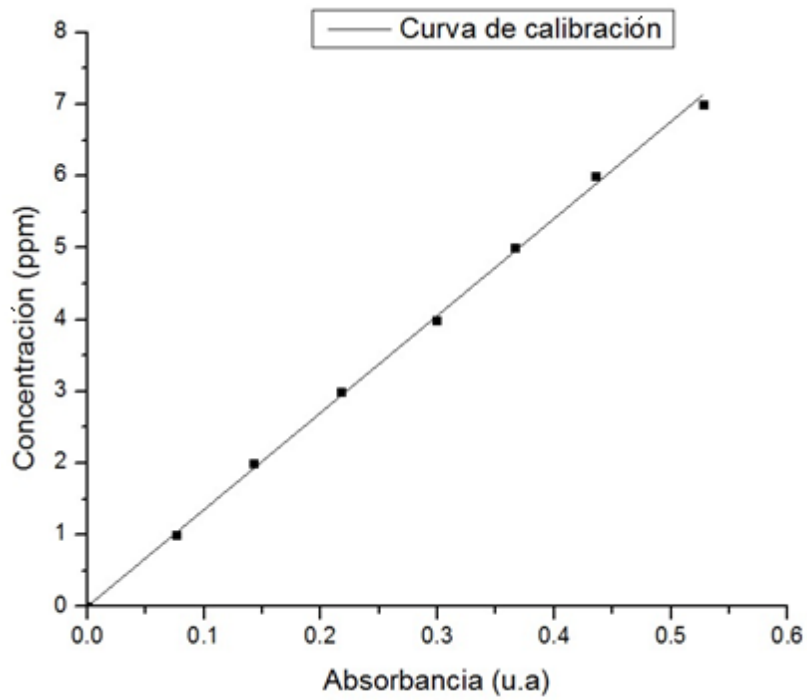
Para construirla, se inició con la preparación de una solución de 10 ppm de naranja de metilo en agua desionizada, para esto, se tomó 1 mg de naranja de metilo y se aforó un balón de 100 mL. Seguidamente, se configuró el espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis con una longitud de onda máxima de absorción de 465 nm y se midió la absorbancia de la solución inicialmente preparada. Para la obtención de los datos siguientes, esta solución fue diluida hasta obtener concentraciones de 2, 3, 4, 5, 6 y 7 ppm, y a cada una de estas se le midió la absorbancia.

Tabla 2. Datos de absorbancia y concentración para la construcción de la curva de calibración.

Absorbancia	Concentración [ppm]
0.076	1
0.142	2
0.217	3
0.299	4
0.366	5
0.435	6
0.528	7

Finalmente, se graficó la curva y se ajustaron los datos obtenidos por medio de una regresión lineal.

Figura 8. Curva de calibración para la degradación de naranja de metilo.



Ecuación de la recta: $y=13.52x$ con $R^2=0.9996$