

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Doctorado en Ciencias Aplicadas

Doctorando
Mgter. Hernán Darío TRAIID

“Síntesis de recubrimientos porosos y nanotubulares de TiO₂ anódico aplicados a fotocátalisis heterogénea”

Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de
“Doctor en Ciencias Aplicadas”

Directora
Dra. Marta Irene LITTER

Co-Directora
Dra. Alicia Esther ARES

Posadas, 2018



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Universidad Nacional de Misiones
Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales



Síntesis de recubrimientos porosos y nanotubulares de TiO_2 anódico aplicados a fotocatalisis heterogénea

Por Mgter. Hernán Darío TRAIID

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la
Universidad Nacional de Misiones para optar por el grado académico de

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

Posadas, República Argentina

2018

Directora

Dra. Marta Irene LITTER

Co-directora

Dra. Alicia Esther ARES

TRIBUNAL EXAMINADOR (Resolución Consejo Directivo N° 588-17)

Dr. Roberto CANDAL Inst. de Inv. e Ingeniería Ambiental - UNSAM

Dra. Graciela Beatriz GAVAZZO Universidad Nacional de Misiones

Dr. Oscar Alfredo ALBANI Universidad Nacional de Misiones

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA (Disposición N° 109-18)

Posadas, 12 de marzo de 2018

**Síntesis de recubrimientos porosos y nanotubulares de TiO₂ anódico
aplicados a fotocátalisis heterogénea**

Por Mgter. Hernán Darío TRAIID

Lugar de desarrollo del trabajo de Tesis
Instituto de Materiales de Misiones (CONICET - UNaM)

COMITÉ DE SUPERVISIÓN (Resolución Consejo Directivo N° 259-13)

Dr. David BRUSILOVSKY Universidad Nacional de Misiones

Dra. Laura VILLALBA Universidad Nacional de Misiones

Dra. Gabriela LAGORIO Universidad de Buenos Aires

CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS

Proyecto de Carrera N° 10933/11
Con recomendación de la Comisión Nacional de Evaluación y
Acreditación Universitaria (CONEAU) N° 344/11

AGRADECIMIENTOS

Cuando lo vivido está mucho más allá de lo jamás soñado, es difícil (acaso imposible) agradecer desde la limitación de las palabras, las etiquetas y los nombres. Sin embargo, y a riesgo de olvidar personas u omitir bondades, no puedo menos que intentar expresar, con palabras, etiquetas y nombres, algo que me excede y por mucho...

A Marta, mi directora, por su integridad, capacidad de trabajo, su permanente búsqueda de la excelencia...por formarme, guiarme y comprenderme...MUCHAS MUCHAS GRACIAS!!!

A Alicia, por partida doble, por ser mi co-directora y por dirigir el Doctorado, ambas cosas, en suma, me permitieron hacer lo que me gusta en mi amada tierra colorada...GRACIAS!!!

A Laura, quien estuvo desde el día cero, presentándose ante Marta y quien compartió y me acompañó en mis pasos sucesivos pasos, de manera paciente y comprometida, ensayando, corrigiendo y discutiendo siempre propositivamente, pilar imprescindible de este logro... GRACIAS INFINITAS!!!

A Edgard, Anabela y Alex, con quienes compartimos extensas horas de laboratorio, ensayos y discusiones, que contribuyeron enormemente al desarrollo de esta Tesis...GRACIAS!!!

A Daniel Vega, Adriana Domínguez, Enrique San Román, Guillermo Zampieri, Gustavo Giménez, Silvio Ludueña y Claudia Marchi, quienes han realizado decenas de determinaciones, puesto a disposición equipos y aportado sabias opiniones en base a su expertiz.

A toda la gente que integra el Centro Atómico Constituyentes de la CNEA, en particular a todos "los chicos de Marta" (unos genios!), quienes estuvieron atentos y predispuestos todo el tiempo a colaborar en todo lo que a su alcance estuviera y dotaron de calidez mis periódicas visitas a Buenos Aires.

A todos los integrantes del Instituto de Materiales de Misiones, siempre atentos, cordiales y propositivos en la cotidianeidad laboral.

A la FCEQyN y la UNaM por los recursos facilitados, y en particular, al Doctorado en Ciencias Aplicadas y cada una de sus secretarias, por su voluntariosa tarea administrativa y por el seguimiento de los trámites.

Al CONICET y a la ANPCyT, por el financiamiento de la investigación, en su amplio espectro.

A todos los docentes y auxiliares de los cursos de postgrado, por su dedicación y compromiso en la humilde tarea de formación de recursos humanos y por abrirme la cabeza hacia nuevos horizontes.

A Laura, Gabriela y David, mi Comisión de Supervisión, por sus aportes y guía durante el desarrollo de la Tesis.

A Graciela, Oscar y Roberto, mi Jurado de Tesis, que han nutrido, pulido y embellecido esta Tesis.

A todos aquellos que me han impulsado a seguir adelante siempre, siendo manantial y cauce de valores y fortalezas, incontables ellos, personas con don de gente.

A mis amigos, que comprendieron ausencias en eventos derivados de alguna oportuna excusa.

A toda mi familia, propia y postiza, por el permanente apoyo y por comprender el tiempo y la distancia invertidos en este trabajo.

A Paula, ese infinito y bello ser, sin quien la nada sería posible...

RESUMEN

Las aguas contaminadas de origen antrópico pueden, en general, ser procesadas eficientemente mediante la combinación de tratamientos convencionales para reducir su impacto sobre el ambiente. Sin embargo, la actividad humana genera efluentes líquidos que poseen metales y/o compuestos orgánicos sintéticos recalcitrantes a estos tratamientos. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación/Reducción y, en particular, la Fotocatálisis Heterogénea, constituyen una de las alternativas más promisorias para el tratamiento adecuado de efluentes complejos, permitiendo dar cumplimiento a un marco normativo progresivamente más exigente. La utilización del dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra ampliamente difundida en procesos de fotocatalisis heterogénea debido a sus excelentes características, y uno de los mayores desafíos es su utilización como fotocatalizador inmovilizado. Para ello, puede recurrirse a la síntesis de recubrimientos de TiO_2 de elevada área superficial y buena actividad fotocatalítica, combinado con buenas propiedades mecánicas y químicas que permitan su reutilización.

En la presente Tesis se desarrolla la síntesis y caracterización de recubrimientos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica, partiendo de titanio de pureza comercial. Se sintetizaron tres tipos de recubrimientos: 1) recubrimientos porosos, de TiO_2 y TiO_2 dopados con Fe o Ag, obtenidos por medio de una variante de la oxidación anódica, la oxidación electrolítica por plasma; 2) estructuras nanotubulares de primera generación, identificadas como nanotubos cortos (NTC) y 3) estructuras nanotubulares de tercera generación, identificadas como nanotubos largos (NTL). Para ello, se emplearon electrolitos que contenían iones F^- , cuya base (inorgánica para NTC y orgánica para NTL) determinó la agresividad del electrolito, permitiendo obtener nanotubos de distinta longitud. Para cada tipo de recubrimiento, se estudió sistemáticamente la influencia de numerosas variables de síntesis sobre las características de los recubrimientos (diámetro de poros, fracción porosa, fases cristalinas presentes, fracción anatasa, *bandgap* y composición), así como su actividad fotocatalítica empleando el sistema Cr(VI) en presencia de EDTA como contaminante modelo. Además, se presenta el diseño, construcción y operación de un reactor fotocatalítico de geometría anular concéntrica, de bajo costo, a escala de banco, cuyas características aprovechan los recubrimientos fotoactivos de TiO_2 anódico desarrollados en esta Tesis, evaluando su desempeño y la respuesta de los mismos durante su reutilización.

La Tesis se desarrolló bajo la dirección de la Dra. Marta Litter y la codirección de la Dra. Alicia Ares. El lugar de trabajo fue el Instituto de Materiales de Misiones (IMAM),

instituto de doble dependencia CONICET - UNaM, donde se desarrollaron las tareas asociadas a la síntesis de los recubrimientos y la construcción y evaluación del desempeño del fotorreactor. Las tareas de caracterización de los recubrimientos y ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron principalmente en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Algunas actividades de caracterización se realizaron en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) en la Universidad de Buenos Aires (UBA).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MARCO GENERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. General.....	4
1.2.2. Específicos.....	4
1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1. AMBIENTE. CONTAMINACIÓN	8
2.2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN	9
2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	11
2.4. SEMICONDUCTORES. DIÓXIDO DE TITANIO	12
2.5. SÍNTESIS DE TIO₂ SOPORTADO. OXIDACIÓN ANÓDICA	13
2.5.1. Síntesis anódica de recubrimientos porosos.....	15
2.5.2. Síntesis anódica de recubrimientos nanotubulares.....	18
2.6. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. SISTEMA CR(VI)/EDTA.....	21
2.7. REACTORES FOTOCATALÍTICOS	23
2.8. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	24
2.8.1. Microscopía electrónica de barrido	24
2.8.2. Difracción de rayos X.....	26
2.8.3. Espectroscopía de reflectancia difusa.....	29
2.9. REFERENCIAS	30
CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POROSOS	38
3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	41
3.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	41
3.1.2. Síntesis de recubrimientos	42
3.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	48
3.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica	53
3.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN	56
3.2.1. Síntesis de recubrimientos	56
3.2.2. Características generales de los recubrimientos.....	60
3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.....	69
3.3.1. Voltaje	69
3.3.2. Concentración del electrolito	77
3.3.3. Densidad de corriente	85
3.3.4. Tiempo de anodización	94
3.3.5. Dopado	101
3.4. ANÁLISIS INTEGRAL.....	112
3.4.1. Fracción anatasa vs. actividad fotocatalítica.....	112
3.4.2. Energía de anodización	113
3.5. CONCLUSIONES	115
3.6. REFERENCIAS	116

CAPÍTULO 4. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE PRIMERA GENERACIÓN	123
4.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	125
4.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	125
4.1.2. Síntesis de recubrimientos.....	125
4.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	127
4.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	128
4.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN	128
4.2.1. Síntesis de recubrimientos.....	128
4.2.2. Resultados generales.....	129
4.3. NANOTUBOS CORTOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.....	138
4.3.1. Voltaje.....	138
4.3.2. Tiempo de anodización.....	143
4.3.3. Tratamientos térmicos.....	149
4.4. CONCLUSIONES	152
4.5. REFERENCIAS.....	152
CAPÍTULO 5. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE TERCERA GENERACIÓN	156
5.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	158
5.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	158
5.1.2. Síntesis de recubrimientos.....	158
5.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	160
5.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	161
5.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN	161
5.2.1. Síntesis de recubrimientos.....	161
5.2.2. Resultados generales.....	161
5.3. NANOTUBOS LARGOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.....	168
5.3.1. Voltaje.....	168
5.3.2. Tiempo de anodización.....	177
5.3.3. Tratamientos térmicos. Influencia del tiempo.....	182
5.3.4. Tratamientos térmicos. Influencia de la temperatura.....	186
5.4. CONCLUSIONES	192
5.5. REFERENCIAS.....	193
CAPÍTULO 6. FOTORREACTOR A ESCALA DE BANCO	197
6.1. DISEÑO CONCEPTUAL DEL FOTORREACTOR A CONSTRUIR.....	199
6.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	199
6.2.1. Síntesis del fotocatalizador.....	199
6.2.2. Diseño del fotorreactor.....	203
6.2.3. Construcción del fotorreactor.....	205
6.2.4. Evaluación de desempeño del fotorreactor.....	209
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	209
6.3.1. Anodización de los anillos.....	209
6.3.2. Caracterización de los recubrimientos.....	210
6.3.3. Operación del fotorreactor.....	213
6.3.4. Reutilización de los anillos del fotorreactor.....	216
6.4. CONCLUSIONES	217
6.5. REFERENCIAS.....	218

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES.....	219
7.1. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS DE TIO₂.....	221
7.1.1. Recubrimientos porosos.....	221
7.1.2. Recubrimientos nanotubulares cortos.....	223
7.1.3. Recubrimientos nanotubulares largos	224
7.2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO CON TIO₂ INMOVILIZADO PRODUCIDO POR OXIDACIÓN ANÓDICA.....	225
7.3. TRABAJOS FUTUROS	226
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA Y FINANCIAMIENTO	228
ANEXOS	232
ANEXO I: INFLUENCIA DE LA PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO. RECUBRIMIENTOS POROSOS	233
ANEXO II: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL ELECTROLITO. RECUBRIMIENTOS POROSOS.	240
ANEXO III: INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO. RECUBRIMIENTOS POROSOS	246
LISTA DE FIGURAS.....	252
LISTA DE TABLAS	259

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se provee al lector el marco de desarrollo de la Tesis: temática, lugar de trabajo, objetivos y alcance y, finalmente, una breve descripción del contenido de cada capítulo.



TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. MARCO GENERAL	3
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. General.....	4
1.2.2. Específicos	4
1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS	4

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Marco general

La presente Tesis presenta la síntesis y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio (TiO_2) obtenidos por oxidación anódica, y prueba su eficiencia en procesos de fotocatalisis heterogénea. Se evalúa la influencia de diversas variables de síntesis sobre las características y actividad fotocatalítica de los recubrimientos, empleando el sistema Cr(VI)/EDTA como contaminante modelo. Además, presenta el diseño, construcción y operación de un reactor anular a escala banco en el que se evaluó el desempeño de los recubrimientos sintetizados.

La Tesis fue desarrollada en el marco del Doctorado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), y financiada parcialmente con una beca interna doctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de abril de 2013 a marzo de 2018, bajo la dirección de la Dra. Marta Litter y la codirección de la Dra. Alicia Ares.

Los cursos de formación fueron realizados en diferentes instituciones: Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Instituto Sábató (CNEA-UNSAM) y Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

El lugar de trabajo fue el Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), instituto de doble dependencia CONICET - UNaM, donde se desarrollaron las tareas asociadas a la síntesis de los recubrimientos y la construcción y evaluación del desempeño del fotorreactor. Las tareas de caracterización de los recubrimientos y ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) en la Universidad de Buenos Aires (UBA).

La experiencia y trayectoria de los recursos humanos que forman parte del equipo de trabajo, tanto de CNEA como del IMAM, los proyectos financiados con los que se cuentan y la disponibilidad de equipamientos permitieron la concreción de la presente Tesis.

1.2. Objetivos

1.2.1. General

Sintetizar por oxidación anódica recubrimientos de TiO₂ con elevada área superficial y alta actividad fotocatalítica.

1.2.2. Específicos

1. Sintetizar nuevos recubrimientos porosos de TiO₂, de elevada área superficial y actividad fotocatalítica, por oxidación electrolítica por plasma.
2. Sintetizar nuevos recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica, de elevada área superficial y actividad fotocatalítica, empleando electrolitos conteniendo F⁻.
3. Caracterizar los recubrimientos sintetizados, evaluando su morfología, estructura cristalina, composición y *bandgap*.
4. Evaluar la relación entre las características de los recubrimientos y las condiciones de síntesis de los mismos.
5. Evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos en la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA.
6. Diseñar, construir y operar un fotorreactor a escala banco para evaluar el desempeño de los recubrimientos sintetizados.

1.3. Estructura de la tesis

La presente Tesis está dividida en 7 capítulos. El contenido de cada uno de ellos se describe brevemente:

- ✓ *Capítulo 1: Introducción.* Se provee al lector el marco de desarrollo de la Tesis, sus objetivos y su alcance.
- ✓ *Capítulo 2: Marco teórico.* Se presenta el marco teórico, el estado del arte de la temática abordada: ambiente y contaminación, tratamientos de efluentes mediante tecnologías convencionales, tecnologías avanzadas de oxidación y fotocatálisis heterogénea, dióxido de titanio como semiconductor con actividad fotocatalítica y

su síntesis por oxidación anódica. Además se describen los principios asociados a las técnicas de caracterización empleadas.

- ✓ *Capítulo 3: Síntesis de recubrimientos porosos.* Se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos porosos de TiO₂ obtenidos por oxidación electrolítica por plasma, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis (voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización y presencia de dopante en el electrolito) sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.
- ✓ *Capítulo 4. Síntesis de recubrimientos nanotubulares de primera generación.* Se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de TiO₂ empleando un electrolito inorgánico, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis (voltaje, tiempo de anodización y tratamiento térmico post-anodizado) sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.
- ✓ *Capítulo 5. Síntesis de recubrimientos nanotubulares de tercera generación.* Se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de TiO₂ empleando un electrolito orgánico, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis (voltaje, tiempo de anodización y el tiempo y temperatura del tratamiento térmico post-anodizado) sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.
- ✓ *Capítulo 6. Fotorreactor a escala de banco.* Trata la aplicación de los materiales desarrollados a un reactor fotocatalítico a escala de banco, de diseño anular concéntrico y se discute el desempeño del reactor en la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA.
- ✓ *Capítulo 7. Conclusiones generales.* Se presentan las conclusiones finales de la Tesis.

El documento concluye con un listado de las publicaciones en revistas científicas y en actas de reuniones científicas logradas en el marco de la presente Tesis, así como los premios obtenidos y tres anexos con información complementaria.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se presentan los conceptos teóricos que permiten contextualizar y comprender los aspectos desarrollados en la Tesis. El capítulo presenta inicialmente en forma breve el concepto de ambiente y contaminación, seguido de los métodos disponibles para el tratamiento de efluentes líquidos, las tecnologías avanzadas de oxidación/reducción, la utilización de TiO_2 con sus características relevantes y su síntesis por oxidación anódica. Se aborda, además, el concepto de actividad fotocatalítica, la utilización del Cr(VI) en presencia de EDTA como contaminante modelo y los fundamentos de los reactores fotocatalíticos. Finalmente, se describen los conceptos asociados a cada una de las técnicas fisicoquímicas empleadas en la caracterización de los recubrimientos, especialmente las de superficie.

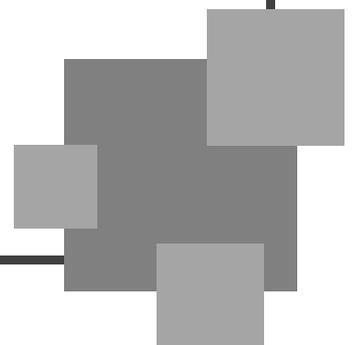


TABLA DE CONTENIDO

2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. AMBIENTE. CONTAMINACIÓN	8
2.2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN	9
2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	11
2.4. SEMICONDUCTORES. DIÓXIDO DE TITANIO	12
2.5. SÍNTESIS DE TiO₂ SOPORTADO. OXIDACIÓN ANÓDICA	13
2.5.1. Síntesis anódica de recubrimientos porosos.....	15
2.5.2. Síntesis anódica de recubrimientos nanotubulares	18
2.6. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. SISTEMA Cr(VI)/EDTA	21
2.7. REACTORES FOTOCATALÍTICOS	23
2.8. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	24
2.8.1. Microscopía electrónica de barrido	24
2.8.2. Difracción de rayos X.....	26
2.8.3. Espectroscopía de reflectancia difusa	29
2.9. REFERENCIAS	30

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Ambiente. Contaminación

En términos etimológicos, la palabra ambiente proviene del latín *ambiens*, *-entis*, derivada del verbo *ambere*, que significa rodear [1], y da lugar al concepto de que el ambiente *es todo lo que nos rodea*. La alteración del ambiente se conoce como contaminación y puede definirse como cualquier cambio en la calidad natural del medio causada por factores químicos, físicos o biológicos, en muchos casos, como resultado de actividades del ser humano [2].

La disposición no controlada o tratamiento insuficiente de residuos sólidos, efluentes líquidos y emisiones gaseosas ha producido innumerables problemas ambientales [3]. El desarrollo industrial y agrícola, en los términos en los que se produjo en las últimas décadas, sumado a la expansión demográfica, han alterado el ambiente más allá de su capacidad de carga, generando impactos que se evidencian a través de fenómenos como la eutrofización, el *smog* u otros de alcance mundial, como el calentamiento global [4]. La contaminación ambiental, en su amplio espectro, es uno de los problemas que deben ser resueltos a corto plazo en el mundo [5].

En términos generales, es correcto decir que existe una mayor conciencia acerca de los riesgos ecológicos y a la salud humana causados por los contaminantes ambientales, que ha resultado en un marco normativo cada vez más exigente [6]. Los organismos internacionales impulsan, desde hace tiempo, formas de desarrollo más sustentables, esfuerzos cristalizados por la mayoría de los países a través de la firma de diversos compromisos relacionados a la temática ambiental. En este contexto, el cuidado del recurso hídrico es uno de los aspectos urgentes a abordar [7]. La contaminación del agua afecta a gran parte del planeta, siendo dramática en países menos desarrollados [5]. En 2010, la Organización de las Naciones Unidas reconoció que el derecho al agua potable y el saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos [8] aunque, a pesar de ello, la calidad del agua se encuentra amenazada.

Todas las actividades humanas, desde la agricultura hasta la fabricación de equipamiento electrónico sofisticado requieren agua, generando una enorme cantidad de efluentes. El vertido de aguas con un tratamiento insuficiente o inapropiado a los cursos de agua luego de su utilización, deteriora la calidad de los cursos [9]. La selección del método de

tratamiento de efluentes está relacionada a la toxicidad y concentración de los contaminantes presentes en los mismos [10].

2.2. Tratamientos de efluentes. Tecnologías avanzadas de oxidación/reducción

Las aguas contaminadas de origen antrópico pueden, en general, ser procesadas eficientemente mediante la combinación de tratamientos convencionales (desarenado, tratamientos biológicos tanto anaeróbicos como aeróbicos, cloración, etc.) para reducir su impacto sobre el ambiente [11]. El tratamiento biológico de los efluentes es sin dudas el más popular debido a su versatilidad, bajo costo y su posibilidad de implementarlo a distintas escalas y a diversas industrias. Sin embargo, la actividad humana genera efluentes que contienen metales y/o compuestos orgánicos sintéticos que no son biodegradables o extremadamente resistentes a la biodegradación. [5].

Existen otros métodos, como los tratamientos de extracción, oxidación convencional, separación por membranas, intercambio iónico, adsorción, etc. que permiten abordar el tratamiento de efluentes complejos. Sin embargo, no eliminan el contaminante, sino que lo transfieren del efluente a otro medio, como lodos o sólidos adsorbentes. En este contexto, el desarrollo de tecnologías limpias que reduzcan la polución o que mitiguen la ineficiencia de los métodos convencionales de tratamiento constituye una contribución significativa al cumplimiento de los objetivos de desarrollo sustentable [9].

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación o Reducción, TAOs o TARs respectivamente, se presentan como alternativas nuevas, eficientes y ampliamente estudiadas en los últimos años, las cuales han dado muy buenos resultados en países industrializados y están comenzando a ser empleados en regiones en desarrollo para el tratamiento de aguas, aire y suelos [12,13].

Las TAOs/TARs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los procesos involucrados se basan en la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). Este radical es, después del flúor, el oxidante más energético (Tabla 2.1), y reacciona con la mayoría de los contaminantes ambientales de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que el ozono (O_3) (Tabla 2.2). Así, los compuestos inorgánicos y orgánicos pueden ser mineralizados, degradados o transformados en sustancias menos perjudiciales, e inclusive es posible la reducción de la carga microbiana de un efluente [6,12,14,15].

Tabla 2.1: Potenciales rédox de diferentes especies químicas, referidos al electrodo estándar de hidrógeno. Adaptado de [6].

Especie	Potencial rédox (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

Tabla 2.2: Constantes de velocidad de degradación de compuestos orgánicos con el radical hidroxilo (en $L mol^{-1} s^{-1}$). Comparación con las reacciones con ozono. Adaptado de [6].

Compuesto orgánico	O₃	HO[•]
Alquenos clorados	10^1-10^3	10^9-10^{11}
Fenoles	10^3	10^9-10^{10}
Aromáticos	$1-10^2$	10^9-10^{10}
Alcoholes	$10^{-2}-1$	10^8-10^9
Alcanos	10^{-2}	10^6-10^9

Estas tecnologías presentan, además de las mencionadas, diversas ventajas frente a otros tratamientos: generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante, usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición, son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento (principalmente el biológico), generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y no tienen los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, entre otras. Además, pueden ser usadas solas o combinadas entre ellas o con métodos convencionales [6,14].

Las TAOs/TARs pueden ser clasificadas en dos subgrupos según empleen o no radiación luminosa para llevar a cabo el proceso de generación de radicales, dividiéndose en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Dentro del segundo subgrupo se ubica a la fotocatalisis heterogénea, ámbito de desarrollo de la presente Tesis Doctoral [6].

Tabla 2.3: Listado de TAOs/TARs fotoquímicas y no fotoquímicas. Adaptado de [6].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Fotólisis del agua en el ultravioleta
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío
Procesos Fenton y relacionados	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Ultravioleta con peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta con ozono
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	
Oxidación en agua sub/y supercrítica	

2.3. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio por la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en las transformaciones químicas de las reacciones asociadas. Cuando este proceso tiene lugar en la interfaz entre dos fases diferentes (sólido/líquido, sólido/gas o líquido/gas), se conoce como fotocatálisis heterogénea [16].

El proceso de fotocatálisis heterogénea se inicia cuando un fotón con una energía igual o mayor que la del *bandgap* (E_g) del fotocatalizador alcanza la superficie del mismo, produciendo la promoción de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción y dejando huecos positivos (h^+) en la banda de valencia (Figura 2.1).

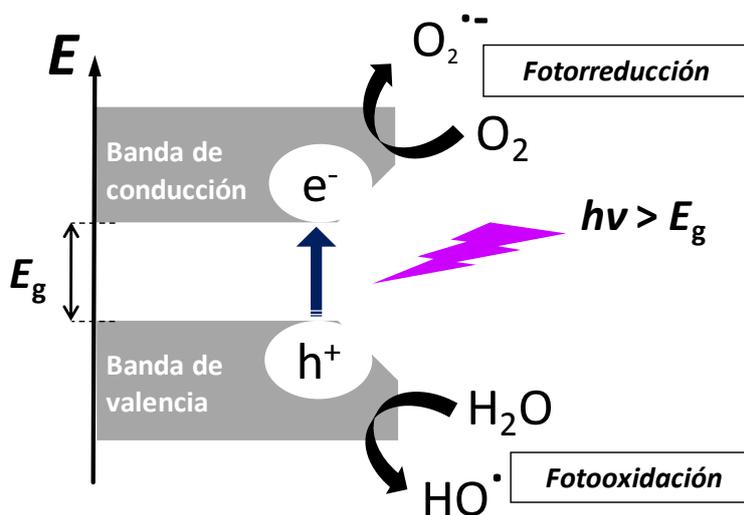


Figura 2.1: Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea.

Como resultado de la formación del par hueco-electrón, el proceso fotocatalítico continúa por medio de una serie de reacciones químicas en el fluido en contacto con el

semiconductor, durante las cuales el hueco participa en procesos de oxidación y el electrón en procesos reductivos [13,17].

La utilización del proceso de fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de aguas, tanto residuales como para consumo humano, ha sido extensamente desarrollada en los últimos 30 años [18-21]. En general, la fotocatalisis heterogénea más estudiada ha sido la oxidativa, que permite transformar la materia orgánica en CO_2 y H_2O y desinfectar aguas; por su parte, la fotocatalisis heterogénea reductiva, menos explorada, permite la transformación de contaminantes metálicos y metaloides como Cr(VI) , Hg(II) , As(V)/(III) , etc. [14,22]. Dado que la fotocatalisis heterogénea se basa en fenómenos de superficie, el área de los fotocatalizadores es un factor relevante para mejorar la eficiencia del proceso.

2.4. Semiconductores. Dióxido de titanio

Existen diversos semiconductores empleados en los procesos de fotocatalisis heterogénea. En la Figura 2.2 se indican los niveles rédox de las bandas de valencia y conducción, así como los *bandgaps* de distintos semiconductores.

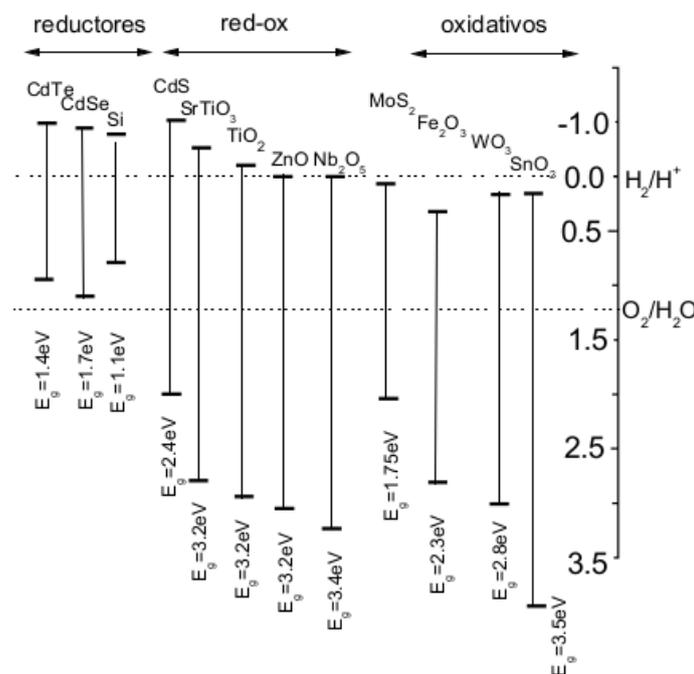


Figura 2.2: Niveles rédox de las bandas de valencia y conducción, y *bandgaps* de distintos semiconductores [23].

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más empleado como fotocatalizador debido a sus características: bajo costo, disponibilidad comercial, elevada estabilidad química

y térmica, baja toxicidad, producción de huecos fuertemente oxidantes, electrones de banda de conducción con poder reductor y elevada actividad fotocatalítica [20].

A presión atmosférica, el TiO_2 se presenta en tres fases cristalinas, una fase estable, rutilo, y dos fases metaestables, anatasa y brookita [24]; la transformación polimórfica de cualquiera de las fases metaestables a la fase estable es irreversible. Si bien las tres fases están presentes en la naturaleza, la brookita es difícil de sintetizar, mientras que las fases rutilo y anatasa son sencillas de sintetizar y son las más empleadas y estudiadas en fotocátalisis [25,26]. Los valores de *bandgap* para rutilo y anatasa son, respectivamente, 3 y 3,2 eV [27].

Está ampliamente aceptado que la fase anatasa es la que mayor actividad fotocatalítica presenta [20], aunque diversos reportes afirman que la presencia de rutilo en determinadas proporciones puede mejorar la actividad fotocatalítica, no por la actividad propia de la fase rutilo, sino porque su presencia promueve la separación de las cargas, inhibiendo la recombinación del par hueco-electrón [28].

Numerosas publicaciones reportan mecanismos de reacción, estudios cinéticos (ver por ejemplo, [6,12,18,29-32]) y evaluación de eficiencia fotocatalítica de TiO_2 en la remoción de diversos contaminantes (ver por ejemplo, [12,15,17,18,22,29-36]). Por otro lado, se ha reportado que modificaciones en la composición del TiO_2 por adición de diferentes elementos, como Pt, Ag, Pd y Fe, pueden mejorar su desempeño [18,22,32,34,35,37,38] como resultado de la introducción de estados localizados cuya energía se ubica entre las bandas de conducción y de valencia del semiconductor [39].

Si bien el TiO_2 se emplea habitualmente en forma de suspensión acuosa, su utilización inmovilizado en soportes adecuados ha mostrado un interesante potencial en diferentes áreas, como componente de superficies autolimpiables, antiempañado, superhidrofílicas, biocompatibles y con muy buena actividad fotocatalítica [40,41]. En lo referente a los procesos de fotocátalisis, uno de los mayores desafíos es la obtención de recubrimientos de TiO_2 de elevada área superficial y buena actividad fotocatalítica, combinado con buenas propiedades mecánicas y químicas que permitan su reutilización [42].

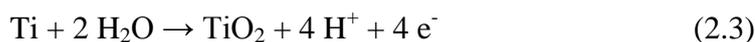
2.5. Síntesis de TiO_2 soportado. Oxidación anódica

Las técnicas empleadas para la obtención de recubrimientos de TiO_2 son muy variadas: pulverización por plasma, sinterizado, procesos sol-gel, oxidación anódica con corriente o potencial constante, oxidación térmica, implantación de iones, etc. [43,44], siendo la

oxidación anódica uno de los métodos más sencillos y económicos [44-48]. Este método no requiere equipamiento sofisticado ni elevado consumo de energía, se lleva a cabo a temperatura ambiente, a presión atmosférica y, en general, permite obtener recubrimientos en tiempos de síntesis no demasiado extensos, lográndose gran adherencia dado que el TiO₂ crece a partir del sustrato de Ti. Además, la composición del óxido puede ser modificada mediante la adición de diferentes iones al electrolito.

En el proceso de oxidación anódica, se hace circular corriente continua entre un cátodo y un ánodo inmersos en un electrolito, induciendo reacciones de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo, que corresponde al material a oxidar (sustrato). La variación en los parámetros de síntesis como voltaje, densidad de corriente, naturaleza y concentración del electrolito, temperatura, etc. y los tratamientos térmicos post-anodizado permiten modificar la morfología y la proporción de las fases cristalinas anatasa y rutilo en el recubrimiento sintetizado [43,49-55], modificando consecuentemente su actividad fotocatalítica [56-59].

Durante el proceso de oxidación anódica, la formación del TiO₂ ocurre debido a la migración de iones O²⁻ del electrolito hacia el sustrato (Ti) y la migración de iones Ti⁴⁺ desde el sustrato de Ti hacia el electrolito [52]. Las reacciones involucradas en el proceso son:



Esto da lugar al progresivo engrosamiento de la capa de óxido que produce un aumento gradual en la resistencia al paso de la corriente, y genera un aumento gradual en el voltaje y un descenso progresivo en la densidad de corriente hasta un valor de equilibrio entre las reacciones de disolución y crecimiento de la película anódica [60,61].

En general, los crecimientos anódicos pueden llevarse a cabo de 3 modos diferentes:

- Galvanostáticos (G): crecimiento limitado por la corriente
- Potenciostáticos (P): crecimiento limitado por el voltaje aplicado
- Galvanostático-potenciostático (G-P): en una primera etapa el crecimiento está limitado por la corriente y luego pasa a estar limitado por el voltaje aplicado.

2.5.1. Síntesis anódica de recubrimientos porosos

Cuando se realiza la anodización por sobre cierto voltaje, que depende fundamentalmente del tipo y concentración del electrolito y la naturaleza del sustrato empleado como ánodo [62,63], se produce un fenómeno conocido como *spark*, que consiste en la formación de arcos eléctricos en la superficie del ánodo. La comprensión de la naturaleza de estas descargas eléctricas sigue siendo imperfecta debido a la gran dificultad de detectar y analizar el evento instantáneo de descarga eléctrica [64]

En términos globales, el proceso de *spark* se inicia en zonas del recubrimiento donde el óxido preexistente es relativamente más débil, y permite una ruptura dieléctrica (*dielectric breakdown*) y la formación de los arcos eléctricos entre diferentes partes del recubrimiento, que provocan elevados valores locales de densidad de corriente y temperatura (densidad de corriente próxima a los 10^4 A cm^{-2} y temperaturas próximas a los 8000 K). Este fenómeno posibilita la formación de óxidos porosos y cristalinos, de elevada área superficial y espesores de varios micrómetros [43,47,49,50].

Esta variante de la técnica de oxidación anódica tradicional se denomina oxidación electrolítica por plasma (en inglés: *plasma electrolytic oxidation* (PEO), *microarc oxidation* (MAO), *microplasma oxidation* (MPO) o *anodic spark deposition* (ASD)) [64-66]. El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es uno de los electrolitos más empleados en la oxidación anódica de titanio debido a su disponibilidad, bajo costo y porque tiene más favorecida la relación oxidación-disolución [49,55,67].

La forma y características de las curvas de crecimiento anódico dependen de los parámetros electroquímicos y de la naturaleza del electrolito [68]. En la Figura 2.3, se da un ejemplo de las curvas de evolución temporal del voltaje y la densidad de corriente obtenidas durante las anodizaciones, típicas de un crecimiento galvanostático-potenciostático [69-71].

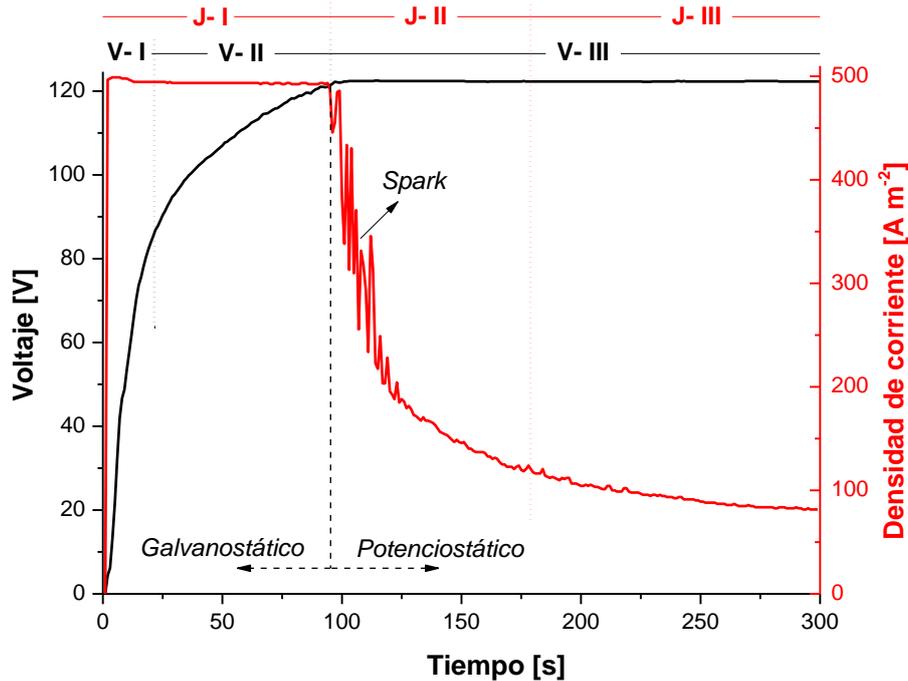


Figura 2.3: Evolución temporal del voltaje y la densidad de corriente. Sustrato: TiG2. Electrolito: H₂SO₄. Crecimiento galvanostático-potencioestático.

En la Figura 2.3, durante la fase galvanostática correspondiente a los primeros 95 s de anodización, la densidad de corriente se mantiene constante al valor máximo previamente determinado para el experimento (en este ejemplo, $\sim 500 \text{ A m}^{-2}$). La formación y engrosamiento progresivo de la capa de óxido produce un aumento gradual en la resistencia al paso de la corriente, lo que da lugar a un aumento en el voltaje hasta el máximo valor del experimento (en este ejemplo, $\sim 120 \text{ V}$). Alcanzado dicho valor, se inicia la fase potencioestática, durante la cual el voltaje se mantiene constante y se produce un descenso progresivo en la densidad de corriente, con pendiente más pronunciada en los primeros segundos, hasta alcanzar un valor constante, producto del equilibrio entre las reacciones de formación de la película anódica y de disolución [72,73].

Las fluctuaciones de los valores de voltaje y densidad de corriente a tiempos de anodización para los cuales el voltaje supera los $\sim 100 \text{ V}$ son el resultado del *dielectric breakdown* y el ciclo sustrato desnudo-oxidación-ruptura propio del proceso de *spark* [46,61,74].

Las curvas de voltaje y densidad de corriente pueden ser analizadas separadamente, mostrando cada una de ellas 3 regiones [68,75] identificadas como V-I, V-II, V-III y J-I, J-II, J-III, respectivamente. El solapamiento de las regiones puede apreciarse en la Figura 2.3. La

morfología de las curvas en cada una de las regiones tiene su correlación con los procesos que ocurren.

- **Región V-I:** al inicio de la anodización, el valor del voltaje se incrementa rápida y linealmente [75], comportamiento típico de la anodización tradicional, asociado a la formación de recubrimientos compactos, formados en la superficie del sustrato [68].
- **Región V-II:** en la segunda región, se reduce la velocidad de incremento del voltaje. Esta modificación en la pendiente del voltaje está asociada al *dielectric breakdown*, acompañado de la evolución de O₂ en la superficie del ánodo [65] que, para el sistema estudiado, está en torno a los 70 V. Continuando con el proceso, el voltaje sigue incrementándose y lleva a la formación del *spark*, observable como pequeños destellos, dispersos uniformemente en la superficie del ánodo.
- **Región V-III:** en la última región, el voltaje se mantiene cuasi constante en su valor máximo, con pequeñas fluctuaciones en torno a él, dando inicio a la fase potencioestática.
- **Región J-I:** al inicio de la anodización, la corriente alcanza rápidamente (en tiempos del orden del segundo) el valor de ensayo programado [44]. La corriente continúa en el valor programado durante toda la fase galvanostática.
- **Región J-II:** la segunda región de la curva de densidad de corriente se inicia cuando el voltaje llega a su valor programado. La corriente cae rápidamente debido a la formación de la barrera de TiO₂ [70] y, progresivamente, reduce su velocidad de descenso.
- **Región J-III:** la densidad de corriente se mantiene en un valor prácticamente constante, que se corresponde con el valor de equilibrio de las reacciones de formación-disolución de la capa de óxido [72,73].

En particular, durante el proceso de *spark*, correspondiente a las regiones V-II y V-III, pueden identificarse las 3 etapas del proceso de oxidación electrolítica por plasma [70,76]: una etapa inicial con la evolución de O₂ en la superficie acompañada de *sparks* dispersos, uniformes y de corta duración, seguido de una etapa de incremento gradual del tiempo de permanencia y tamaño de los arcos eléctricos que, hacia el final de esta etapa, recorren la

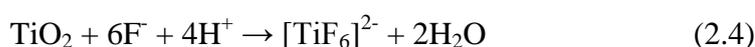
superficie de anodización y, en la última etapa, estos arcos lineales son reemplazados por arcos discretos, pequeños y más esporádicos.

2.5.2. Síntesis anódica de recubrimientos nanotubulares

Las estructuras nanotubulares de TiO₂ combinan características geométricas (elevada relación superficie/volumen y caminos difusionales cortos), ópticas (elevada penetración de la luz), electrónicas y químicas que permiten, por ejemplo, un transporte rápido de electrones y una baja recombinación del par hueco-electrón [77,78]. Estas características explican su utilización en una gran variedad de aplicaciones, como sensores, celdas solares sensibilizadas por colorantes, generación de hidrógeno, filtración molecular, liberación controlada de drogas [79 y referencias ahí citadas] y, en lo referente a la presente Tesis, la descontaminación de agua [80].

Los nanotubos de TiO₂ pueden ser sintetizados por diferentes métodos: usando plantillas nanoporosas de alúmina, procesos de transcripción por sol-gel, técnicas hidrotérmicas, etc. Sin embargo, ninguno de estos métodos ofrece tanto control sobre las dimensiones de los nanotubos como la oxidación anódica [79,81]. Cuando el electrolito empleado en la oxidación anódica contiene iones fluoruro (F⁻), es posible obtener estructuras nanotubulares de TiO₂ como resultado de la competencia entre la formación y la disolución del recubrimiento de TiO₂ [82-87].

Durante la obtención de nanotubos anódicos, además de los procesos que ocurren en la anodización tradicional (Sección 2.5, ecuaciones 2.1 a 2.3), los iones F⁻ presentes en el electrolito interactúan con el Ti dando lugar a la formación de complejos Ti-F (Ecuación 2.4) solubles en agua, que lideran la reacción de disolución del óxido en puntos localizados [84]. En los pequeños poros formados, el espesor del óxido es menor, lo que disminuye la resistencia al pasaje de iones, aumentando la velocidad local de la reacción de oxidación, generándose una mayor cantidad de H⁺ (Ecuación 2.3). Esta acidificación localizada aumenta, a su vez, la velocidad de disolución del óxido.



De este modo, a través de reacciones autocatalíticas, este proceso lleva a un incremento acelerado de la profundidad de los poros, formándose la típica estructura de nanotubos

(Figura 2.4) [88]. El crecimiento de los nanotubos se estabiliza cuando las velocidades de las reacciones de formación y disolución del óxido se igualan [89].

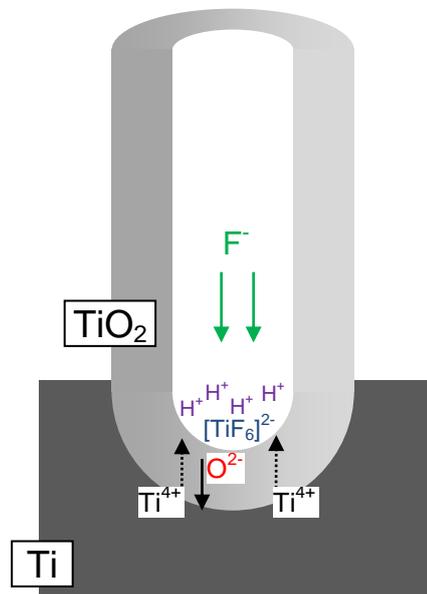


Figura 2.4: Esquema de la formación de nanotubos

Según la composición del electrolito que contiene F⁻, se obtienen tubos con diferentes características. La bibliografía los clasifica en tres generaciones [88 y referencias ahí citadas]:

- **Primera generación:** el electrolito es una solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF). Permite la formación de nanotubos de hasta 500 nm de longitud.
- **Segunda generación:** el electrolito es una solución acuosa de una sal de fluoruro. Permite la obtención de nanotubos de hasta 5 μm de longitud.
- **Tercera generación:** el electrolito es orgánico, contiene una sal de fluoruro y menor contenido de agua (0,1-5%). Permite obtener nanotubos de hasta 100-1000 μm de longitud.

El incremento de la longitud de los nanotubos de electrolitos desde los de primera generación hasta los de tercera generación se explica por la agresividad del electrolito empleado: la utilización de electrolitos menos agresivos reduce la velocidad de disolución del óxido, modificando el equilibrio disolución-formación y permitiendo la síntesis de nanotubos de mayor longitud.

En la Figura 2.5, se presenta, a modo de ejemplo, la curva de evolución temporal de la densidad de corriente de una de las probetas.

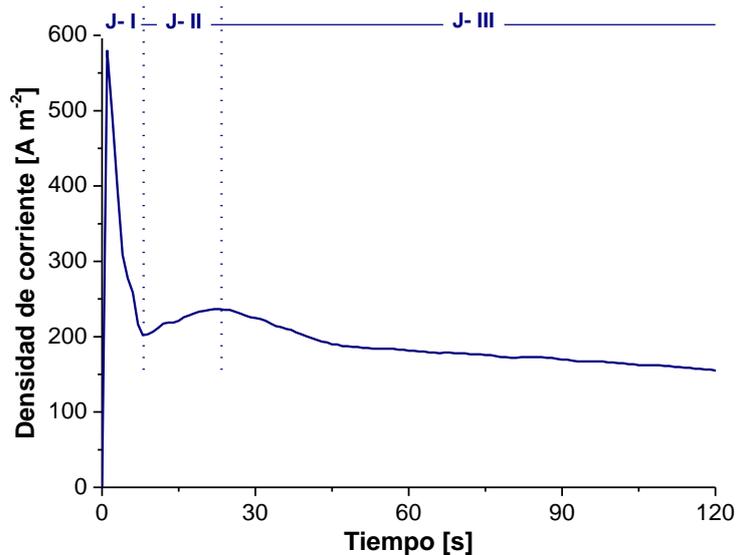


Figura 2.5: Evolución temporal de la densidad de corriente. Crecimiento de los nanotubos.

El comportamiento observado es típico de un crecimiento de estructuras nanotubulares, y permite apreciar claramente 3 fases de la anodización [88]:

- **Fase-I:** cuando se inicia el proceso de anodización (comienza el paso de corriente por la celda), se produce un aumento en la densidad de corriente hasta un valor máximo (en el primer segundo de anodización), etapa dominada por la transferencia de carga por conducción de electrones. Inmediatamente después, se produce una rápida disminución de la densidad de corriente debida a la formación de un óxido no poroso, que aumenta la resistencia al paso de la corriente y hace que la transferencia se produzca por conducción iónica [90].
- **Fase-II:** la densidad de corriente experimenta un incremento hasta alcanzar un máximo. Este comportamiento es consistente con el proceso de formación de los poros, resultado de la disolución local del TiO_2 por la formación de complejos solubles de $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Esta porosidad reduce la resistividad del óxido, ya que genera más vías disponibles para la migración de las especies iónicas [91].
- **Fase-III:** finalmente, la densidad se reduce lentamente hasta un valor constante de equilibrio entre el crecimiento y la disolución del óxido, un estado estacionario de corriente no nula [84,91]. En esta etapa, se optimiza la forma tubular ordenada, de orientación vertical, promovida por la disolución preferencial del óxido en la base del poro. En este sentido, Zhao y col. [92]

sostienen que la longitud de los nanotubos aumenta durante las primeras horas de oxidación y luego se mantiene constante debido a un balance dinámico entre la formación y la disolución del óxido. Se destaca que el tiempo en el cual se producen estas fases es, naturalmente, dependiente del electrolito empleado: en electrolitos inorgánicos, como los empleados para la obtención de nanotubos cortos (NTC, Capítulo 4), el inicio de la fase II se produce en torno a los 5 s, mientras que para electrolitos orgánicos, empleados para la obtención de nanotubos largos (NTL, Capítulo 5), ese tiempo se dilata a ~30 s.

2.6. Actividad fotocatalítica. Sistema Cr(VI)/EDTA

Los ensayos de actividad fotocatalítica permiten evaluar el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación o transformación de un determinado contaminante. Es habitual hallar en la bibliografía la utilización de colorantes en la determinación de la actividad fotocatalítica [58,59,75,93-100]. La popularidad de estos ensayos se explica a través de la sencillez y bajo costo de la determinación del analito: en general, no conllevan más procedimiento que la toma y dilución de la muestra y sólo requieren emplear un espectrofotómetro UV-Vis. El azul de metileno es el colorante más empleado e incluso se ha desarrollado una norma técnica [101], la cual ha sido objetada parcialmente [102]. Independientemente de ello, la degradación de colorantes no es una prueba adecuada para la determinación de la actividad fotocatalítica ya que en paralelo se producen otros procesos como la fotólisis, la decoloración reductiva o la sensibilización, que interfieren con el proceso fotocatalítico, impidiendo la determinación del efecto puro del fotocatalizador en la degradación del colorante [81,103,104].

En este sentido, para una adecuada determinación de la actividad fotocatalítica es deseable la utilización de otros contaminantes modelo, como el 4-clorofenol, el fenol, etc., que no presenten los problemas mencionados anteriormente. En particular, la utilización del sistema Cr(VI)/EDTA, que evalúa la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en presencia de un atrapador de huecos como el EDTA que compite con la reoxidación del Cr [6], ha demostrado ser muy apropiado para la determinación de la actividad fotocatalítica sobre varios materiales, por diversas razones: es un sistema fotocatalítico muy estudiado, la concentración de Cr(VI) es muy sencilla de determinar, la reacción en presencia de un donador orgánico como el EDTA o el ácido cítrico es bastante rápida y es la única especie metálica reportada cuya reducción fotocatalítica con TiO₂ no es afectada por la presencia de oxígeno [5,14,22,71,105-108]. Esta

última característica contrasta con la de la mayoría de los metales, y hace que el proceso sea muy útil para aplicaciones tecnológicas.

Por otra parte, la presencia de Cr(VI) en efluentes es común en diversas industrias: galvanoplastía, curtiembres, acabado de metales, electrónica, de pigmentos y pinturas, etc. [109] y entre los nocivos efectos ambientales que puede producir se destaca su toxicidad aguda y efectos carcinogénicos y mutagénicos. Su reducción a Cr(III) reduce significativamente la toxicidad y se realiza, en general, por medio de agentes reductores (sulfato ferroso, ácido sulfhídrico, bisulfito de sodio, etc.), [6] tras lo cual el Cr(III) es habitualmente separado por precipitación química. Este proceso logra eliminar al Cr de las aguas residuales pero genera barros tóxicos, de difícil y costoso tratamiento o disposición [110].

Por otra parte, la utilización de EDTA en detergentes, fertilizantes, químicos para limpieza, herbicidas e incluso en alimentos (por su acción secuestrante, de conservación y antioxidante) hace habitual su presencia en aguas industriales y domésticas [111].

De este modo, la utilización de sistema Cr(VI)/EDTA puede considerarse como modelo de aguas residuales reales y permite, al mismo tiempo, la evaluación de la actividad del fotocatalizador y, consecuentemente, la evaluación de la factibilidad de la utilización del fotocatalizador en el tratamiento de efluentes en los que están presentes tanto sustancias oxidantes como reductoras.

2.7. Reactores fotocatalíticos

El diseño de reactores debe responder a los requerimientos especificados para el proceso al que será incorporado. Los parámetros considerados en reactores convencionales son temperatura, presión, distribución de flujo y tiempos de residencia, mezclado e interacción entre reactivos, transferencia de masa, etc. En un reactor fotocatalítico, además de los mencionados parámetros, entran en consideración otros como la geometría del reactor, características de la fuente de radiación, el efecto de la intensidad de la luz empleada, la eficiencia, concentración y envenenamiento del fotocatalizador, entre otras [17]; todas estos factores deberán ser definidos de modo de garantizar un adecuado contacto contaminante-catalizador y una exposición eficiente del fotocatalizador a la radiación de la fuente de luz [6].

La mayoría de los reactores fotocatalíticos empleados en la actualidad usan el fotocatalizador suspendido; sin embargo, esto implica la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador que complica y reduce la viabilidad económica del proceso de tratamiento. Emplear el catalizador inmovilizado sobre soportes adecuados evita este paso adicional aunque conlleva a una reducción global de la actividad fotocatalítica debido a la reducción del área superficial y a limitaciones en la transferencia de masa [17].

Otro aspecto importante en el diseño de reactores fotocatalíticos tiene que ver con la fuente de radiación: natural (luz solar) o artificial. Emplear una fuente natural reduce los costos de energía aunque presenta limitaciones de geometría y se encuentra sujeta al clima y a las variaciones estacionales y diarias.

En general, cualquiera sea el diseño de reactor adoptado, existen dos aspectos principales para lograr reactores eficientes: disponer de grandes superficies efectivamente irradiadas y mejorar la transferencia de masa del sistema [112]. Para resolver estos aspectos, sumado a lo ya mencionado, se han propuesto diversos diseños [112-116]: cilindro-parabólicos, reactores de placa plana sin concentración, disco rotatorio, anulares, flujo en remolino y membranas sumergidas entre mucho otros, cada uno de los cuales tienen ventajas y desventajas que resultan, en suma, en el desempeño global del reactor.

2.8. Fundamentos de las técnicas de caracterización de los recubrimientos

Una adecuada caracterización de los materiales permite conocer la relación entre cada una de las variables de síntesis y las características del material y su desempeño durante su aplicación. En lo concerniente a esta Tesis, es importante conocer la relación entre las variables del proceso de anodización (voltaje, naturaleza y concentración del electrolito, tiempo de anodización, etc.) y las características de los recubrimientos de TiO₂, a saber:

- ✓ **Morfología:** forma general, existencia de poros y sus características (diámetro, densidad de poros, etc.). Se determinó por microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ✓ **Composición:** elementos presentes y cantidad relativa. Se determinó por medio de un detector dispersivo en energía acoplado a un MEB (EDS-MEB).
- ✓ **Cristalinidad:** presencia y cantidad relativa de cada fase cristalina del TiO₂. Se determinó por difracción de rayos X (DRX).
- ✓ **Bandgap:** valor de excitación del semiconductor. Se determinó por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).

Por otra parte, como los recubrimientos sintetizados están destinados a su aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea, se evalúa el desempeño de los fotocatalizadores en la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA, como contaminantes modelo.

2.8.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía (~1-50 keV) con la materia, resultado de la cual, son producidas diferentes señales y pueden ser registradas por detectores adecuados.

Las interacciones elásticas, en las cuales se modifica la trayectoria de los electrones sin alterar su energía cinética, generan electrones retrodifundidos y una difracción de electrones, mientras que las colisiones inelásticas, donde existe una transferencia neta de energía del haz a la muestra, generan electrones secundarios, electrones Auger y radiación X característica, entre otras (Figura 2.6) [117].

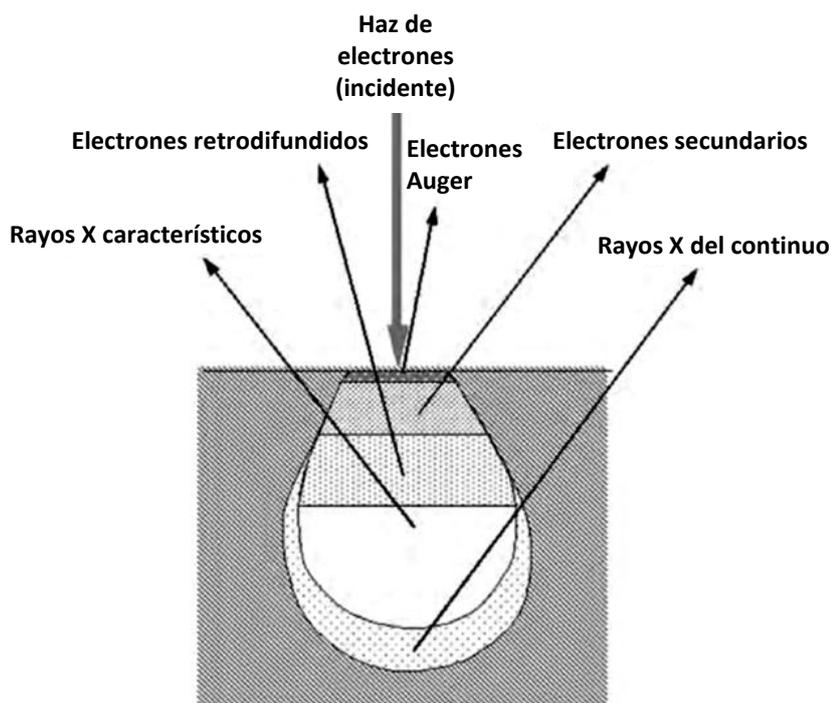


Figura 2.6: Interacción del haz de electrones con la materia. Adaptado de [118].

Las señales más empleadas en la caracterización por MEB son [118]:

a) Electrones secundarios: resultado de interacciones inelásticas, son electrones ionizados del material irradiado (cantidad equivalente a un 10-20% de los electrones incidentes) que abandonan la muestra. Permiten la obtención de imágenes de alta resolución empleadas para la caracterización topográfica de las muestras.

b) Electrones retrodifundidos: resultado de interacciones elásticas de elevado ángulo de dispersión ($>90^\circ$) y fuertemente dependiente del número atómico del material irradiado. Permiten la obtención de información de la composición química global de la fracción de material irradiado, empleada usualmente para la identificación de fases de diferente composición.

c) Rayos X característicos: resultado de interacciones inelásticas, la señal resulta de la energía emitida por electrones de órbitas exteriores cuando decaen a órbitas interiores, ocupando espacios liberados por electrones ionizados. Permiten la obtención de información composicional de la muestra irradiada.

En la presente Tesis se emplean electrones secundarios para la observación de la morfología de los recubrimientos sintetizados y los rayos X característicos para la determinación cuali-cuantitativa de la composición del TiO_2 .

2.8.2. Difracción de rayos X

El término difracción refiere al fenómeno físico que se produce cuando una radiación de naturaleza ondulatoria se distorsiona al encontrar en su camino un obstáculo o cuando atraviesa una rendija. Cuando la longitud de onda de la radiación incidente es del orden del tamaño del objeto o rendija, se producen patrones de difracción. Por otra parte, el término rayos X hace referencia a la radiación empleada en la técnica.

Los átomos que componen un material pueden estar ordenados periódicamente, de manera tal que cada uno de ellos tenga un idéntico entorno de vecino, lo que es equivalente a decir que un material puede tener estructura cristalina [119]. Una representación en el plano, en la cual los puntos hacen las veces de átomos, permite precisar el concepto (Figura 2.7). Si se unen los puntos con rectas, es posible observar una familia de planos paralelos que comprenden la totalidad de puntos, separadas entre sí por una distancia conocida como distancia interplanar (d), que es característica para cada familia de planos, estructura cristalina y material, y cuyas dimensiones son del orden de la longitud de onda de los rayos X (λ_{Rx}).

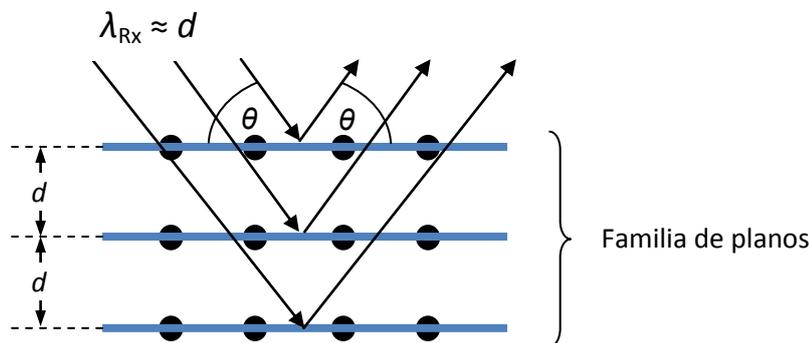


Figura 2.7: Representación de un ordenamiento cristalino de átomos.

Como resultado de la incidencia de un haz de rayos X sobre un material cristalino, es posible conocer cuál es la estructura cristalina de dicho material, entre otras características. La ley de Bragg establece la relación entre la distancia interplanar (d), la longitud de onda incidente (λ) y el ángulo de difracción (θ) de cada una de las familias de planos.

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1)$$

Al hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida sobre un material cristalino, los diferentes planos cristalinos generarán haces difractados a diferentes ángulos. Esta información es presentada generalmente en gráficos llamados difractogramas, donde se representa la intensidad de los haces difractados en función del ángulo. La intensidad de los haces difractados dependerá de la estructura cristalina, del plano difractante y de la distribución de los planos en condiciones de difractar [119].

Para realizar los ensayos se utiliza convencionalmente la geometría Bragg-Brentano θ - 2θ en la cual la fuente de rayos X permanece inmóvil, y la muestra y el detector giran, permitiendo la medición de los picos de difracción. Empleando esta geometría, la penetración del haz incidente (que varía según el ángulo de incidencia del haz) es del orden de los micrones. Cuando se pretende analizar recubrimientos delgados, la penetración del haz hace que el detector recoja información tanto del recubrimiento como del sustrato, resultando en una débil señal del recubrimiento de interés. Este inconveniente se puede resolver modificando la geometría del sistema, usando el haz con incidencia rasante. De este modo, el haz tiene baja penetración y la información recogida proviene principalmente del recubrimiento [120].

En la presente Tesis, es de interés la determinación de las fases cristalinas de TiO_2 presentes en el recubrimiento. Como las dos fases más comunes del TiO_2 son anatasa y rutilo, sus espectros característicos se presentan en la Figura 2.8 (a) y (b), respectivamente [121,122].

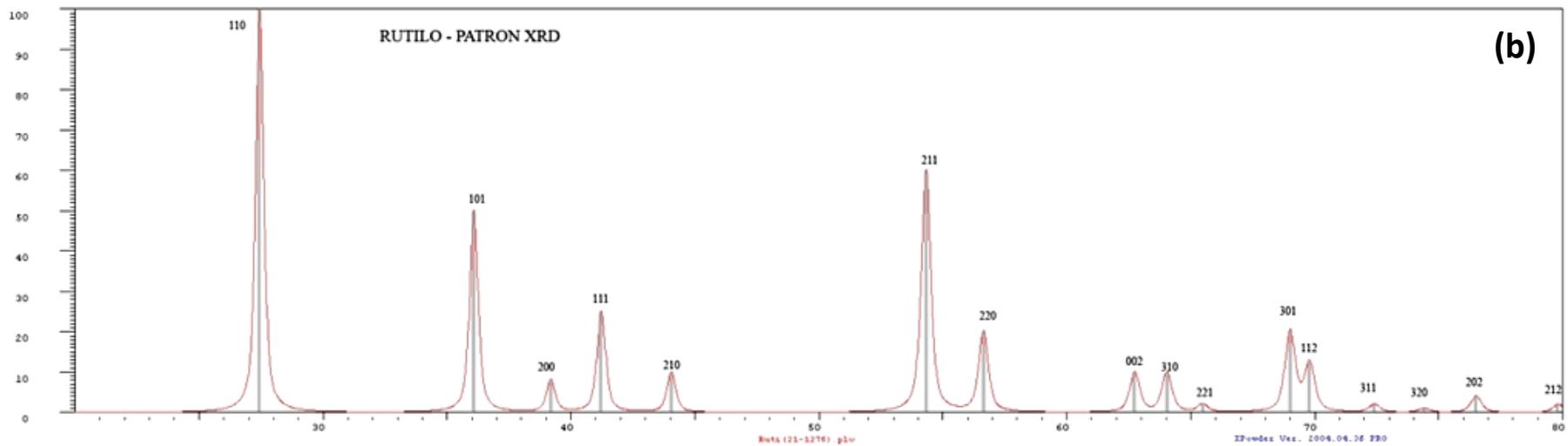
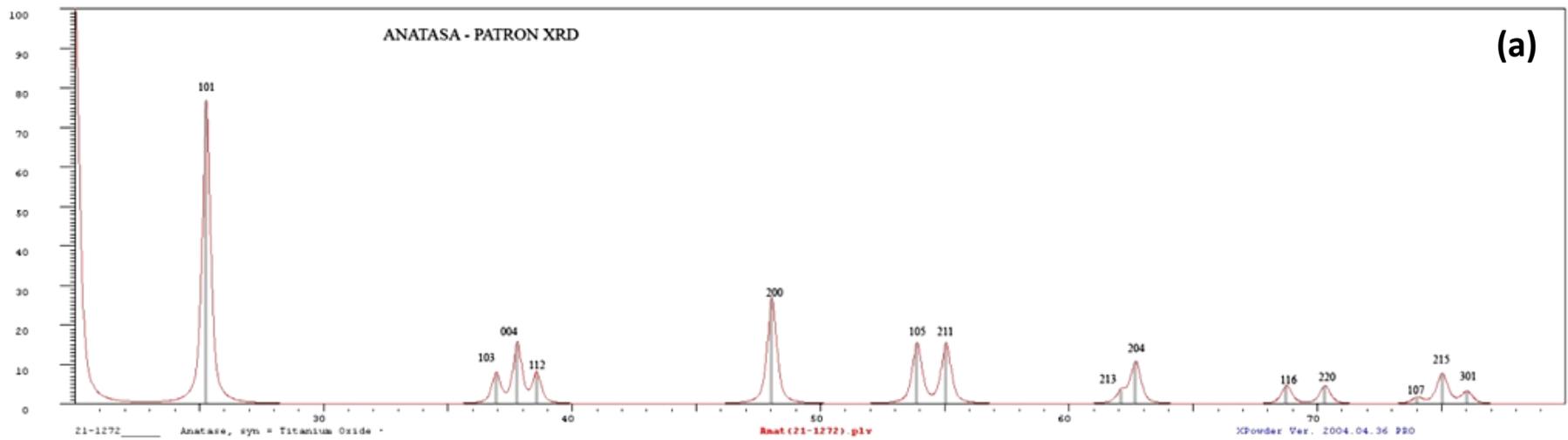


Figura 2.8: Espectros característicos de TiO_2 . (a) anatasa y (b) rutilo. Adaptado de [121,122]

2.8.3. Espectroscopía de reflectancia difusa

Cuando un haz de luz paralelo incide sobre la superficie de un material sólido, se observan dos tipos distintos de reflexión: regular (especular) y difusa. La espectroscopía de reflectancia difusa estudia la fracción de la luz incidente que es reflejada por un material de superficie no especular en función de la longitud de onda. Cuando estas superficies son ópticamente gruesas, no existe transmisión de la luz a través del sólido, y el haz que incide es en parte absorbido y en parte reflejado en diferentes ángulos (Figura 2.9) [123,124].

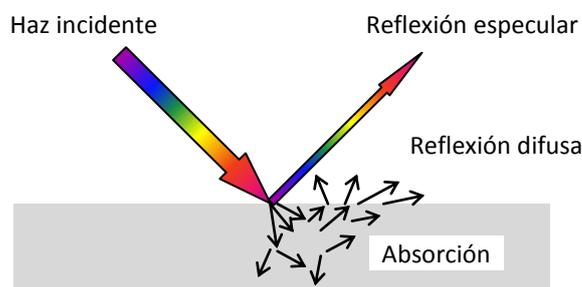


Figura 2.9: Representación de la reflexión de un haz sobre una superficie.

Los espectros de reflectancia para muestras sólidas ópticamente gruesas se pueden medir mediante un espectrofotómetro equipado con una esfera integradora, cuya función es coleccionar la luz reflejada por la muestra. En estos casos, en general, es posible aplicar función de remisión, $F(R_\lambda)$, conocida como la función de Kubelka-Munk [125].

$$F(R_\lambda) = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} = \frac{K}{S} \quad (2.2)$$

Cuando los recubrimientos no son ópticamente gruesos, la función de Kubelka-Munk no puede ser aplicada [126]. Para el caso de sólidos cristalinos con *bandgap* indirecto, la dependencia del coeficiente de absorción con la frecuencia puede ser aproximada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$kh\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (2.3)$$

donde k es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia de la luz incidente, h es la constante de Planck, A es una constante y E_g es el *bandgap*.

En estos casos, a partir de los datos del espectro de reflectancia difusa, es posible obtener el *bandgap* (E_g) del recubrimiento a través de la grafica Tauc, extrapolando a cero el ajuste lineal de $(kh\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$. Esta metodología ha sido aplicada satisfactoriamente por diversos autores [127-130].

2.9. Referencias

1. Real academia española (RAE). Diccionario de la lengua española. <http://dle.rae.es>. Consulta: Septiembre 2017.
2. Kiely, G. (1999). *Ingeniería ambiental*. McGraw-Hill Interamericana de España. ISBN: 84-4812039-6. Páginas 3-42.
3. Organización Panamericana de la Salud (2000). *La salud y el ambiente en el desarrollo sostenible*. OPS. Washington. ISBN: 92-75-31572-8. Páginas 49-90.
4. Serpone, N. (1995). Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar energy materials and solar cells*, 38(1-4), 369-379.
5. Litter, M. I., Candal, R. J., Meichtry, J. M. (2014). *Advanced oxidation technologies: Sustainable solutions for environmental treatments*. CRC Press. ISSN: 2164-0645. Páginas 217-234.
6. Texto colectivo Red CYTED VIII-G (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. M.A. Blesa (Editor). Digital Grafic, La Plata. ISBN: 987-43-3809-1. Páginas. 3-26.
7. Ibid. ref. 5. Páginas 327-336.
8. Organización de las Naciones Unidas (2010) Resolución A/RES/64/292. Asamblea General de las Naciones Unidas.
9. Ibid. ref 5. Páginas 197-216.
10. Ibid. ref 5. Páginas 81-98
11. Degremont, S.A. (1979). *Manual técnico del agua*. Grafo S.A., España. ISBN: 84-300-1651-1. Páginas 57-108
12. Environmental Protection Agency (1998). *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*. EPA/625/R-98/004. Cincinnati, Ohio.
13. Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* Springer, Berlin, Heidelberg. Páginas 325-366.
14. Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2), 89-114.
15. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.

16. Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), 931-1014.
17. de Lasa, H., Serrano, B., Salices, M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Science+i-Business Media, USA. ISBN 0-387-23450-0.
18. Litter, M., Quici, N. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4(3), 217-241.
19. Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
20. Fujishima, A., Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5), 750-760.
21. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
22. Litter, M. I. (2009). Treatment of chromium, mercury, lead, uranium, and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis. *Advances in chemical engineering*, 36, 37-67.
23. Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
24. ASTM B367. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings.
25. Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5), 53-229.
26. Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L., Tilley, R. J. (1991). A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92(1), 178-190.
27. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.
28. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545-4549.
29. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
30. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.
31. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
32. Emmanuel, M., Leyva, A. G., Gautier, E. A., Litter, M. I. (2007). Treatment of phenylmercury salts by heterogeneous photocatalysis over TiO₂. *Chemosphere*, 69(5), 682-688.
33. Thu, H. B., Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J. M. (2005). From the fundamentals of photocatalysis to its applications in environment protection and in solar purification of water in arid countries. *Research on chemical intermediates*, 31(4), 449-461.
34. Levy, I. K., Mizrahi, M., Ruano, G., Zampieri, G., Requejo, F. G., Litter, M. I. (2012). TiO₂-photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent arsenic: production of elemental arsenic and arsine. *Environmental science technology*, 46(4), 2299-2308.

- 35.** Loveira, E. L., Fiol, P. S., Senn, A., Curutchet, G., Candal, R., Litter, M. I. (2012). TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water. *Separation and purification technology*, 91, 108-116.
- 36.** Cho, S. P., Hong, S. C., Hong, S. I. (2002). Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(2), 125-133.
- 37.** Litter, M. I., Navio, J. A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98(3), 171-181.
- 38.** Poblete, R., Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Maldonado, M. I., Malato, S., Otal, E., Vilches, L. F., Fernández-Pereira, C. (2012). Solar photocatalytic treatment of landfill leachate using a solid mineral by-product as a catalyst. *Chemosphere*, 88(9), 1090-1096.
- 39.** Ibid. ref 6. Páginas 77-102
- 40.** Kwon, C. H., Shin, H., Kim, J. H., Choi, W. S., Yoon, K. H. (2004). Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), 78-82.
- 41.** Zhang, L., Dillert, R., Bahnemann, D., Vormoor, M. (2012). Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality. *Energy Environmental Science*, 5(6), 7491-7507.
- 42.** Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157
- 43.** Kuromoto, N. K., Simão, R. A., Soares, G. A. (2007). Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, 58(2), 114-121.
- 44.** Mizukoshi, Y., Masahashi, N. (2010). Photocatalytic activities and crystal structures of titanium dioxide by anodization: their dependence upon current density. *Materials transactions*, 51(8), 1443-1448.
- 45.** Park, Y. J., Shin, K. H., Song, H. J. (2007). Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. *Applied Surface Science*, 253(14), 6013-6018.
- 46.** Cui, X., Kim, H. M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., Nakamura, T. (2009). Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental materials*, 25(1), 80-86.
- 47.** Diamanti, M. V., Ormellese, M., Pedferri, M. (2015). Application-wise nanostructuring of anodic films on titanium: a review. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(17), 1285-1308.
- 48.** Dikici, T., Erol, M., Toparli, M., Celik, E. (2014). Characterization and photocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide layer fabricated on pure titanium substrates by the anodic oxidation process. *Ceramics International*, 40(1), 1587-1591.
- 49.** Diamanti, M. V., Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49(2), 939-948.
- 50.** Song, H. J., Park, S. H., Jeong, S. H., Park, Y. J. (2009). Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(2), 864-870.
- 51.** Traid, H.D., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2015). Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*. Concepción, Chile. Libro. Resumen

52. Yetim, A. F. (2010). Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1757-1763.
53. Traid, H.D., Dwojak, A. N., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2016). Recubrimientos porosos de dióxido de titanio sintetizados por oxidación anódica. *16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*. Córdoba, Argentina. Libro. Resumen
54. Rudnev, V. S., Vasil'eva, M. S., Lukiyanchuk, I. V., Kuryavyi, V. G. (2004). On the surface structure of coatings formed by anodic spark method. *Protection of metals*, 40(4), 352-357.
55. Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y., Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical engineering physics*, 23(5), 329-346.
56. Brunella, M. F., Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Di Fonzo, F., Casari, C. S., Bassi, A. L. (2007). Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, 515(16), 6309-6313.
57. Bayati, M. R., Moshfegh, A. Z., Golestani-Fard, F. (2010). Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2760-2766.
58. Wei, W., Jie, T., Tao, W., Ling, W. A. N. G. (2007). Photocatalytic activity of porous TiO₂ films prepared by anodic oxidation. *Rare Metals*, 26(2), 136-141.
59. Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S., Ohtsu, N. (2009). Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1), 255-261.
60. Macdonald, D. D. (2011). The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1761-1772.
61. Vera, M. L. (2013). Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Instituto Sábito. CNEA-UNSAM.
62. Albella, J. M., Montero, I., Martinez-Duart, J. M., Parkhutik, V. (1991). Dielectric breakdown processes in anodic Ta₂O₅ and related oxides. *Journal of materials science*, 26(13), 3422-3432.
63. Kociubczyk, A. I., Vera, M. L., Schvezov, C. E., Heredia, E., Ares, A. E. (2015). TiO₂ coatings in alkaline electrolytes using anodic oxidation technique. *Procedia Materials Science*, 8, 65-72.
64. Jiang, B. L., Wang, Y. M. (2010). Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys en *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, Dong, H. (Editor). Woodhead Publishing Limited, Washington. ISBN 978-1-84569-537-8. Páginas 110-154
65. Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology*, 122(2), 73-93.
66. Stojadinović, S., Vasilić, R., Petković, M., Zeković, L. (2011). Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surface and Coatings Technology*, 206(2), 575-581.
67. Delplancke, J. L., Degrez, M., Fontana, A., Winand, R. (1982). Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, 16(2), 153-162.
68. Quintero, D., Galvis, O., Calderón, J. A., Castaño, J. G., Echeverría, F. (2014). Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1223-1231.

69. Ohtsu, N., Komiya, S., Kodama, K. (2013). Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. *Thin Solid Films*, 534, 70-75.
70. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Masahashi, N. (2013). Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*, 283, 1018-1023.
71. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.
72. Zwilling, V., Aucouturier, M., Darque-Ceretti, E. (1999). Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45(6), 921-929
73. Ammar, I. A., Kamal, I. (1971). Kinetics of anodic oxide-film growth on titanium—I. Acid media. *Electrochimica Acta*, 16(9), 1539-1553.
74. Song, H. J., Kim, M. K., Jung, G. C., Vang, M. S., Park, Y. J. (2007). The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 201(21), 8738-8745.
75. Komiya, S., Sakamoto, K., Ohtsu, N. (2014). Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode. *Applied Surface Science*, 296, 163-168.
76. He, G., Xie, L., Yin, G. F., Liao, X. M., Zou, Y. W., Huang, Z. B., Yao, Y. D., Chen, X. C. Wang, F. H. (2013). Synthesis and mechanism of (101)-preferred orientation rutile titania via anodic spark oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 228, 201-208.
77. Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127-142.
78. Albu, S. P., Kim, D., Schmuki, P. (2008). Growth of aligned TiO₂ bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace. *Angewandte Chemie*, 120(10), 1942-1945.
79. Grimes, C. A., Mor, G. K. (2009). *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. Springer Science Business Media.
80. Lee, S. Y., Park, S. J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761-1769.
81. Pichat, P. (2014). Are TiO₂ nanotubes worth using in photocatalytic purification of air and water?. *Molecules*, 19(9), 15075-15087.
82. Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334.
83. I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *Small* 8 (20) (2012) 3073–310
84. Oh, H. J., Kim, I. K., Jang, K. W., Lee, J. H., Lee, S., Chi, C. S. (2012). Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes. *Metals and Materials International*, 18(4), 673-677.
85. Jaroenworarluck, A., Regonini, D., Bowen, C. R., Stevens, R., Allsopp, D. (2007). Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. *Journal of Materials Science*, 42(16), 6729-6734.

86. Raja, K. S., Gandhi, T., Misra, M. (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry communications*, 9(5), 1069-1076.
87. Wang, Y., Wu, Y., Qin, Y., Xu, G., Hu, X., Cui, J., Zheng, H., Hong Y., Zhang, X. (2011). Rapid anodic oxidation of highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(14), L157-L160.
88. Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.
89. Yasuda, K., Schmuki, P. (2007). Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization. *Advanced materials*, 19(13), 1757-1760.
90. Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A. (2007). A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7235-7241.
91. Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.
92. Zhao, J., Wang, X., Sun, T., Li, L. (2007). Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *Journal of alloys and compounds*, 434, 792-795.
93. Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P. (2007). TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1), 3-18.
94. Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z. (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous materials*, 164(1), 154-160.
95. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Semboshi, S., Masahashi, N. (2009). Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1), 152-156.
96. Oh, H. J., Lee, J. H., Kim, Y. J., Suh, S. J., Lee, J. H., Chi, C. S. (2008). Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 109(1), 10-14.
97. Zhang, Q., Lima, D. Q., Lee, I., Zaera, F., Chi, M., Yin, Y. (2011). A highly active titanium dioxide based visible-light photocatalyst with nonmetal doping and plasmonic metal decoration. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(31), 7088-7092.
98. Oh, H. J., Hock, R., Schurr, R., Hölzing, A., Chi, C. S. (2013). Phase transformation and photocatalytic characteristics of anodic TiO₂ nanotubular film. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(5), 708-715.
99. Lee, W. H., Lai, C. W., Hamid, S. B. A. (2015). One-step formation of WO₃-loaded TiO₂ nanotubes composite film for high photocatalytic performance. *Materials*, 8(5), 2139-2153.
100. Zeng, X., Gan, Y. X., Clark, E., Su, L. (2011). Amphiphilic and photocatalytic behaviors of TiO₂ nanotube arrays on Ti prepared via electrochemical oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(24), L221-L227.

- 101.** ISO 10678 (2010). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.
- 102.** Mills, A., Hill, C., Robertson, P. K. (2012). Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237, 7-23.
- 103.** Yan, X., Ohno, T., Nishijima, K., Abe, R., Ohtani, B. (2006). Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chemical Physics Letters*, 429(4), 606-610.
- 104.** Ollis, D., Silva, C. G., Faria, J. (2015). Simultaneous photochemical and photocatalyzed liquid phase reactions: Dye decolorization kinetics. *Catalysis Today*, 240, 80-85.
- 105.** Litter, M. I. (2015). Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 87(6), 557-567.
- 106.** Litter, M. I., Quici, N., Meichtry, J. M., Senn, A. M. (2016). Photocatalytic removal of metallic and other inorganic pollutants. In *Photocatalysis*. Páginas 35-71.
- 107.** Kleiman, A., Márquez, A., Vera, M. L., Meichtry, J. M., Litter, M. I. (2011). Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by cathodic arc. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), 676-681.
- 108.** Meichtry, J. M., Colbeau-Justin, C., Custo, G., Litter, M. I. (2014). TiO₂-photocatalytic transformation of Cr(VI) in the presence of EDTA: comparison of different commercial photocatalysts and studies by time resolved microwave conductivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 189-195.
- 109.** Chromium Compounds en *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2005). Páginas 4424-4459.
- 110.** Meichtry, J. M. (2011). *Tratamiento de Cr(VI) por fotocatalisis heterogénea con TiO₂*. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería – Universidad de Buenos Aires.
- 111.** Vera, M. L. (2018). *Preparación de fotocatalizadores de TiO₂ soportados para su uso en potabilización de aguas*. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología. Instituto Sábató. CNEA-UNSAM.
- 112.** Ochiai, T., Fujishima, A. (2013). Design and Optimization of Photocatalytic Water Purification Reactors. *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*, 361-376.
- 113.** Ray, A. K. (2009). Photocatalytic reactor configurations for water purification: experimentation and modeling. *Advances in Chemical Engineering*, 36, 145-184.
- 114.** Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, 35(4), 137-148.
- 115.** Cassano, A. E., Alfano, O. M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis today*, 58(2), 167-197.
- 116.** Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- 117.** Ipohorski, M., Bozzano, P., Versaci, R. (2000). Microanálisis dispersivo en energía. IT/A – 65/98.
- 118.** Zhou, W., Wang, Z. L. (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science business media.

- 119.** Hermida, J. D. (2003). *Cristalografía y Difracción*. IT/A 58/96. Copyright 2003/2004
- 120.** Lamas, D.G. (2009). *Incidencia rasante y reflectometría de rayos X*. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, Argentina.
- 121.** *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Powder Diffraction File. Card File No. 21-1272.
- 122.** *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Powder Diffraction File. Card File No. 21-1276.
- 123.** Rodríguez, H. B. (2009). *Fotofísica de colorantes sobre sólidos particulados: interacciones moleculares y transferencia de energía*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad de Buenos Aires.
- 124.** Kortüm, G., Braun, W., Herzog, G. (1963). Principles and Techniques of Diffuse - Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2(7), 333-341.
- 125.** Hecht, H. G. (1976). *The interpretation of diffuse reflectance spectra*. In Standardization in Spectrophotometry and Luminescence. US Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- 126.** Wendlandt, W. W., Hecht, H. G. (1966). *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience.
- 127.** Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
- 128.** Wan, L., Li, J. F., Feng, J. Y., Sun, W., Mao, Z. Q. (2007). Anatase TiO₂ films with 2.2 eV band gap prepared by micro-arc oxidation. *Materials science and engineering: B*, 139(2), 216-220.
- 129.** Zhou, M., Yu, J. (2008). Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C, N, S-tridoped titanium dioxide powders. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1229-1236.
- 130.** Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.

Capítulo 3

Síntesis de recubrimientos porosos

En este capítulo se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos porosos de TiO_2 obtenidos por oxidación electrolítica por plasma, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis, voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización y presencia de dopantes en el electrolito, sobre la morfología, estructura cristalina, composición, “bandgap” y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

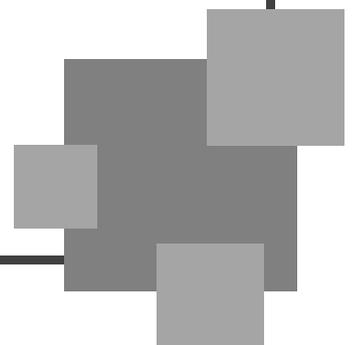


TABLA DE CONTENIDO

3. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POROSOS.....	41
3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	41
3.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	41
3.1.1.1. Sustrato.....	41
3.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos.....	41
3.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	42
3.1.2. Síntesis de recubrimientos.....	42
3.1.2.1. Preparación del sustrato.....	42
3.1.2.2. Oxidación anódica.....	45
3.1.2.3. Tratamientos térmicos.....	47
3.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos.....	48
3.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	48
3.1.3.1. Anodización.....	48
3.1.3.2. Evaluación de la morfología.....	48
3.1.3.3. Determinación de la composición.....	51
3.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas.....	51
3.1.3.5. Determinación del <i>bandgap</i>	52
3.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	53
3.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN.....	56
3.2.1. Síntesis de recubrimientos.....	56
3.2.1.1. Preparación del sustrato.....	56
3.2.1.2. Oxidación Anódica.....	58
3.2.1.3. Crecimiento anódico.....	59
3.2.2. Características generales de los recubrimientos.....	60
3.2.2.1. Morfología.....	60
3.2.2.2. Estructura cristalina.....	64
3.2.2.3. Composición.....	65
3.2.2.4. <i>Bandgap</i>	66
3.2.2.5. Actividad fotocatalítica.....	68
3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.....	69
3.3.1. Voltaje.....	69
3.3.1.1. Crecimiento anódico.....	70
3.3.1.2. Características de los recubrimientos.....	71
3.3.1.3. Actividad fotocatalítica.....	76
3.3.2. Concentración del electrolito.....	77
3.3.2.1. Crecimiento anódico.....	78
3.3.2.2. Características de los recubrimientos.....	79
3.3.2.3. Actividad fotocatalítica.....	84
3.3.3. Densidad de corriente.....	85
3.3.3.1. Crecimiento anódico.....	85
3.3.3.2. Características de los recubrimientos.....	87
3.3.3.3. Actividad fotocatalítica.....	93
3.3.4. Tiempo de anodización.....	94
3.3.4.1. Crecimiento anódico.....	94
3.3.4.2. Características de los recubrimientos.....	96
3.3.4.3. Actividad fotocatalítica.....	99
3.3.5. Dopado.....	101
3.3.5.1. Crecimiento anódico.....	101
3.3.5.2. Características de los recubrimientos.....	102
3.3.5.3. Actividad fotocatalítica.....	109
3.4. ANÁLISIS INTEGRAL.....	112
3.4.1. Fracción anatasa vs. actividad fotocatalítica.....	112

3.4.2. Energía de anodización	113
3.5. CONCLUSIONES	115
3.6. REFERENCIAS	116

3. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POROSOS

3.1. Desarrollo experimental

3.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento

3.1.1.1. Sustrato

En la presente tesis se denomina sustrato al material sobre el cual crecen por oxidación anódica los recubrimientos de TiO₂. Se utilizó como sustrato titanio no aleado de pureza comercial, grado C-2 según la norma ASTM B367 [1] (TiG2), cuya concentración de impurezas permitidas consta en la Tabla 3.1. Se emplearon planchas de TiG2 con un ancho de 2 y 5 cm y espesor de 2 mm.

Tabla 3.1: Límites máximo de impurezas permitidas en titanio grado C-2. Composición en peso.

Elemento	C	N	O	H	Fe	Otros, por elemento	Otros, total*
%	0,1	0,05	0,4	0,015	0,2	0,1	0,4

* Presencia inherente al proceso de manufactura.

3.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos

Para la inclusión de las placas se empleó acrílico autocurable (Subiton) y, durante el desbaste y pulido del titanio, se emplearon papeles abrasivos de SiC (Köln) y pasta de diamante de 1 µm (Praxis) lubricada con etilenglicol (Cicarelli) en paño de pulido (Buehler), respectivamente.

Los reactivos empleados en la síntesis de los recubrimientos fueron los de mejor calidad disponible. Se utilizó ácido sulfúrico (H₂SO₄, Cicarelli, 95-98%), sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃, Anedra), sulfato de plata (Ag₂SO₄, Anedra) y agua desionizada (conductividad ≈0,05 µS cm⁻¹, Osmoion, Agua Ultrapura Apema).

El equipamiento empleado durante la preparación del sustrato y síntesis de los recubrimientos fue una máquina pulidora rotatoria, un par de multímetros (UNI-T UT60E y Sinometer A6), dos fuentes de corriente continua (JMB, LPS360DD, Corriente máxima: 3 A, Voltaje máximo: 120 V y Kaise HY3005D-3, Corriente máxima: 5 A, Voltaje máximo: 60 V) y un agitador magnético (Fbr). El tratamiento térmico se realizó en hornos eléctricos (Indef, modelo M05C3 o SIMCIC).

3.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica

Todos los reactivos empleados en los ensayos de fotocatálisis fueron de calidad analítica. Se empleó dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, Merck), difenilcarbocida (DFC, UCB), acetona (Anedra, 99,5%), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Riedel de Haën AG, Seelze – Hannover), ácido fosfórico (H_3PO_4 , Biopack, 85%), ácido perclórico ($HClO_4$, Merck, 70-72%) y agua desionizada (conductividad $< 0,05 \mu S \text{ cm}^{-1}$).

El equipamiento empleado para los ensayos fotocatalíticos fueron un pH-metro (PHM210, Meter Lab, Radiometer Analytical), un sonicador (Cleanson, CS-1109, 25 KHz), agitadores magnéticos (Metrohm E-649 o Velp 15 de múltiples posiciones), una lámpara de luz UV (BLV MHL-404), un espectrofotómetro (Hewlett-Packard, arreglo de diodos UV-visible, HP 8453 A), un radiómetro (Spectroline, DM-365 XA) y una balanza (Shimadzu AUW220D).

3.1.2. Síntesis de recubrimientos

3.1.2.1. Preparación del sustrato

La preparación del sustrato constó de las siguientes etapas, realizadas secuencialmente:

1. Corte del sustrato
2. Inclusión en acrílico
3. Desbaste
4. Pulido
5. Desinclusión
6. Colocación de la barrera acrílica y limpieza

El corte del sustrato se realizó manualmente con arco de sierra, empleando hojas de acero rápido de 32 dientes por pulgada. Se sujetó el sustrato a la mesa con un par de sargentos interponiendo madera entre el sustrato y el sistema de sujeción para evitar dañar la plancha

Se obtuvieron placas rectangulares de $30 \times 20 \text{ mm}^2 \times 2 \text{ mm}$ de espesor (Figura 3.1). El material remanente del corte (rebaba) fue removido empleando lima para metal y, seguidamente, papeles abrasivos de SiC con una granulometría no menor a #150.



Figura 3.1: Corte de la plancha empleada como sustrato.

Para la remoción del óxido natural y preparación superficial de las placas rectangulares, como primer paso, se las incluyó en acrílico. Se mezclaron en un recipiente aproximadamente 9 g de acrílico en polvo y 10 mL de monómero por placa, se agitó manualmente por unos 60-90 segundos evitando la incorporación de aire, hasta observar el incremento de la viscosidad de la mezcla. Luego se vertió cuidadosamente la mezcla dentro del molde, un tubo de PVC de 5 cm diámetro y altura aproximada de 2 cm, en cuyo centro se hallaba la placa, ambos sobre una superficie plana, lisa y limpia (vidrio) (Figura 3.2). Se dejó curar por al menos 1 hora.

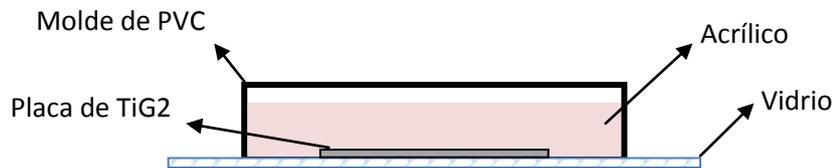


Figura 3.2: Diagrama del método de inclusión de probetas rectangulares.

Luego del curado, la superficie expuesta de la placa incluida se desbastó manualmente o en la máquina pulidora rotatoria a 250 rpm, con papeles abrasivos de SiC de granulometría decreciente, #120 - #240 - #340/360 - #500/600 - #1000 - #1500, ejerciendo fuerza de manera normal a la superficie y con circulación de agua. La placa se rotó 90° entre cada una de las granulometrías empleadas, permitiendo determinar el final del desbaste. Luego las placas se pulieron durante 30 minutos con pasta de diamante de 1 μm lubricada con etilenglicol en la pulidora rotatoria a 250 rpm sobre un paño, finalizando el acabado superficial (Figura 3.3). Se realizó el seguimiento del acabado superficial, tomando micrográficas de cada una de las etapas con el microscopio óptico metalográfico.

La probeta pulida se limpió con agua y detergente, seguidamente se asperjó con alcohol y se secó con aire caliente.

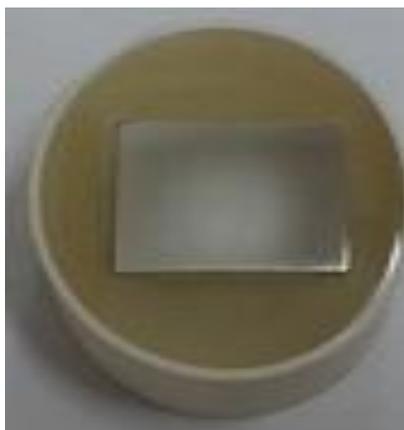


Figura 3.3: Probeta incluida. Aspecto luego del pulido.

Para separar la probeta del acrílico (desinclusión), se protegió la superficie pulida y se sujetó el molde en la morsa de banco. Luego se realizaron dos cortes perpendiculares en la cara opuesta a la empleada durante la preparación superficial, y se incrementó la presión de la morsa hasta la rotura del acrílico y la consecuente liberación de la probeta. Seguidamente, las placas se limpiaron con agua y detergente, se asperjaron con alcohol y se secaron con aire caliente.

Previamente a la oxidación, a todas las placas se les colocó una barrera de acrílico en su parte superior con el objetivo de controlar el área de oxidación y proteger las conexiones de la celda electroquímica (Figura 3.4). El área de oxidación resultante fue de aproximadamente 920 mm^2 .



Figura 3.4: Sustratos pulidos con barrera de acrílico.

Instantes antes de la anodización, las probetas se limpiaron cuidadosamente con agua y detergente, se asperjaron con alcohol y se secaron con aire caliente para eliminar la suciedad de la superficie.

3.1.2.2. Oxidación anódica

Se empleó siempre la fuente de corriente continua marca JMB y, eventualmente, cuando el voltaje de anodización del ensayo superó el máximo provisto por esa fuente (120 V), se conectó en serie a la fuente marca Kaise, alcanzándose un valor de voltaje máximo de 180 V. Con el objetivo de registrar la evolución temporal del voltaje y la corriente de anodización, se conectaron los multímetros al circuito, en paralelo y en serie, respectivamente. Ambos multímetros se conectaron a una computadora mediante la cual, empleando la interfaz gráfica provista por los fabricantes, se registraron los datos a intervalos de 1 segundo. El diagrama de las conexiones se observa en la Figura 3.5, mientras que el equipamiento y la celda electroquímica se observan en la Figura 3.6.

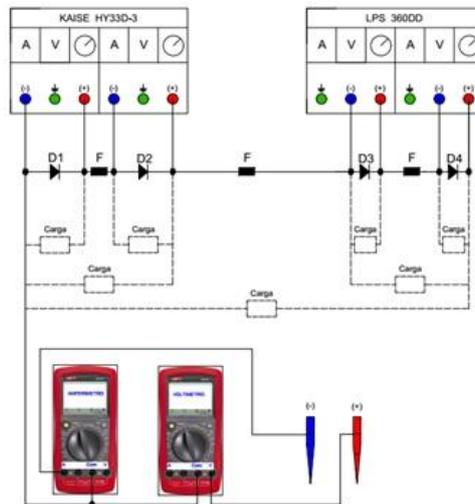


Figura 3.5: Diagrama de conexiones de equipo de oxidación anódica.

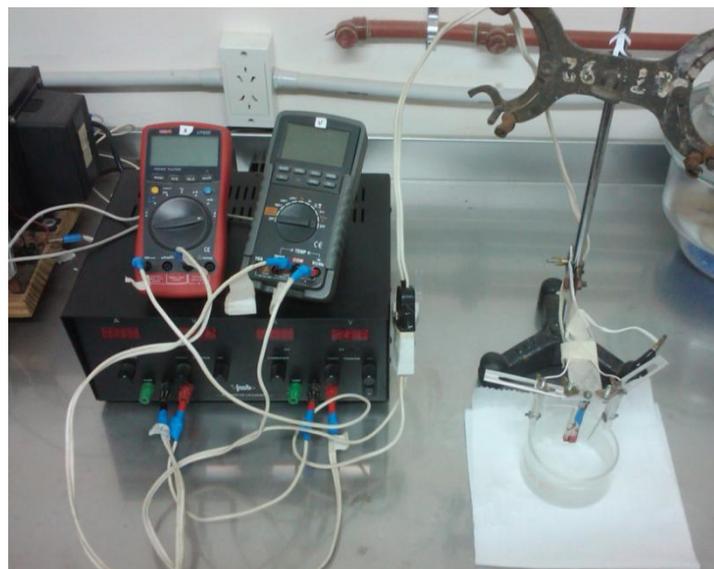


Figura 3.6: Equipamiento de anodización y celda electroquímica

La celda electroquímica, conectada a la fuente mediante cables, constó de un recipiente de vidrio para contener el electrolito, un ánodo que posee un contacto de TiG2 armado en una pinza de acrílico y un cátodo doble de platino ubicado a ambos lados del ánodo, a una distancia de 3 cm para el caso de las placas (Figura 3.7). Tanto el ánodo como el cátodo estaban sujetos a un pie que permitió su desplazamiento vertical conjunto. Se adaptó un sistema de refrigeración por baño maría, con agitación.

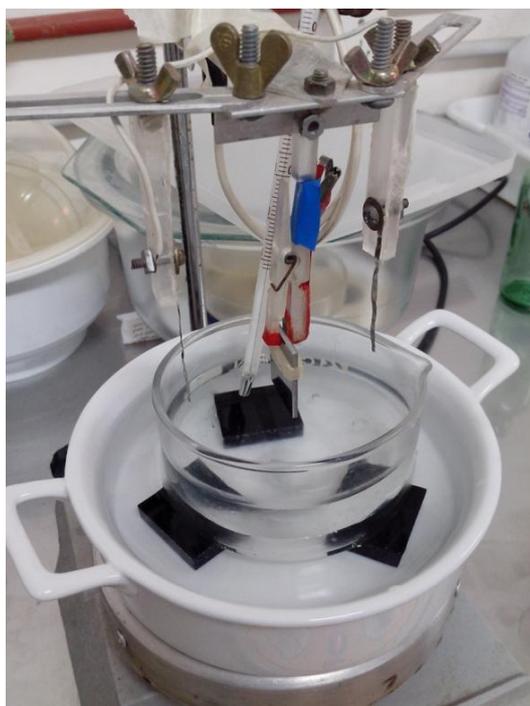


Figura 3.7: Configuración de la celda electroquímica para anodización de placas.

Una vez realizadas y verificadas todas las conexiones, se inició el procedimiento de anodización. Se encendió la fuente, se fijaron los valores de voltaje y corriente del experimento y se apagó la fuente. Luego se constató la limpieza de las superficies de ánodo y cátodo y se colocó la probeta pulida de TiG2 en el lugar del ánodo, sosteniéndola con la pinza acrílica y verificando visualmente el adecuado contacto. Se inició el registro de voltaje y corriente en la computadora, y se bajó el soporte que sujeta ánodo y cátodo, sumergiéndolos en el electrolito hasta la parte inferior de la barrera acrílica de la probeta (ánodo). Seguidamente, se encendió la fuente, dando así inicio al proceso de anodización, y verificando en el monitor el adecuado registro de los datos de voltaje y corriente.

Cumplido el tiempo del experimento, se apagó la fuente, se subió el brazo que sostiene ánodo y cátodo y se retiró la probeta anodizada del contacto, sumergiéndola en un recipiente

con agua. Luego los recubrimientos se limpiaron con agua, se asperjaron con alcohol y se secaron con aire caliente.

Las síntesis de los recubrimientos porosos se realizaron en condiciones galvanostáticas-potenciostáticas, empleando H_2SO_4 como electrolito, sin agitación. En todos los casos, se emplearon probetas pulidas, ya que fueron las que presentaron mayor actividad fotocatalítica en ensayos preliminares (ANEXO I). Así mismo, en todos los casos, la temperatura del electrolito se mantuvo en $25\text{ }^\circ\text{C}$, que había dado los mejores resultados en ensayos preliminares (ANEXO II).

Se evaluó la influencia de diversas variables del proceso de anodización sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos, modificando una variable por vez: voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización y presencia de dopantes en el electrolito (Tabla 3.2)

Tabla 3.2: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos porosos.

Variable	Recubrimientos porosos
Voltaje [V]	90 – 180
Concentración [M]	0,5 – 4
Densidad de corriente [A m^{-2}]	200 – 3250
Tiempo [min]	0,5 – 60
Dopante [M]	Fe ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$): 0,01, 0,05 y 0,2 Ag (Ag_2SO_4): 0,001, 0,01 y 0,1

3.1.2.3. Tratamientos térmicos

Luego de la anodización, todas las probetas fueron sometidas a tratamiento térmico (TT), empleando hornos eléctricos en atmósfera de aire. Para ello, se colocaron las probetas en el interior del horno, se configuró según las condiciones de experimento y se inició el TT. Empleando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, se elevó la temperatura hasta los $450\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo la temperatura constante durante 1 h. Transcurrido el tiempo del tratamiento, se realizó el enfriamiento de manera lenta, dejando el horno cerrado y esperando

el descenso de la temperatura hasta temperatura ambiente para retirar las probetas anodizadas y tratadas térmicamente.

Ensayos preliminares realizados para la evaluación de la influencia del TT sobre la actividad fotocatalítica de los recubrimientos indicaron que la aplicación del TT post-anodizado mejoraba significativamente la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Los detalles de tales ensayos se presentan en el ANEXO III.

3.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos

Los recubrimientos porosos se nombran de la siguiente forma: una letra “S” seguida de un número, corresponde al electrolito empleado (H_2SO_4) y su concentración molar; una letra “V” seguida de un número, corresponde al voltaje máximo en voltios; una letra “J” seguida de un número, corresponde a la densidad de corriente máxima en A m^{-2} ; una letra “t” seguida de un número corresponde al tiempo de anodización en minutos; si al electrolito base (H_2SO_4) se le adicionó un elemento dopante, se identifica con el símbolo del elemento (Fe ó Ag, según corresponda) y un número que indica la concentración de la sal adicionada al electrolito; y finalmente, la notación “TT” que refiere a la realización del tratamiento térmico post-anodizado. Por ejemplo, la muestra S1-V120-J500-t5-TT corresponde a un recubrimiento obtenido en H_2SO_4 1 M, a un voltaje máximo de 120 V, una densidad de corriente máxima de 500 A m^{-2} , anodizado durante 5 minutos, sin adición de elementos dopantes durante la síntesis y con tratamiento térmico post-anodizado.

3.1.3. Caracterización de los recubrimientos

3.1.3.1. Anodización

Se graficó la evolución del voltaje (V) y la densidad de corriente (J) en función del tiempo de anodización, “ $V-t$ ” y “ $J-t$ ” respectivamente, durante el proceso de anodización. Los valores de voltaje se expresan en voltios, y los valores de densidad de corriente, en A m^{-2} . Para obtener los valores de densidad de corriente, se dividieron los datos de corriente registrados por el multímetro por el área de anodización de la probeta.

3.1.3.2. Evaluación de la morfología

La observación superficial preliminar del sustrato y los recubrimientos se realizó con un microscopio metalográfico Arcano 616 (Figura 3.8). Se observó el acabado superficial del

sustrato luego del empleo de cada una de las granulometrías de desbaste y el pulido y, luego del anodizado, se observaron los recubrimientos.



Figura 3.8: Microscopio óptico Arcano 616.

Para la observación de la morfología superficial de los recubrimientos, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando equipos Carl Zeiss Supra 40 (Figura 3.9.(a)) ó FEI Quanta 200 (Figura 3.9.(b)). Las condiciones de observación (aceleración de los electrones, distancia de trabajo, etc.) se ajustaron de modo de obtener imágenes de alta calidad.

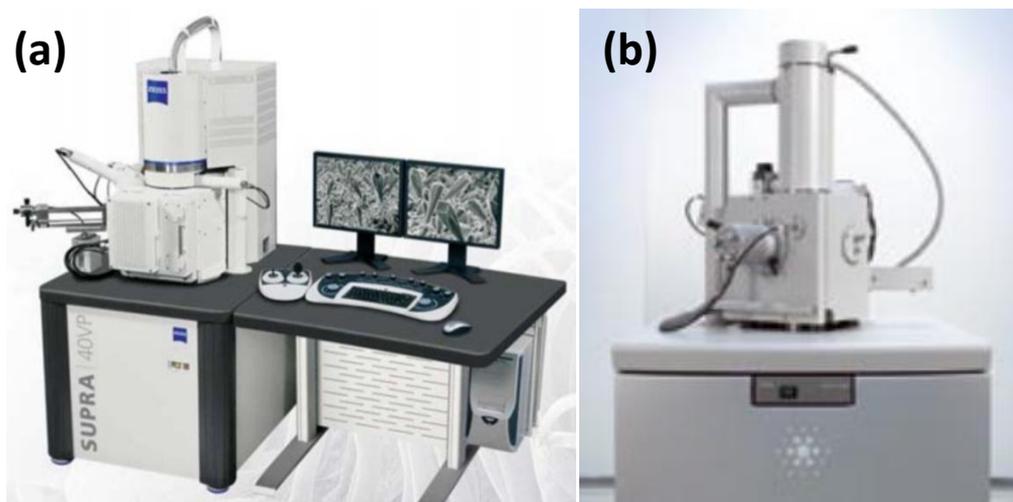


Figura 3.9: Microscopios electrónico de barrido. a) Carl Zeiss Supra 40; b) FEI Quanta 200.

Las micrografías MEB fueron analizadas con el programa ImageJ [2] para determinar el diámetro medio de poro y la fracción porosa de los recubrimientos porosos. El procedimiento para la obtención de estos valores se realizó a partir de la micrografía original (Figura 3.10

(a)) recortando el rótulo de la imagen y procediendo a su binarizado (modificación de los píxeles de la imagen para que adopten color blanco o negro) de modo que quedaran marcados únicamente los poros (Figura 3.10 (b)) y, finalmente, realizando el análisis de partículas provisto por el programa (Figura 3.10 (c)), obteniendo los valores del área de cada uno de los poros.

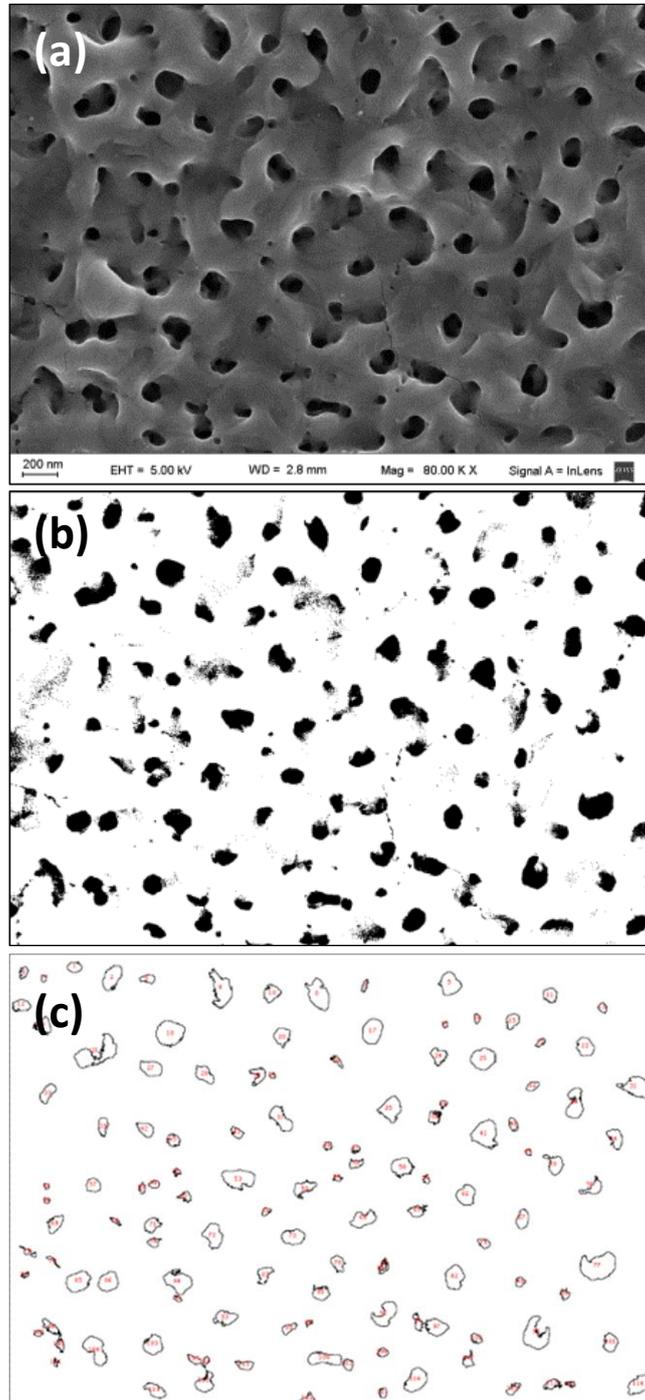


Figura 3.10: Etapas del procesamiento de imágenes realizado en ImageJ. (a) Micrografía original (b) Micrografía sin rótulo y binarizada y (c) Distinción de los poros por análisis de partículas.

A partir del área de cada poro obtenido de la micrografía MEB y considerando que los mismos tienen forma circular en la micrografía, se calculó su diámetro equivalente, informando el promedio como diámetro medio de poros. Por otra parte, la fracción porosa, esto es, el porcentaje de la micrografía MEB correspondiente a los poros, se determinó dividiendo la sumatoria de las áreas individuales de los poros por el área total de la imagen

Para la determinación del espesor de los recubrimientos porosos, se empleó un haz de iones enfocados acoplado con un MEB (FIB-MEB, FEI Helios NanoLab 650). Se realizó una “muesca” en el recubrimiento con el haz de iones, depositando previamente una capa protectora de platino ($\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor) sobre los recubrimientos para reducir el daño producido por el haz (Figura 3.11), y observando luego por MEB. El espesor del recubrimiento se calculó promediando 10 medidas corregidas del espesor observado en las micrografías.

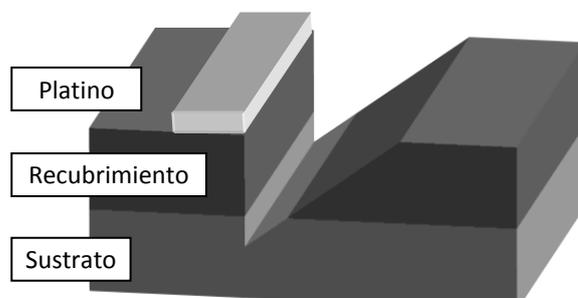


Figura 3.11: Diagrama de la muesca realizada por FIB-MEB.

3.1.3.3. Determinación de la composición

Para la determinación de la composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos, se empleó un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Supra 40) provisto de un detector dispersivo en energía (MEB-EDS, Oxford Instruments, INCA x-act). Se realizaron dos mediciones en cada recubrimiento analizado y se presentan los valores composicionales promedio.

3.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos, se empleó un difractor Panalytical, Modelo Empyrean con detector PIXCEL3D (Figura 3.12).



Figura 3.12: Difractómetro de Rayos X. Panalytical, Empyrean.

Se empleó una geometría de incidencia rasante de 1° , para reducir la profundidad de penetración de los rayos X y tener mayor sensibilidad en los picos de las estructuras correspondientes a los recubrimientos [3]. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$), con un paso de $0,02^\circ$ (2θ)/ $0,5 \text{ s}$, un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 30 mA . El barrido se realizó entre los 20 y 60° de 2θ . Los difractogramas se graficaron normalizando los valores de intensidad respecto a la intensidad máxima ($I_i/I_{\text{máx}}$).

A partir de los difractogramas, se determinó la fracción anatasa de los recubrimientos mediante el empleo de la Ecuación 3.1:

$$X_A = \frac{1}{\left[1+2,18 \cdot \left(\frac{I_R}{I_A}\right)\right]} \pm 2\% \quad (3.1)$$

donde X_A es la fracción molar de anatasa e I_A e I_R son las áreas totales de los picos de mayor intensidad de anatasa ((101) ; $25,29^\circ$) y rutilo ((110) ; $27,46^\circ$), respectivamente [4].

3.1.3.5. Determinación del *bandgap*

Los espectros de reflectancia difusa UV-Visible se obtuvieron con un equipo Shimadzu UV-3600 o Shimadzu UV-3600 Plus, equipados con una esfera integradora (Figura 3.13). Se empleó BaSO_4 como referencia. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, en aire. El barrido se realizó desde los 200 a los 600 nm , con una resolución de 1 nm .



Figura 3.13: Espectrofotómetro UV-Vis-IR. Shimadzu UV-3600.

Los espectros obtenidos se utilizaron para obtener los valores de *bandgap* (E_g) mediante la realización de gráficos Tauc: el valor de E_g se obtiene por medio de la extrapolación a cero de un ajuste lineal de $(kh\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, donde k es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz incidente [5,6]. En la Sección 2.8.3 del Capítulo 2 se dan los fundamentos teóricos para el uso de los gráficos Tauc.

3.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica

Para la realización de los ensayos de actividad fotocatalítica se empleó un multirreactor consistente en 9 reactores de vidrio de 36 mm de diámetro y 50 mm de altura, refrigerados por aire, apoyado sobre un agitador magnético de múltiples posiciones, que recibe radiación cenital de una fuente de luz ultravioleta montada en una carcasa reflectora. Entre la lámpara y los reactores, se colocó un filtro de agua desionizada para reducir la radiación infrarroja (IR) y un filtro de vidrio para reducir la radiación menor a 300 nm (Figura 3.14 y Figura 3.15).

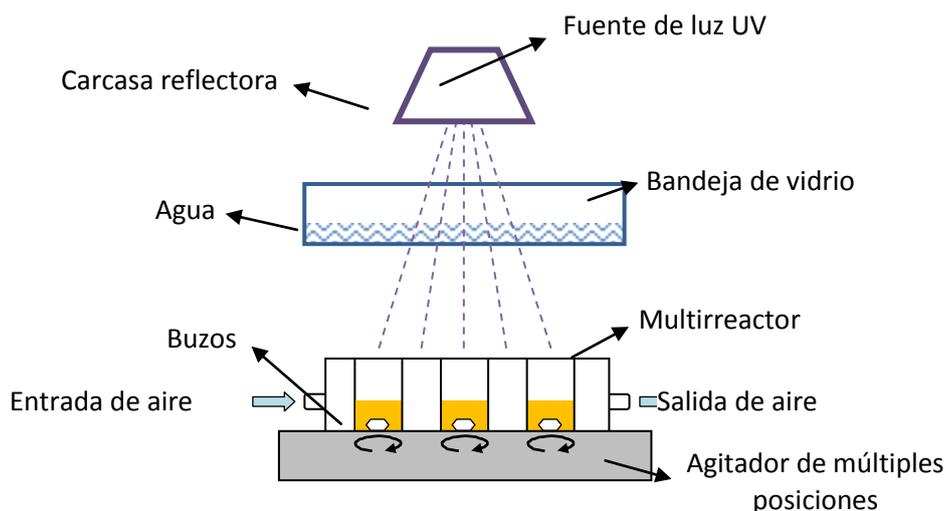


Figura 3.14: Esquema del arreglo experimental para los experimentos fotocatalíticos.

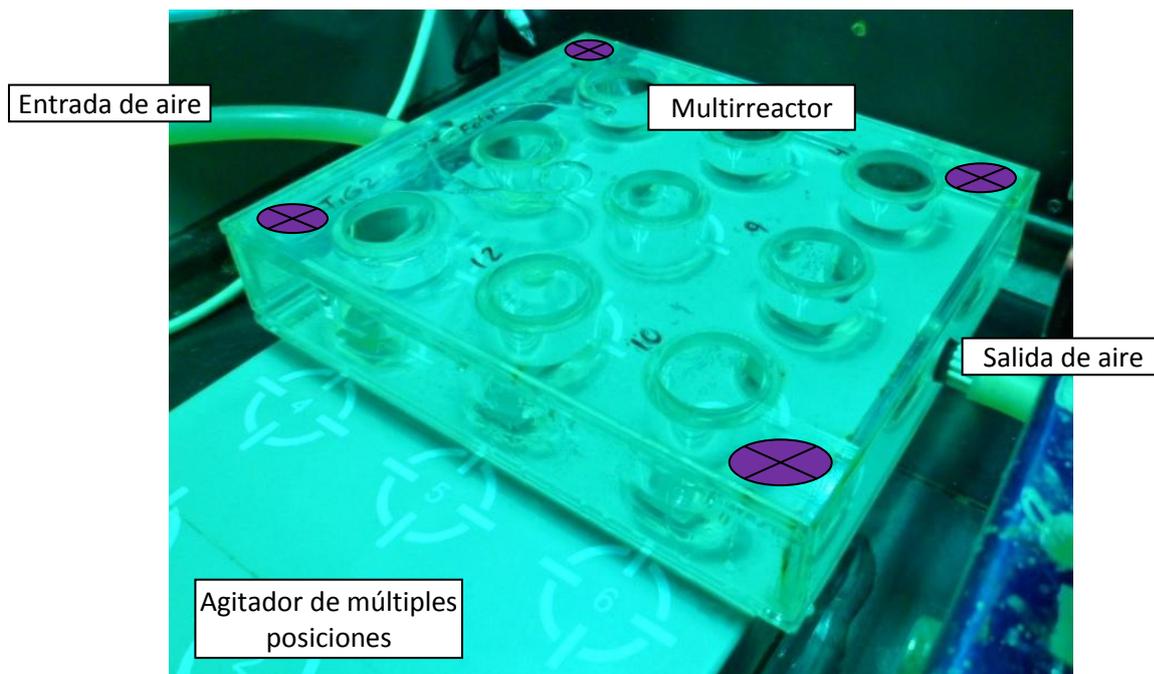


Figura 3.15: Fotografía del sistema de ensayo simultáneo. Las marcas en las esquinas del multireactor representan los sitios de medición de la irradiación (E)

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los recubrimientos en la transformación de Cr(VI) a Cr(III) en presencia de un dador de electrones empleando una solución de Cr(VI)/EDTA, con concentraciones de 0,4 mM $K_2Cr_2O_7$ y 1 mM EDTA (relación molar EDTA/Cr(VI) = 1,25 [6-8]). La solución (100 mL) se preparó colocando 0,0292 g de EDTA en un matraz, agregando 80 mL de agua, agitando y calentando a 40 °C para favorecer la disolución, seguido de sonicado por 30 minutos. Se dejó enfriar esta solución hasta temperatura ambiente y luego se agregaron 0,0118 g de $K_2Cr_2O_7$, se agitó y se ajustó a pH 2 con $HClO_4$. Se enrasó el matraz a 100 mL. Finalmente, se colocaron 10 mL de la solución resultante en cada uno de los reactores.

Antes de iniciar la irradiación, se colocaron las probetas recubiertas con TiO_2 en el interior de los reactores conteniendo la solución, se inició la agitación y se mantuvieron en oscuridad por 30 minutos para asegurar el equilibrio de adsorción de los reactantes sobre el TiO_2 . Al cabo de este tiempo, no se observaron cambios significativos en la concentración de Cr(VI). Se encendió la lámpara, dejándola por 30 min para garantizar valores estables de emisión luminosa. Se verificó con un radiómetro a 365 nm los valores de irradiancia (E) en las cuatro esquinas del multireactor y se corrigió su posición hasta obtener una variación entre puntos $\leq 100 \mu W/cm^2$. Se informa el valor promedio de E , en $\mu W/cm^2$, para cada ensayo de fotocatalisis.

Una vez iniciada la irradiación, se extrajeron periódicamente muestras de 50 μL de cada reactor para seguir la variación de la concentración de Cr(VI) mediante el método de la DFC [9]. Las muestras se diluyeron en tubos de ensayos con 3 mL de agua, a los que se adicionaron 100 μL de DFC (0,25 gr de DFC en 100 mL de acetona) y 200 μL de H_3PO_4 (1:1). La solución se agitó, se dejó reaccionar por 20 minutos para garantizar la estabilidad del color y se midió el valor de absorbancia en un espectrofotómetro a 540 nm.

Los datos de transformación del Cr(VI) se graficaron como C/C_0 vs. tiempo, donde C es la concentración de Cr(VI) de la muestra tomada a tiempo t y C_0 es la concentración de Cr(VI) al inicio del ensayo ($t = 0$).

Adicionalmente se llevó a cabo una actinometría con ferrioxalato de potasio [10-12] para determinar el flujo fotónico en el multirreactor, seleccionando dos reactores ubicados en esquinas opuestas.

La solución actinométrica de ferrioxalato de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 5 mM se preparó mezclando partes iguales de las soluciones A y B.

Solución A: es una solución 10 mM de sulfato férrico amónico ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Se prepararon 25 mL de la solución disolviendo 0,1205 g de sulfato férrico amónico en H_2SO_4 0,1 N.

Solución B: es una solución 30 mM de oxalato bipotásico ($\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Se prepararon 25 mL disolviendo 0,1382 g. de oxalato bipotásico en H_2SO_4 0,1 N.

Se colocaron en el reactor 5 mL de la solución A y 5 mL de la solución B, se agitó y se dejó estabilizar en la oscuridad durante 10 minutos. Se encendió la lámpara y una vez estabilizado el valor de irradiancia, se inició la irradiación. Se tomaron 0,2 mL de muestra cada 15 s, colocándolas en matraces de 10 mL conteniendo 0,2 mL de H_2SO_4 (1+4), 1 mL de NH_4F , 0,4 mL de *o*-fenantrolina 1% y 0,6 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Se enrasó, se homogeneizó por agitación, y se leyó la absorbancia a 510 nm. El flujo fotónico se determinó por mediante la Ecuación 3.2:

$$A = \frac{\phi * (q_{n,p}^0 / V) * V_{\text{muestra}} * b * \varepsilon}{V_{\text{matraz}}} * t \quad (3.2)$$

donde A es la absorbancia, t es el tiempo (s), ϕ es la eficiencia fotónica a 366 nm (1,22 mol de iones einstein⁻¹), $q_{n,p}^0/V$ es el flujo fotónico por unidad de volumen irradiado ($\mu\text{E s}^{-1} \text{L}^{-1}$), b es la longitud de la celda del espectrofotómetro (1 cm) y ε es el coeficiente de extinción ($10874 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Se obtuvo un flujo fotónico promedio de $\sim 20 \mu\text{E s}^{-1} \text{L}^{-1}$, con un valor promedio de irradiancia de $2360 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, medido con el radiómetro inmediatamente después de la actinometría.

3.2. Resultados generales y discusión

3.2.1. Síntesis de recubrimientos

3.2.1.1. Preparación del sustrato

El corte manual no presentó ningún inconveniente. Las rebabas producto de la ductilidad del Ti fueron removidas como se indicó en la Sección 3.1.2.1 [13].

En la etapa de inclusión de las placas en acrílico, fue necesario ensayar varias proporciones monómero:acrílico hasta dar con aquella que respondiera satisfactoriamente al curado y sujeción de la probeta, tal como se presentó en la Sección 3.1.2.1.

Los primeros desbastes de las probetas se realizaron con una máquina rotatoria que con frecuencia dio lugar a una temprana deformación plástica (conocido en la jerga como “empaste” [14]) y/o a un desbaste no homogéneo de la placa, con la presencia de diferentes planos de desbaste (probeta facetada). Estos inconvenientes fueron, en gran parte, evitados cuando el desbaste se realizó manualmente, dando lugar al empaste a granulometrías inferiores y sin problemas de facetado, adoptándose finalmente esta metodología. Por otra parte, el pulido de las placas se realizó con una máquina pulidora, ensayándose diferentes tiempos de pulido, lográndose un acabado adecuado luego de 30 min empleando pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ lubricada con etilenglicol.

En la Figura 3.16 se pueden observar las micrografías ópticas del óxido natural y de los acabados superficiales obtenidos luego de cada una de las granulometrías empleadas y luego del pulido con diamante. A partir de la lija #150, se puede observar el empaste en las micrografías como manchas oscuras superpuestas a las rayas de desbaste, que aumentan su proporción significativamente a partir de la lija #1000, extendiéndose a toda la superficie de la

probeta. La etapa de pulido con diamante eliminó mecánicamente el empaste, obteniéndose una superficie especular con finas rayas.

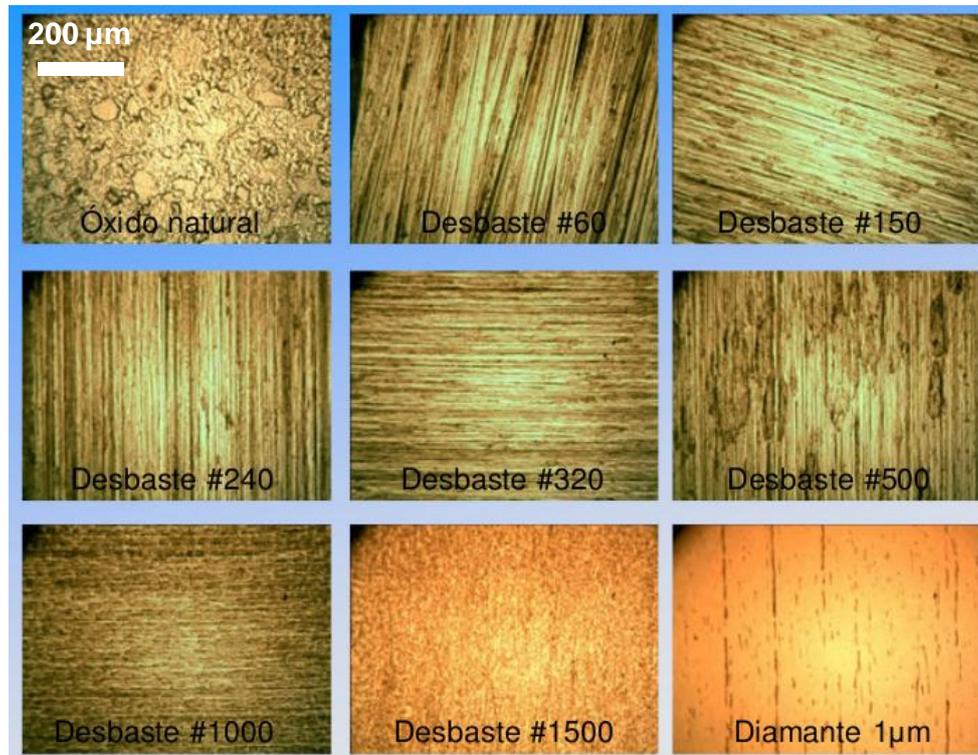


Figura 3.16: Micrografías ópticas del óxido natural y los acabados superficiales logrados durante el desbaste y pulido de las placas de TiG2.

La etapa de desinclusión, es decir, la separación de la placa pulida del acrílico, debió realizarse cubriendo con un paño la superficie pulida, y realizando la operación con el cuidado suficiente para no dañarla o provocar defectos superficiales.

Luego de realizar las anodizaciones preliminares en condiciones de *spark*, la necesidad de colocar una barrera mecánica que permitiera separar el electrolito del contacto del ánodo resultó evidente. En las primeras pruebas, la probeta y la pinza acrílica que la sostenía (contacto) se sumergían en el electrolito. El fenómeno de *spark* se producía en la totalidad de la superficie del ánodo, incluyendo el contacto y, como resultado de las elevadas temperaturas locales y la concentración de cargas, la pinza (contacto) se quemaba, liberando vapores. Se ensayó dejando el contacto fuera del electrolito, pero los vapores ácidos de la anodización humedecían el contacto, con idénticos resultados.

En consecuencia, se decidió colocar una barrera mecánica que separara el electrolito del contacto, lo que representó un desafío ya que el material empleado para la construcción de la barrera debía ser capaz de resistir químicamente el contacto con H_2SO_4 4 M a ~ 40 °C durante

1 h, no verse afectado significativamente por la presencia del *spark* en la superficie del ánodo y, además, permanecer adherido durante toda la anodización a la superficie del sustrato, impidiendo que el electrolito se filtrara entre la barrera y el sustrato generando puntos de cargas localizadas y modificando el tamaño de la superficie anodizada.

Luego de varios intentos fallidos con diferentes materiales y técnicas de colocación, se logró construir un anillo de acrílico, de composición similar a la empleada en la inclusión de las placas, vertiéndolo en un canal construido a tal efecto; de ese modo, se logró aislar satisfactoriamente el contacto del electrolito, lo que representó, por sí mismo, un resultado importante.

Finalmente, la limpieza de las probetas se realizó como se indica en la Sección 3.1.2.1, sin presentar inconvenientes.

3.2.1.2. Oxidación Anódica

Durante las anodizaciones, se observó experimentalmente la formación de burbujas sobre el cátodo de platino durante todo el ensayo, producto de la evolución de hidrógeno, y a medida que aumentó el voltaje, comenzó a observarse un burbujeo constante de oxígeno sobre la superficie del ánodo [15] (Figura 3.17), seguido de la formación de arcos eléctricos (*spark*), sonido (crepitar) y luz, propios de la oxidación electrolytica por plasma (Figura 3.18).

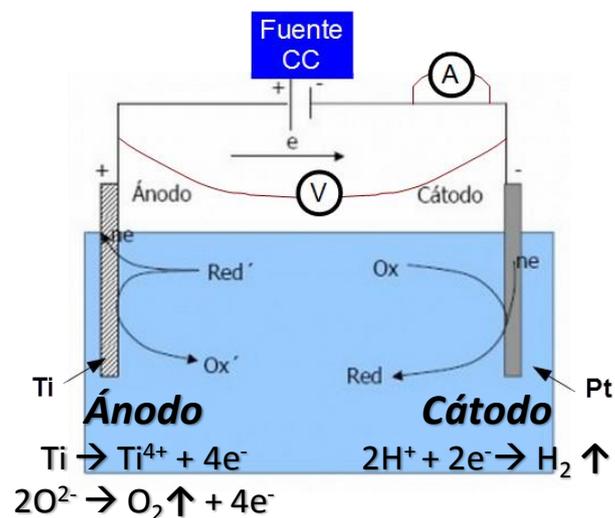


Figura 3.17: Esquema de la celda electroquímica utilizada en las anodizaciones y reacciones en ánodo y cátodo.



Figura 3.18: Arcos eléctricos en la superficie de ánodo de TiG2.

Este fenómeno se constató experimentalmente en la totalidad de los ensayos realizados para la obtención de recubrimientos porosos, con variada intensidad en función de las condiciones de ensayos establecidas. Al respecto, un aumento en los valores de las variables concentración del electrolito, densidad de corriente y voltaje, llevó generalmente a condiciones de anodización con un fenómeno de *spark* más energético, al punto tal que algunas debieron ser finalizadas antes del tiempo de ensayo estipulado.

Por otra parte, en ensayos preliminares, se constató un incremento en la temperatura del electrolito a medida que avanzaba la anodización, desde ~ 25 °C hasta ~ 40 °C luego de 5 min, resultado de la alta energía desarrollada durante la formación de los arcos eléctricos en la superficie del ánodo [16]. Para mantener constante la temperatura del electrolito, se recurrió a un baño frío (agua + hielo) agitado magnéticamente, en el que se sumergió el recipiente que contenía el electrolito, lo cual permitió una variación mínima en la temperatura (~ 3 °C).

3.2.1.3. Crecimiento anódico

Los óxidos anódicos porosos fueron sintetizados en su mayoría de modo galvanostático-potenciostático (G-P). Cuando las condiciones de síntesis no permitieron que el voltaje llegara a su valor máximo en el tiempo de anodización, el proceso se desarrolló en condiciones galvanostáticas (G) y, si el voltaje máximo se alcanzó en el primer segundo de anodización, el desarrollo fue potenciostático (P). Las curvas adoptaron la forma característica de cada uno de estos casos, con las etapas de las curvas $V-t$ y $J-t$ claramente identificables, según se presentó en el Capítulo 2, Sección 2.5.1.

En todos los casos, los voltajes alcanzados fueron suficientemente elevados (> 90 V) para generar la formación de los arcos eléctricos en la superficie del ánodo de Ti (*spark*) correspondientes a la oxidación electrolítica por plasma [15,17]. Experimentalmente, en todos los casos, el *spark* se observó a partir de los ~ 100 V, evidenciado por las fluctuaciones en las curvas $V-t$ y $J-t$, indicativo del *dielectric breakdown* y el ciclo sustrato desnudo-oxidación-ruptura propio del proceso de *spark* [18-20]. El valor de ~ 100 V es coincidente con los valores reportados en la bibliografía para anodizaciones realizadas empleando como sustrato Ti de pureza comercial y H_2SO_4 como electrolito [16,19,21,22].

Durante la anodización se evidenciaron experimentalmente las tres etapas del proceso de oxidación electrolítica por plasma [23,24] y, en particular, se observó la evolución del proceso de *spark* (Capítulo 2, Sección 2.5.1): al principio se observó la evolución de O_2 en la superficie del ánodo acompañada de *sparks* dispersos, uniformes y de corta duración, seguido de una etapa de incremento gradual del tiempo de permanencia y tamaño de los arcos eléctricos que terminan por recorrer la superficie de anodización y, en la última etapa, estos arcos lineales fueron reemplazados por arcos discretos, pequeños y más esporádicos.

3.2.2. Características generales de los recubrimientos

3.2.2.1. Morfología

El tamaño de las estructuras porosas sintetizadas (≤ 150 nm), mucho más pequeñas que la resolución de un microscopio óptico, no permitió que esta técnica pueda ser empleada para la caracterización morfológica de los recubrimientos, observándose en general superficies homogénea. Debido a esto, en general, se obvia la presentación de los resultados mediante el empleo de la mencionada técnica.

Sin embargo, un caso particular lo conforman aquellas muestras obtenidas en experimentos en los que el voltaje final alcanzado durante el tiempo de anodización no fue suficientemente alto para que el *spark* se estableciera plenamente. Cuando el voltaje final de anodización supera los ~ 100 V, se obtienen óxidos relativamente homogéneos, de coloración gris [25]; caso contrario, es posible constatar cierta heterogeneidad superficial a través de microscopía óptica (Figura 3.19), también apreciable a ojo desnudo como una heterogeneidad en el color. La variación de color observada, resultado del fenómeno de interferencia en recubrimientos delgados, presentada con suficiencia en la bibliografía [26-29], indica que el espesor del recubrimiento sintetizado no es homogéneo [30].

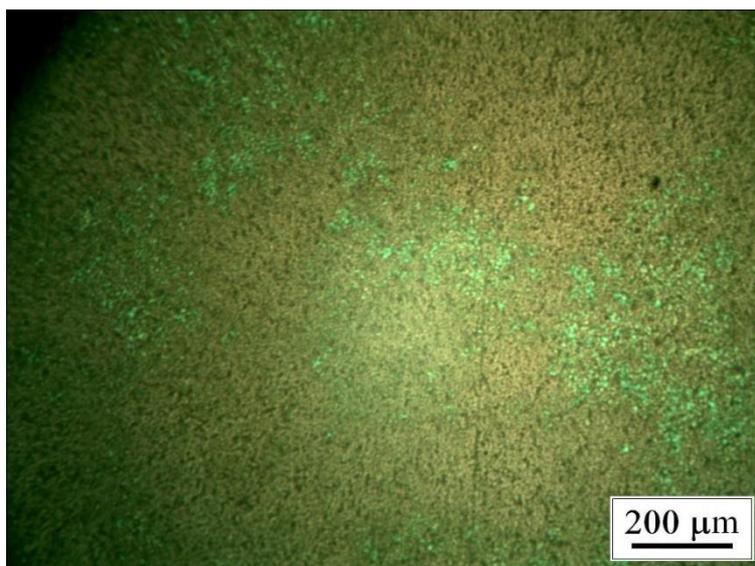


Figura 3.19: Micrografía óptica de recubrimientos con voltaje final <100 V. Heterogeneidad de color. Probeta S0,5-V150-J500-T40.

Por otra parte, en todos los casos, las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos por oxidación electrolítica por plasma mostraron la existencia de una estructura porosa, relativamente homogénea, extendida por toda la superficie, inclusive en los bordes de las probetas. Este resultado es muy valioso en vistas a los objetivos planteados. Por una parte, la existencia de poros significa disponer de un área superficial relativamente más elevada que la de un recubrimiento compacto. Dado que la fotocatalisis heterogénea es un fenómeno de superficie, una mayor área superficial supone *a priori* una mayor actividad fotocatalítica. Por otra parte, si la superficie es cubierta homogéneamente, sin efecto de borde, la totalidad de la superficie anodizada puede ser cubierta por el óxido, es decir, la superficie del ánodo puede ser aprovechada en su totalidad.

Las micrografías electrónicas de algunas de las muestras se presentan en la Figura 3.20 y permiten evidenciar, respectivamente: la homogeneidad de la superficie anodizada, la forma y tamaño aproximado de poros, la presencia de poros incluso en el sustrato con una preparación superficial imperfecta y la presencia de óxido poroso hasta el borde de anodización, donde se ubicó la barrera acrílica.

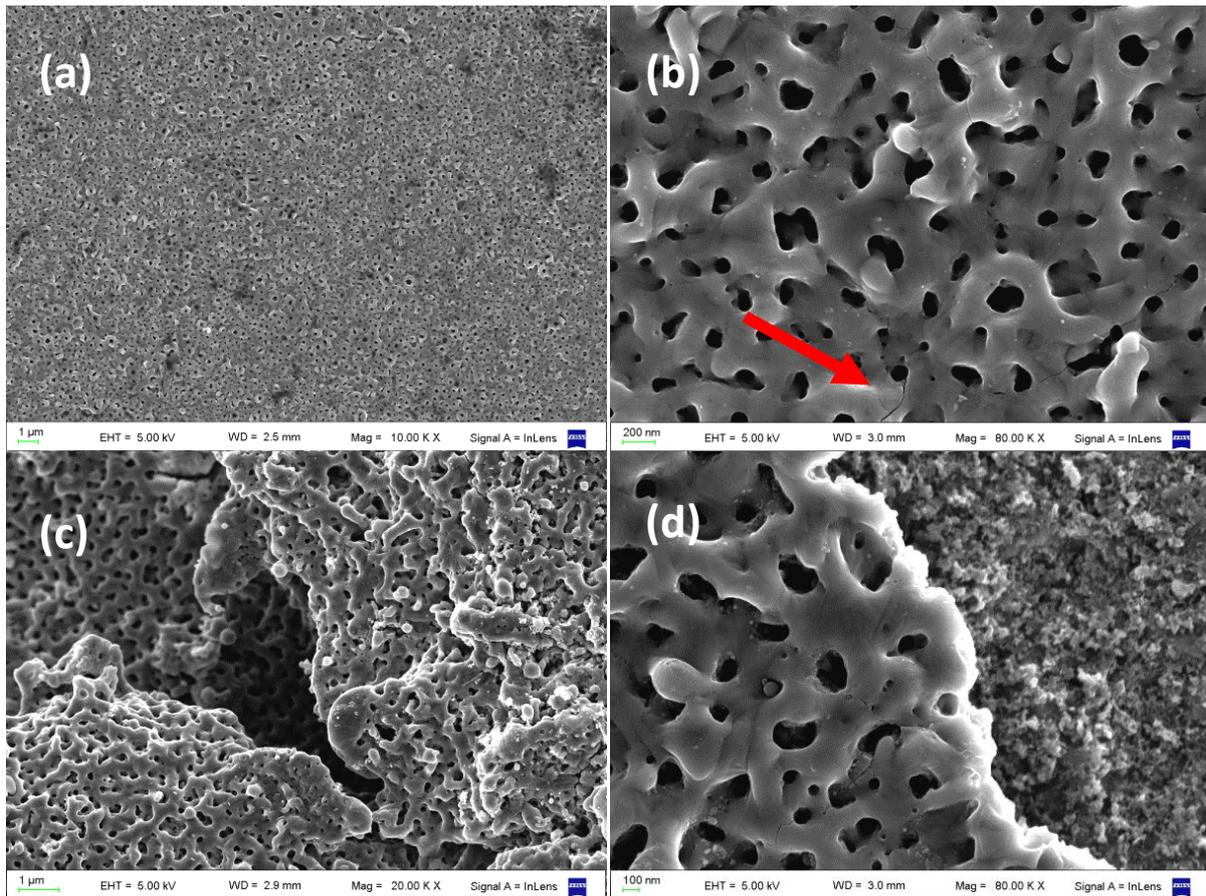


Figura 3.20: Micrografías electrónicas de los recubrimientos porosos obtenidos. (a) S1-V120-J3250-t5-TT, (b) S4-V120-J1200-t05-TT, (c) S4-V120-J2000-t5-TT y (d) S4-V120-J1200-t5-TT. Flecha roja en (b): microfrazuras del recubrimiento.

Estas estructuras están ampliamente reportadas en la bibliografía, aunque con cierta disparidad en el modo de mencionarlas: poros submicrométricos de forma redondeada [31], cráteres [32], estructura tridimensional consistente en numerosos poros abiertos [20] o simplemente poros [19,21,33], entre otras. En la Figura 3.20 (b) se presenta un ejemplo que permite observar en detalle la morfología de los recubrimientos sintetizados, con poros (en gris más oscuro) de bordes elevados (en gris más claro). Esta morfología varía según las condiciones de síntesis, como se verá más adelante.

Respecto del origen de los poros, Teh y col. [34] plantean que la evolución de las burbujas de oxígeno es la responsable de generación de sitios de falla, entre los que posteriormente se establecen los arcos eléctricos que dan lugar a la formación de los poros. Zhu y col. [35] sostienen que la generación y salida de burbujas de oxígeno durante la anodización resulta en la formación de los poros. Por su parte, Diamanti y col. [16] sostienen que los poros son producidos por los arcos eléctricos, mientras que Bayati y col. [36] sugieren que los poros se forman y luego los arcos eléctricos dañan el recubrimiento. Finalmente,

diversos autores [37 y referencias ahí mencionadas] describen la existencia de una estructura porosa en la parte superior del recubrimiento y una capa densa y no porosa en la interfaz sustrato-recubrimiento. Independientemente de la secuencia y/o predominancia de cada uno de estos fenómenos (*dielectric breakdown*, *spark*, evolución de oxígeno, estrés mecánico, estrés electrónico y las altas densidades de corriente y temperaturas locales), hay acuerdo general en que las anodizaciones realizadas en condiciones de formación de *spark* dan como resultado recubrimientos porosos, que aumentan el área superficial y la rugosidad de la superficie [20,32,33]. En particular, diversos grupos han sintetizado TiO₂ en condiciones de ensayo comparables con las de esta Tesis, obteniendo recubrimientos porosos con espesores del orden de 1 μm y un tamaño de poros del orden de los 150 nm [19-21].

Otra característica que es posible observar en las micrografías electrónicas es la presencia de “grietas” (Figura 3.20 (b), flecha). Estas microfracturas han sido informadas previamente y serían resultado del elevado estrés interno de compresión, causado por el campo eléctrico aplicado [38-40].

En términos más generales, una propiedad de interés habitualmente informada en catalizadores es el área superficial, determinada frecuentemente por medio de la realización de isothermas BET¹. Sin embargo, en general esta técnica no es adecuada para ser empleada en recubrimientos, por diversos aspectos. En primer lugar, la determinación del área superficial de recubrimientos implica la necesidad de separar el recubrimiento del sustrato, de modo que el área superficial determinada sea atribuible exclusivamente al recubrimiento. Como es bien sabido, los recubrimientos obtenidos por oxidación electrolítica por plasma se hallan fuertemente unidos al sustrato [31], lo que dificulta su separación. Aun si fuera posible una separación efectiva, existen dos aspectos que tienden a sobreestimar el área superficial determinada: por una parte, la separación del recubrimiento del sustrato adiciona al valor real de catalizador el área correspondiente a la interfaz sustrato-óxido que no participa en procesos de fotocatalisis porque no entra en contacto con la solución y, por otra parte, el valor determinado da cuenta de la totalidad del recubrimiento, que no necesariamente es el área efectivamente irradiada en los procesos fotocatalíticos [41].

Con respecto a la profundidad de penetración de la luz UV, Choi y col. [42] estiman valores de penetración de 0,78 μm para TiO₂ policristalinos con una porosidad del 60 %. En términos prácticos, esto implica que, para el caso en cuestión y bajo la hipótesis de que los reactantes tienen acceso a todo el volumen del material, toda la superficie que se encuentre a

¹ Brunauer-Emmett-Teller

una profundidad mayor a 0,78 μm sería cuantificada por BET pero no sería efectivamente irradiada y no participaría en los procesos de fotocatalisis, quedando sobreestimada el área superficial del fotocatalizador.

Frente a esta dificultad y como alternativa, se evaluaron parámetros objetivos posibles de ser obtenidos a partir de las micrografías electrónicas, como el diámetro medio de poros y la fracción porosa, que permitieron determinar la influencia de las diferentes variables de síntesis sobre la porosidad del sustrato (Sección 3.1.3.2).

3.2.2.2. Estructura cristalina

La actividad fotocatalítica del TiO_2 depende, además del área superficial, de la estructura cristalina del óxido y, principalmente, de su contenido de anatasa [32].

La determinación por DRX de las fases cristalinas presentes en los óxidos mostró picos correspondientes a las fases cristalinas anatasa (A) y/o rutilo (R), incluso en probetas sin tratamiento térmico post-anodizado (Anexo III), y cuyas intensidades absolutas y relativas (entre sí) variaron en función de las condiciones de síntesis de los ensayos. Este es un resultado relevante ya que se demuestra que es posible la obtención de recubrimientos cristalinos sin necesidad de realizar tratamientos térmicos post-anodizado [16,19,21,24,31,43]: durante el proceso de crecimiento, los recubrimientos cristalizan como resultado del elevado estrés interno de compresión, causadas por la electrostricción inducida por el campo eléctrico [31], sumado a la particular condición de “fundición-solidificación” en estado de no-equilibrio generada por la presencia de los arcos eléctricos (*sparks*) en la superficie del ánodo [16]. Esta característica resulta importante frente a las potenciales aplicaciones tecnológicas, ya que se eliminaría la costosa etapa del tratamiento térmico del proceso de fabricación, reduciendo además el tiempo de producción.

En la Figura 3.21, se presentan ejemplos de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos porosos. Se pueden observar los picos de A y R y, además, los picos correspondientes al sustrato (Ti), que se observan cuando el haz de rayos X alcanza el sustrato por el bajo espesor de los recubrimientos. En la bibliografía se reportan inferencias respecto al espesor relativo de los recubrimientos en base a la altura de los picos del sustrato: los recubrimientos cuyos difractogramas muestren picos de sustrato más intensos serán aquellos de menor espesor [24]; en la Figura 3.21 corresponde a la probeta S1-V120-J200-t5-TT.

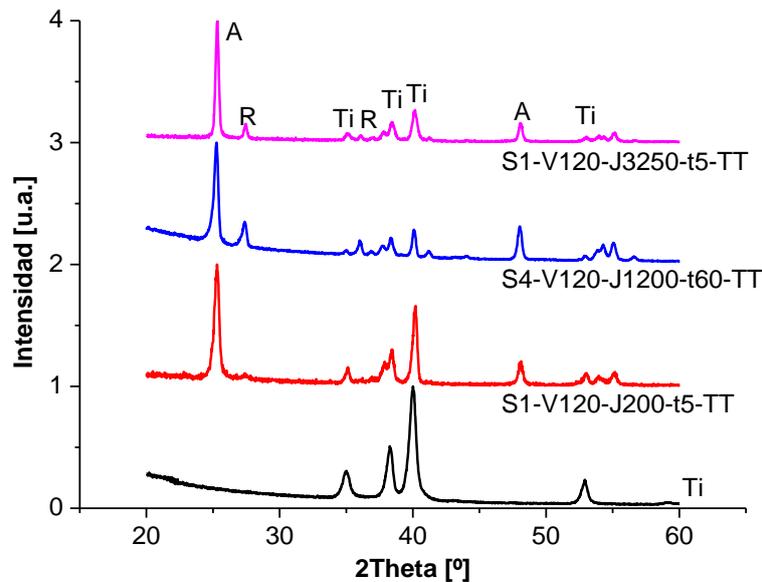


Figura 3.21: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas S1-V120-J200-t5-TT, S4-V120-J1200-t60-TT y S1-V120-J3250-t5-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En general, se ha reportado que el incremento en los valores de las variables de anodización (voltaje, densidad de corriente, tiempo, etc.) resulta en un aumento de los picos de rutilo a expensas de los de anatasa, lo que redundaría en una disminución de la fracción anatasa de los recubrimientos, comportamiento atribuido a la mayor estabilidad termodinámica del rutilo frente a la anatasa [16]. En ambos casos, tanto para la formación de anatasa como para la formación de rutilo, pareciera existir un valor límite de voltaje por sobre el cual se produce el ordenamiento cristalino de los óxidos previamente amorfos [16,43,44].

3.2.2.3. Composición

Está reportado que los óxidos anódicos que emplean titanio como sustrato están compuestos principalmente por Ti y O [19]. En la Figura 3.22 y la Tabla 3.3 se presentan, a modo de ejemplo, el análisis composicional y la composición cuali-cuantitativa del recubrimiento S4-V120-J1200-t5-TT, obtenido mediante MEB-EDS.

En la Figura 3.22 se observan picos a los 0,452, 4,512 y 4,933 keV coincidentes con las señales de los decaimientos $L_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\beta 1}$ del Ti, resultado de su presencia en el recubrimiento y, además, de los conteos provenientes del sustrato, resultado de la penetración del haz de electrones. Se observa un pico a los 0,525 keV correspondiente al decaimiento $K_{\alpha 1}$ del O, explicado por su presencia en el recubrimiento. Todos los recubrimientos porosos confirmaron la presencia de estos dos elementos.

Por otra parte, se puede observar un pico a los 2,309 keV coincidente con el decaimiento $K_{\alpha 1}$ del S. La presencia del S en las muestras es resultado de la incorporación de este elemento durante el proceso de anodización y es consistente con lo reportado por diversos autores que señalan que durante el proceso de oxidación electrolítica por plasma se produce la incorporación de diversos elementos presentes en el electrolito [21,23,31,37,43]. En particular, se reporta la existencia de un gradiente de concentraciones de S, con valores en torno al 0,2-0,8% en la superficie del recubrimiento hasta valores de 3% en la interfaz óxido-sustrato. La influencia de este dopado en las características del recubrimiento y su actividad fotocatalítica, así como las especies incorporadas y su cantidad, se encuentra aún en discusión [43,45,46 y referencias ahí mencionadas].

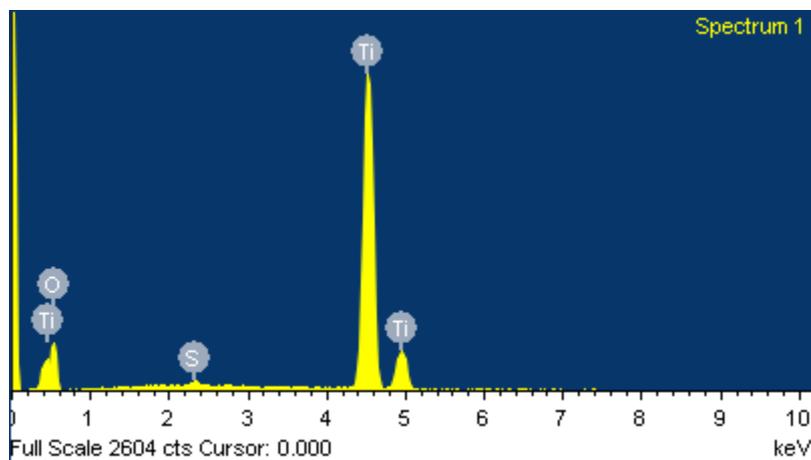


Figura 3.22: Análisis composicional de la probeta S4-V120-J1200-t5-TT.

Tabla 3.3: Composición cuali-cuantitativa de la probeta S4-V120-J1200-t5-TT.

Elemento	% atómico
Ti	33,46
O	66,29
S	0,25

3.2.2.4. Bandgap

Un aspecto de interés en recubrimientos aplicados a fotocatalisis heterogénea es su valor de *bandgap*, que define la energía de la fuente de radiación requerida para excitar el semiconductor. Para la determinación del valor de *bandgap* de los recubrimientos, se recurrió a la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (Figura 3.23), empleando las gráficas Tauc (Figura 3.24) [5,6].

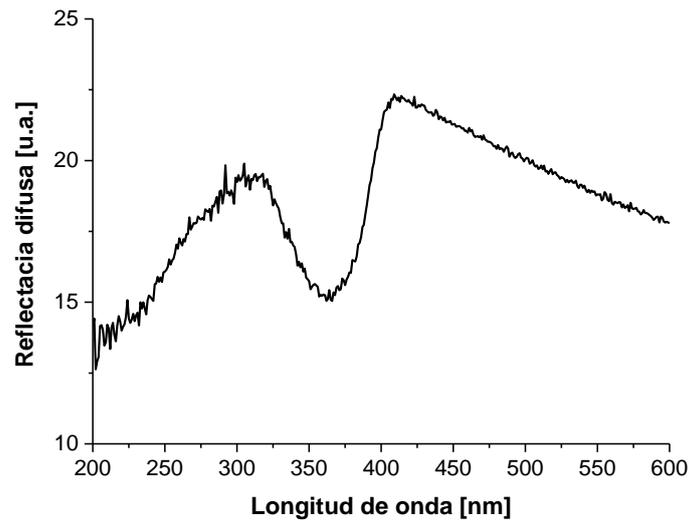


Figura 3.23: Espectro de reflectancia difusa de la probeta S4-V120-J500-t5-TT.

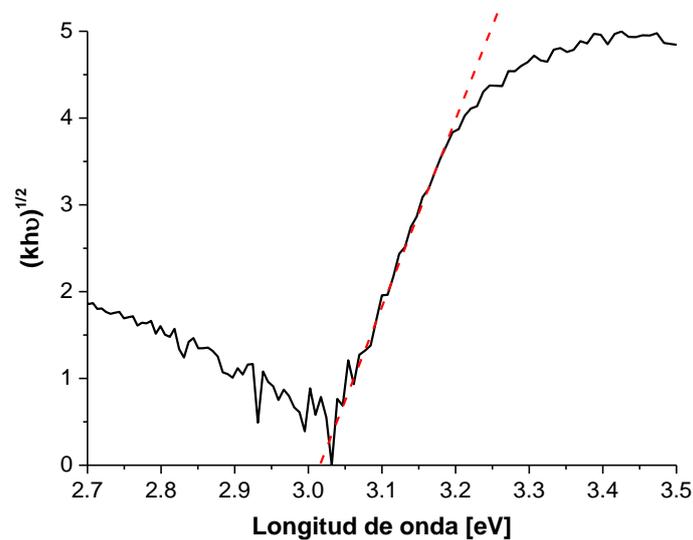


Figura 3.24: Gráfica Tauc de la probeta S4-V120-J500-t5-TT.

Resultado de la composición del recubrimiento, principalmente TiO_2 , son esperables valores de *bandgap* en el rango informado para las fases cristalinas puras, anatasa y rutilo, de 3,2 y 3,0 eV, respectivamente [47]. En general, los recubrimientos mostraron valores consistentes con este planteo, salvo en aquellos muy delgados (< 700 nm), en los cuales los valores de *bandgap* obtenidos deben ser tomados con cautela [41]. En estos casos, la luz no es totalmente absorbida y es parcialmente reflejada por la interfaz recubrimiento-sustrato y, como resultado de la superposición del espectro del Ti con el espectro propio del recubrimiento, se produce un corrimiento del máximo de reflectancia difusa hacia longitudes de onda menores, con un incremento en los valores de *bandgap* calculados [8].

3.2.2.5. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica del TiO_2 está influenciada por diversos factores: cristalinidad del óxido, fases cristalinas presentes y su proporción, área superficial, impurezas químicas, espesor y porosidad del recubrimiento, etc. [6,32,48].

En la presente Tesis, como ya se ha mencionado en la Capítulo 2, Sección 2.6, se tomó como modelo para evaluar la actividad fotocatalítica la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA a pH ácido bajo irradiación con luz UV. Los datos de transformación de Cr(VI) se graficaron como C_i/C_0 en función del tiempo de irradiación, donde C_i es la concentración de Cr(VI) en cada muestra y C_0 es la concentración de Cr(VI) al inicio de cada ensayo de fotocátalisis.

Para realizar el ajuste de las curvas de transformación homogénea del Cr(VI) , es decir, la transformación del Cr(VI) a Cr(III) en presencia de EDTA y en ausencia del fotocatalizador (blanco), se empleó una ecuación cinética de orden 1 (Ecuación 3.3):

$$\frac{C_i}{C_0} = e^{-k_1 \cdot t} \quad (3.3)$$

donde k_1 es la constante cinética de primer orden asociada a la fotorreducción homogénea del Cr(VI) y t es el tiempo de ensayo transcurrido.

Los datos de transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA y TiO_2 se ajustaron con un modelo que incluye una constante cinética de primer orden (k_1) asociada a la fotorreducción homogénea del Cr(VI) (valor característico de cada ensayo y obtenido a partir de la Ecuación 3.3) y una constante cinética de orden cero (k_0) asociada al proceso de fotocátalisis heterogénea producido en el catalizador soportado (Ecuación 3.4). Este modelo considera que la superficie del fotocatalizador está saturada por Cr(VI) adsorbido durante todo el ensayo, haciendo que la velocidad de reducción sea independiente de la concentración de Cr(VI) en la solución [8,49,50]. Este modelo fue empleado de manera satisfactoria previamente por Kleiman y col. [7].

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 + \frac{k_0}{k_1}\right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \left(\frac{k_0}{k_1}\right) \quad (3.4)$$

Los valores de k_0 permitieron comparar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos: a mayor valor de k_0 , mayor es la actividad del recubrimiento para la transformación de Cr(VI).

La Figura 3.25 muestra un ejemplo de las gráficas C_i/C_0 vs. tiempo. Se pueden apreciar los puntos experimentales y los ajustes de la transformación homogénea (blanco), a la cual le corresponde una constante cinética de primer orden k_1 , y de las transformaciones heterogéneas del Cr(VI) en presencia del TiO_2 , a cada una de las cuales le corresponde una constante cinética de orden cero k_0 . Para ejemplificar se emplearon las muestras S1-V120-J200-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT.

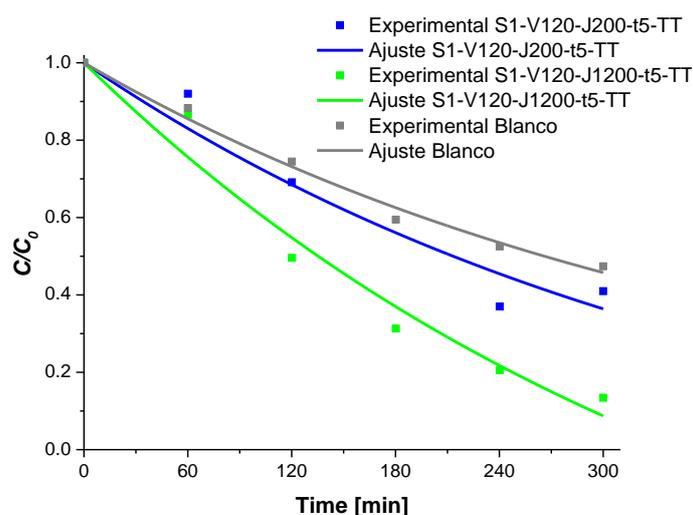


Figura 3.25: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras S1-V120-J200-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT. Condiciones experimentales: $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 3700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

3.3. Influencia de las variables de síntesis

3.3.1. Voltaje

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 1 M como electrolito, una densidad de corriente máxima de $\sim 3250 \text{ A m}^{-2}$, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con tratamiento térmico post-anodizado, realizado en probetas pulidas durante un tiempo máximo de 5 minutos, evaluando la influencia del voltaje de anodización a cuatro niveles: 90, 120, 150 y 180 V; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **V90**, **V120**, **V150** y **V180**.

3.3.1.1. Crecimiento anódico

En la Figura 3.26 se pueden observar las curvas $V-t$ y $J-t$ para las probetas anodizadas a voltajes de 90, 120, 150 y 180 V.

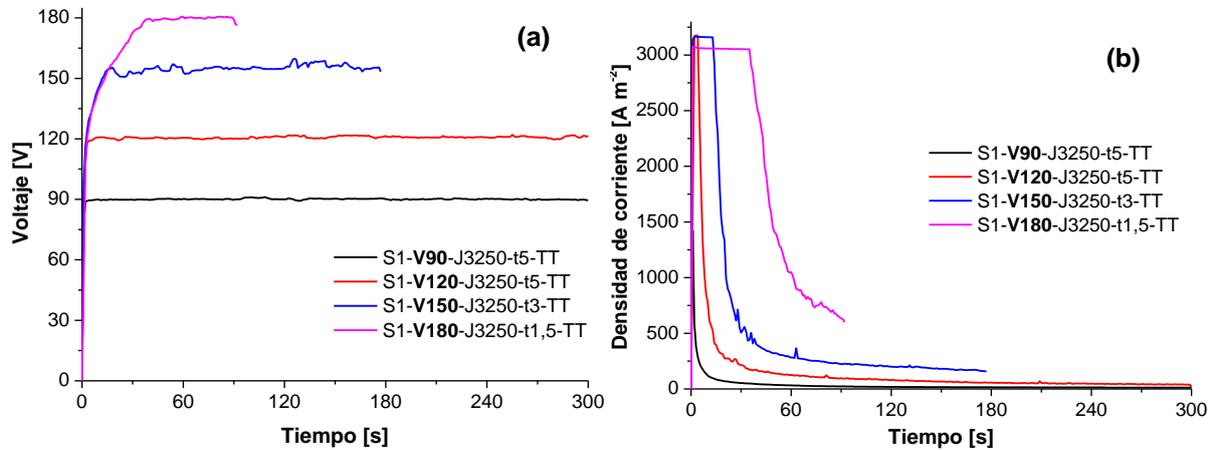


Figura 3.26: Evolución temporal de (a) voltaje y (b) densidad de corriente. Influencia del voltaje. Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.

Se aprecian comportamientos G-P para las probetas anodizadas a 120, 150 y 180 V mientras que el comportamiento para la probeta anodizada a 90 V es P, habiéndose alcanzado el voltaje del experimento en el primer segundo de anodización. Por otra parte, los tiempos de anodización para las probetas **V150** y **V180** fueron menores al tiempo de 5 minutos fijado para el experimento, como resultado de las enérgicas condiciones del proceso que obligaron a detener el experimento. En todas las curvas, es posible observar las fluctuaciones de corriente y voltaje asociadas al proceso de *spark*. Se destaca que la totalidad de las probetas alcanzaron la región V-III y que sólo la probeta **V180** no alcanzó plenamente la región J-III (Capítulo 2, Sección 2.5.1).

Las observaciones experimentales están de acuerdo parcialmente con lo reportado en la bibliografía. Quintero y col. [37] mencionan que el *spark* se reduce a medida que se reduce la densidad de corriente, lo cual se observó en los ensayos presentados en esta Tesis. Sin embargo, los mismos autores indican que el voltaje no tiene efecto sobre el *spark*, lo que se contrapone con lo observado por nosotros, donde el incremento del voltaje generó condiciones de *spark* mucho más enérgicas, que incluso obligaron a detener las anodizaciones en el caso de las **V150** y **V180**, como ha sido mencionado.

Wang y col. [51] informan que el voltaje tiene un rol importante en las anodizaciones ya que afecta la velocidad de transferencia de los iones. En la Figura 3.26 (b) se puede observar

que la densidad de corriente de equilibrio aumenta al incrementar el voltaje como resultado del aumento del área superficial del recubrimiento [52], y que el descenso de la densidad de corriente es más lento cuando el voltaje es mayor, resultado de la resistividad de recubrimiento formado.

3.3.1.2. Características de los recubrimientos

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos anodizados a voltajes de 90, 120, 150 y 180 V se presentan en la Figura 3.27.

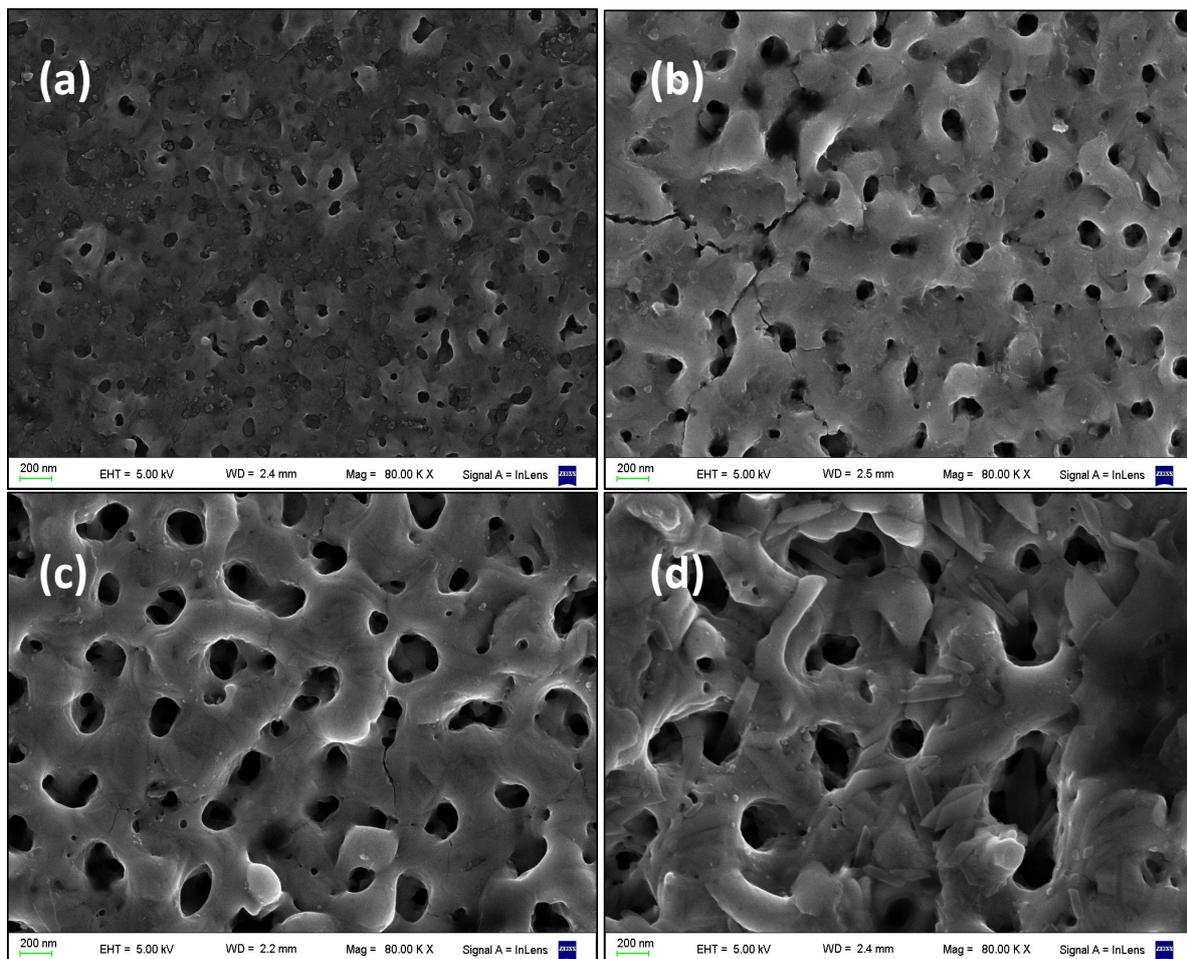


Figura 3.27: Micrografías electrónicas. Influencia del voltaje. Probetas (a) S1-V90-J3250-t5-TT, (b) S1-V120-J3250-t5-TT, (c) S1-V150-J3250-t3-TT y (d) S1-V180-J3250-t1,5-TT.

Se puede observar un cambio progresivo en la estructura del recubrimiento con el uso de voltajes de anodización más elevados: a voltajes bajos (90 V) se observa una estructura heterogénea, con algunos poros definidos y otros colapsados como resultado de que el voltaje no permitió el establecimiento pleno del *spark* en la superficie del ánodo, resultando en zonas sin porosidad y con poros pequeños en las zonas restantes [53]. Al aumentar el voltaje

(120 V), la estructura del recubrimiento presenta poros de distribución homogénea en toda la superficie, que aumentan de tamaño a mayor voltaje (150 V) hasta obtener una estructura intrincada de poros grandes y fragmentos de óxido desprendidos y refundidos (180 V) [16,54].

Ha sido reportado que el incremento del voltaje de anodización resulta en un aumento del tamaño de poro [55], resultados que concuerdan con los aquí presentados (Tabla 3.4). Por su parte, Quintero y col. [37] informan que el incremento del voltaje permite la obtención de recubrimientos con poros circulares, tal como se observa en las probetas **V120**, **V150** y **V180**. Los autores indican que la porosidad se incrementa con el voltaje, resultado coincidente de manera parcial ya que, en la presente Tesis, a partir de los 150 V, no se apreció incremento de la porosidad (Tabla 3.4).

Tabla 3.4: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia del voltaje. Probetas S1-**V90**-J3250-t5-TT, S1-**V120**-J3250-t5-TT, S1-**V150**-J3250-t3-TT y S1-**V180**-J3250-t1,5-TT.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S1- V90 -J3250-t5-TT	54,9	2,0
S1- V120 -J3250-t5-TT	86,5	5,5
S1- V150 -J3250-t3-TT	114,7	7,2
S1- V180 -J3250-t1,5-TT	141,8	7,1

En la Figura 3.28 se observan los difractogramas de las probetas S1-**V90**-J3250-t5-TT, S1-**V120**-J3250-t5-TT, S1-**V150**-J3250-t3-TT y S1-**V180**-J3250-t1,5-TT y en la Tabla 3.5 se presentan los valores calculados de la fracción de anatasa.

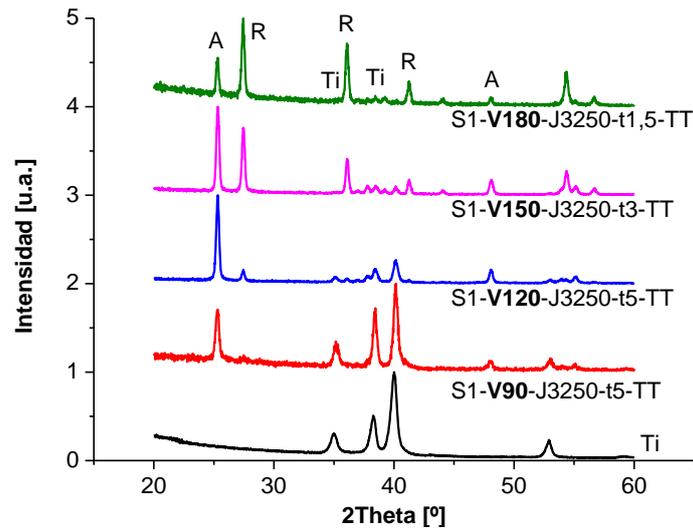


Figura 3.28: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En primer lugar, se observa que los picos de sustrato disminuyen de intensidad a medida que se incrementa el voltaje. Esto sería consistente con el incremento del espesor de los recubrimientos con el aumento de voltaje reportado en bibliografía [16,24,55].

Por otra parte, se puede observar el comportamiento de la estructura cristalina del recubrimiento a medida que se incrementa el voltaje [56]: cuando se anodizó a 90 V, los recubrimientos presentaron baja cristalinidad, con un pico de anatasa relativamente bajo y un contenido de fase cristalina anatasa claramente predominante. Cuando el voltaje de anodización fue de 120 V, el pico de anatasa se hizo más intenso, se redujeron sensiblemente los picos del sustrato y apareció un pico de baja intensidad que corresponde a la fase cristalina rutilo. Cuando se anodizó a 150 V, el pico de rutilo se hizo mucho más importante, la fracción anatasa dejó de ser la predominante y los picos del sustrato prácticamente desaparecieron. Finalmente, con el voltaje en 180 V, la intensidad del pico principal de rutilo se hace mayor que el pico principal de anatasa y los picos del sustrato desaparecen totalmente, indicando la síntesis de un óxido relativamente grueso (en relación con la penetración del haz de rayos X) y con una predominancia de la fase cristalina rutilo (Tabla 3.5).

Tabla 3.5: Fracción anatasa. Influencia del voltaje. Probetas S1-**V90**-J3250-t5-TT, S1-**V120**-J3250-t5-TT, S1-**V150**-J3250-t3-TT y S1-**V180**-J3250-t1,5-TT.

Muestra	Fracción anatasa
S1- V90 -J3250-t5-TT	0,92
S1- V120 -J3250-t5-TT	0,80
S1- V150 -J3250-t3-TT	0,38
S1- V180 -J3250-t1,5-TT	0,16

La presencia del *spark* induce la formación de la fase cristalina anatasa que, según se reporta, comenzaría a partir de los 70 V [16]. Sin embargo, cuando el voltaje supera algún valor determinado, alrededor de los 130 V [43], se comienza a observar la presencia de ambas fases cristalinas, anatasa y rutilo. La energía de la anodización induce la transformación de la fase metaestable anatasa a la fase estable rutilo. Cui y col. [20] reportan, empleando H₂SO₄ 2 M, la aparición de anatasa a los 100 V y la presencia exclusiva de rutilo a partir de los 180 V, resultado de la progresiva y completa conversión de anatasa en rutilo. Coincidentemente, He y col. [23] reportaron la aparición de anatasa a partir de los 100 V, de rutilo a partir de los 120 V y, alcanzados los 180 V, la presencia de la fase rutilo de manera exclusiva.

Una observación adicional tiene que ver con la intensidad relativa de los picos correspondiente a los planos (110) y (101) de rutilo (27,46° y 36,10°, respectivamente) que, para la fase cristalina pura es (110)/(101) \approx 2 [57]. Para el caso de los recubrimientos sintetizados, esta relación se reduce de un valor de 1,98 correspondiente a la probeta **V150** a un valor de 1,29 en la probeta **V180**. Este comportamiento está escasamente reportado en la bibliografía y es interpretado como un crecimiento preferencial del plano (110) del rutilo cuando la energía de anodización es elevada [20,23].

Las gráficas Tauc de las probetas anodizadas a diferentes voltajes se presentan en la Figura 3.29 y los valores de *bandgap* calculados a partir de ellas se presentan en la Tabla 3.6.

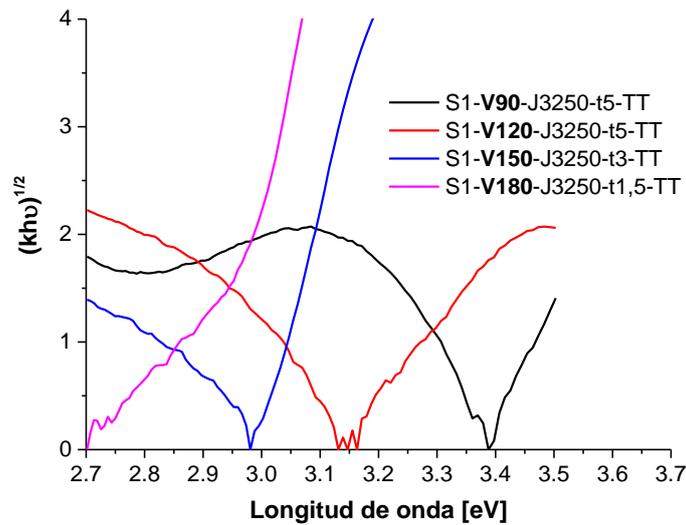


Figura 3.29: Gráficas Tauc. Influencia del voltaje. Probetas Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.

Se observa que un incremento del voltaje lleva a una reducción gradual del *bandgap* del semiconductor (Tabla 3.6), es decir, a un corrimiento hacia el rango visible del espectro. Esto puede ser explicado por la proporción de fases cristalinas presentes en los recubrimientos: el incremento del voltaje de anodización produce óxidos con una mayor proporción de rutilo, que posee un valor de *bandgap* menor a la anatasa [47].

Tabla 3.6: *Bandgap*. Influencia del voltaje. Probetas Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S1-V90-J3250-t5-TT	3,37
S1-V120-J3250-t5-TT	3,12
S1-V150-J3250-t3-TT	3,00
S1-V180-J3250-t1,5-TT	2,92

Un aspecto a destacar, observable en la Figura 3.29, es la curvatura que adquiere el espectro de la probeta **V180** a bajos valores de reflectancia. Este comportamiento, reportado como “hombro” en la bibliografía, es característico de los corrimientos al visible por presencia de elementos dopantes [58,59]. El incremento de la incorporación de S con el voltaje está reportado en la bibliografía y se asocia a las condiciones muy energéticas de la síntesis [43,46].

3.3.1.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 3.30 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA en función del tiempo, normalizados respecto de su concentración inicial.

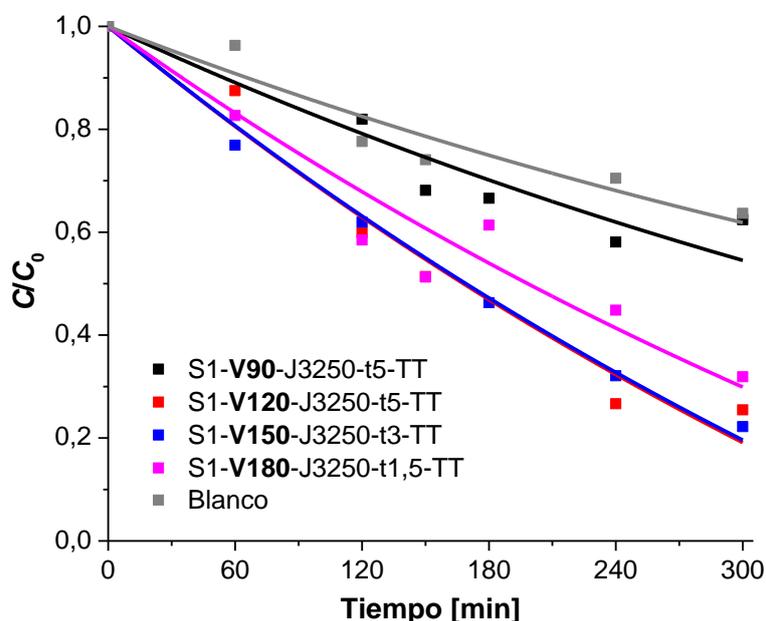


Figura 3.30: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2450 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

En primer lugar, se observa que todos los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica, que se evidencia por una transformación de Cr(VI) en presencia de los recubrimientos superior a la que se obtiene con el blanco.

La constante cinética de primer orden (k_1), asociada a la transformación homogénea, ajustó a un valor de $1,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,92$). Se empleó este valor para el ajuste de las transformaciones en presencia del fotocatalizador (Ecuación 3.4), obteniéndose así el valor de k_0 (constante cinética de orden cero asociada a la transformación heterogénea) para cada recubrimiento (Tabla 3.7).

Tabla 3.7: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.30. Influencia del voltaje. Probetas S1-**V90**-J3250-t5-TT, S1-**V120**-J3250-t5-TT, S1-**V150**-J3250-t3-TT y S1-**V180**-J3250-t1,5-TT.

Muestra	k_0 ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	38
S1- V90 -J3250-t5-TT	0,31	0,88	46
S1- V120 -J3250-t5-TT	1,79	0,97	81
S1- V150 -J3250-t3-TT	1,77	0,99	80
S1- V180 -J3250-t1,5-TT	1,34	0,92	70

Se puede observar que los recubrimientos incrementan su actividad fotocatalítica al pasar de 90 V a los 120 V, y se mantiene sin variación hasta los 150 V, reduciéndose a 180 V. La baja actividad de las probetas **V90** y **V180** se atribuye, principalmente, a la baja porosidad del recubrimiento y a la baja fracción anatasa, respectivamente, mientras que la elevada actividad fotocatalítica de las probetas **V120** y **V150** podría ser resultado de la sumatoria de diversos factores como el espesor, la porosidad y la cristalinidad de los óxidos [60,61].

Más específicamente, la probeta **V120** presentó una fracción anatasa elevada ($\sim 0,80$) y una fracción porosa de 5,5%, mientras que la probeta **V150** presentó una fracción anatasa mucho menor ($\sim 0,38$), lo que sería contraproducente en términos de la actividad fotocatalítica, pero que podría estar compensada por la elevada fracción porosa del recubrimiento (7,2%) que otorga una mayor área efectiva y mejor accesibilidad a los reactivos. De esto resulta que para la obtención de recubrimientos de elevada actividad fotocatalítica, debe llegarse a una solución de compromiso en cuanto al voltaje que se emplee en la síntesis.

3.3.2. Concentración del electrolito

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 1 y 4 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 V, una temperatura de 25 °C con tratamiento térmico post-anodizado, en probetas pulidas durante un tiempo máximo de 5 minutos, y empleando dos densidades de corriente máxima, 500 y 1200 A m^{-2} . En la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **S1J500**, **S1J1200** y **S4J500**, **S4J1200**.

3.3.2.1. Crecimiento anódico

En la Figura 3.31 y la Figura 3.32, se presenta la evolución de voltaje y la densidad de corriente, (a) y (b) respectivamente, para las probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

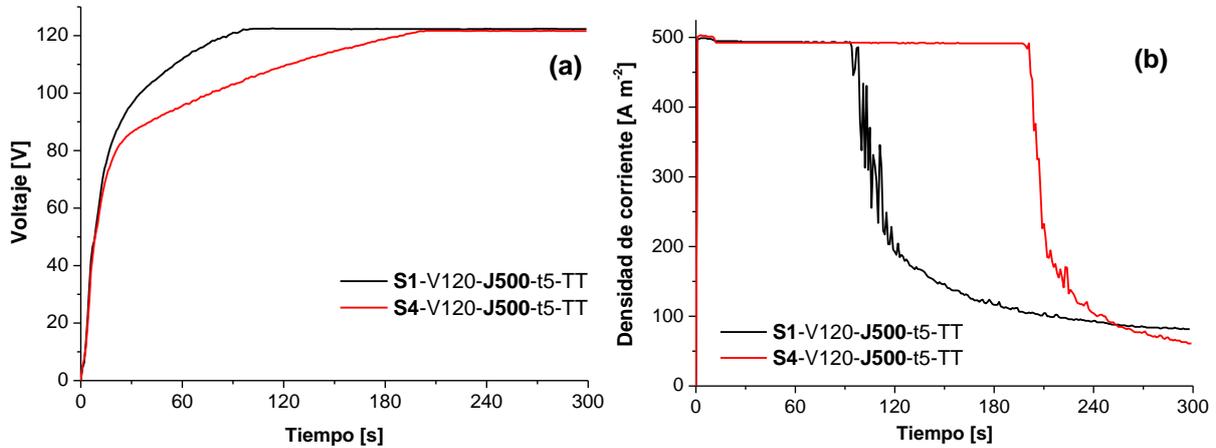


Figura 3.31: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**.

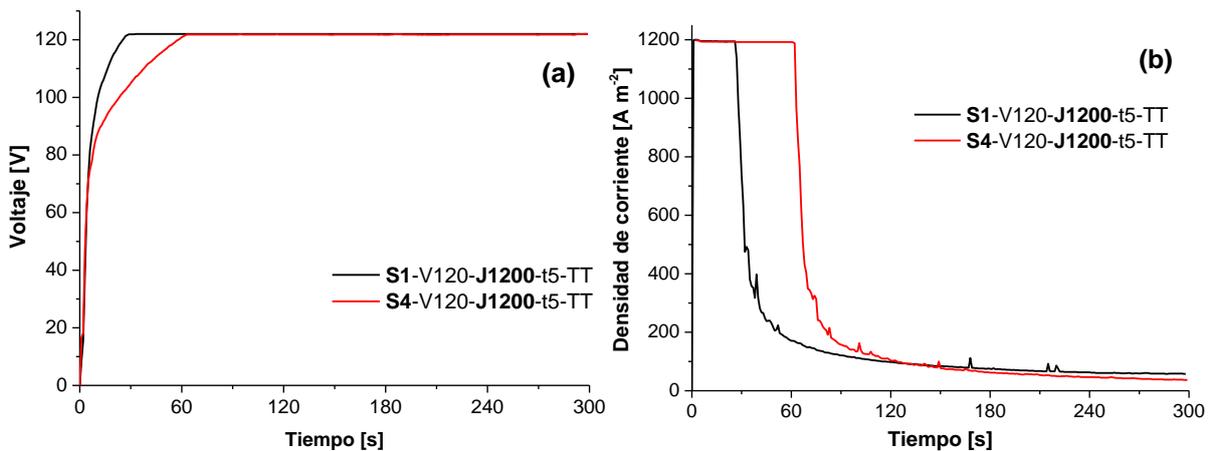


Figura 3.32: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J1200-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Se observa que las probetas anodizadas en el electrolito de mayor concentración alcanzan el máximo voltaje en mayor tiempo que sus pares oxidadas en el electrolito de menor concentración. Esto puede atribuirse al incremento de la conductividad del electrolito con la concentración [62].

En general, se pueden observar claramente las tres diferentes regiones de anodización, tanto para la densidad de corriente como para el voltaje. Se destaca que la probeta **S1J1200** alcanzó rápidamente el voltaje del experimento, lo que resultó en un tiempo de permanencia

muy corto (~12 s) en la región V-II, pasando luego a la región V-III hasta el final del tiempo de anodización [41].

3.3.2.2. Características de los recubrimientos

Las micrografías electrónicas de las Figura 3.33 y la Figura 3.34 permiten evaluar la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4 1 M y 4 M) a cada densidad de corriente 500 y 1200 A m^{-2} , respectivamente.

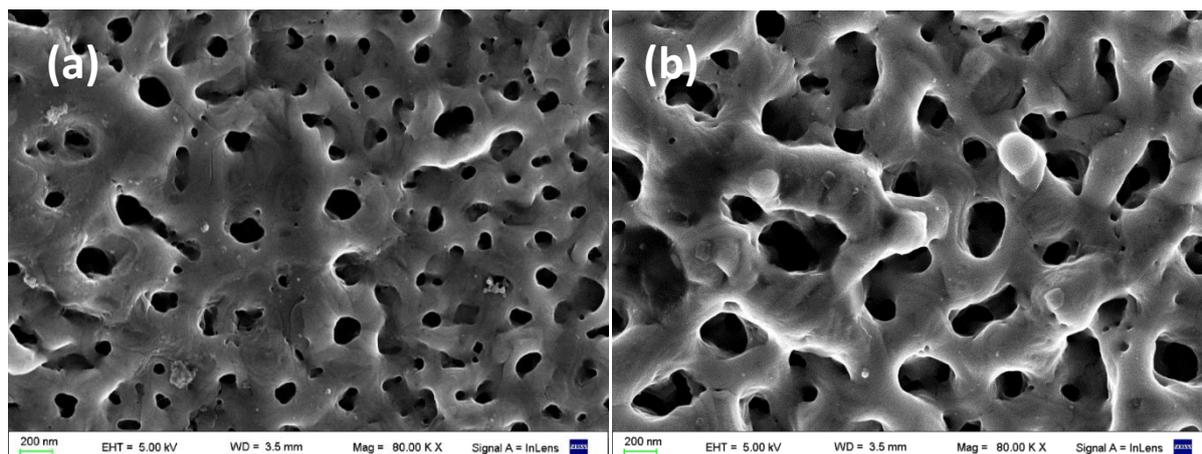


Figura 3.33: Micrografías electrónicas. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J500-t5-TT** y (b) **S4-V120-J500-t5-TT**.

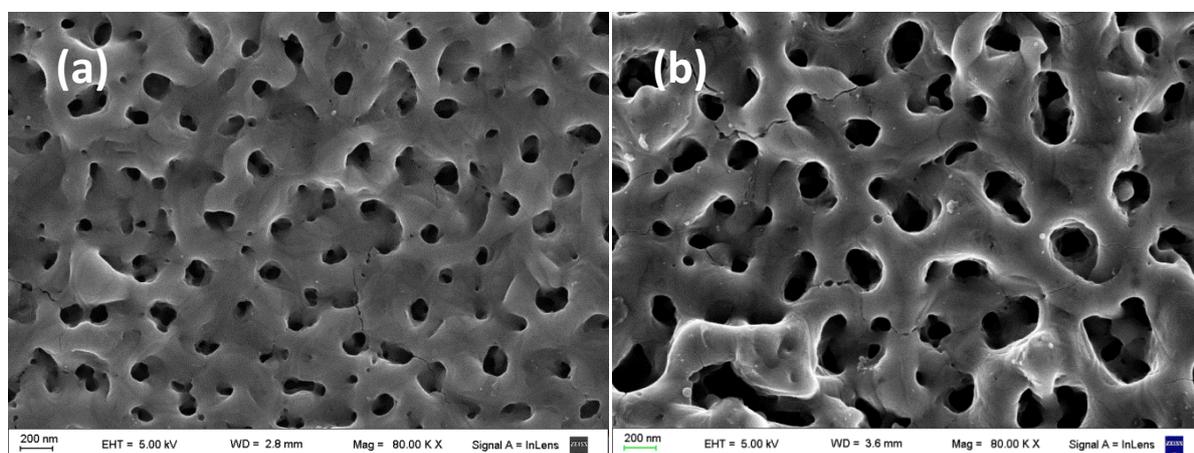


Figura 3.34: Micrografías electrónicas. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J1200-t5-TT** y (b) **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Se puede observar, para ambas densidades de corriente, que el aumento de la concentración del electrolito genera un recubrimiento con una morfología más intrincada y con poros más grandes y definidos [48,63]. Por otra parte, se puede observar que un incremento en la concentración del electrolito incrementa la fracción porosa de los recubrimientos (Tabla 3.8).

Tabla 3.8: Diámetro medio de poros, fracción porosa y espesor. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]	Espesor [nm]
S1-V120-J500-t5-TT	95	6,5	683
S4-V120-J500-t5-TT	162	9,4	1458
S1-V120-J1200-t5-TT	101	4,6	508
S4-V120-J1200-t5-TT	146	9	1058

En lo que respecta al espesor del recubrimiento, en la Figura 3.35 se presentan las micrografías FIB-MEB de las probetas, en las que puede observarse que el incremento en la concentración del electrolito permite sintetizar recubrimientos de mayor espesor en el mismo tiempo de anodización [6,48].

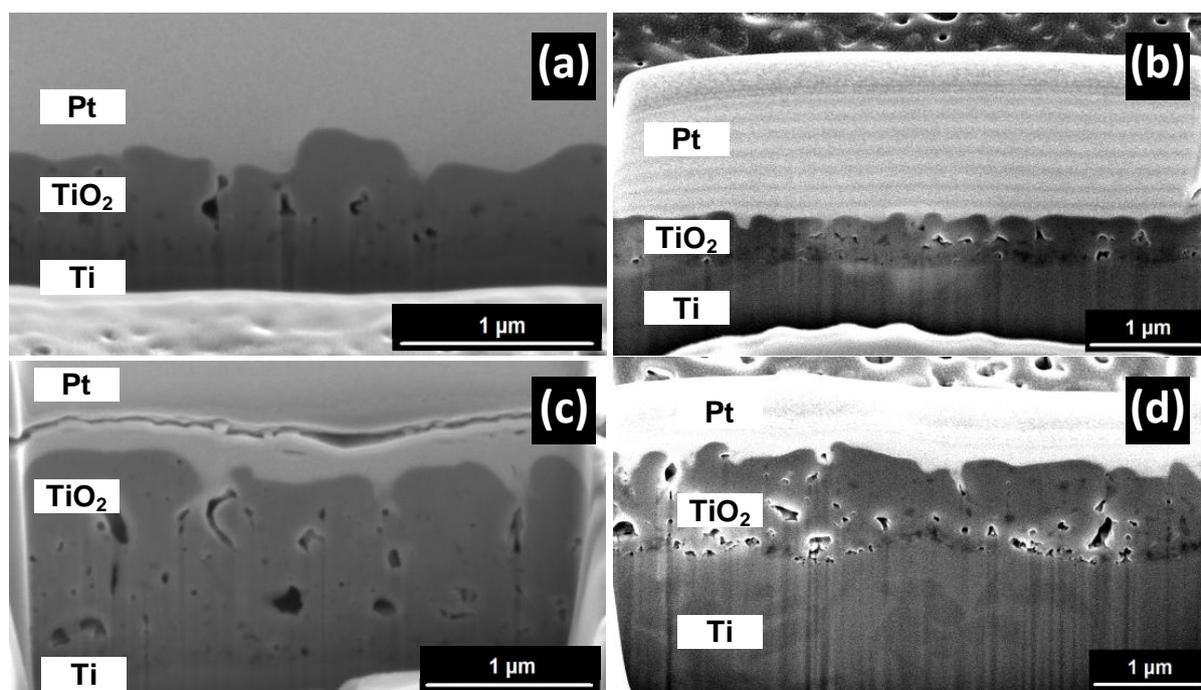


Figura 3.35: Micrografía FIB-SEM. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J500-t5-TT**, (b) **S1-V120-J1200-t5-TT**, (c) **S4-V120-J500-t5-TT** y (d) **S4-V120-J1200-t5-TT**.

En la Figura 3.36 se aprecian los difractogramas que permiten evaluar la influencia de la concentración del electrolito sobre la estructura cristalina de los recubrimientos.

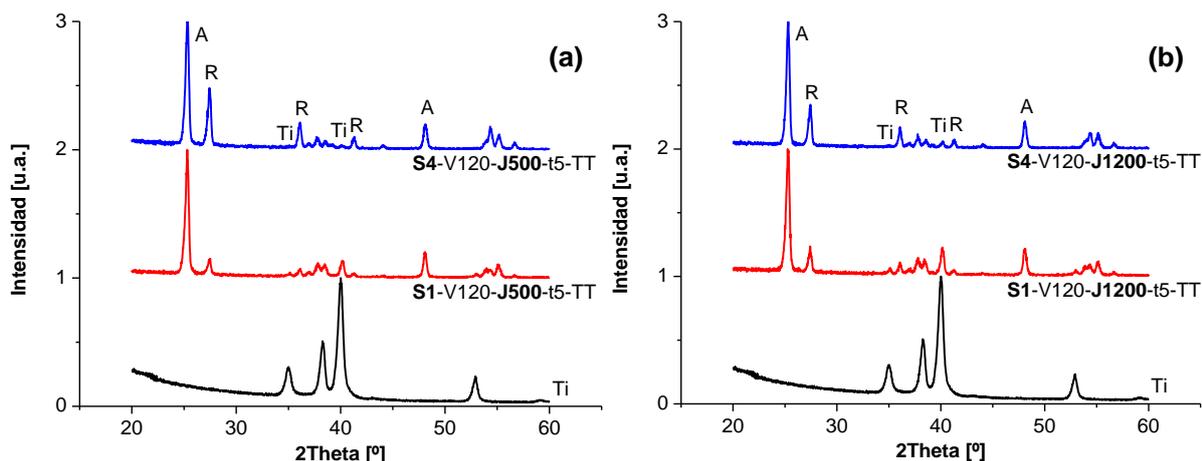


Figura 3.36: Difractogramas normalizados. Influencia de la concentración del electrolito. Sustrato (Ti) y probetas (a) **S1-V120-J500-t5-TT** y **S4-V120-J500-t5-TT** y (b) **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

Se puede observar que, independientemente de la densidad de corriente empleada, están presentes en los recubrimientos tanto anatasa como rutilo y, además, que un incremento en la concentración del electrolito lleva a una reducción de la fracción anatasa (Tabla 3.9), como resultado de las enérgicas condiciones de síntesis. Esto se observa en los difractogramas comparando los picos principales de anatasa y rutilo, con un incremento relativo de la intensidad de los picos de la fase rutilo respecto de la fase anatasa [23,25,48].

Tabla 3.9: Fracción anatasa. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Fracción anatasa
S1-V120-J500-t5-TT	0,80
S4-V120-J500-t5-TT	0,52
S1-V120-J1200-t5-TT	0,74
S4-V120-J1200-t5-TT	0,61

En la Figura 3.37 y la Figura 3.38 se puede observar la composición cuali-cuantitativa obtenida por MEB-EDS de probetas anodizadas en electrolitos con concentraciones diferentes.

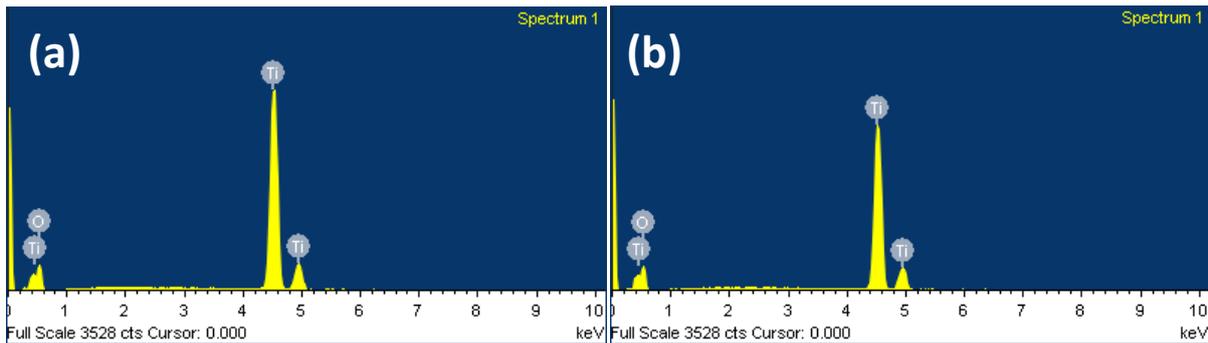


Figura 3.37: Análisis composicional por MEB-EDS. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J500-t5-TT** y (b) **S4-V120-J500-t5-TT**.

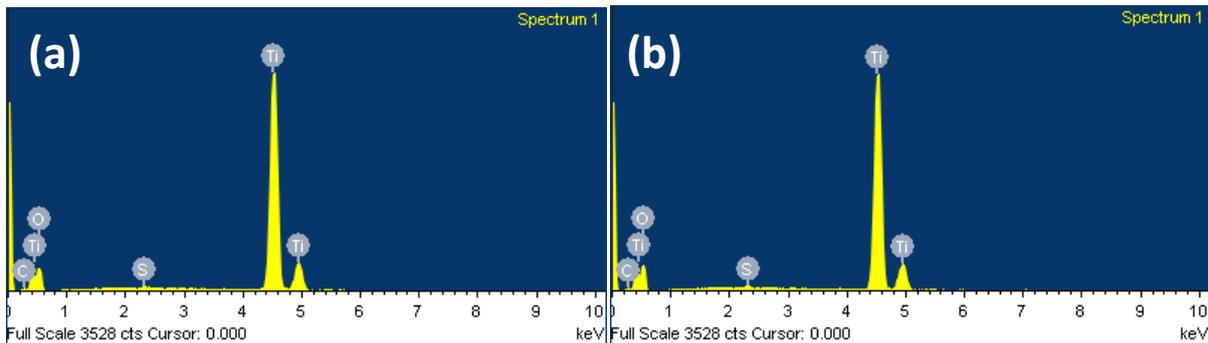


Figura 3.38: Análisis composicional por MEB-EDS. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J1200-t5-TT** y (b) **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Tabla 3.10: Composición cuali-cuantitativa por MEB-EDS. Influencia de la concentración. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Ti	O	S	Relación O/Ti
S1-V120-J500-t5-TT	34,75	63,22	ND	1,8
S4-V120-J500-t5-TT	33,50	66,22	ND	2,0
S1-V120-J1200-t5-TT	35,79	60,10	0,22	1,7
S4-V120-J1200-t5-TT	32,42	65,91	0,26	2,0

De la Tabla 3.10 se desprende que la concentración del electrolito no tuvo influencia sobre la cantidad de S incorporado en el recubrimiento, lo que resulta contrapuesto a resultados informados por otros autores [25]. Por otra parte, Mizukoshi y col. [24] informan que la incorporación de S en el recubrimiento se incrementa con el tiempo de anodización hasta alcanzar una meseta, atribuyendo al rutilo un rol importante en tal incorporación. Bajo esta hipótesis y en consideración a la elevada fracción anatasa de los recubrimientos **S1J500** y **S4J500**, es posible pensar que la incorporación de S en estas probetas haya quedado por debajo del límite de detección de la técnica empleada.

Por otra parte, la presencia de C en cantidades minoritarias es atribuible al desprendimiento del elemento de la barrera acrílica, resultado de las enérgicas condiciones de síntesis o a la contaminación ambiental de la probeta.

Se destaca el efecto de la concentración del electrolito sobre la relación O/Ti: un incremento en la concentración del electrolito lleva a un incremento en la relación O/Ti. Al respecto, Masahashi y col. [48] informaron la presencia de hombros en los espectros de XPS asociados a la adsorción de grupos hidroxilos, que se incrementaban al aumentar la concentración del electrolito, lo que explicaría el incremento en la relación O/Ti de los recubrimientos. En el mismo sentido, Habazaki y col. informaron la presencia de vacancias en la zona más profunda del recubrimiento como resultado de la existencia de burbujas de oxígeno durante la anodización [64], que sumado a la influencia del sustrato en la determinación, explicarían las relaciones O/Ti sub-estequiométricas de las probetas anodizadas en H₂SO₄ 1 M.

En la Figura 3.39 se aprecian las gráficas Tauc que permiten observar la influencia de la concentración de electrolito sobre el valor de *bandgap* de los recubrimientos.

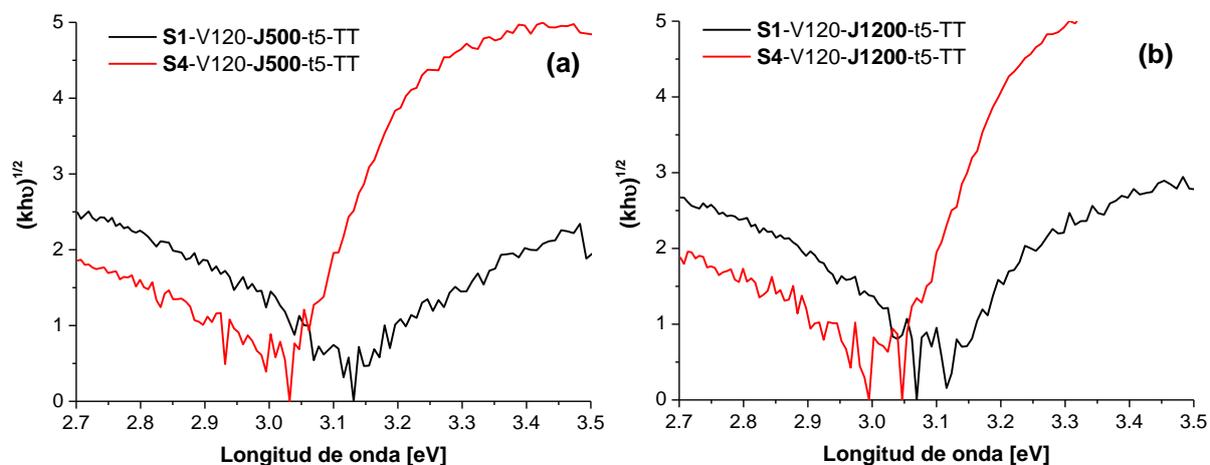


Figura 3.39: Gráficas Tauc. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) **S1-V120-J500-t5-TT** y **S4-V120-J500-t5-TT** y (b) **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Tabla 3.11: *Bandgap*. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S1-V120-J500-t5-TT	3,13
S4-V120-J500-t5-TT	3,03
S1-V120-J1200-t5-TT	3,12
S4-V120-J1200-t5-TT	3,01

Se puede observar que el incremento de concentración del electrolito conduce a un descenso de los valores de *bandgap* (Tabla 3.11). Estos valores más bajos que los esperados para la fracción anatasa informada para cada uno de los recubrimientos podrían ser explicados parcialmente por los cambios químicos y estructurales de los recubrimientos como resultado de la incorporación de S [6,58,59].

3.3.2.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 3.40 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA en función del tiempo, normalizados respecto a su concentración inicial.

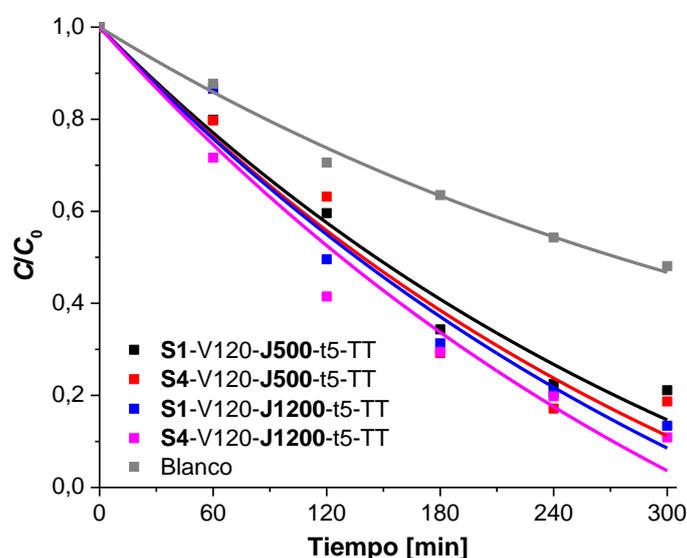


Figura 3.40: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 3700$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

En todos los casos, la transformación del Cr(VI) en presencia del recubrimiento fue superior a la obtenida por la transformación homogénea bajo luz UV, es decir, los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica. La constante k_1 ajustó a $2,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$). Este valor se empleó para obtener los valores de k_0 para cada recubrimiento empleando la ecuación 3.4. Por otra parte, la transformación máxima de Cr(VI) lograda en presencia de los recubrimientos fue del 96%, correspondiente a la probeta **S4J1200**.

Tabla 3.12: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.40. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	k_0 ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	54
S1-V120-J500-t5-TT	1,50	0,98	85
S4-V120-J500-t5-TT	1,78	0,96	89
S1-V120-J1200-t5-TT	1,82	0,97	91
S4-V120-J1200-t5-TT	2,02	0,96	96

Se puede observar que un incremento en la concentración de electrolito mejora la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Este comportamiento no puede ser explicado a través de un único factor [48] sino que podría ser el resultado combinado del mayor diámetro de poros y de una mayor fracción porosa. Esta combinación redundaría en una mayor penetración de la luz y una mayor área superficial, que resultan en una mayor área irradiada y con mayor accesibilidad de la solución [6,42,48,65]. Por otra parte, la fracción anatasa de los recubrimientos se ubica en torno a los valores óptimos reportados en la bibliografía de 0,6 [6 y referencias ahí citadas]. Resultados similares, han sido reportados previamente en los cuales el incremento de concentración del electrolito produjo un incremento en la actividad fotocatalítica de los recubrimientos [48].

3.3.3. Densidad de corriente

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 1 M y 4 M como electrolito. Se empleó un voltaje máximo de 120 V, una temperatura de 25 °C, usando probetas pulidas, anodizando durante un tiempo máximo de 5 minutos y con tratamiento térmico post-anodizado. Se evaluó la influencia de la densidad de corriente máxima de anodización a tres niveles para cada electrolito: para H_2SO_4 1 M se usaron 200, 500 y 1200 A m^{-2} y para H_2SO_4 4 M, 500, 1200 y 3000 A m^{-2} . En la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **S1J200**, **S1J500**, **S1J1200** y **S4J500**, **S4J1200**, **S4J3000**, respectivamente.

3.3.3.1. Crecimiento anódico

La Figura 3.41 y la Figura 3.42 presentan la evolución del voltaje y la densidad de corriente para probetas anodizadas a diferentes densidades de corriente en H_2SO_4 1 M y 4 M, respectivamente.

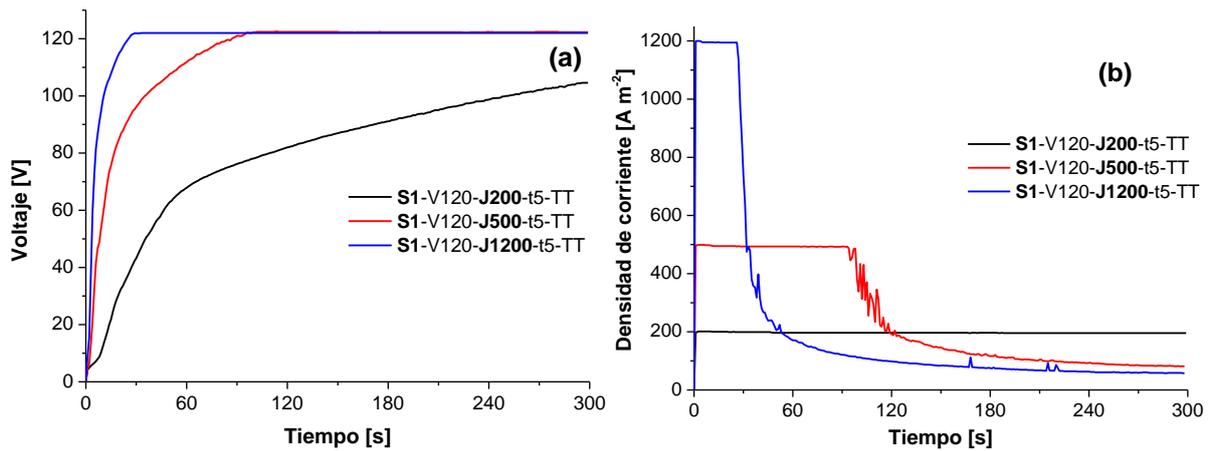


Figura 3.41: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

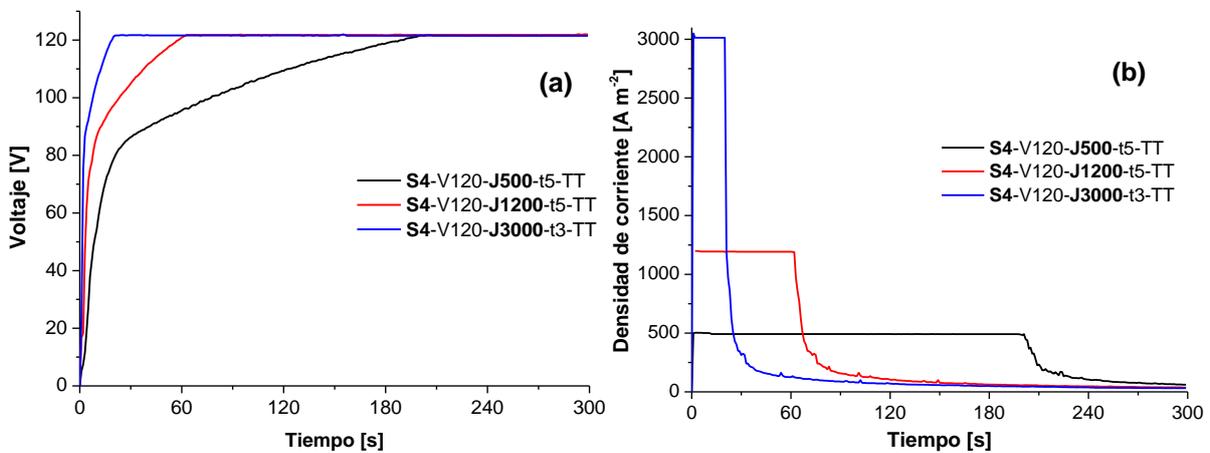


Figura 3.42: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

En general, excepto la probeta **S1J200** de comportamiento G, las curvas mostraron comportamientos típicos de crecimientos G-P, con valores de densidad de equilibrio que disminuyen con el incremento de la densidad de corriente, de manera consistente con el momento de inicio y permanencia en la fase potenciostática [66,67].

En ambos casos, H_2SO_4 1 M y 4 M, se observó que el incremento de la densidad de corriente permite alcanzar el voltaje del experimento en menor tiempo [37,41,68], es decir, las pendientes de las fases V-I y V-II son más pronunciadas.

Las fluctuaciones en las curvas $V-t$ y $J-t$ propias del *spark* son visibles en las gráficas. En la probeta **S1J200**, que no alcanzó el potencial de 120 V en el tiempo de ensayo, el *spark* no logró establecerse plenamente, pudiendo observarse las fluctuaciones recién en los últimos segundos de anodización (Figura 4.27 (a)). Por otra parte, la anodización de la probeta

S4J3000 debió ser finalizada antes del tiempo estipulado como resultado de las enérgicas condiciones de anodización.

3.3.3.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 3.43 y la Figura 3.44 se observan las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos a diferentes densidades de corriente, empleando H_2SO_4 1 M y 4 M, respectivamente.

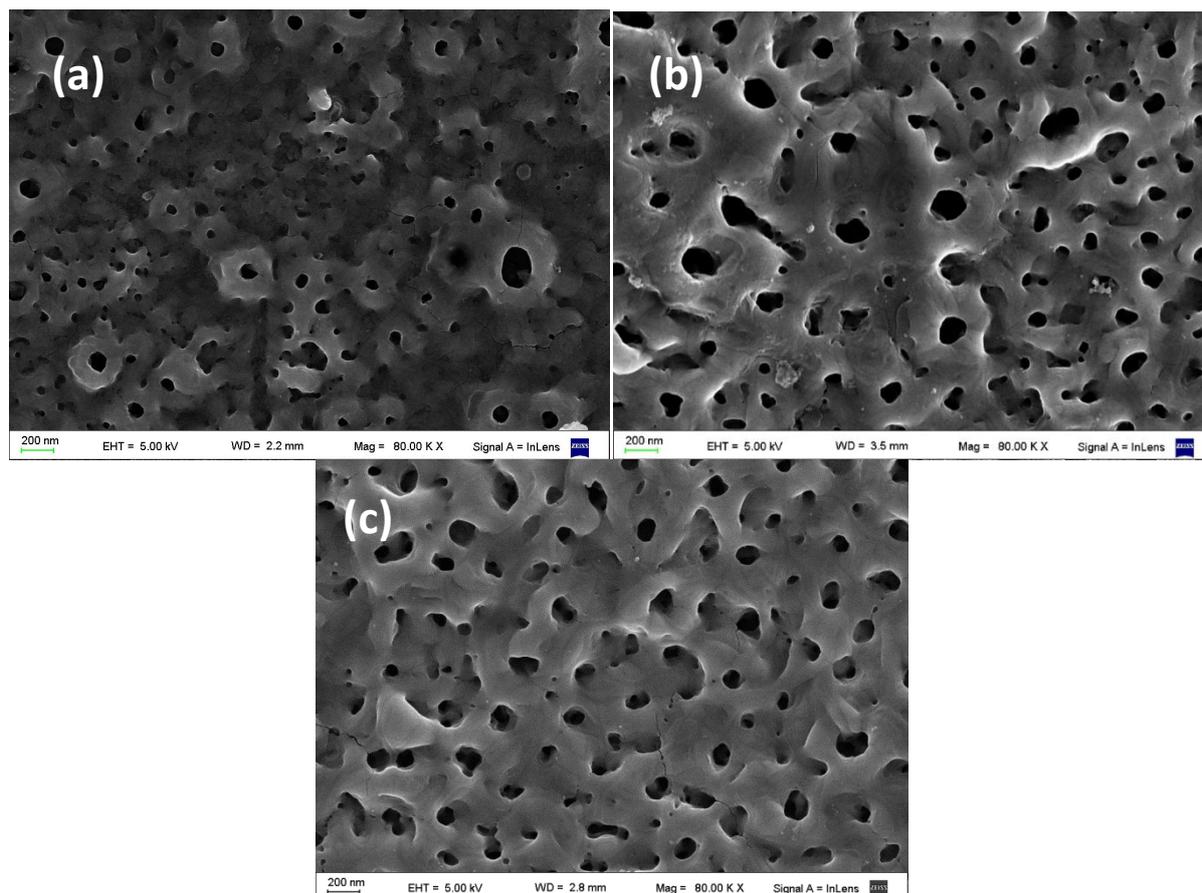


Figura 3.43: Micrografías electrónicas. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) **S1-V120-J200-t5-TT**, (b) **S1-V120-J500-t5-TT** y (c) **S1-V120-J1200-t5-TT**.

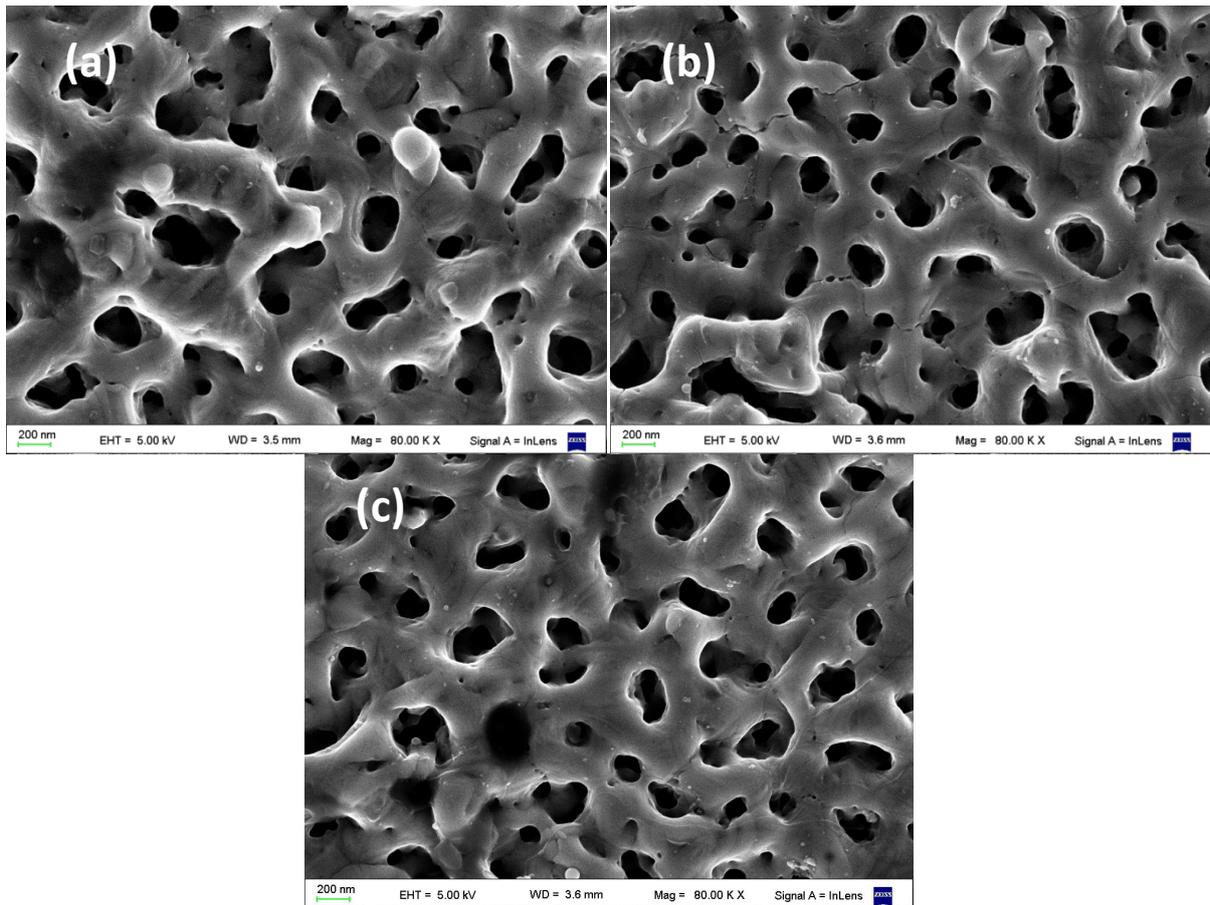


Figura 3.44: Micrografías electrónicas. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) **S4-V120-J500-t5-TT**, (b) **S4-V120-J1200-t5-TT** y (c) **S4-V120-J3000-t3-TT**.

En primer lugar, se destaca para la probeta **S1J200** la existencia de un recubrimiento heterogéneo, esto es consecuencia de que no se ha podido establecer un *spark* pleno. Como se ha indicado para otros casos, esto es el resultado del bajo valor de voltaje alcanzado para el tiempo de experimento y no debe ser atribuido erróneamente a la densidad de corriente (Anexo II).

Por otra parte, como puede observarse en la Tabla 3.13 y en la Tabla 3.14, la densidad de corriente de la etapa galvanostática no tiene influencia sobre el tamaño de los poros [69], ya que todos los anodizados realizados con H_2SO_4 1 M tienen diámetros del orden de los 100 nm mientras que los anodizados en H_2SO_4 4 M tienen diámetros del orden de los 150 nm. Por otra parte, la densidad de corriente tampoco parece tener una influencia clara sobre la fracción porosa [6]. Estos resultados son similares a los informados por otros autores, tanto en los valores del tamaño de poros y su frecuencia (asimilable a lo informado en la presente Tesis como fracción porosa) [37,41,70].

Tabla 3.13: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S1-V120-J200-t5-TT	110	3,7
S1-V120-J500-t5-TT	95	6,5
S1-V120-J1200-t5-TT	101	4,6

Tabla 3.14: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S4-V120-J500-t5-TT	162	9,4
S4-V120-J1200-t5-TT	146	9
S4-V120-J3000-t3-TT	153	7,3

La menor fracción porosa en la probeta **S4J3000** podría ser explicada por el menor tiempo de anodización respecto de las otras probetas. Este comportamiento es consistente con los resultados de la influencia del tiempo que se describe en la Sección 3.3.4.

En la bibliografía existe cierta discrepancia respecto de la influencia de la densidad de corriente sobre espesor del recubrimiento. Algunos autores informan que el incremento de la densidad de corriente aumenta el espesor del óxido [37,70] mientras que otros indican que no existe relación [6,68]. La diferencia se debe a que quienes presentan evidencia de relación densidad de corriente – espesor sintetizan sus recubrimientos en condiciones galvanostáticas empleando el mismo tiempo de anodización para todas las probetas. De este modo, la utilización de una mayor densidad de corriente permite alcanzar un mayor voltaje final en el tiempo de anodización fijado. Por lo tanto, la causa del incremento del espesor de los recubrimientos podría ser el resultado del voltaje final del ensayo (a mayor voltaje, mayor espesor [24,55]) y no de la densidad de corriente en sí misma.

En la Figura 3.45 (a) y (b) se aprecian los difractogramas para las probetas anodizadas a diferentes densidades de corriente en electrolitos H_2SO_4 1 M y 4 M respectivamente.

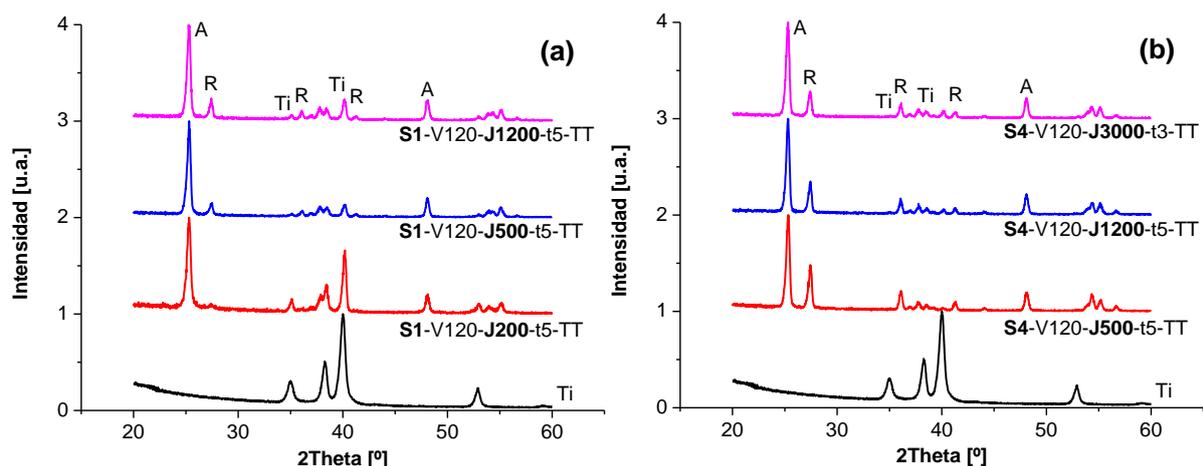


Figura 3.45: Difractogramas normalizados. Influencia de la densidad de corriente. Sustrato (Ti) y probetas (a) **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT** y (b) **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En la probeta **S1J200**, que no superó los 105 V en el tiempo de oxidación empleado, se aprecia mayor intensidad del pico del sustrato (Ti). Esto puede ser el resultado de un menor espesor del recubrimiento, tal como lo indicaron Diamanti y col. [68]. En las demás probetas, se observa que la densidad de corriente no tiene una influencia clara sobre la estructura cristalina de los recubrimientos, con difractogramas muy similares para recubrimientos obtenidos en el mismo electrolito. Por otra parte, coincidentemente a lo informado por Park y col. [70], en todos los casos se puede observar la presencia de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 en los difractogramas y, una vez alcanzado el voltaje del experimento, no existe influencia clara de la densidad de corriente sobre las proporciones de las fases cristalinas (Tabla 3.15). Quintero y col [37] sostienen que si bien los cambios en la densidad de corriente pueden producir algunas modificaciones en los recubrimientos, esto no parece afectar el proceso de formación de poros de los mismos.

Tabla 3.15: Fracción anatasa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Fracción anatasa
S1-V120-J200-t5-TT	0,93
S1-V120-J500-t5-TT	0,80
S1-V120-J1200-t5-TT	0,74

Tabla 3.16: Fracción anatasa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

Muestra	Fracción anatasa
S4-V120-J500-t5-TT	0,52
S4-V120-J1200-t5-TT	0,61
S4-V120-J3000-t3-TT	0,65

En la Tabla 3.17 y la Tabla 3.18 se presenta la composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos anodizados a diferentes densidades de corriente en H₂SO₄ 1 M y 4 M, respectivamente.

Tabla 3.17: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	Ti	O	S
S1-V120-J500-t5-TT	34,75	63,22	ND
S1-V120-J1200-t5-TT	35,79	60,10	0,22

Tabla 3.18: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

Muestra	Ti	O	S
S4-V120-J500-t5-TT	33,50	66,22	ND
S4-V120-J1200-t5-TT	32,42	65,91	0,13
S4-V120-J3000-t3-TT	30,58	66,77	ND

Tanto para los recubrimientos anodizados en H₂SO₄ 1 M como para aquéllos anodizados en H₂SO₄ 4 M, se puede observar que el incremento en la densidad de corriente permite una mayor incorporación de S en el recubrimiento producto del *spark*. En la probeta **S4J3000**, no se detectó S, quizás como resultado de un tiempo de anodización menor que el empleado para las otras probetas. Por otra parte, analizando ambas tablas, no queda clara la influencia de la densidad de corriente sobre la relación Ti/O.

La Figura 3.46 muestra las gráficas Tauc realizadas en base a los espectros de reflectancia difusa de los recubrimientos anodizados con diferentes densidades de corriente en electrolitos a diferentes concentraciones.

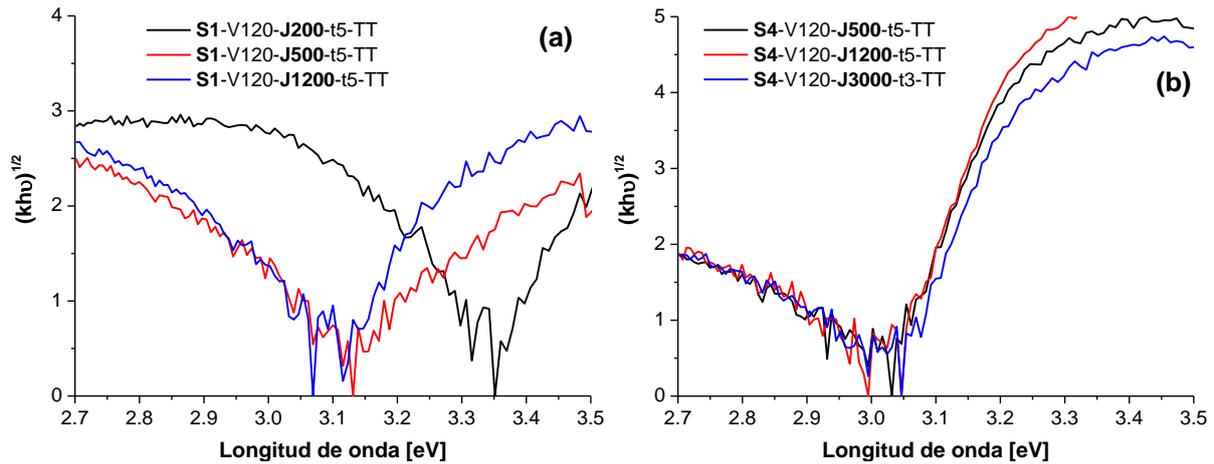


Figura 3.46: Gráficas Tauc. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT** y (b) **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

A excepción de la probeta **S1J200**, es posible observar gran similitud en las gráficas. Los valores calculados de *bandgap* se presentan en la Tabla 3.19 y la Tabla 3.20. En general, se observa que los valores son levemente inferiores a los esperados en función de la fracción anatasa hallada en los recubrimientos. Esto podría ser resultado de los cambios en la composición química y estructural de los recubrimientos resultado de la incorporación de S inducido por el *spark* [71].

Tabla 3.19: *Bandgap*. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S1-V120-J200-t5-TT	3,36
S1-V120-J500-t5-TT	3,13
S1-V120-J1200-t5-TT	3,12

Tabla 3.20: *Bandgap*. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S4-V120-J500-t5-TT	3,03
S4-V120-J1200-t5-TT	3,01
S4-V120-J3000-t3-TT	3,04

3.3.3.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 3.47 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA en ausencia de fotocatalizador y en presencia de probetas anodizadas empleando diferentes densidades de corriente.

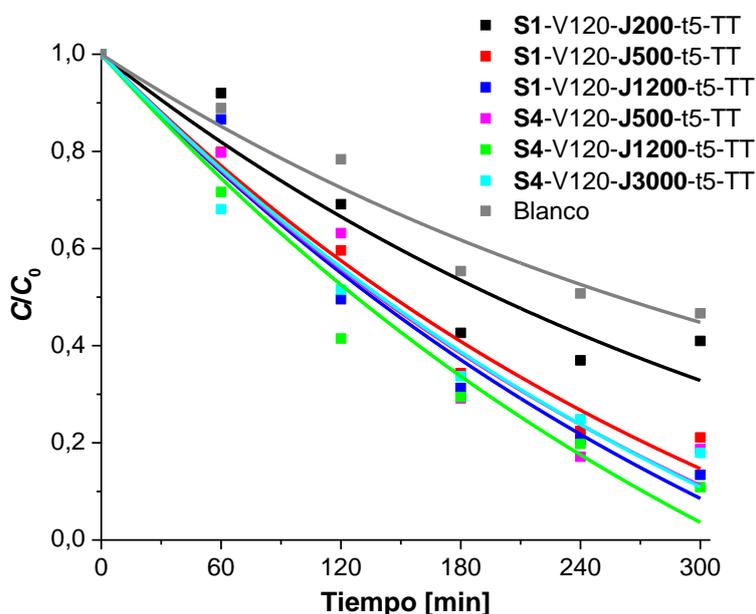


Figura 3.47: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT**, **S1-V120-J1200-t5-TT**, **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 3700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

La constante cinética k_1 fue de $2,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$) con la que se determinaron las constantes cinéticas de orden cero (k_0) de los recubrimientos empleando la ecuación 3.4 (Tabla 3.21 y Tabla 3.22).

Tabla 3.21: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.47. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S1-V120-J200-t5-TT**, **S1-V120-J500-t5-TT** y **S1-V120-J1200-t5-TT**.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	54
S1-V120-J200-t5-TT	0,63	0,92	67
S1-V120-J500-t5-TT	1,5	0,98	85
S1-V120-J1200-t5-TT	1,82	0,97	91

Tabla 3.22: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.47. Influencia de la densidad de corriente. Probetas **S4-V120-J500-t5-TT**, **S4-V120-J1200-t5-TT** y **S4-V120-J3000-t3-TT**.

Muestra	k_0	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	54
S4-V120-J500-t5-TT	1,78	0,96	89
S4-V120-J1200-t5-TT	2,02	0,96	96
S4-V120-J3000-t3-TT	1,66	0,97	91

La transformación lograda en presencia del fotocatalizador fue siempre superior a la obtenida en su ausencia. Para ambas concentraciones de electrolito, se observa la máxima actividad se logra anodizando a 1200 A m^{-2} . Al respecto, Mizukoshi y col. [41] indicaron que la tasa de degradación de azul de metileno se incrementaba hasta un determinado valor de densidad de corriente, alcanzando una meseta.

Este resultado puede ser explicado teniendo en consideración el efecto sinérgico existente entre las fases cristalinas anatasa y rutilo observado en el rango de los 40 a los 80% de anatasa, con un máximo en 60%. Este efecto se explica como resultado de la separación de portadores de cargas ocasionado por la presencia de ambas fases en la muestra, por la cual los electrones fotogenerados en el rutilo pueden migrar a la banda de conducción de la anatasa, suprimiendo su recombinación [72-75].

3.3.4. Tiempo de anodización

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 4 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 V, una densidad de corriente máxima de $\sim 1200 \text{ A m}^{-2}$, a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con tratamiento térmico post-anodizado, realizado en probetas pulidas, evaluando la influencia del tiempo de anodización a tres niveles: 0,5, 5 y 60 minutos; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **t05**, **t5** y **t60**.

3.3.4.1. Crecimiento anódico

En las curvas $V-t$ y $J-t$, Figura 3.48 (a) y (b) respectivamente, se representa el crecimiento de los recubrimientos sintetizados durante diferentes tiempos de anodización. Se puede observar que las muestras presentan un comportamiento típico de crecimientos G-P. Se destaca que las curvas están superpuestas, indicando que la oxidación anódica presenta elevada repetibilidad en las curvas de crecimiento [24].

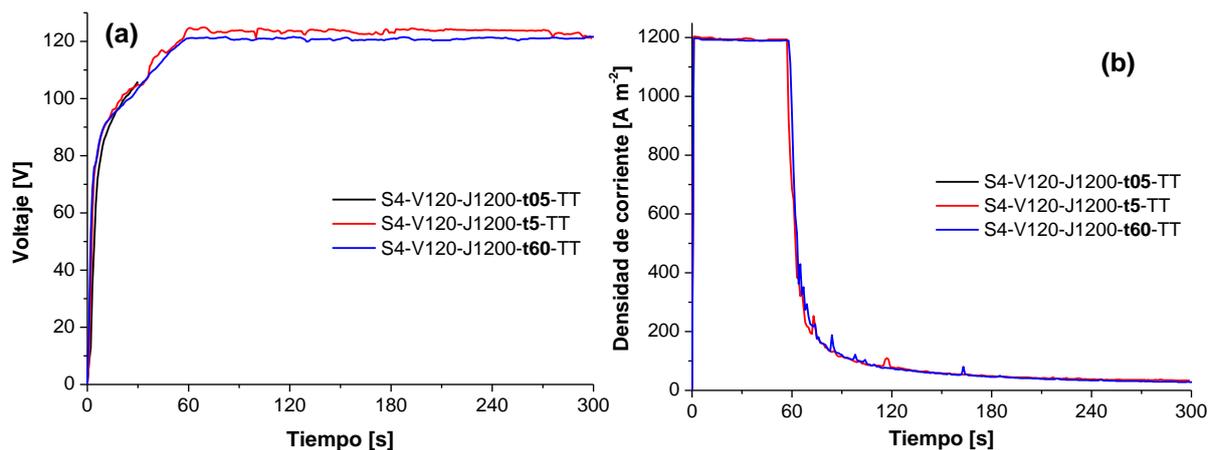


Figura 3.48: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200- t_{05} -TT, S4-V120-J1200- t_5 -TT y S4-V120-J1200- t_{60} -TT.

Para t_5 y t_{60} se produjo el pleno desarrollo del proceso de *spark*, pudiendo observarse en ambas curvas las 3 regiones especificadas en la Sección 3.2.1.3. Sin embargo, para t_{05} , la anodización se corta en la región V-II (a un voltaje de ~ 105 V), cuando el proceso de *spark* no se halla completamente desarrollado.

Por otra parte, las curvas $V-t$ y $J-t$ correspondientes al proceso de anodización completo de la probeta t_{60} se presentan en la Figura 3.49, con ordenada derecha y izquierda para voltaje y densidad de corriente, respectivamente.

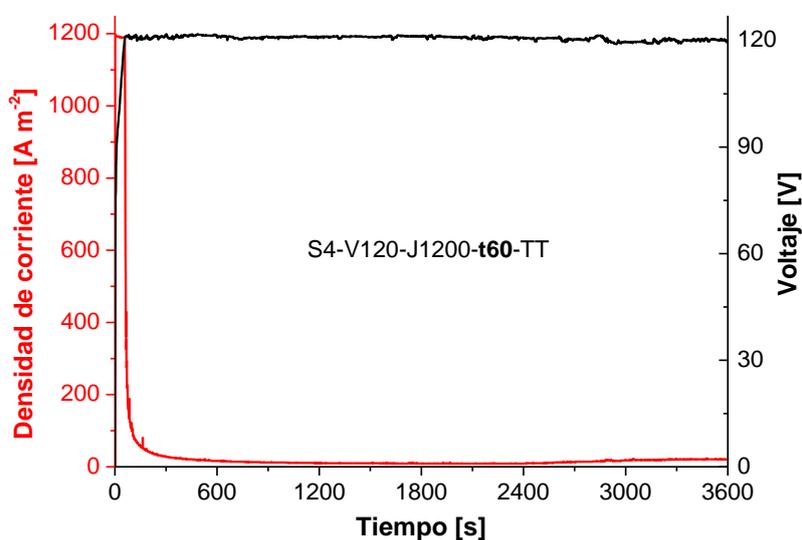


Figura 3.49: Evolución del voltaje y la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probeta S4-V120-J1200- t_{60} -TT.

Como rasgo distintivo, se puede observar que la densidad de corriente se incrementa levemente hacia el final de la anodización (región J-III). Es aceptado que a mayor tiempo de anodización aumenta el espesor de la capa porosa de óxido [66], lo cual resulta en un

incremento progresivo del área superficial del óxido; consecuentemente, se dispone de una mayor área para la migración de cargas lo que incrementa la corriente [52].

3.3.4.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 3.50 se puede observar la morfología de los recubrimientos obtenidos a tres tiempos de anodización diferentes. En la Tabla 3.23 se presentan los parámetros de porosidad de las estructuras.

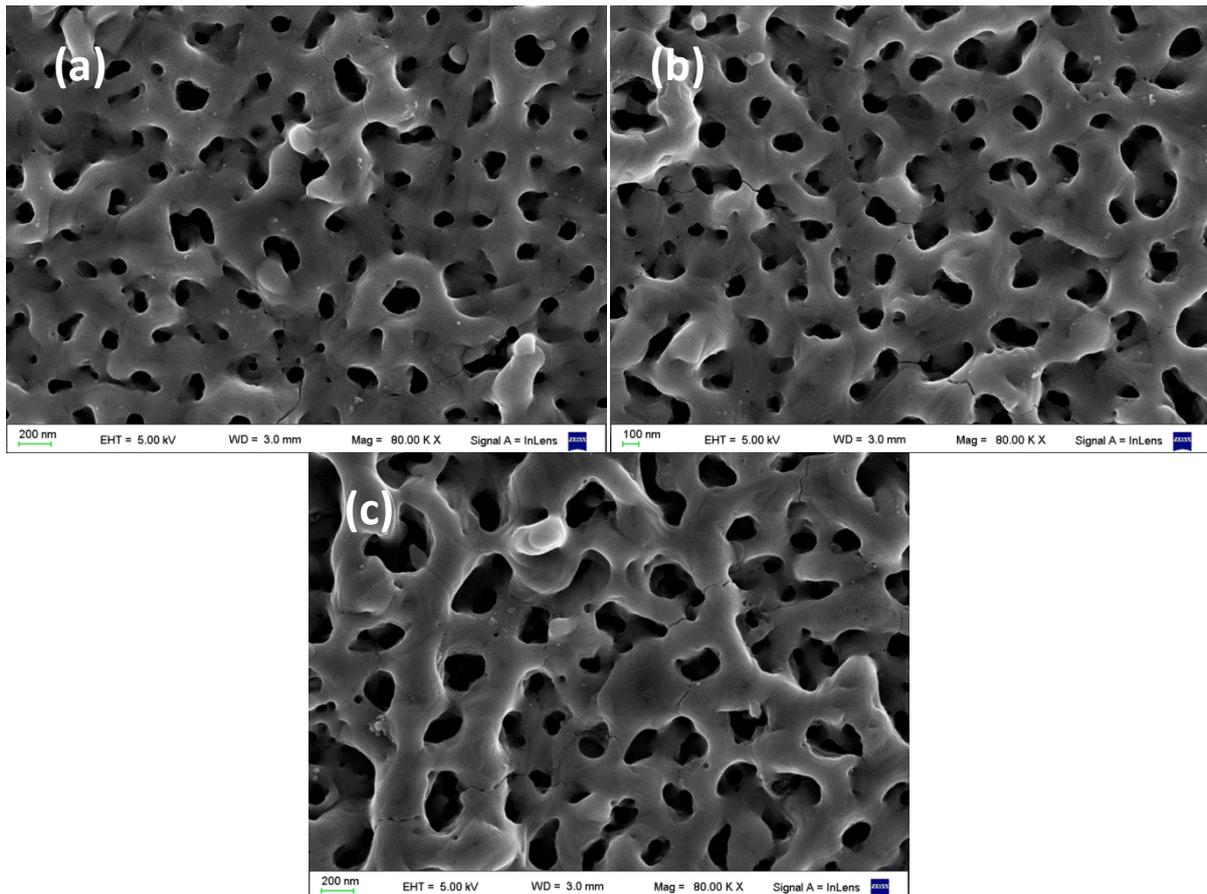


Figura 3.50: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas (a) S4-V120-J1200-t05-TT, (b) S4-V120-J1200-t15-TT y (c) S4-V120-J1200-t60-TT.

En la Figura 3.50 se observan microfisuras en los recubrimientos, que serían independientes del tiempo de anodización. Esto quiere decir que en las condiciones de anodización empleadas, los recubrimientos presentaron microgrietas tanto para la anodización que finalizó en la región V-II como para aquéllas que finalizaron en la región V-III. Las posibles causas de estas microfisuras se presentaron previamente en la Sección 3.2.2.1.

Tabla 3.23: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S4-V120-J1200-t05-TT	99,1	8,9
S4-V120-J1200-t5-TT	119,0	11,0
S4-V120-J1200-t60-TT	132,2	10,7

Se puede observar un progresivo incremento del diámetro medio de poros con el tiempo, mientras que los valores de fracción porosa se estabilizan para tiempos superiores a los 5 minutos. Estos resultados son consistentes con los informados por Komiya y col. [76], que indican que las estructuras porosas son apreciables a partir de la región V-II, con incremento del diámetro de poros cuando la anodización se desarrolla por más tiempo. Abdullah y col. [55] atribuyen el incremento el tamaño de poros al *spark* y a la evolución de O₂ y, paralelamente, Mizukoshi y col. [24] atribuyen el incremento en el diámetro a la coalescencia de los poros. Finalmente, tanto Komiya y col. [76] como Oh y col. [77] indican que para tiempos prolongados ($t > 0,5-1$ h) no se observaron cambios morfológicos en los óxidos.

En la Figura 3.51 se observan los difractogramas de las probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.

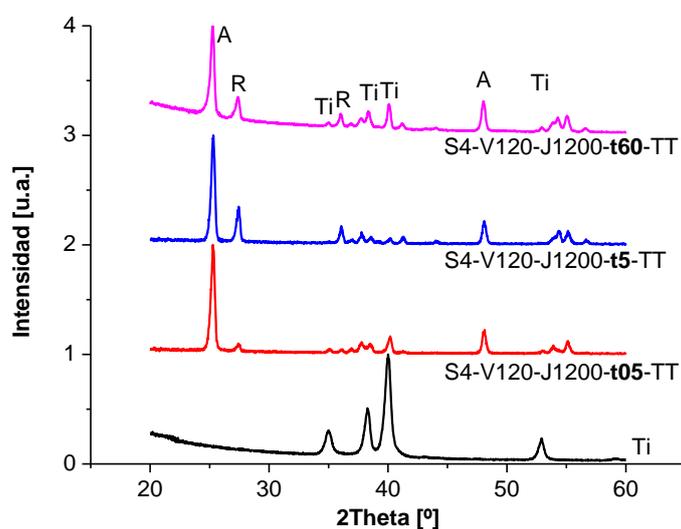


Figura 3.51: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En todas las probetas, se observa la presencia de las fases cristalinas anatasa y rutilo, además de los picos correspondientes al sustrato. En particular, la probeta **t05**, que finalizó la anodización en la región V-II, tiene picos de rutilo mucho menos intensos que las otras dos. Los valores calculados de la fracción anatasa presentados en la Tabla 3.24 dan cuenta de esta observación.

Tabla 3.24: Fracción anatasa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-**t05**-TT, S4-V120-J1200-**t5**-TT y S4-V120-J1200-**t60**-TT.

Muestra	Fracción anatasa
S4-V120-J1200- t05 -TT	0,88
S4-V120-J1200- t5 -TT	0,61
S4-V120-J1200- t60 -TT	0,67

Las fases cristalinas presentes en los recubrimientos dependen del tiempo de exposición de los recubrimientos a los arcos eléctricos (*spark*) que someten al material a diversos ciclos de elevadas temperaturas durante la anodización, con la consecuente formación de estructuras cristalinas, siendo esperable la presencia de fracciones de anatasa más bajas a mayores tiempos de anodización [19]. En términos generales, es frecuente observar exclusivamente picos de anatasa al inicio de las anodizaciones y, a medida que el tiempo se hace mayor, los picos de anatasa decrecen y los de rutilo se incrementan [76] hasta volverse predominantes para tiempos de anodización elevados (> 30 min) [24]. Sin embargo, el incremento en la fase anatasa de la probeta **t60** respecto al que presenta **t5** puede ser explicado por el largo período de permanencia de la probeta **t60** en la región V-III, en la que los *sparks* son más esporádicos y aislados (hecho constatado durante la síntesis), permitiendo la disipación parcial de la energía de los arcos eléctricos, y proporcionando así energía suficiente para alcanzar la fase anatasa aunque no la fase rutilo.

En la Figura 3.52 se presentan las gráficas Tauc para los recubrimientos obtenidos empleando diferentes tiempos de anodización.

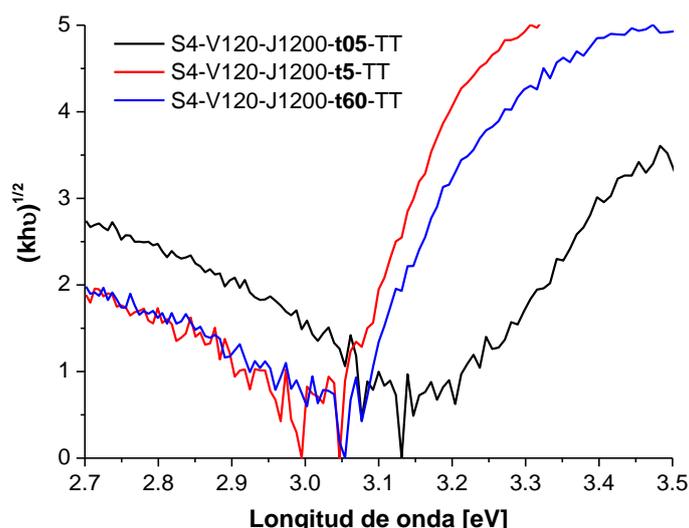


Figura 3.52: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-**t05**-TT, S4-V120-J1200-**t5**-TT y S4-V120-J1200-**t60**-TT.

Se puede observar similitud entre las curvas para los recubrimientos anodizados por mayor tiempo, **t5** y **t60**. Por otra parte, el descenso pronunciado en los valores de reflectancia para recubrimientos obtenidos en anodizaciones largas ha sido reportado previamente [24]. La probeta **t05** presenta un corrimiento a mayores valores de *bandgap* (Tabla 3.25) que puede ser explicado por la suma de dos factores: una mayor fracción anatasa que posiciona al valor de *bandgap* próximo al de anatasa pura (3,2 eV [47]) y resultado del corto tiempo de anodización, la existencia de un recubrimientos de bajo espesor (Sección 3.2.2.4).

Tabla 3.25: *Bandgap*. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-**t05**-TT, S4-V120-J1200-**t5**-TT y S4-V120-J1200-**t60**-TT.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S4-V120-J1200- t05 -TT	3,22
S4-V120-J1200- t5 -TT	3,04
S4-V120-J1200- t60 -TT	3,03

3.3.4.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 3.53 se presenta la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA lograda empleando recubrimientos obtenidos empleando diferentes tiempos de anodización. Se puede observar también el ajuste correspondiente a la transformación homogénea.

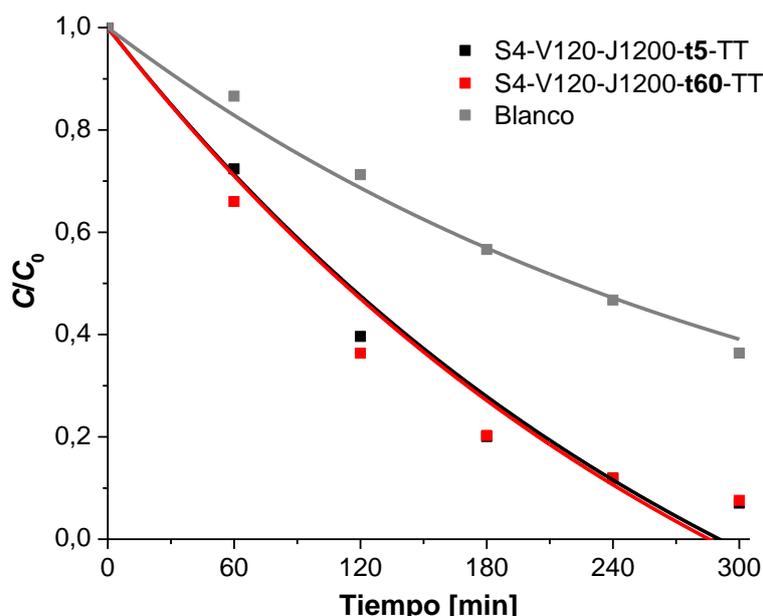


Figura 3.53: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2600$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

Es posible observar que no existe diferencia entre la transformación obtenida con las probetas t5 y t60. En la Tabla 3.26 se presentan los valores de k_0 ajustados en base a un valor calculado de $k_1 = 3,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

Tabla 3.26: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.53. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	61
S4-V120-J1200-t5-TT	2,11	0,97	100
S4-V120-J1200-t60-TT	2,17	0,95	100

Síntesis anódicas realizadas en modo galvanostático por Komiya y col. [76] han probado que, para tiempos de anodización de 10, 30, 60 y 120 min y voltajes finales de 230, 265, 275 y 285 V, respectivamente, un incremento en los tiempos de anodización produce una mejora en la actividad fotocatalítica bajo luz visible en detrimento de la actividad bajo luz UV. Este comportamiento ha sido atribuido al incremento de la concentración del S en el recubrimiento, a la presencia de la fase rutilo (de *bandgap* menor al de la anatasa) y al incremento de la cristalinidad. En esta Tesis, la anodización en modo galvanostático-potenciostático implicó que, cuando el tiempo de anodización fue superior a los 5 minutos, no

se observaran corrimientos al visible en los espectros DRS, ni diferencias en la actividad fotocatalítica, lo que indicaría la estabilización de las características del recubrimiento una vez alcanzadas las fases J-III y V-III (Capítulo 2, Sección 2.5.1).

3.3.5. Dopado

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 4 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 V, una densidad de corriente máxima de $\sim 1200 \text{ A m}^{-2}$, un tiempo de anodización máximo de 5 minutos, empleando probetas pulidas a 25°C , sin tratamiento térmico post-anodizado. Se evaluó la influencia de la presencia de elementos dopantes en el electrolito: **Ag**, adicionado como $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)$ en concentraciones 0,001, 0,003 y 0,01 M y **Fe**, como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en concentraciones 0,005, 0,02 y 0,1 M; en la nomenclatura, el elemento de interés y su número de referencia se destacan en negrita como **Ag1**, **Ag2**, **Ag3** y **Fe1**, **Fe2**, **Fe3**, respectivamente.

3.3.5.1. Crecimiento anódico

En la Figura 3.54 y la Figura 3.55, se presenta la evolución de voltaje y la densidad de corriente, (a) y (b) respectivamente, para anodizaciones llevadas adelante en presencia de diferentes concentraciones de dopantes en el electrolito, tanto Fe como Ag. Se grafican, además, los resultados de una probeta anodizada en idénticas condiciones pero sin elementos dopantes en la solución de electrolito, empleada como referencia.

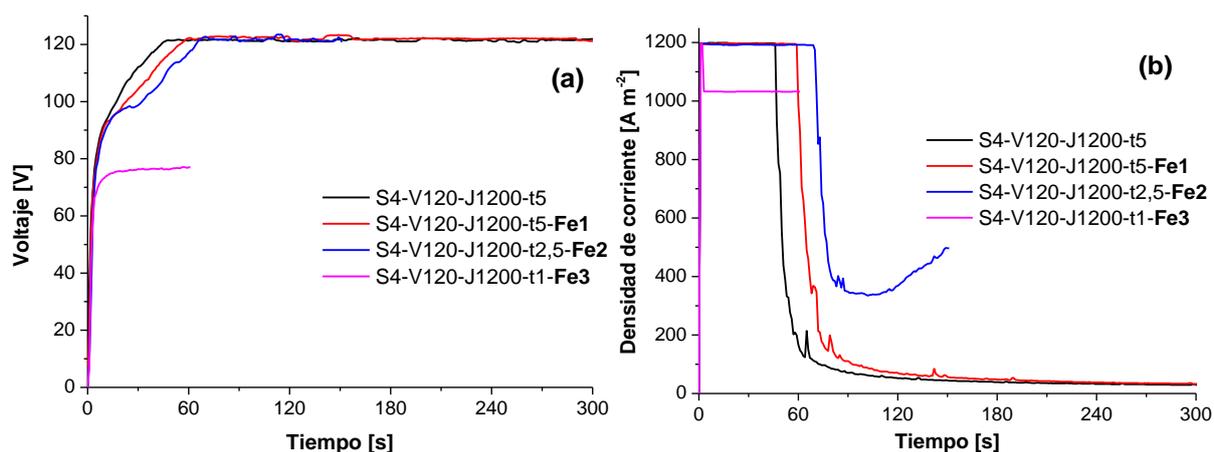


Figura 3.54: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia del Fe como dopante en el electrolito. Probetas S4-V120-J1200-t5-**Fe1**, S4-V120-J1200-t2,5-**Fe2** y S4-V120-J1200-t1-**Fe3**.

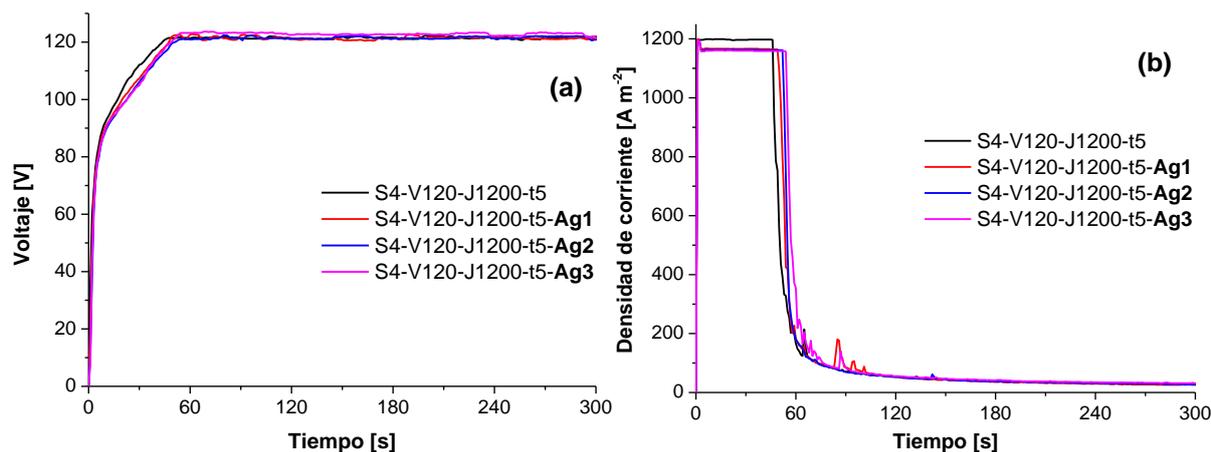


Figura 3.55: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de Ag como dopante en el electrolito Probetas S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.

En general, las probetas anodizadas en presencia de Fe y Ag presentaron comportamientos muy similares a los de la referencia, indicando que la repetibilidad de la técnica, a juicio de las curvas $V-t$ y $J-t$, se mantiene incluso en presencia de tales elementos en solución. Wu y col. [78] informaron que la presencia de Fe en la solución de electrolito generó un incremento en las pendientes de crecimiento del voltaje, argumentando que la presencia de los iones Fe^{3+} favorece el *breakdown* del recubrimiento (Capítulo 2, Sección 2.5.1). Este comportamiento no fue apreciado en los ensayos realizados en esta Tesis, e incluso es opuesto a lo indicado por Sharma [62], quien postula que el incremento en la conductividad del electrolito demora la llegada al voltaje máximo del experimento. Sin embargo, Wu y col. no presentan la curva $J-t$, que podría explicar tales diferencias.

Se destaca que en las probetas **Fe2** y **Fe3**, debido a las enérgicas condiciones de anodización, el tiempo de anodización fue menor al estipulado de 5 min.

3.3.5.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 3.56 y la Figura 3.57, se presentan las micrografías electrónicas de recubrimientos anodizados en presencia de Fe y Ag en el electrolito.

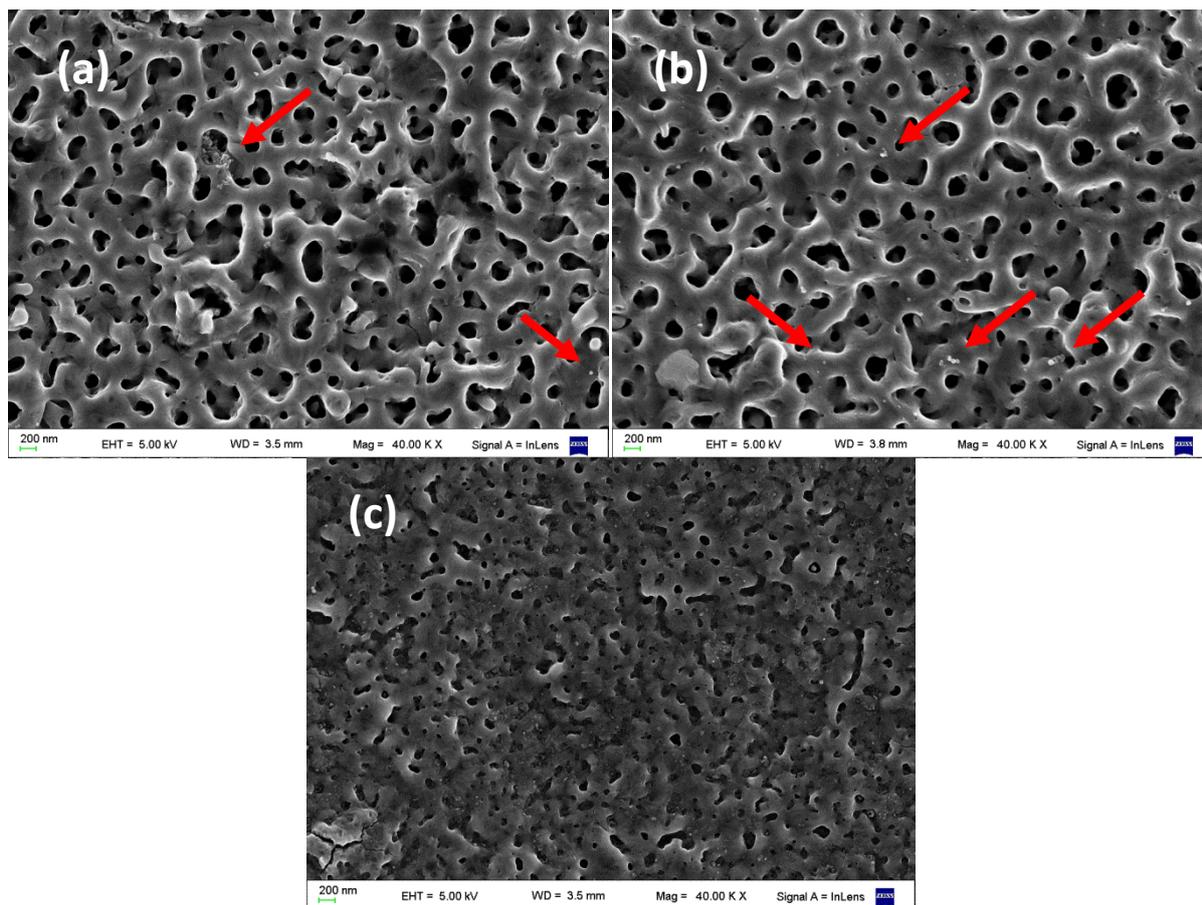


Figura 3.56: Micrografías electrónicas. Influencia del Fe como dopante en el electrolito Probetas (a) S4-V120-J1200-t5-**Fe1**, (b) S4-V120-J1200-t2,5-**Fe2** y (c) S4-V120-J1200-t1-**Fe3**.

En las probetas **Fe1** y **Fe2**, se puede observar la presencia de pequeñas partículas o conjunto de ellas en la superficie del recubrimiento poroso (indicadas con flechas rojas), en una cantidad creciente con el aumento de la concentración de Fe en el electrolito. La probeta **Fe3** presenta un elevado número de estas partículas, distribuidas de manera relativamente homogénea, sobre una estructura de óxido heterogénea, resultado de un bajo valor de voltaje final.

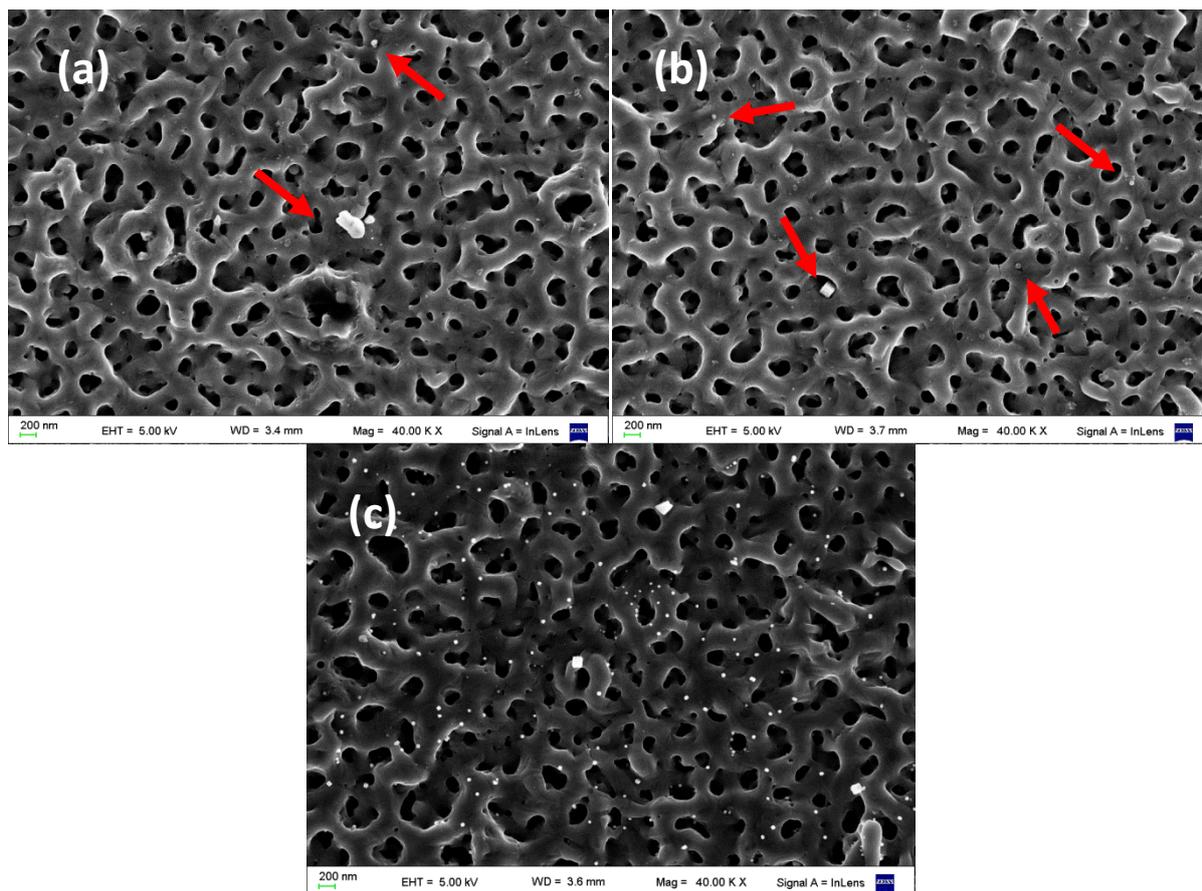


Figura 3.57: Micrografías electrónicas. Influencia de Ag como dopante en el electrolito Probetas S4-V120-J1200-t5-**Ag1**, S4-V120-J1200-t5-**Ag2** y S4-V120-J1200-t5-**Ag3**.

Un resultado similar se observa en las probetas **Ag**, con la presencia de partículas en la superficie, que aumentan de número cuando se incrementa la concentración del dopante en el electrolito.

La similitud morfológica de los recubrimientos sintetizados con y sin dopantes en el electrolito, en cuanto a presencia de poros y espesor, fue informada por Kim y col. [79], y la distribución superficial sobre TiO_2 anódico de partículas asociadas a la presencia de dopantes en el electrolito fue recientemente informada para Fe por Vasilyeva y col. [80]. La presencia de dopantes en la superficie, observadas a través de micrografías electrónicas, fue informada también en el caso de nanopartículas sintetizadas por sol-gel [81].

Algunos autores informan que la imposibilidad estérica de incorporación de Ag a la red cristalina de TiO_2 permite que las partículas de Ag migren y se aglomeren en la superficie del TiO_2 durante la realización de los TT [82-84]. Se destaca que las micrografías muestran una dispersión general y homogénea de las partículas de este dopante. Esto demuestra que la existencia de *sparks* en la superficie del ánodo, si bien induce la formación de óxidos

crystalinos, no genera la migración y aglomeración de las partículas del dopante, que actúan en detrimento de la actividad del fotocatalizador [83].

Los difractogramas de las probetas dopadas con Fe y Ag se presentan en la Figura 3.58, y los valores de fracción anatasa, en la Tabla 3.27.

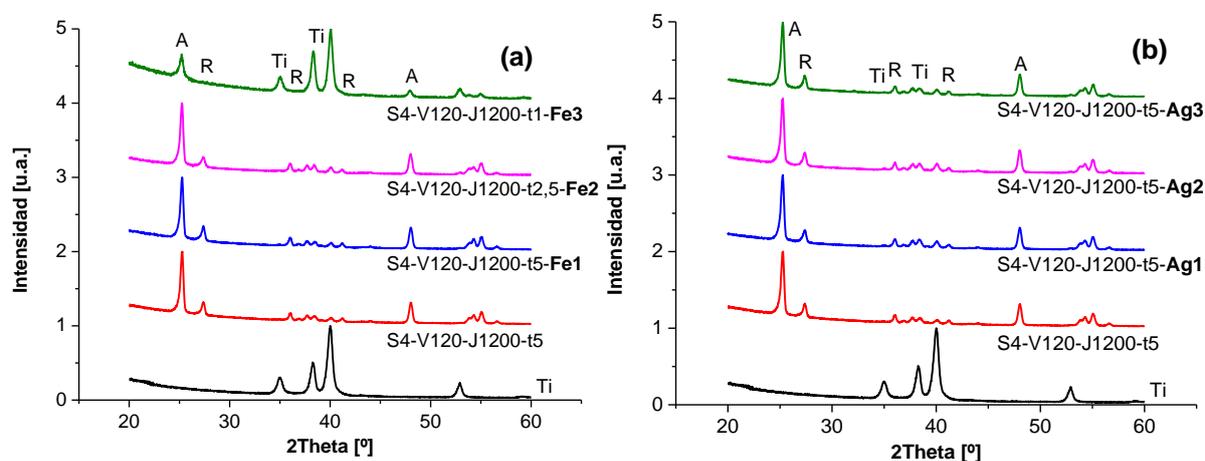


Figura 3.58: Difractogramas normalizados. Influencia de dopantes en el electrolito. Sustrato (Ti), una probeta de referencia y las probetas (a) S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3 y (b) S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

Tabla 3.27: Fracción anatasa. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t1-Fe3, S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.

Muestra	Fracción anatasa
S4-V120-J1200-t5	0,70
S4-V120-J1200-t5-Fe1	0,67
S4-V120-J1200-t2,5-Fe2	0,73
S4-V120-J1200-t1,5-Fe3	1*
S4-V120-J1200-t5-Ag1	0,72
S4-V120-J1200-t5-Ag2	0,71
S4-V120-J1200-t5-Ag3	0,71

* No se observaron picos correspondientes a rutilo

Se puede observar una gran similitud en los difractogramas, ya sea analizando cada figura por separado como comparando entre ellas ((a) vs. (b)). Esta observación queda refrendada por el cálculo de la fracción anatasa, donde se observa una gran similitud en la fracción cristalina de todos los recubrimientos (Tabla 3.27). Esto implica que la presencia de

elementos dopantes en el electrolito no afectó ostensiblemente la cristalinidad de los recubrimientos.

Para el caso del Fe, se ha informado que la presencia del dopante en la síntesis de nanopartículas de TiO₂ disminuye la intensidad absoluta de los picos de A y R, lo cual se atribuye a la sustitución parcial de los iones Ti⁴⁺ por Fe³⁺ en la red cristalina, lo que resulta en la distorsión de la red y la imposibilidad del crecimiento cristalino [85,86]. Esta disminución de la cristalinidad de nanopartículas de TiO₂ dopadas con Fe había sido reportada previamente por Navío y col. [81]. Por otra parte, se reportó que la presencia de cantidades de Fe superiores al 1% p/p, incorporados al TiO₂, induce la transformación de anatasa a rutilo [87]. En particular, para recubrimientos dopados con Fe sintetizados por oxidación electrolítica por plasma, Kim y col. [79] informaron que, empleando electrolitos alcalinos, los óxidos dopados presentaban una menor fracción anatasa que los óxidos no dopados. Este comportamiento no fue observado en las caracterizaciones realizadas en la presente Tesis.

Por otra parte, el radio del ion Ag⁺ es casi el doble del de Ti⁴⁺, razón por la cual no es posible la incorporación de iones Ag en la red cristalina de TiO₂ [84]. Sin embargo, en la síntesis de nanopartículas, Xin y col. [83] informaron que, además de la pérdida de cristalinidad con el agregado del dopante, se observa un incremento en la fase rutilo con el agregado de Ag, argumentando que ambos fenómenos se deben al incremento de la densidad de defectos superficiales generada por el dopante que induce el ordenamiento en fase rutilo. Los resultados obtenidos en la presente Tesis estarían en consonancia con los informados por Liu y col. [88], quienes reportan que la presencia de Ag no tuvo efecto sobre la estructura cristalina de los óxidos.

La composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos se presenta en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-**Fe1**, S4-V120-J1200-t2,5-**Fe2**, S4-V120-J1200-t5-**Ag1** y S4-V120-J1200-t5-**Ag2**.

Muestra	Ti	O	S	Fe	Ag	Relación O/Ti
S4-V120-J1200-t5	33,47	66,24	0,29	ND	ND	2,0
S4-V120-J1200-t5- Fe1	32,02	67,57	0,41	ND	ND	2,1
S4-V120-J1200-t2,5- Fe2	31,44	66,23	0,34	0,34	ND	2,1
S4-V120-J1200-t5- Ag1	34,41	65,24	0,36	ND	ND	1,9
S4-V120-J1200-t5- Ag2	34,12	65,51	0,37	ND	ND	1,9

Analizando la composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos, se puede observar que, en general, la concentración de los elementos dopantes se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica empleada, a excepción de la probeta **Fe2** donde la concentración atómica es de 0,34%. Se destaca que la incorporación de S al recubrimiento no se vio afectada por la presencia de otros elementos en el electrolito y, por otra parte, que la relación O/Ti permaneció relativamente invariable, con el leve incremento en las probetas **Fe** que podría ser resultado de la formación de óxidos de hierro en la superficie del ánodo y la existencia de un recubrimientos hidroxilados, que contribuyen a la concentración de O [48,81].

La incorporación de Fe durante el proceso de oxidación electrolítica por plasma ha sido informada recientemente por Kim y col. [79]. Alexandrescu y col. [85] proponen que la incorporación de Fe³⁺ en la estructura del óxido se podría producir por la sustitución isomórfica de los iones Ti⁴⁺ dado su radio atómico similar.

La Figura 3.59 y la Tabla 3.29 muestran, respectivamente, las gráficas Tauc y el cálculo de los valores de *bandgap* de los recubrimientos obtenidos en electrolitos con dopantes.

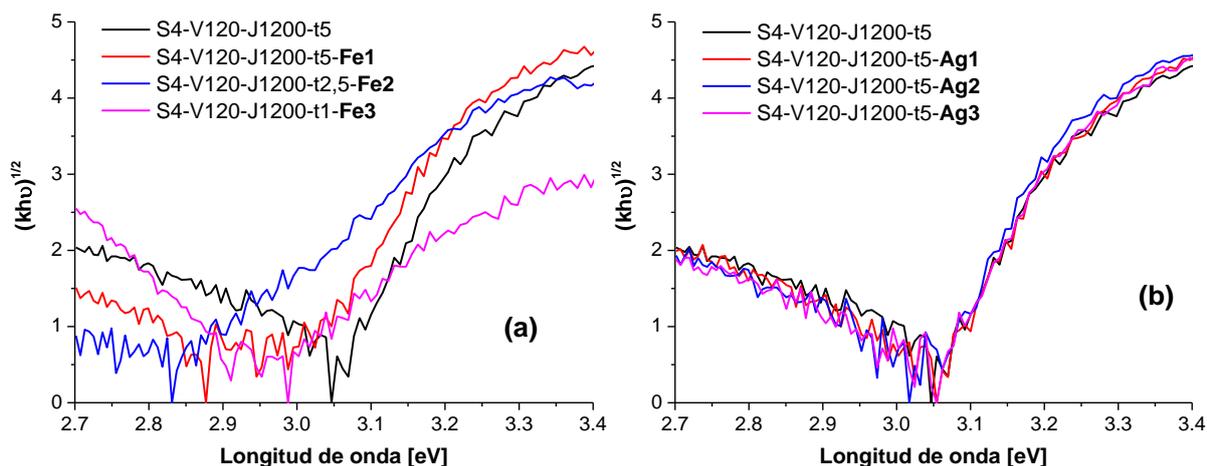


Figura 3.59: Gráficas Tauc. Influencia de dopantes en electrolito. Probetas (a) S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3 y (b) S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.

Tabla 3.29: *Bandgap*. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t1-Fe3, S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S4-V120-J1200-t5	3,03
S4-V120-J1200-t5-Fe1	2,98
S4-V120-J1200-t2,5-Fe2	2,75
S4-V120-J1200-t1-Fe3	2,92
S4-V120-J1200-t5-Ag1	3,04
S4-V120-J1200-t5-Ag2	3,04
S4-V120-J1200-t5-Ag3	3,03

Diversos autores informan que la presencia de Fe en los recubrimientos de TiO₂ genera un marcado corrimiento del *bandgap* al espectro visible, atribuido a la incorporación de nuevos niveles de energía (estados localizados) entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO₂ por la presencia de iones Fe³⁺/Fe⁴⁺ [81,85,86,89]. Un comportamiento similar fue hallado en la presente Tesis con un claro corrimiento al visible para el dopado con Fe, con un valor mínimo de 2,75 eV para la probeta **Fe2**.

Por otra parte, para el caso de Ag, no se aprecia corrimiento alguno del *bandgap*, como fuera informado por Chang y col. [90]. Tampoco se observó la existencia de un hombro en el espectro de reflectancia difusa, asociado a la presencia de Ag⁺ y sus niveles de energía

interbandas, informado por otros autores [88], lo que podría ser resultado de la baja incorporación del dopante.

3.3.5.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 3.60 y la Figura 3.61 se presenta la transformación fotocatalítica de Cr(VI) en presencia de EDTA empleando recubrimientos sintetizados con electrolitos conteniendo Fe y Ag, respectivamente. Se puede observar también el ajuste correspondiente a la transformación homogénea (blanco) con una constante cinética $k_1 = 5,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,95$).

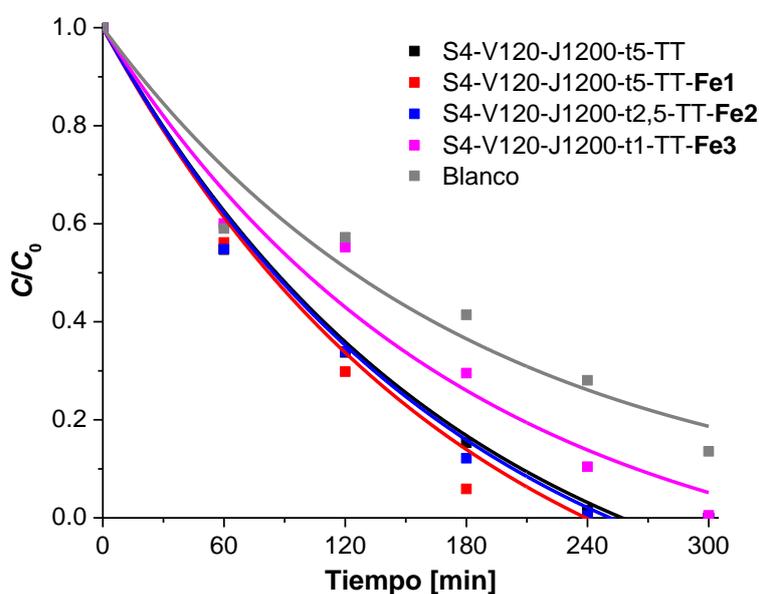


Figura 3.60: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las Probetas de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3. Condiciones experimentales: $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 5750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

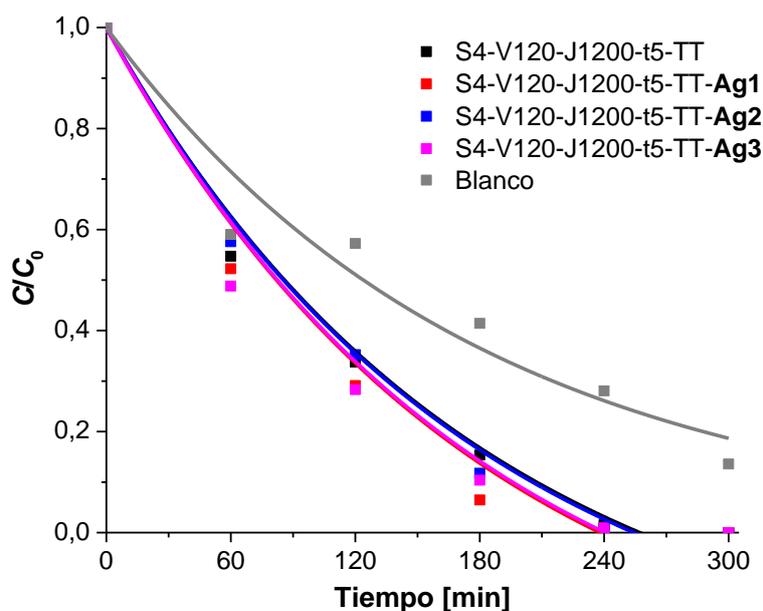


Figura 3.61: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-**Ag1**, S4-V120-J1200-t5-**Ag2** y S4-V120-J1200-t5-**Ag3**. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 5750 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

En la Tabla 3.30 se presentan los valores de las constantes cinéticas k_0 .

Tabla 3.30: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.60 y Figura 3.61. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-**Fe1**, S4-V120-J1200-t2,5-**Fe2**, S4-V120-J1200-t1-**Fe3**, S4-V120-J1200-t5-**Ag1**, S4-V120-J1200-t5-**Ag2** y S4-V120-J1200-t5-**Ag3**.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	89
S4-V120-J1200-t5	1,74	0,98	100 ^a
S4-V120-J1200-t5- Fe1	1,99	0,97	100 ^b
S4-V120-J1200-t2,5- Fe2	1,82	0,98	100 ^c
S4-V120-J1200-t1- Fe3	0,93	0,96	95
S4-V120-J1200-t5- Ag1	2,01	0,97	100 ^d
S4-V120-J1200-t5- Ag2	1,78	0,99	100 ^e
S4-V120-J1200-t5- Ag3	1,97	0,96	100 ^f

Tiempo requerido para transformación total [min]: ^(a) 257 ^(b) 240 ^(c) 251 ^(d) 238 ^(e) 254 ^(f) 240

Para la interpretación de este resultado es conveniente presentar una breve discusión del comportamiento fotocatalítico del TiO_2 dopado. Litter y col. [87 y referencias ahí mencionadas] y Pelaez y col. [91 y referencias ahí mencionadas] compilaron resultados que

indican que el dopado de TiO_2 con metales de transición, como el Fe, genera un corrimiento al visible, y en particular, una reducción en el valor del *bandgap* por la generación de nuevos niveles energéticos entre la banda de valencia y la de conducción, que mejoran su actividad fotocatalítica. Sin embargo, se destaca que concentraciones elevadas de los metales de transición podrían hacer que los mismos actúen como centro de recombinación de cargas fotogeneradas, reduciendo la eficiencia cuántica, además de causar la inestabilidad térmica de la fase anatasa [87]. En lo que respecta al dopado con metales nobles, como Ag, indicaron que su incorporación podría ser beneficiosa ya que estos elementos pueden actuar como una trampa de electrones, demorando la recombinación del par hueco-electrón. Al respecto, la mejora en la actividad fotocatalítica de recubrimientos dopados con Ag fue informada por diversos autores que sostienen que el ion adsorbido Ag^+ actúa como un atrapador de electrones [82,92]. Hamal y col. [93] proponen, en base a resultados de XPS, que ambos iones, Ag^0 y Ag^+ , actúan como atrapadores de cargas, de huecos y electrones respectivamente.

Más específicamente, para el caso del Fe, Wu y col. [78] informan que el incremento en la actividad fotocatalítica se puede atribuir a la presencia de Fe en la estructura cristalina del óxido que, incorporado por sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Ti^{4+} , genera defectos estructurales que expanden la red permitiendo que el Fe actúe como trampa de huecos. Superado un óptimo de 0,2 g/L de Fe en el electrolito, un incremento en la concentración no aumenta la incorporación de Fe a la red e induce la formación de rutilo [87]. Otros autores informan máximos de actividad con diversas concentraciones: Wang y col. [89] informan óptimos entre 0,25 y 0,5% atómico de Fe en la oxidación de metanol; Kim y col [79] reportaron que la presencia de 2,8% atómico de Fe (determinado por EDS-MEB) resultó en un importante incremento en la actividad fotocatalítica para la transformación de azul de metileno; Moradi y col. [86] informaron que la obtención de TiO_2 dopados con 1% de Fe mostró una elevada actividad fotocatalítica en la transformación del colorante RR198 empleando luz visible, aunque en detrimento de su actividad bajo luz UV. Zhang y col. [94] realizaron la impregnación con sales de Fe^{3+} por inmersión de TiO_2 poroso, con un óptimo de 0,15 molar Fe^{3+} en solución. En todos los casos, el agregado de mayores cantidades de Fe hace que la actividad fotocatalítica del material disminuya [85,86]. Por otra parte, Litter y col, [87] sostienen que, en muestras de gran tamaño, las partículas del dopante se encuentran alejadas de la superficie, de modo que actúan más como centros de recombinación que como sitios trampa.

En lo que respecta a la Ag, no existen desarrollos de recubrimientos de TiO₂ dopados con Ag obtenidos directamente por oxidación electrolítica por plasma. De manera similar al Fe, se han informado diferentes valores óptimos para el caso del dopado con Ag: Behnajady y col. [82] informaron óptimos entre 0,5 y 2% atómico (según el método de adición); en la síntesis por sol-gel, Xin y col. [83] postulan una concentración óptima de Ag entre 3 y 5% M, He y col. [84] informan un óptimo entre 2 y 4% M, y Hamal y col. [93] indican un valor óptimo de 1% M. En todos estos casos, concentraciones superiores actuaron en detrimento de la actividad de material sintetizado debido a la pérdida de irradiación efectiva del semiconductor y por competencia en la captura de cargas, entre otras.

En lo que respecta a los resultados de la presente Tesis, se puede observar que la máxima transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA se obtuvo para las probeta **Ag1**, seguida de la **Fe1**, con mejoras del 16 y el 14% (respectivamente) en relación a la probeta de referencia, en base a los valores de k_0 . Si bien no se realizó la determinación cuantitativa de la concentración de los dopantes en el recubrimiento, es razonable pensar que la presencia de una concentración mayor de dopantes en el electrolito (**Fe2**, **Fe3**, **Ag2** y **Ag3**) resulta en la obtención de recubrimientos con un exceso de dopantes, con valores superiores al óptimo, que actúa en detrimento de la actividad fotocatalítica.

3.4. Análisis integral

3.4.1. Fracción anatasa vs. actividad fotocatalítica

En base a la importancia de la fracción anatasa sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂ y del efecto sinérgico reportado entre las fases A y R [72-75], se graficó la constante cinética de orden cero (asociada a los procesos de fotocatalisis heterogénea) vs. fracción anatasa (Figura 3.62), empleando 19 de las probetas sintetizadas: todas aquéllas que llegaron al voltaje máximo en el tiempo preestablecido y las sintetizadas con dopantes en el electrolito.

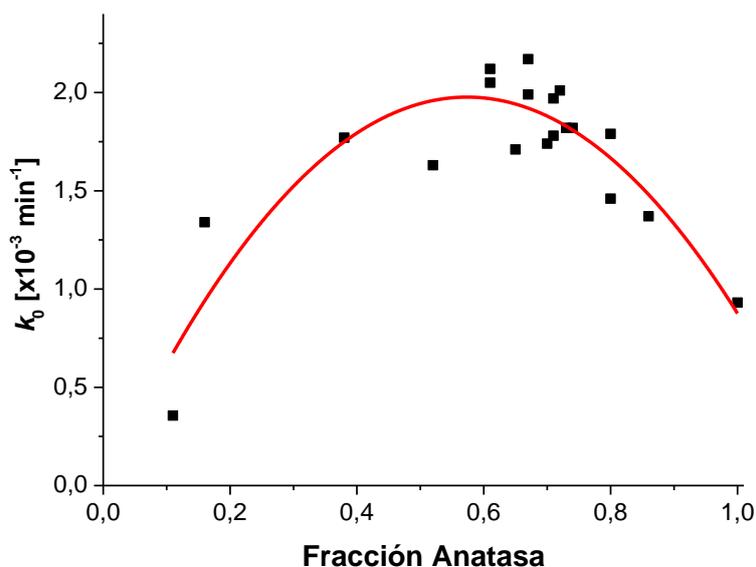


Figura 3.62: Fracción anatasa vs. constante cinética de orden cero (k_0). Puntos experimentales y ajuste con ecuación polinómica segundo orden del tipo $y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$.

Se realizó el ajuste empleando una ecuación polinómica de segundo grado logrando un ajuste satisfactorio ($R^2 = 0,79$) que da cuenta de un máximo de actividad ubicado en un valor de fracción anatasa de 0,57. Esto pone en relieve la importancia de la fracción anatasa sobre la actividad fotocatalítica de los recubrimientos anódicos porosos ya que, habiendo empleado probetas sintetizadas en condiciones muy diversas, aquellos con un valor de fracción anatasa en torno al 60% fueron las que mayor actividad presentaron [6].

Si bien la actividad fotocatalítica depende de diversos factores [6,32,48], los recubrimientos sintetizados por oxidación electrolítica por plasma en el marco de esta Tesis mostraron una fuerte dependencia con la fracción anatasa. Este resultado revela la importancia de la obtención de recubrimientos que posean una fracción anatasa en torno al valor óptimo de 0,6.

3.4.2. Energía de anodización

Habiendo realizado numerosas anodizaciones en condiciones de síntesis muy diversas, se observó que, en términos generales, el incremento en los valores de las variables empleadas en la síntesis resultaba en la obtención de recubrimientos con una menor fracción anatasa. En términos de energía, este incremento en los valores de las variables de anodización (voltaje, densidad de corriente, tiempo, etc.) podría ser interpretado como un incremento en la energía puesta en juego durante la anodización. Por ejemplo: aumentar el voltaje de anodización conlleva un aumento de la energía empleada para sintetizar el recubrimiento.

En este sentido, es posible calcular la cantidad de energía total por unidad de superficie empleada durante la síntesis, definiéndola como energía específica total (*EET*). La *EET* se calcula como la sumatoria del producto del voltaje (V) y la densidad de corriente ($A\ m^{-2}$) de cada punto registrado durante la oxidación, multiplicado por el período del registro.

$$EET = \sum_{i=1}^n (V_i * J_i) * \Delta t \quad (3.5)$$

Teniendo en cuenta lo mencionado, se graficaron los valores de *EET* vs. fracción anatasa para 24 de los recubrimientos sintetizados en el marco de la presente Tesis (Figura 3.63). Los valores experimentales se ajustaron con una ecuación polinómica de segundo grado, obteniendo un ajuste satisfactorio ($R^2 = 0,92$).

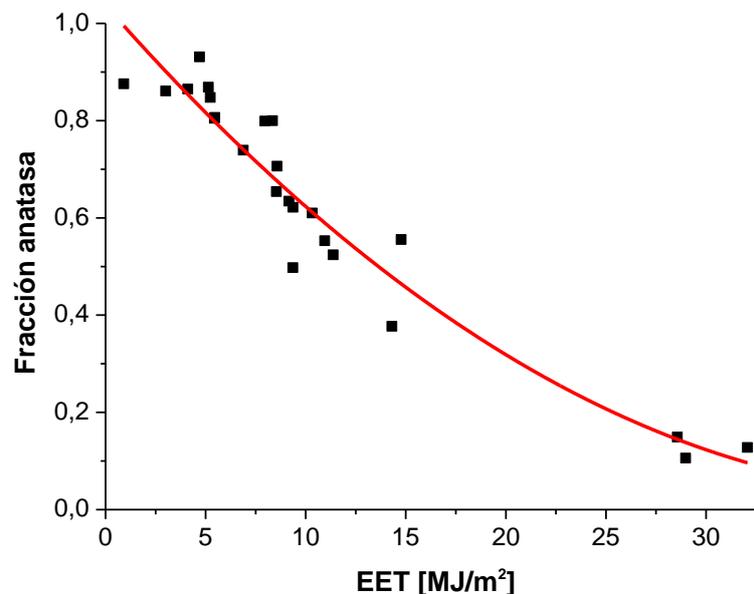


Figura 3.63: Fracción anatasa vs. energía específica total (*EET*). Puntos experimentales y ajuste con ecuación polinómica segundo orden del tipo $y = a*x^2 + b*x + c$.

Esto evidencia que, habiendo sintetizado recubrimientos en condiciones muy diversas y con amplio rango de variación en las variables de oxidación, la fracción anatasa dependería de la *EET* empleada, que es el resultado de la combinación de las variables de anodización. Este nuevo concepto, no reportado en la bibliografía, induce a pensar en el proceso de anodización en su conjunto, como un todo, y concebir la influencia de las variables de manera compuesta y no como variables aisladas, como es el precepto actual.

En la presente Tesis se sintetizaron recubrimientos porosos empleando únicamente TiG2 como sustrato y H_2SO_4 como electrolito. En este sentido, es razonable plantear la

hipótesis de que cada par sustrato-electrolito posee una “curva característica” que relaciona la energía empleada durante la anodización con la fracción anatasa, lo que permitiría definir *a priori*, con aceptable precisión, cuál será la fracción anatasa del próximo recubrimiento a sintetizar.

Si a esto se suma el conocimiento de la influencia del voltaje y la concentración del electrolito sobre la morfología del recubrimiento, expuesto y discutido en la presente Tesis, es razonable pensar que es factible diseñar un recubrimiento de TiO₂ por vía oxidación electrolítica por plasma, con un determinado tamaño de poro y una fracción anatasa predecible.

Finalmente, la correlación entre la energía específica total y la actividad fotocatalítica no resultó satisfactoria dando cuenta de los numerosos factores que afectan la actividad de estos recubrimientos: diámetro de poro, fracción porosa, la fracción anatasa, espesor del recubrimiento, dopantes, *bandgap*, etc.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se presentaron y discutieron los resultados de la obtención de recubrimientos de TiO₂ mediante oxidación electrolítica por plasma, empleando titanio grado 2 como sustrato y H₂SO₄ como electrolito. Se evaluó la influencia de diversas variables del proceso (voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización, temperatura del electrolito, preparación superficial del sustrato, tratamiento térmico post-anodización y presencia de elementos dopantes en el electrolito: Fe y Ag) sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Los resultados destacados se sintetizan a continuación:

- ✓ Se sintetizaron satisfactoriamente recubrimientos de TiO₂ por oxidación electrolítica por plasma. Las curvas de anodización permitieron observar claramente las distintas etapas del proceso de síntesis, observándose experimentalmente la presencia de *spark* durante los ensayos.
- ✓ El área de anodización fue cubierta completamente y de manera homogénea por TiO₂, sin evidencia de efectos de borde.
- ✓ Se constató una elevada repetibilidad de la técnica empleada.

- ✓ Todos los recubrimientos sintetizados resultaron porosos, con un diámetro medio de poros entre los 50 y 160 nm y una fracción porosa entre el 2 y el 11%. Las variables más influyentes sobre estos valores fueron el voltaje y la concentración del electrolito.
- ✓ Los recubrimientos resultaron cristalinos sin la necesidad de realización de tratamientos térmicos post-anodización. Sin embargo, se comprobó que la actividad fotocatalítica mejoró con la realización del tratamiento térmico.
- ✓ Se realizó una evaluación completa de la influencia de cada una de las ocho variables analizadas: voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización, presencia de dopantes (Fe y Ag) en el electrolito y además (en anexos) temperatura, preparación superficial y tratamiento térmico post-anodizado.
- ✓ Se sintetizaron recubrimientos dopados con Fe y Ag. Se verificó que, si bien en general las características de los recubrimientos no se vieron modificadas sensiblemente por la presencia de los dopantes, la incorporación en concentraciones bajas mejoró el desempeño fotocatalítico en un 16% y 14% para Ag y Fe, respectivamente.
- ✓ Todos los recubrimientos sintetizados presentaron actividad fotocatalítica. La presencia de los fotocatalizadores dio grados de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA superiores a la reacción homogénea (ausencia del fotocatalizador).
- ✓ Se lograron elevados porcentajes de transformación de Cr(VI) luego de 5 h de irradiación.
- ✓ La observación del proceso de anodización de manera integral permitió la obtención de dos correlaciones no reportadas en la bibliografía: fracción anatasa vs. actividad fotocatalítica y energía de anodización vs. fracción anatasa.

3.6. Referencias

1. ASTM B367. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings.

2. Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7), 671-675.
3. Lamas, D.G. (2009) Incidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.
4. Criado, J., Real, C. (1983). Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase→ rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 79(12), 2765-2771.
5. Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
6. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.
7. Kleiman, A., Márquez, A., Vera, M. L., Meichtry, J. M., Litter, M. I. (2011). Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by cathodic arc. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), 676-681.
8. Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157
9. ASTM D1687. Standard Test Methods for Chromium in Water.
10. Parker, C. A. (1953). A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 220, No. 1140, pp. 104-116). The Royal Society.
11. Hatchard, C. G., Parker, C. A. (1956). A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 235, No. 1203, pp. 518-536). The Royal Society.
12. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., Schmidt, R. (2004). Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(12), 2105-2146.
13. Struers Application Notes: Metallographic preparation of titanium, www.struers.com. Consulta: Junio 2017
14. Leyens, C., Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley Sons. ISBN: 3-527-30534-3
15. Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology*, 122(2), 73-93.
16. Diamanti, M. V., Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49(2), 939-948.
17. Stojadinović, S., Vasilić, R., Petković, M., Zeković, L. (2011). Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surface and Coatings Technology*, 206(2), 575-581.
18. Vera, M. L. (2013). Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Instituto Sábato. CNEA-UNSAM.
19. Song, H. J., Kim, M. K., Jung, G. C., Vang, M. S., Park, Y. J. (2007). The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 201(21), 8738-8745.

20. Cui, X., Kim, H. M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., Nakamura, T. (2009). Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental materials*, 25(1), 80-86.
21. Song, H. J., Park, S. H., Jeong, S. H., Park, Y. J. (2009). Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(2), 864-870.
22. Lee, S. H., Oh, H. J., Chi, C. S. (2012). Effects of anodic voltages of photocatalytic TiO₂ and doping in H₂SO₄ solutions on the photocatalytic activity. *Korean Journal of Materials Research*, 22(8), 439-444.
23. He, G., Xie, L., Yin, G. F., Liao, X. M., Zou, Y. W., Huang, Z. B., Yao, Y. D., Chen, X. C. Wang, F. H. (2013). Synthesis and mechanism of (101)-preferred orientation rutile titania via anodic spark oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 228, 201-208.
24. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Masahashi, N. (2013). Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*, 283, 1018-1023.
25. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Semboshi, S., Masahashi, N. (2009). Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1), 152-156.
26. Delplancke, J. L., Degrez, M., Fontana, A., Winand, R. (1982). Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, 16(2), 153-162.
27. Hrapovic, S., Luan, B. L., D'amours, M., Vatankhah, G., Jerkiewicz, G. (2001). Morphology, chemical composition, and electrochemical characteristics of colored titanium passive layers. *Langmuir*, 17(10), 3051-3060.
28. Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Schuh, C. A. (2008). Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate. *Metallurgical and materials Transactions A*, 39(9), 2143-2147.
29. Vera, M. L., Alterach, M. Á., Rosenberger, M. R., Lamas, D. G., Schvezov, C. E., Ares, A. E. (2014). Characterization of TiO₂ nanofilms obtained by sol-gel and anodic oxidation. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 4, 10
30. Capek, D., Gigandet, M. P., Masmoudi, M., Wery, M., Banakh, O. (2008). Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid. *Surface and Coatings Technology*, 202(8), 1379-1384.
31. Ohtsu, N., Komiya, S., Kodama, K. (2013). Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. *Thin Solid Films*, 534, 70-75.
32. Brunella, M. F., Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Di Fonzo, F., Casari, C. S., Bassi, A. L. (2007). Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, 515(16), 6309-6313.
33. Yetim, A. F. (2010). Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1757-1763.
34. Teh, T. H., Berkani, A., Mato, S., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H., Shimizu, K. (2003). Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium. *Corrosion Science*, 45(12), 2757-2768.
35. Zhu, X., Castleberry, S. R., Nanny, M. A., Butler, E. C. (2005). Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions. *Environmental science technology*, 39(10), 3784-3791.

36. Bayati, M. R., Moshfegh, A. Z., Golestani-Fard, F. (2010). Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2760-2766.
37. Quintero, D., Galvis, O., Calderón, J. A., Castaño, J. G., Echeverría, F. (2014). Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1223-1231.
38. Sato, N. (1971). A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochimica Acta*, 16(10), 1683-1692.
39. Masahashi, N., Semboshi, S., Ohtsu, N., Oku, M. (2008). Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium. *Thin Solid Films*, 516(21), 7488-7496.
40. Shibata, T., Zhu, Y. C. (1995). The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium. *Corrosion Science*, 37(2), 253-270.
41. Mizukoshi, Y., Masahashi, N. (2010). Photocatalytic activities and crystal structures of titanium dioxide by anodization: their dependence upon current density. *Materials transactions*, 51(8), 1443-1448.
42. Choi, W., Hong, S. J., Chang, Y. S., Cho, Y. (2000). Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light irradiation. *Environmental science technology*, 34(22), 4810-4815.
43. Diamanti, M. V., Del Curto, B., Pedferri, M. (2011). Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *Journal of Applied Biomaterials Biomechanics*, 9(1).
44. Diamanti, M. V., Codeluppi, S., Cordioli, A., Pedferri, M. P. (2009). Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(4), 365-372.
45. Ohtsu, N., Takahara, T., Hirano, M., Arai, H. (2014). Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry. *Surface and Coatings Technology*, 239, 185-190.
46. Syoufian, A., Nakashima, K. (2008). Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: study of reaction enhancement by various electron scavengers. *Journal of colloid and interface science*, 317(2), 507-512.
47. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.
48. Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S., Ohtsu, N. (2009). Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1), 255-261.
49. Lai, Y., Sun, L., Chen, Y., Zhuang, H., Lin, C., Chin, J. W. (2006). Effects of the structure of TiO₂ nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(7), D123-D127.
50. Reidy, D. J., Holmes, J. D., Morris, M. A. (2006). The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9), 1527-1534.
51. Wang, Z., Lv, K., Wang, G., Deng, K., Tang, D. (2010). Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1), 378-385.

- 52.** Vega Martinez, V. (2012) Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas electroquímicas. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Oviedo
- 53.** Traid, H.D., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2015). Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*. Concepción, Chile. Libro. Resumen
- 54.** Kuromoto, N. K., Simão, R. A., Soares, G. A. (2007). Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, 58(2), 114-121.
- 55.** Abdullah, H. Z., Sorrell, C. C. (2007). Preparation and characterisation of TiO₂ thick films fabricated by anodic oxidation. In *Materials Science Forum* (Vol. 561, pp. 2159-2162). Trans Tech Publications.
- 56.** Traid, H. D., Dwojak, A. N., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Recubrimientos porosos de dióxido de titanio sintetizados por oxidación anódica. *Revista Materia*. En prensa.
- 57.** Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File. Card File No. 21-1276.
- 58.** Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528), 269-271.
- 59.** Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 115-121.
- 60.** Wei, W., Jie, T., Tao, W., Ling, W. A. N. G. (2007). Photocatalytic activity of porous TiO₂ films prepared by anodic oxidation. *Rare Metals*, 26(2), 136-141.
- 61.** Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Schvezov, C. E., Litter, M. I. (2017). Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de recubrimientos anódicos nanoporosos de TiO₂. *6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*. Buenos Aires. Libro. Artículo completo.
- 62.** Sharma, A. K. (1992). Anodizing titanium for space applications. *Thin Solid Films*, 208(1), 48-54.
- 63.** Traid, H.D., Dwojak, A. N., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2016). Recubrimientos porosos de dióxido de titanio sintetizados por oxidación anódica. *16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*. Córdoba, Argentina. Libro. Resumen
- 64.** Habazaki, H., Uozumi, M., Konno, H., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E. (2003). Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science*, 45(9), 2063-2073.
- 65.** Marien, C. B., Cottineau, T., Robert, D., Drogui, P. (2016). TiO₂ nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1-6.
- 66.** Zwilling, V., Aucouturier, M., Darque-Ceretti, E. (1999). Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45(6), 921-929.
- 67.** Ammar, I. A., Kamal, I. (1971). Kinetics of anodic oxide-film growth on titanium—I. Acid media. *Electrochimica Acta*, 16(9), 1539-1553.
- 68.** Diamanti, M. V., Spreafico, F. C., Pedferri, M. P. (2013). Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization. *Physics Procedia*, 40, 30-37.
- 69.** Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2016). Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 7(1), 19-25.

70. Park, Y. J., Shin, K. H., Song, H. J. (2007). Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. *Applied Surface Science*, 253(14), 6013-6018.
71. Vanhumbecq, J. F., Proost, J. (2009). Current understanding of Ti anodisation: functional, morphological, chemical and mechanical aspects. *Corrosion Reviews*, 27(3), 117-204.
72. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545-4549.
73. Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., Catlow, C. R. A., Powell, M. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood P., Walsh, A (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature materials*, 12(9), 798-801.
74. Su, R., Bechstein, R., Sjø, L., Vang, R. T., Sillassen, M., Esbjörnsson, B., Palmqvist, A., Besenbacher, F. (2011). How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(49), 24287-24292.
75. Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*, 4.
76. Komiya, S., Sakamoto, K., Ohtsu, N. (2014). Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode. *Applied Surface Science*, 296, 163-168.
77. Oh, H. J., Lee, J. H., Kim, Y. J., Suh, S. J., Lee, J. H., Chi, C. S. (2008). Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 109(1), 10-14.
78. Wu, X., Wei, Q., Zhaohua, J. (2006). Influence of Fe³⁺ ions on the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by micro-plasma oxidation method. *Thin Solid Films*, 496(2), 288-292.
79. Kim, Y. S., Shin, K. R., Kim, G. W., Ko, Y. G., Shin, D. H. (2016). Photocatalytic activity of TiO₂ film containing Fe₂O₃ via plasma electrolytic oxidation. *Surface Engineering*, 32(6), 443-447.
80. Vasilyeva, M. S., Rudnev, V. S., Sergeev, A. A., Sergeeva, K. A., Nepomnyaschiy, A. V., Ustinov, A. Y., Zvereva, A. A., Kilin, K. N., Voznesenskiy, S. S. (2017). Composition, structure, and photocatalytic properties of Fe-containing oxide layers on titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(5), 879-888.
81. Navío, J. A., Colón, G., Macías, M., Real, C., Litter, M. I. (1999). Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General*, 177(1), 111-120.
82. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M., Rad, B. (2008). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST Journal*, 10(1), 1-7.
83. Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B., Fu, H. (2005). Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(7), 2805-2809.
84. He, C., Yu, Y., Hu, X., Larbot, A. (2002). Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, 200(1), 239-247.
85. Alexandrescu, R., Morjan, I., Scarisoreanu, M., Birjega, R., Fleaca, C., Soare, I., L. Gavrila, Ciupina, V., Kylberg, W., Figgemeier, E. (2010). Development of the IR laser pyrolysis for the synthesis of iron-doped TiO₂ nanoparticles: Structural properties and photoactivity. *Infrared Physics Technology*, 53(2), 94-102.

- 86.** Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S. R., Ghani, K. (2016). Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 32, 314-319.
- 87.** Litter, M. I., Navio, J. A. (1996). Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98(3), 171-181.
- 88.** Liu, R., Wang, P., Wang, X., Yu, H., Yu, J. (2012). UV-and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped Ag/Ag(I)-TiO₂ photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(33), 17721-17728.
- 89.** Wang, C. Y., Böttcher, C., Bahnemann, D. W., Dohrmann, J. K. (2003). A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity. *Journal of Materials Chemistry*, 13(9), 2322-2329.
- 90.** Chang, L. H., Cho, C. P. (2016). Exploration of silver decoration concentration to enhance photocatalytic efficiency of titanium dioxide photocatalysts. *Solid State Sciences*, 62, 112-120.
- 91.** Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M. H., Dionysios D. Dionysiou (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- 92.** Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2), 89-114.
- 93.** Hamal, D. B., Klabunde, K. J. (2007). Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 514-522.
- 94.** Zhang, Y., Fan, W., Du, H. Q., Zhao, Y. W. (2017). Study on photocatalytic performance of TiO₂ and Fe³⁺/TiO₂ coatings. *Surface Engineering*, 1-8.

Capítulo 4

Síntesis de recubrimientos nanotubulares de primera generación

En este capítulo se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de TiO_2 empleando un electrolito inorgánico, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis, voltaje, tiempo de anodización y tratamiento térmico post-anodizado, sobre la morfología, estructura cristalina, composición, “bandgap” y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

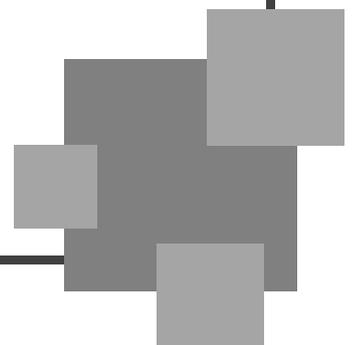


TABLA DE CONTENIDO

4. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE PRIMERA

GENERACIÓN	125
4.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	125
4.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	125
4.1.1.1. Sustrato.....	125
4.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos	125
4.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	125
4.1.2. Síntesis de recubrimientos	125
4.1.2.1. Preparación del sustrato.....	125
4.1.2.2. Oxidación anódica.....	125
4.1.2.3. Tratamientos térmicos.....	126
4.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos	126
4.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	127
4.1.3.1. Anodización.....	127
4.1.3.2. Evaluación de la morfología.....	127
4.1.3.3. Determinación de la composición	128
4.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas	128
4.1.3.5. Determinación del <i>bandgap</i>	128
4.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica	128
4.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN	128
4.2.1. Síntesis de recubrimientos	128
4.2.1.1. Preparación del sustrato.....	128
4.2.1.2. Oxidación Anódica	128
4.2.2. Resultados generales.....	129
4.2.2.1. Crecimiento anódico	129
4.2.2.2. Morfología	129
4.2.2.3. Estructura cristalina	133
4.2.2.4. Composición.....	133
4.2.2.5. <i>Bandgap</i>	136
4.2.2.6. Actividad fotocatalítica	137
4.3. NANOTUBOS CORTOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.....	138
4.3.1. Voltaje	138
4.3.1.1. Crecimiento anódico	138
4.3.1.2. Características de los recubrimientos	139
4.3.1.3. Actividad fotocatalítica	142
4.3.2. Tiempo de anodización	143
4.3.2.1. Crecimiento anódico	143
4.3.2.2. Características de los recubrimientos	144
4.3.2.3. Actividad fotocatalítica	147
4.3.3. Tratamientos térmicos	149
4.3.3.1. Características de los recubrimientos	149
4.3.3.2. Actividad fotocatalítica	151
4.4. CONCLUSIONES	152
4.5. REFERENCIAS	152

4. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE PRIMERA GENERACIÓN

4.1. Desarrollo experimental

4.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento

4.1.1.1. Sustrato

El sustrato empleado fue TiG2 cuyas especificaciones fueron precisadas en el Capítulo 3, Sección 3.1.1.1. Se utilizaron planchas de 2 y 5 cm de ancho y 2 mm de espesor.

4.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos

Los materiales y equipamientos empleados en la preparación del sustrato y la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de primera generación fueron los mismos que los presentados en la Sección 3.1.1.2 del Capítulo 3.

Los reactivos empleados en la síntesis de los recubrimientos fueron los de mejor calidad disponible. Se utilizó ácido fluorhídrico (HF, Cicarelli, 48%) y agua deionizada (conductividad $\approx 0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$, Osmoion, Agua Ultrapura Apema).

4.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica

Todos los reactivos y equipamiento empleados en los ensayos de fotocatalisis fueron los mismos que los indicados para los ensayos fotocatalíticos realizados sobre recubrimientos porosos, indicados en la Sección 3.1.1.3 del Capítulo 3.

4.1.2. Síntesis de recubrimientos

4.1.2.1. Preparación del sustrato

Las etapas de preparación del sustrato, los materiales, equipamientos y procedimientos empleados fueron los mismos que los presentados en la Sección 3.1.2.1 del Capítulo 3, para la preparación superficial de probetas destinadas a la obtención de recubrimientos porosos.

4.1.2.2. Oxidación anódica

Durante la anodización se empleó el mismo equipamiento y configuraciones descriptos en la Sección 3.1.2.2 de Capítulo 3.

Para síntesis de los nanotubos de primera generación, nanotubos cortos (NTC), la anodización se realizó en condiciones potencioestáticas, esto es, a voltaje constante durante todo el proceso. Se empleó como electrolito una solución de HF 1% en volumen, sin agitación, anodizado a una temperatura constante de 25 °C. No fue necesario refrigerar. Finalizada la anodización, la probeta fue retirada rápidamente del electrolito e introducida inmediatamente en agua.

Se evaluó la influencia del voltaje, el tiempo de anodización y el tratamiento térmico post-anodización sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos. La Tabla 4.1 indica el rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos.

Tabla 4.1: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos NTC.

Variable	NTC
Electrolito	Inorgánico (H ₂ O), HF (1%)
Voltaje [V]	8 – 25
Tiempo [min]	5 – 120
Tratamiento térmico [°C; h]	450; 2

4.1.2.3. Tratamientos térmicos

Para el tratamiento térmico se emplearon los mismos procedimientos y equipamientos que los descritos en el Capítulo 3, Sección 3.1.2.3. Para los NTC se empleó un único TT con una temperatura de 450 °C durante 2 h. Algunos recubrimientos no fueron tratados térmicamente con el objetivo de evaluar su influencia sobre las características de los recubrimientos nanotubulares.

4.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos

Los NTC se nombrarán de la siguiente forma: las letras “HF” indican el electrolito empleado; una letra “V” seguida de un número corresponde al voltaje en voltios; una letra “t” seguida de un número que corresponde al tiempo de anodización en minutos; si el recubrimiento tiene tratamiento térmico, al final del nombre se agrega “TT”. Por ejemplo, la probeta HF-V12-t15-TT corresponde a un recubrimiento obtenido en HF 1% v/v, a 12 V, anodizado durante 15 minutos, con tratamiento térmico post-anodización.

4.1.3. Caracterización de los recubrimientos

4.1.3.1. Anodización

Los óxidos anódicos nanotubulares fueron sintetizados en su totalidad de modo potencioestático (voltaje constante) razón por la cual en este capítulo, de las curvas descriptivas del crecimiento anódico $V-t$ y $J-t$, se presentan únicamente las $J-t$. Los valores de densidad de corriente se expresan en $A\ m^{-2}$. Para obtener los valores de densidad de corriente, se dividieron los datos de corriente registrados por el multímetro por el área geométrica de anodización de la probeta.

4.1.3.2. Evaluación de la morfología

Para la observación de la morfología superficial de los recubrimientos se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando equipos Carl Zeiss Supra 40, FEI Quanta 200 (Capítulo 3, Sección 3.1.3.2) o Carl Zeiss Sigma (Figura 4.1). Las condiciones de observación (aceleración de los electrones, distancia de trabajo, etc.) se ajustaron de forma tal de obtener imágenes de alta calidad.



Figura 4.1: Microscopios electrónico. Carl Zeiss Sigma

Las micrografías MEB fueron analizadas con el programa ImageJ [1] para determinar el diámetro interno (D_i), el espesor de pared (W) y la longitud de los tubos (L) (cuando resultó posible), midiendo cada una de las dimensiones en 25 nanotubos. Los valores informados son valores promedio.

4.1.3.3. Determinación de la composición

Para la determinación de la composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos se determinó por medio de MEB-EDS, empleando el mismo equipamiento y metodología descrita en la Sección 3.1.3.3 del Capítulo 3.

4.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos se empleó el mismo equipamiento, geometría y metodologías presentadas en la Sección 3.1.3.4 del Capítulo 3. La fracción anatasa de los recubrimientos se calculó mediante el empleo de la ecuación reportada por Criado y col. [2], presentada en la misma sección.

4.1.3.5. Determinación del *bandgap*

El *bandgap* fue determinado por medio de gráficas Tauc [3,4], realizada a partir de espectros de reflectancia difusa, según lo presentado en el Capítulo 3, Sección 3.1.3.5, empleando el mismo equipamiento, técnicas y procedimientos.

4.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica

Para la determinación de la actividad fotocatalítica de los NTC se empleó equipamiento y procedimientos idénticos a los presentados en la Sección 3.1.4 del Capítulo 3. Los datos de transformación del Cr(VI) se graficaron de igual forma, como C/C_0 vs. tiempo, donde C es la concentración de Cr(VI) de la muestra tomada a tiempo t y C_0 es la concentración de Cr(VI) al inicio del ensayo ($t = 0$).

4.2. Resultados generales y discusión

4.2.1. Síntesis de recubrimientos

4.2.1.1. Preparación del sustrato

Se obtuvieron los mismos resultados que los descritos en la Sección 3.2.1.1 del Capítulo 3, ya que se utilizaron los mismos materiales y métodos.

4.2.1.2. Oxidación Anódica

A diferencia de las anodizaciones que originan recubrimientos porosos, en la síntesis de los recubrimientos nanotubulares el fenómeno *spark* no está presente, por lo cual aspectos

inherentes a ese proceso como el incremento de la temperatura del electrolito con el tiempo de anodización o la necesidad de separar el contacto del ánodo del electrolito para protegerlo del quemado no son necesarios tener en cuenta.

Sin embargo, la presencia de iones F^- en la solución, de elevada reactividad, requiere la adopción de medidas que permitan garantizar el cuidado del equipamiento. El recipiente para contener el electrolito (originalmente de vidrio) debió reemplazarse por uno de polipropileno y se debió colocar una barrera acrílica que permitió, además del cuidado del contacto, fijar el área de anodización.

Una observación experimental destacada es que tanto el Ti como el TiO_2 reaccionan energicamente en electrolitos que contienen F^- , particularmente el empleado para la síntesis de NTC, HF 1% v/v [5]. Cuando el Ti o el TiO_2 estuvieron momentáneamente en contacto con el electrolito sin recibir corriente (antes de iniciar la anodización y luego de la anodización, respectivamente) el electrolito atacó ambos componentes; la demora de 5 s en el retiro de la probeta del contacto y su introducción en agua, generó un burbujeo intenso en la superficie del ánodo que impidió la obtención de recubrimientos nanotubulares.

Durante todos los experimentos de anodización, se observó la formación de burbujas sobre el cátodo de platino, producto de la evolución de hidrógeno y sobre la superficie del ánodo se pudo apreciar un leve burbujeo de oxígeno, de intensidad mucho menor a la observada durante la síntesis de los recubrimientos porosos, además de la ausencia de *spark* (Sección 3.2.1.2 del Capítulo 3).

La limpieza de las probetas destinada a la eliminación de la suciedad en la superficie pulida se realizó sin inconvenientes.

4.2.2. Resultados generales

4.2.2.1. Crecimiento anódico

Durante la anodización, las condiciones de ensayo y los procesos resultaron menos severos que los empleados en la síntesis de recubrimientos porosos. Los gráficos $J-t$ permitieron observar claramente las tres fases descritas en el Capítulo 2, Sección 2.5.2.

4.2.2.2. Morfología

Los NTC presentaron coloración heterogénea a ojo desnudo (Figura 4.2), como resultado del fenómeno de interferencia en los recubrimientos delgados, tal como se describe

en la bibliografía [6-8], con colores asociados a determinados espesores [9-11]. Además, se pudo observar un efecto de borde en la mayoría de las probetas.

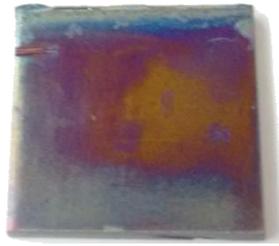


Figura 4.2: Fotografía de recubrimientos nanotubulares. Heterogeneidad superficial a ojo desnudo y efecto de borde en NTC. Probeta HF-V20-t30-TT.

El pequeño tamaño de las estructuras nanotubulares no permitió que las mismas pudieran ser resueltas por microscopía óptica, determinándose en esta Tesis la morfología exclusivamente por microscopía electrónica.

A diferencia de los recubrimientos porosos, en los que el procedimiento de síntesis y la observación experimental del *spark* garantiza su obtención con las características deseadas, en el proceso de anodización empleado para los NTC, no existen evidencias experimentales que permitan inferir *a priori* que se están logrando resultados satisfactorios. Si bien durante la anodización se aprecian burbujas en la celda, esto no garantiza la formación de estructuras nanotubulares. Estos factores llevaron a la obtención y caracterización de recubrimientos no deseados. En la Figura 4.3, se observan micrografías electrónicas de algunos recubrimientos sin la morfología nanotubular buscada.

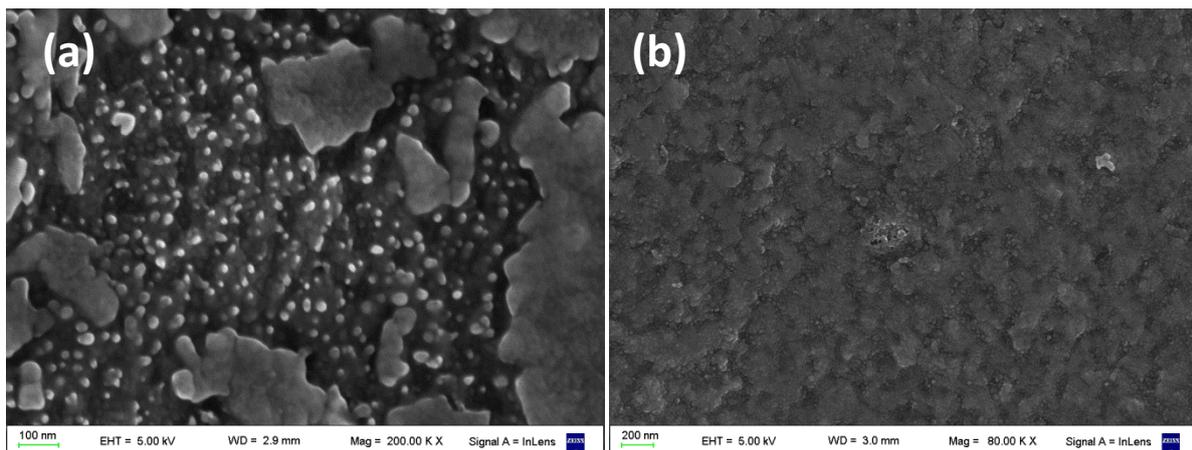


Figura 4.3: Micrografías electrónicas. Recubrimientos con morfologías no nanotubulares, obtenidas para las condiciones (a) HF-V12-t30-TT y (b) HF-V15-t15-TT

Se concluye que los procesos de formación de los nanotubos son mucho más susceptibles a las condiciones de anodización y nivel de las variables empleadas. Existe un

rango de voltajes de oxidación entre los cuales se forman los nanotubos y, a su vez, hay un valor óptimo que permite la obtención de estructura nanotubular de dimensiones regulares; ambos dependen del electrolito utilizado [12]. Gong y col. [13] reportan un rango de formación de nanotubos de 10 a 40 V para oxidaciones realizadas con HF 0,5%, mientras que Oh y col. [14] reportan que empleando HF 2% los nanotubos se obtienen a voltajes superiores a los 15 V y no más allá de los 40 V, con un óptimo de 20 V. En la presente Tesis, los voltajes empleados con resultados exitosos se hallaron entre los 8 y 25 V, consistentes con la bibliografía.

Cuando se lograron las estructuras deseadas, las micrografías electrónicas de los NTC revelaron la existencia de los nanotubos desde una vista superior, pudiendo ser observado el borde superior de los tubos (pared) como circunferencias en gris claro y el interior de los tubos y el espacio intertubos en negro (Figura 4.4).

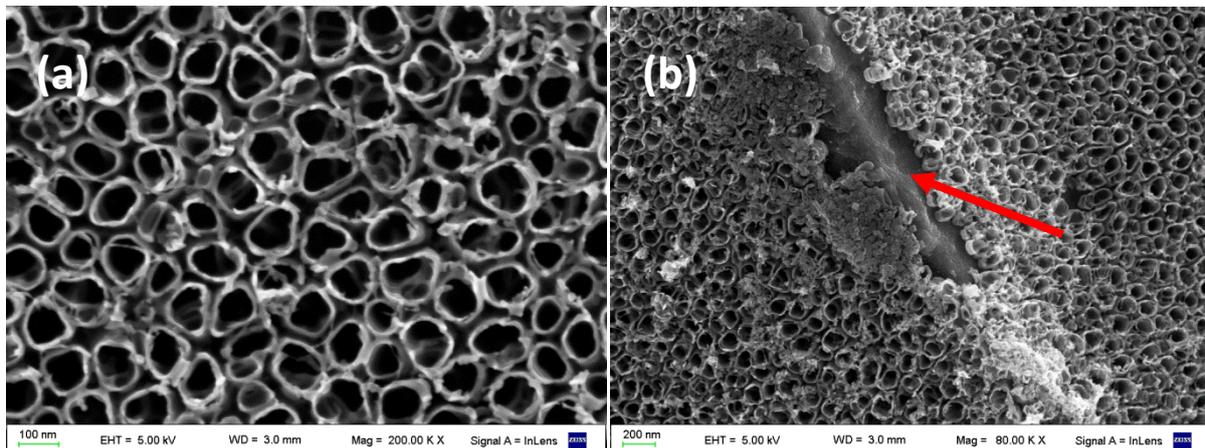


Figura 4.4: Micrografías electrónicas de recubrimientos NTC. Probeta HF-V20-t5-TT. (a) NTC, vista superior y (b) Influencia de acabado metalográfico. Flecha roja: raya del desbaste.

Se observó que los recubrimientos nanotubulares se rompen sobre la cresta de la raya de desbaste (Figura 5 (b), flecha roja), lo que se atribuye a las tensiones internas generadas en el mismo durante su crecimiento [12]. Esto indicaría que el acabado superficial del sustrato influye en la integridad de los nanotubos.

Por otra parte, en la mayoría de las micrografías electrónicas de NTC se observó que las estructuras nanotubulares cubrieron solo parcialmente la superficie del sustrato. En la Figura 4.5 (a) se muestran las micrografías con un aumento bajo, que permite identificar los granos del sustrato, en algunos de los cuales se observan las estructuras nanotubulares (gris claro); en otras regiones no se observan los nanotubos (gris oscuro). Esto mismo se indica a mayor aumento en la Figura 4.5 (b).

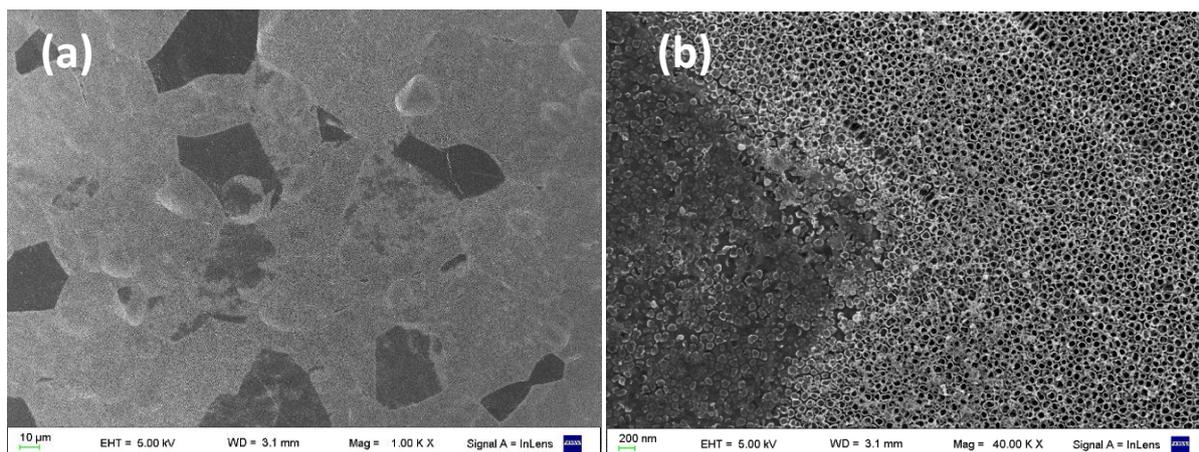


Figura 4.5: Micrografías electrónicas. Influencia de la textura del sustrato. Probeta HF-V20-t120-TT (a) bajo aumento (b) granos con crecimiento diferencial.

La influencia de la textura de sustratos de Ti sobre la morfología y crecimiento de óxidos anódicos ha sido reportada anteriormente, tanto para óxidos compactos como para nanotubulares [15-17]. Se ha probado que la formación de nanotubos de TiO_2 por vía anódica depende fuertemente de la orientación de los planos cristalinos del sustrato de Ti [18], y que la velocidad de crecimiento y la longitud de los nanotubos es mayor cuanto menor sea la densidad atómica planar del sustrato (número de átomos por unidad de área). La influencia de esta característica sobre los nanotubos se atribuye a su efecto sobre la formación del óxido compacto producido en la primera fase de la anodización de nanotubos: los planos con elevada densidad atómica presentan una elevada conductividad, lo que permite una mayor evolución de oxígeno a expensas del crecimiento del óxido [16].

De manera análoga a los recubrimientos porosos, la técnica BET para la determinación de área superficial de los recubrimientos nanotubulares adolece de diversas imprecisiones (Capítulo 3, Sección 3.2.2.1). En particular, respecto de la penetración de la luz UV en recubrimientos nanotubulares, Marien y col. [19] estiman valores de $1,5 \mu\text{m}$. Considerando que la longitud máxima reportada para nanotubos de primera generación se halla en torno a los 500 nm [20], la totalidad del fotocatalizador sería efectivamente irradiada y podría ser cuantificada adecuadamente por BET. Sin embargo, el requisito de desprender el recubrimiento del sustrato seguiría siendo un problema operativo y aportaría área que no participaría de los procesos de fotocátalisis.

Por ello, a partir de las micrografías electrónicas, se evaluaron el diámetro interno (D_i), el espesor de pared (W) y la longitud (L), parámetros que permitieron determinar la influencia de las diferentes variables sobre la morfología del recubrimiento.

4.2.2.3. Estructura cristalina

Se ha reportado que los recubrimientos anódicos nanotubulares sintetizados resultan amorfos [13,21-23], por lo cual, para su aplicación en fotocatalisis heterogénea, es necesario someterlos a tratamientos térmicos post-anodizado para su cristalización en fase anatasa [14, 21,23-26], que es la más fotoactiva [24,27].

Este comportamiento fue comprobado durante la determinación de las fases cristalinas de los recubrimientos nanotubulares, donde se observó que los óxidos eran amorfos luego de la anodización, pudiendo observarse únicamente los picos correspondientes al sustrato (Ti), pero, luego del TT, presentaron estructura cristalina, con picos de anatasa (A) y/o rutilo (R) (Figura 4.6).

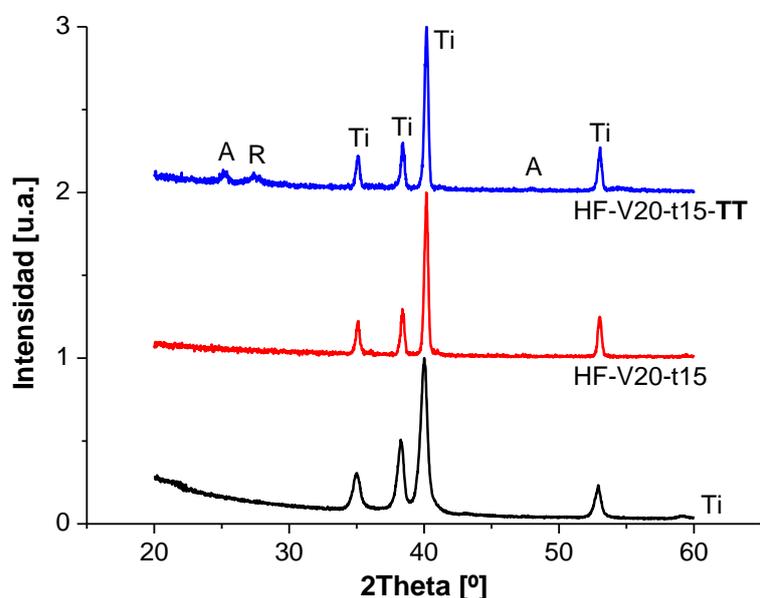


Figura 4.6: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio (sustrato).

Todos los NTC presentaron intensos picos de sustrato debido a su bajo espesor [28].

4.2.2.4. Composición

En la Figura 4.7 y la Tabla 4.2, se presentan el análisis composicional y la composición cuali-cuantitativa de un recubrimiento nanotubular representativo, HF-V20-t120-TT.

En la Figura 4.7, se observan los picos a 0,452, 4,512 y 4,933 keV, coincidentes con las señales de los decaimientos $L_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\beta 1}$ del Ti, provenientes tanto del óxido como del sustrato, como resultado de la penetración del haz de electrones frente al bajo espesor de estos recubrimientos [29]. Un pico a los a los 0,525 keV, correspondiente al decaimiento $K_{\alpha 1}$ del O,

indica un recubrimiento de TiO₂ de espesor suficiente para que el conteo se encuentre por sobre el nivel de detección de la técnica empleada.

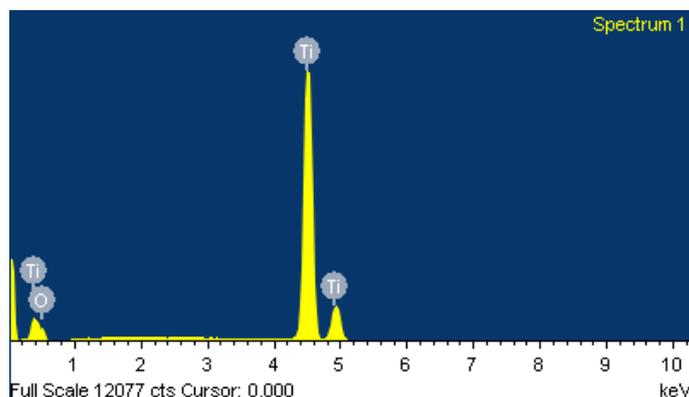


Figura 4.7: Análisis composicional. Recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t120-TT.

Tabla 4.2: Composición cuali-cuantitativa. Recubrimientos NTC. Probeta HF-V20-t120-TT.

Elemento	% atómico
Ti	52,91
O	47,09

En general, todos los NTC presentaron gráficas y composiciones sin diferencias significativas entre probetas, por lo cual no se presentan todos estos resultados.

Por otra parte, en consonancia con lo presentado en la Sección 4.2.2.2 (cobertura parcial de la superficie con estructuras nanotubulares), el análisis composicional cuali-cuantitativo realizado por EDS-MEB revela la presencia de oxígeno en las “zonas claras” de la micrografía, asociado a la existencia de TiO₂, y su ausencia¹ en las “zonas oscuras”. En la Tabla 4.3 se resumen los resultados.

¹ Concentración inferior a límite de detección de la técnica empleada

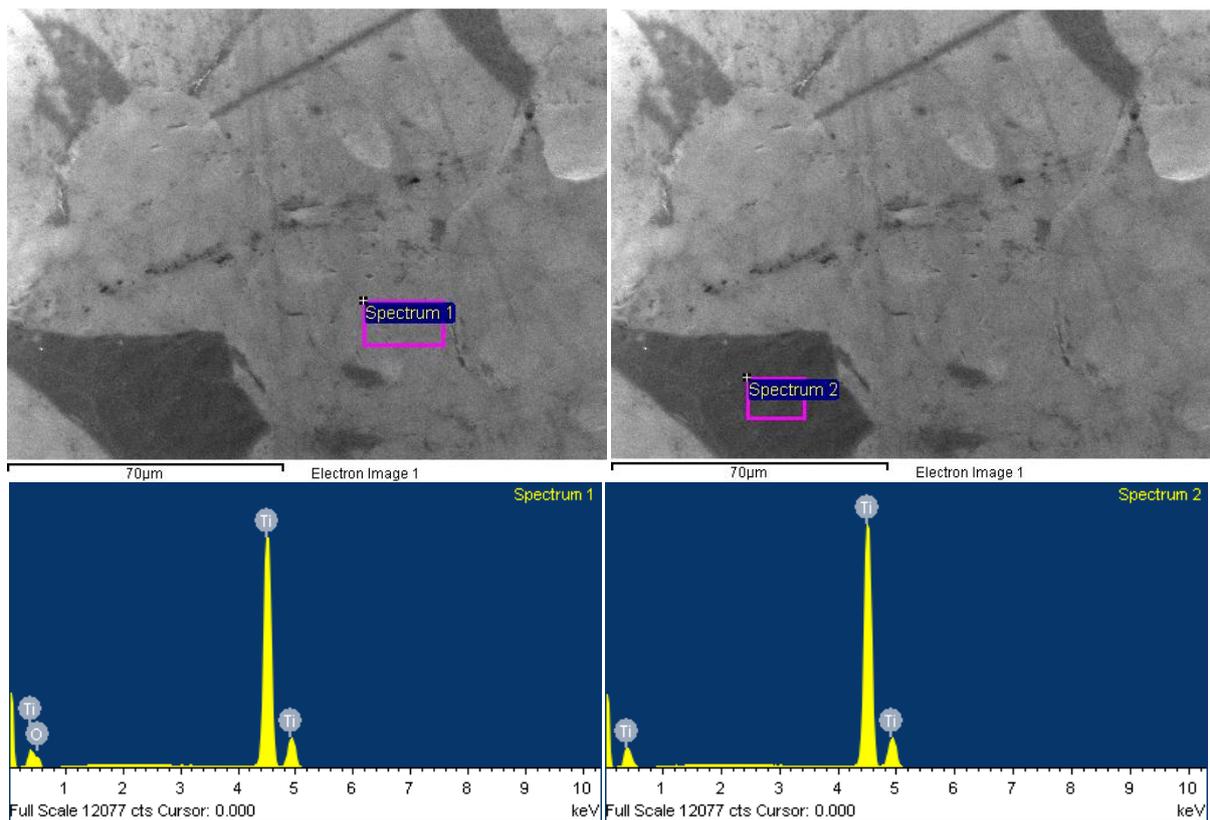


Figura 4.8: Micrografías electrónicas con EDS. Influencia de la textura del sustrato. Probeta Probeta HF-V20-t120-TT. Izquierda: zona clara. Derecha: zona oscura.

Tabla 4.3: Composición cuali-cuantitativa de recubrimientos NTC. Influencia de la textura del sustrato. Probeta HF-V20-t120-TT.

Elemento	% atómico	
	Zona oscura	Zona clara
Ti	100	52,26
O	ND	47,74

En otro lugar de la misma probeta, se realizó mapeo composicional del O ($K_{\alpha 1}$) que revela la diferencia de los conteos provenientes de “zonas claras” y de “zonas oscuras”, con un conteo mayor en la primera de ellas (Figura 4.8).

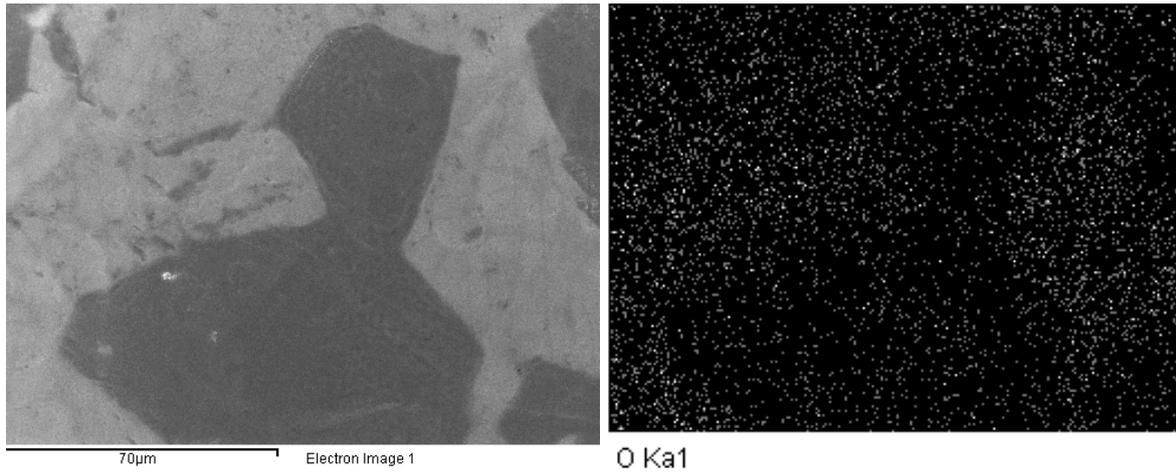


Figura 4.9: Micrografías electrónicas y mapeo de O. Influencia de la textura del sustrato. Probeta HF-V20-t120-TT.

4.2.2.5. Bandgap

Empleando la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa y realizando las gráficas Tauc se calcularon los valores *bandgap* de los recubrimientos nanotubulares [3,4].

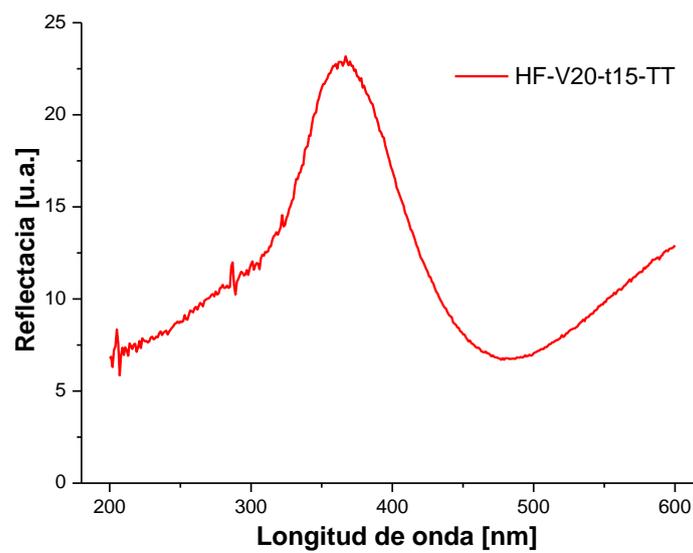


Figura 4.10: Espectro de reflectancia difusa de un recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t15-TT

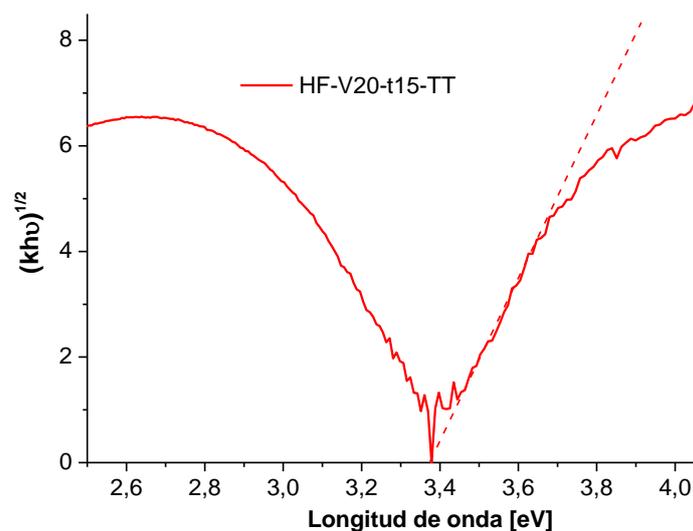


Figura 4.11: Gráfica Tauc de un recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t15-TT

Los valores de *bandgap* calculados para los NTC se ubicaron en torno a los 3,4 eV, probablemente como resultado de la influencia de la reflexión especular del sustrato en el espectro de reflectancia difusa debido al bajo espesor de los óxidos (≤ 200 nm) [19,30]. En el caso de los recubrimientos delgados, la luz no es totalmente absorbida y parte es reflejada por la interfaz recubrimiento-sustrato y, como resultado de la superposición del espectro del Ti con el espectro del recubrimiento, se produce un corrimiento del máximo de reflectancia difusa hacia longitudes de onda mayores, lo que consecuentemente genera un incremento en los valores de *bandgap* calculados [15]. Sumado a esto, Chang y col. [31] informan que el corrimiento podría deberse al efecto del confinamiento cuántico y la transición interbandas existente en las delgadas paredes de los nanotubos (≤ 12 nm). Se concluye que la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa no es aplicable para recubrimientos delgados y, consecuentemente, el valor de *bandgap* no se ha calculado para el caso de los NTC.

4.2.2.6. Actividad fotocatalítica

El ajuste de los valores obtenidos durante los ensayos fotocatalíticos se realizó como se mencionó en la Sección 3.2.2.5 del Capítulo 3. Brevemente, se emplea una cinética de orden uno para la transformación homogénea del Cr(VI) en presencia de EDTA (blanco) y un régimen cinético mixto para los recubrimientos que contempla una constante cinética de primer orden (k_1) asociada a la fotorreducción homogénea del Cr(VI) en presencia de EDTA (blanco) y una constante cinética de orden cero (k_0) asociada al proceso de fotocatalisis heterogénea producido en el catalizador soportado.

$$\frac{c}{c_0} = \left(1 + \frac{k_0}{k_1}\right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \left(\frac{k_0}{k_1}\right) \quad (4.1)$$

La totalidad de los recubrimientos nanotubulares presentaron actividad fotocatalítica, evidenciada por una transformación de Cr(VI) mayor a la del blanco.

4.3. Nanotubos cortos. Influencia de las variables de síntesis

4.3.1. Voltaje

Se sintetizaron recubrimientos empleando HF 1% como electrolito, en modo potencioestático, realizado en probetas pulidas, empleando un tiempo de anodización de 15 min, con tratamiento térmico post-anodizado (450 °C durante 2 h), evaluando la influencia del voltaje a cuatro niveles: 8, 12, 15 y 20 V; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **V8**, **V12**, **V15**, **V20**.

4.3.1.1. Crecimiento anódico

En la Figura 4.12 se muestra la evolución temporal de la densidad de corriente para las probetas anodizadas, destinadas a evaluar la influencia del voltaje.

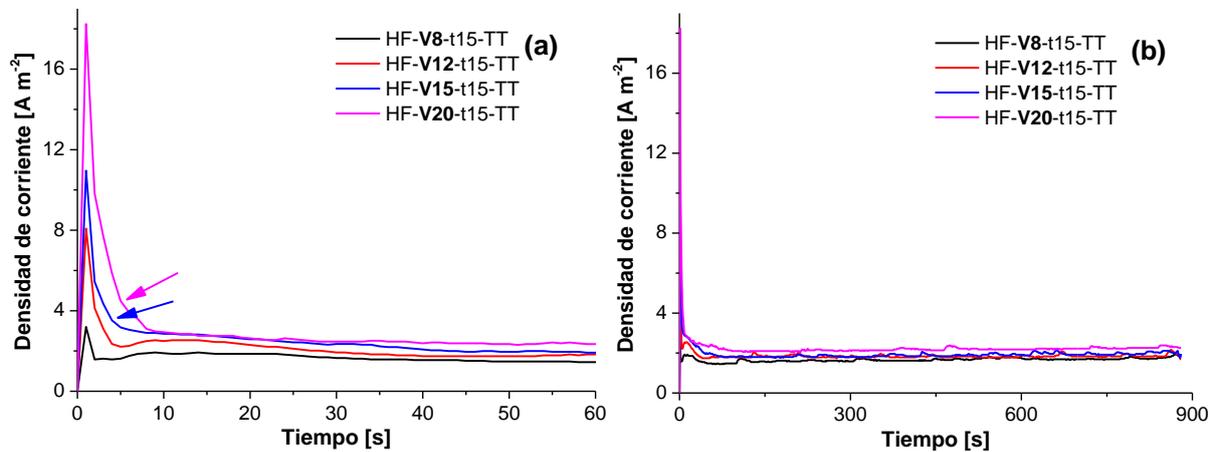


Figura 4.12: Evolución temporal de la densidad de corriente. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT. (a) detalle de los primeros 60 s y (b) anodización completa, densidad de equilibrio.

La Figura 4.12 muestra un comportamiento característico del crecimiento potencioestático de óxidos anódicos nanotubulares. La utilización de un mayor voltaje incrementa tanto el pico inicial de densidad de corriente (Figura 4.12 (a)) como la densidad de corriente de equilibrio (Figura 4.12 (b)) [32-34].

En la Figura 4.12 (a), para las probetas **V8** y **V12**, se observa un claro aumento de la densidad de corriente asociado a la formación de los complejos solubles de $[\text{TiF}_6]^{2-}$, fase-II (Capítulo 2, Sección 2.5.2), comportamiento no evidente para las probetas **V15** y **V20**, aunque el cambio de pendiente en el descenso de corriente (Figura 4.12 (a), flechas), previamente al inicio de la fase-III, podría ser indicativo del mencionado proceso.

4.3.1.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 4.13 se pueden observar las micrografías electrónicas de las probetas **V8**, **V12**, **V15** y **V20**. La probeta **V8** (Figura 4.13(a)) presentó una superficie porosa con distribución homogénea, con los bordes hacia afuera, en una estructura tipo “esponja” [35], que se reporta en la bibliografía como estructura previa a la formación de los nanotubos [36]. En la probeta **V12** (Figura 4.13(b)), la estructura nanotubular es apenas perceptible [37]. Una vez alcanzados voltajes mayores, en las probetas **V15** y **V20** (Figura 4.13(c) y (d) respectivamente), es posible observar una distribución homogénea de poros correspondientes a la parte superior abierta de los nanotubos cilíndricos [12].

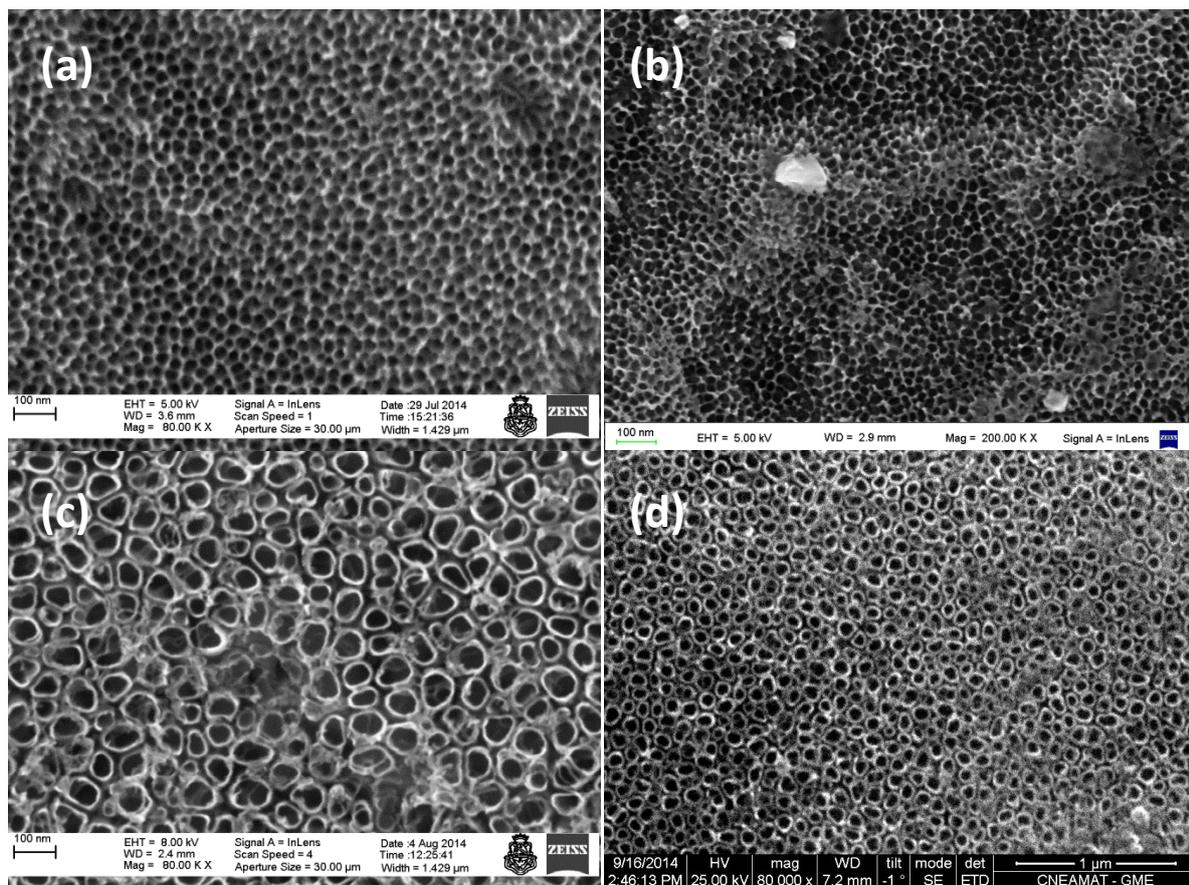


Figura 4.13: Micrografías electrónicas. Influencia del voltaje. Probetas (a) HF-**V8**-t15-TT, (b) HF-**V12**-t15-TT, (c) HF-**V15**-t15-TT y (d) HF-**V20**-t15-TT.

Los valores de los parámetros morfológicos calculados a partir de las imágenes MEB para cada una de las probetas se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTC. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT.

Muestra	D_i [nm]	W [nm]	L [nm]
HF-V8-t15-TT	-	-	34
HF-V12-t15-TT	27	5	37
HF-V15-t15-TT	50	8	40
HF-V20-t15-TT	63	12	200

Se observa que el voltaje tiene una clara influencia sobre los parámetros morfológicos de los NTC [12,15,32]; el incremento del voltaje de anodización aumenta tanto el diámetro interno de los nanotubos como su espesor, con un incremento lineal con tasas de $4,5 \text{ nm V}^{-1}$ y $0,88 \text{ nm V}^{-1}$, respectivamente. Por otra parte, la longitud de los tubos se incrementa significativamente al pasar de los 15 a los 20 V. En la literatura se presentan valores coincidentes [13,21].

En la Figura 4.14, se muestran los difractogramas de los recubrimientos NTC. Todos los difractogramas presentan picos del sustrato de gran intensidad, de acuerdo al bajo espesor de los recubrimientos [28]. También se observa la presencia del pico principal de rutilo en todos los espectros, atribuido a la oxidación térmica del sustrato debajo de los nanotubos producida por el tratamiento térmico [38] que promueve la formación de rutilo, la fase más estable [39]. La fase anatasa, estructura cristalina informada en nanotubos tratados térmicamente [24], se puede observar únicamente en la probeta **V20**, y se detecta por ser el óxido de mayor espesor entre los estudiados, lo que permite un conteo suficiente de la fase anatasa para diferenciarla del espectro continuo propio de la técnica de DRX.

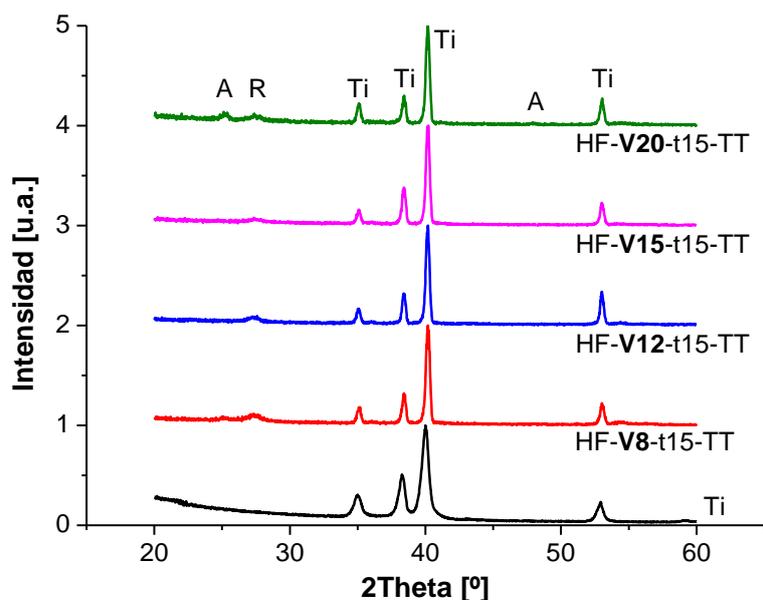


Figura 4.14: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT.

La Tabla 4.5 presenta los valores de fracción anatasa calculados para los recubrimientos a partir de los difractogramas.

Tabla 4.5: Fracción anatasa. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT.

Muestra	Fracción anatasa
HF-V8-t15-TT	0,14
HF-V12-t15-TT	0,02
HF-V15-t15-TT	0,01
HF-V20-t15-TT	0,40

Comparando las probetas **V8** con **V20**, los valores de fracción anatasa aumentan con el incremento del voltaje de anodización. Esto se debería a dos aspectos: por una parte el tratamiento térmico es el mismo para todas las probetas, de modo que la cantidad de rutilo formado sería invariable [15] y, por otra parte, la utilización de voltajes más elevados genera recubrimientos de mayor espesor que, ante el tratamiento térmico, cristalizan en fase anatasa [40]; estos dos aspectos, en conjunto, contribuyen a aumentar la fracción anatasa. Los bajos valores de anatasa en las probetas **V12** y **V15** se explican por la cobertura parcial de la superficie con estructuras nanotubulares, resultado de la textura del sustrato (Sección 4.2.2.2.)

4.3.1.3. Actividad fotocatalítica

La Figura 4.15 muestra la transformación del Cr(VI) en presencia de recubrimientos nanotubulares

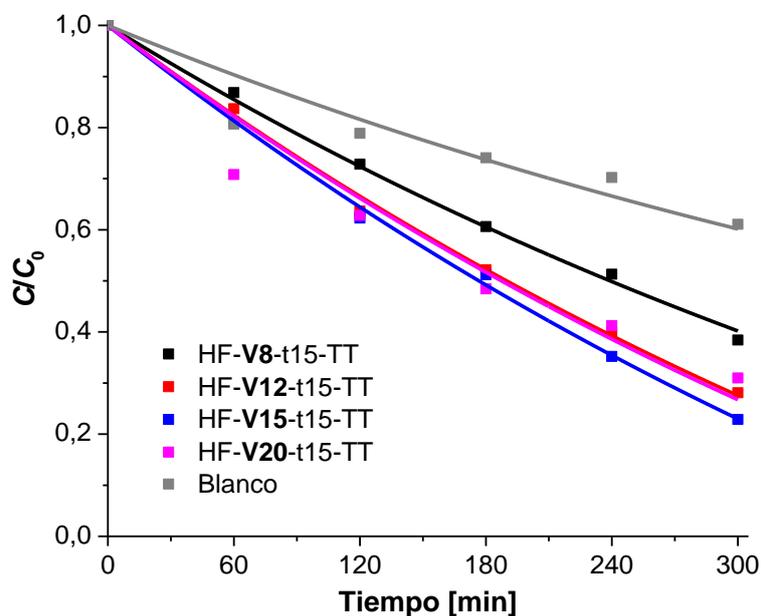


Figura 4.15: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 3500$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1.

Los valores de las constantes cinéticas de orden cero (k_0) asociadas a la transformación fotocatalítica se presentan en la Tabla 4.6, ajustadas en base a un valor k_1 de $1,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Tabla 4.6: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT.

Muestra	$k_0 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2	% remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	57
HF-V8-t15-TT	0,85	0,99	60
HF-V12-t15-TT	1,39	0,99	72
HF-V15-t15-TT	1,58	0,99	78
HF-V20-t15-TT	1,42	0,94	74

El incremento en la actividad fotocatalítica de los recubrimientos con el aumento del voltaje de anodización, observable tanto en la Figura 4.15 como en los valores de k_0 de la Tabla 4.6, es resultado del aumento del diámetro y longitud de los nanotubos, que

respectivamente permiten un mejor acceso de los reactivos y una mayor área de TiO_2 ; área que además está irradiada en su totalidad como resultado del espesor del recubrimiento [19]. El valor relativamente bajo de la probeta **V20** podría ser resultado de la deficiente cobertura de la estructura nanotubular. El incremento de la actividad fotocatalítica de recubrimientos nanotubulares de TiO_2 con el incremento del voltaje de anodización se hallan informados en la bibliografía para la transformación de naranja de metilo [41,42].

4.3.2. Tiempo de anodización

Se sintetizaron recubrimientos empleando HF 1% como electrolito, en modo potencioestático, empleando un voltaje de 20 V, realizado en probetas pulidas, con tratamiento térmico post-anodizado (450 °C durante 2 h), evaluando la influencia del tiempo de anodización a cuatro niveles: 5, 15, 30 y 120 minutos; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **t5**, **t15**, **t30**, **t120**.

4.3.2.1. Crecimiento anódico

En la Figura 4.16 se muestra la evolución temporal de la densidad de corriente para las probetas empleando distintos tiempos de anodización.

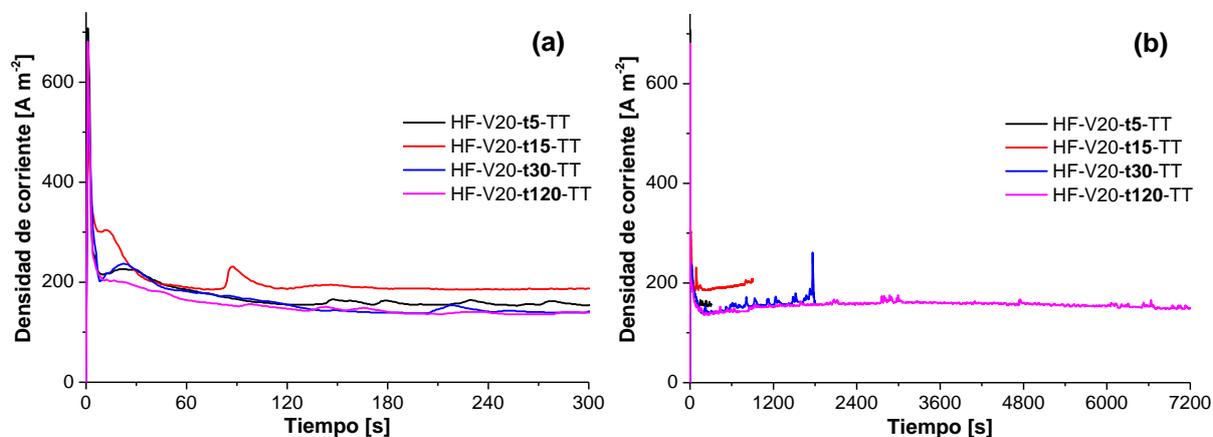


Figura 4.16: Evolución temporal de la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t15**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT. (a) detalle de los primeros 300 s y (b) anodización completa.

En las curvas, se puede observar un comportamiento característico de la síntesis de nanotubos por anodización [36]. La similitud entre las curvas correspondientes a las distintas probetas indica una repetibilidad aceptable de la técnica, aunque menor a la observada para recubrimientos porosos (Capítulo 3, Sección 3.3.4).

Las fluctuaciones observadas en la curva $J-t$ responden a la presencia de HF en el electrolito. Beranek y col. [34] han reportado que un incremento en la concentración de HF conlleva la existencia de fluctuaciones de mayor amplitud. En lo particular, se observa una fluctuación significativa en la curva de la probeta **t30** en los últimos segundos de la anodización, lo que podría ser resultado de un ataque del electrolito al óxido formado, lo que naturalmente incrementa la corriente que circula por la celda. Su efecto se discute en la subsección siguiente.

4.3.2.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 4.17, se observa la morfología de los recubrimientos nanotubulares obtenidos empleando diferentes tiempos de anodización. En la Tabla 4.7 se presentan los parámetros morfológicos.

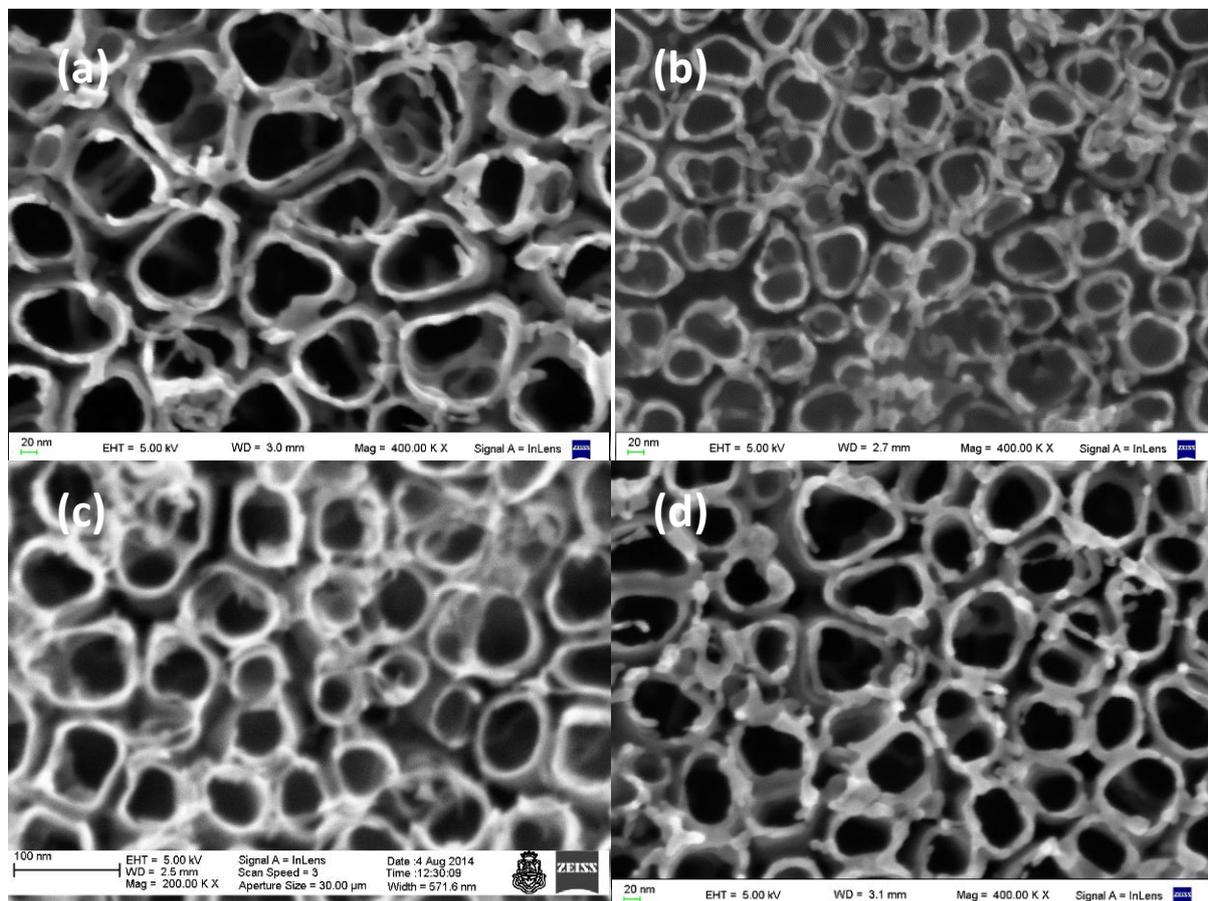


Figura 4.17: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas (a) HF-V20-t5-TT, (b) HF-V20-t15-TT, (c) HF-V20-t30-TT y (d) HF-V20-t120-TT.

Tabla 4.7: Diámetro interior y espesor de pared. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t15**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT.

Muestra	D_i [nm]	W [nm]
HF-V20- t5 -TT	76	15
HF-V20- t15 -TT	63	12
HF-V20- t30 -TT	60	13
HF-V20- t120 -TT	62	15

Se observa que el tiempo de anodización no tiene influencia en las dimensiones D_i y W de los nanotubos a partir de los 15 min. Si bien se halla reportada la influencia del tiempo en las primeras etapas de anodización en la formación de los nanotubos [32], en la literatura no hay acuerdo general sobre la influencia del tiempo sobre la longitud de los nanotubos. Oh y col. [14] sostienen que hay un marcado aumento de la longitud con el tiempo de oxidación entre los 30 min y los 60 min, con un máximo de ~900 nm de longitud, que luego se mantiene prácticamente invariable para oxidaciones realizadas a 20 V con HF 2%. De manera contrapuesta, Gong y col. [13] reportaron que no hay diferencias en la longitud de los nanotubos con el tiempo de oxidación, que se mantuvo en 250 nm entre 20 min y 6 h en oxidaciones realizadas con HF 0,5% a 20 V. Por otro lado, Zhao y col. [25] sostienen que la longitud de los nanotubos aumenta durante las primeras horas de oxidación y luego se mantiene constante debido a un balance dinámico entre la formación y la disolución del óxido, incluso hasta las 12 h de anodización.

Si bien para todos los tiempos de anodización se obtuvieron estructuras nanotubulares, la cobertura de la superficie del sustrato no fue la misma para todas las probetas (Sección 4.2.2.2). Para las probetas **t5** y **t15**, la cobertura de la superficie fue prácticamente total, con estructuras nanotubulares en prácticamente toda la superficie, mientras que para **t30** y **t120** la cobertura fue menor. Las micrografías electrónicas se presentan en la Figura 4.18.

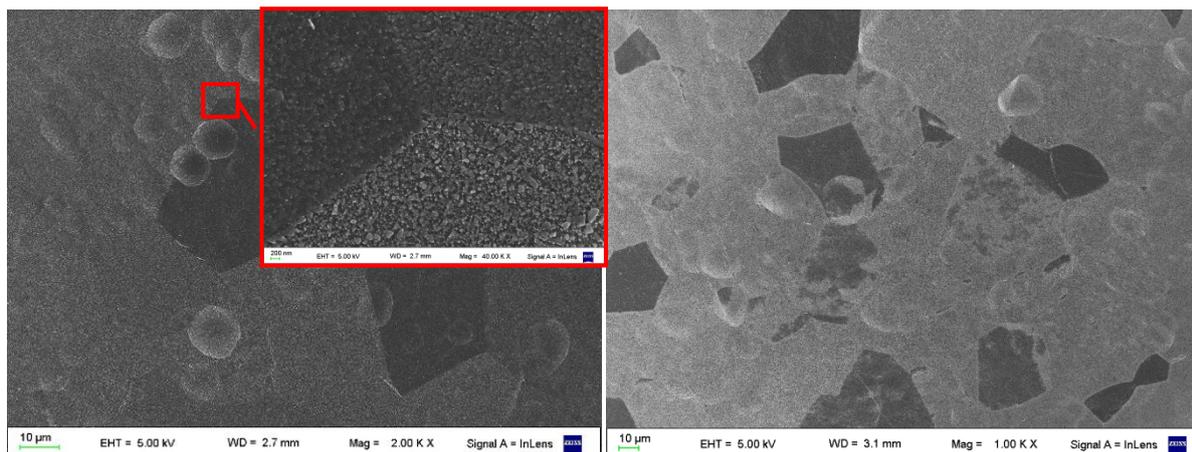


Figura 4.18: Micrográficas electrónicas. Influencia de la textura del sustrato. Probetas (a) HF-V20-**t30**-TT, recubrimiento no nanotubular y (b) HF-V20-**t120**-TT, recubrimiento nanotubular en “zonas claras”.

En particular, la probeta **t30** mostró gran parte de su superficie cubierta por un recubrimiento no nanotubular (inserto Figura 4.18(a)), probablemente como resultado de la influencia de la textura del sustrato [16,17,43] o a la demora experimental al momento de retirar la probeta del electrolito, que produce la disolución del óxido formado previamente.

En la Figura 4.19 se observan los difractogramas de las probetas anodizadas por diferentes tiempos.

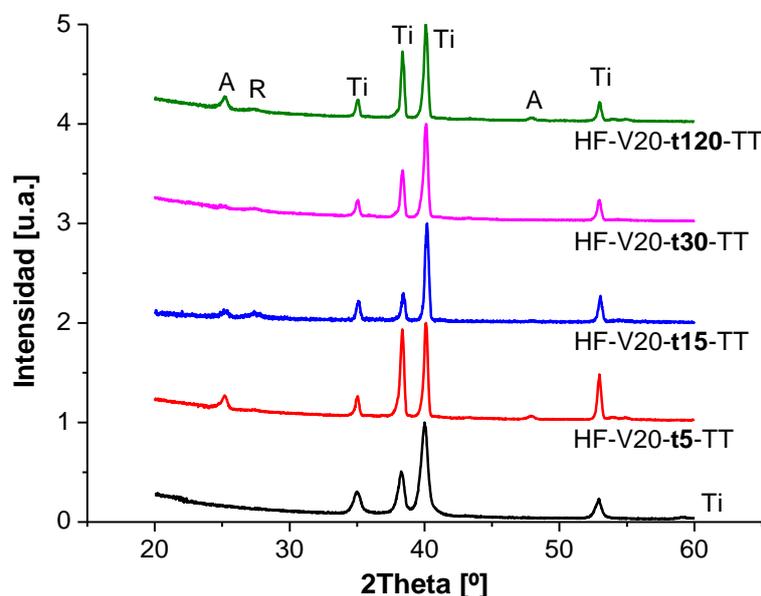


Figura 4.19: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t15**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT.

En todos los difractogramas, se destacan los picos del sustrato, sin una clara diferencia que permita inferir alguna diferencia en el espesor de los recubrimientos. Por otra parte la presencia de anatasa y de rutilo es variada en los recubrimientos, sin una tendencia clara

resultado de la influencia del tiempo. Los valores calculados (Tabla 4.8) dan cuenta de esta observación.

Tabla 4.8: Fracción anatasa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t15**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT.

Muestra	Fracción anatasa
HF-V20- t5 -TT	0,89
HF-V20- t15 -TT	0,40
HF-V20- t30 -TT	0,14
HF-V20- t120 -TT	0,72

El elevado valor de anatasa de la probeta **t5** da cuenta de la elevada cobertura del recubrimiento y el valor obtenido para la probeta **t15** resulta de una cobertura buena. Por otra parte, la probeta **t30** presenta una cobertura baja, predominando el óxido térmico en fase rutilo (R) producto del TT. Finalmente, la probeta **t120** presenta una fracción anatasa elevada, resultado de una cobertura buena y, quizás, de un mayor espesor del recubrimiento.

4.3.2.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 4.20 se muestra la transformación de Cr(VI) lograda empleando recubrimientos obtenidos a diferentes tiempos de anodización. Se puede observar también el resultado correspondiente a la transformación homogénea (blanco).

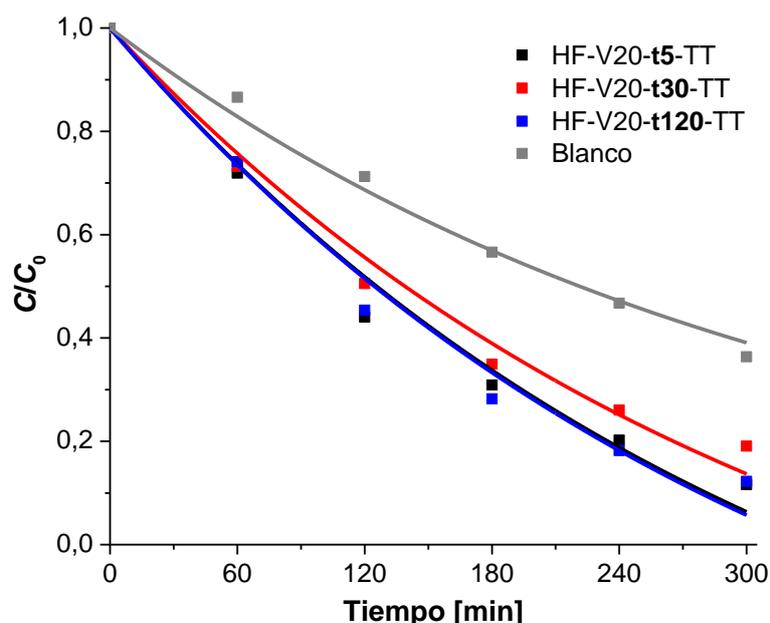


Figura 4.20: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2600$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1.

La probeta **t30** es el recubrimiento que presenta menor actividad fotocatalítica de los ensayados, posiblemente como resultado de una deficiente cobertura del sustrato con las estructuras nanotubulares (Figura 4.18(a)). Por otra parte, los resultados similares de las probetas **t5** y **t120** son el resultado de una mejor cobertura y mayor diámetro de poros, y de un mayor espesor del recubrimiento, respectivamente. En la Tabla 4.6, ajustadas en base a un valor calculado de k_1 de $3,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, se presentan los valores de k_0 y el porcentaje de transformación de Cr(VI).

Tabla 4.9: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-**t5**-TT, HF-V20-**t30**-TT y HF-V20-**t120**-TT.

Muestra	$k_0 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2	% remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	61
HF-V20- t5 -TT	1,68	0,98	94
HF-V20- t30 -TT	1,31	0,98	86
HF-V20- t120 -TT	1,72	0,98	95

4.3.3. Tratamientos térmicos

Se sintetizaron recubrimientos empleando HF 1% como electrolito, en modo potencioestático, realizado en probetas pulidas, durante 15 minutos, anodizado a 15 y 20 V, evaluando la influencia del tratamiento térmico; en la nomenclatura, la variable de interés se destaca en negrita como **TT**.

4.3.3.1. Características de los recubrimientos

En la Figura 4.21 (a) y (b) se observan las micrografías electrónicas de recubrimientos nanotubulares con y sin TT.

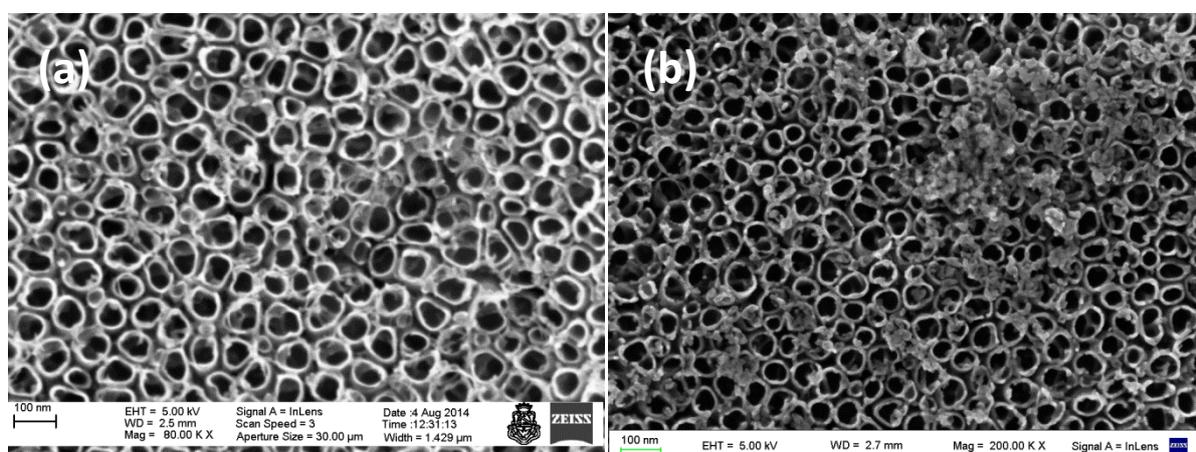


Figura 4.21: Micrografías electrónicas. Influencia del tratamiento térmico. Probetas (a) HF-V15-t15 (b) HF-V15-t15-TT.

No se observan diferencias entre los recubrimientos nanotubulares con y sin tratamiento térmico. En la probeta con TT (Figura 4.21 (b)) es posible observar la formación de una estructura sobre los nanotubos que podría ser un óxido de origen térmico. Los valores de los parámetros morfológicos se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Diámetro interior y espesor de pared. Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V15-t15 y HF-V15-t15-TT.

Muestra	D_i [nm]	W [nm]
HF-V15-t15	48	8
HF-V15-t15-TT	50	8

El tratamiento térmico realizado no tiene influencia sobre los parámetros morfológicos de los nanotubos, lo cual es coincidente con lo reportado por otros autores [40,44].

Los difractogramas de diversas probetas se presentan en la Figura 4.22.

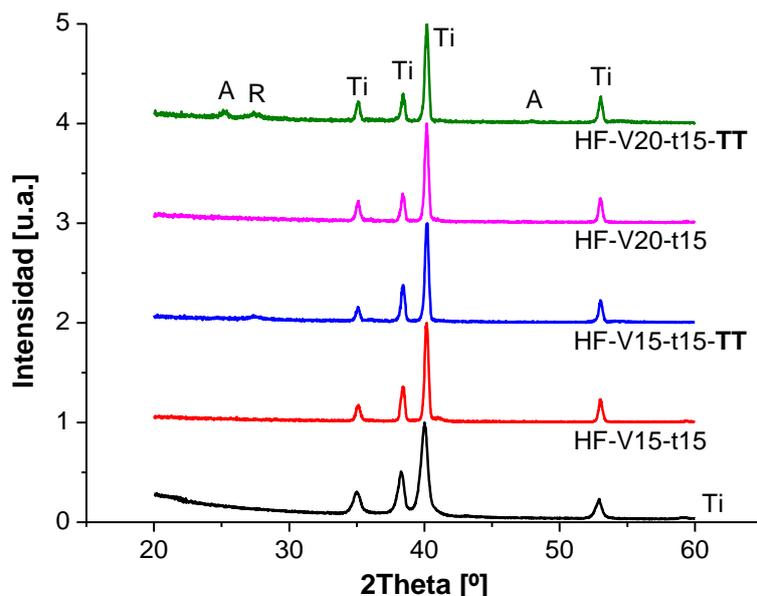


Figura 4.22: Difractogramas normalizados. Influencia del tratamiento térmico. Sustrato (Ti) y probetas HF-V15-t15, HF-V15-t15-TT, HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT.

Los difractogramas de las probetas sin TT no presentan picos de las fases cristalinas del óxido, indicando que son amorfos, mientras que las probetas tratadas térmicamente presentan picos de anatasa y/o rutilo. Los valores calculados de fracción anatasa se observan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Fracción anatasa. Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V15-t15, HF-V15-t15-TT, HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT.

Muestra	Fracción anatasa
HF-V15-t15	Amorfo
HF-V15-t15-TT	0,01
HF-V20-t15	Amorfo
HF-V20-t15-TT	0,40

Los valores de fracción anatasa de la Tabla 4.11 son el resultado de dos fenómenos simultáneos: con el tratamiento térmico, los recubrimientos nanotubulares cristalizan en fase anatasa y en el sustrato se forma un óxido en fase rutilo [15 y referencias ahí citada]; como el espesor del recubrimiento anodizado a 20 V es mayor que el anodizado a 15 V, su proporción de anatasa es mayor.

4.3.3.2. Actividad fotocatalítica

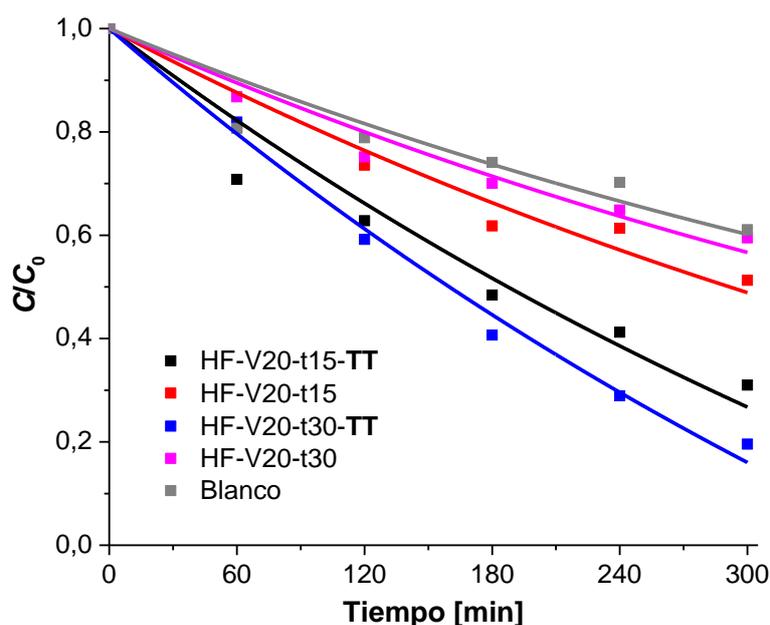


Figura 4.23: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V20-t15, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30 y HF-V20-t30-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 3500 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1.

Todas las muestras, incluyendo aquéllas sin TT, mostraron una transformación de Cr(VI) mayor que la obtenida en ausencia de fotocatalizador (blanco). El valor calculado de k_1 fue de $1,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Los recubrimientos sometidos a TT presentaron mejor actividad que los no tratados, con mayor transformación de Cr(VI) (Tabla 4.12). Esto se explicaría por su mejor cristalinidad.

Tabla 4.12: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V20-t15, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30 y HF-V20-t30-TT.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	40
HF-V20-t15	0,48	0,94	51
HF-V20-t15-TT	1,42	0,94	74
HF-V20-t30	0,15	0,96	43
HF-V20-t30-TT	1,88	0,99	84

4.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron y discutieron los resultados de la síntesis de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica, empleando electrolitos de primera generación. Se evaluó la influencia del voltaje, el tiempo de anodización y el tratamiento térmico sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Los resultados sobresalientes se presentan a continuación:

- ✓ Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares de primera generación pudiéndose identificar por medio de las curvas *J-t* las fases de la anodización asociadas a la formación de estructuras nanotubulares.
- ✓ La formación de los NTC se vio fuertemente influenciada por la textura del sustrato, obteniéndose recubrimientos nanotubulares que cubrieron parcialmente el sustrato.
- ✓ La repetibilidad de la técnica fue buena, aunque no mejor que la lograda durante la síntesis de los recubrimientos porosos.
- ✓ Los nanotubos pudieron ser observados por microscopía electrónica, determinándose su diámetro, espesor de pared, longitud y, empleando un detector EDS, se determinó su composición cuali-cuantitativa.
- ✓ Los recubrimientos anódicos nanotubulares resultaron amorfos luego de la anodización, pero fueron cristalinos (anatasa y/o rutilo) luego del tratamiento térmico.
- ✓ Se realizó un estudio sistemático de la influencia de las variables sobre las características de los recubrimientos: voltaje, tiempo de anodización y tratamiento térmico post-anodización.
- ✓ Todos los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica.

4.5. Referencias

1. Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7), 671-675.

2. Criado, J., Real, C. (1983). Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase → rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 79(12), 2765-2771.
3. Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
4. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.
5. Struers Application Notes: Metallographic preparation of titanium, www.struers.com. Consulta: Junio 2017
6. Delplancke, J. L., Degrez, M., Fontana, A., Winand, R. (1982). Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, 16(2), 153-162.
7. Hrapovic, S., Luan, B. L., D'amours, M., Vatankhah, G., Jerkiewicz, G. (2001). Morphology, chemical composition, and electrochemical characteristics of colored titanium passive layers. *Langmuir*, 17(10), 3051-3060.
8. Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Schuh, C. A. (2008). Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate. *Metallurgical and materials Transactions A*, 39(9), 2143-2147.
9. Vera, M. L. (2013). Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Instituto Sabato. CNEA-UNSAM.
10. Vera, M. L., Alterach, M. Á., Rosenberger, M. R., Lamas, D. G., Schvezov, C. E., Ares, A. E. (2014). Characterization of TiO₂ nanofilms obtained by sol-gel and anodic oxidation. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 4, 10.
11. Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y., Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical engineering physics*, 23(5), 329-346.
12. Vera, M.L., Traid, H.D., Ares, A.E., Litter, M.I. (2014). Fabricación de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica de titanio. Primeros avances. *14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/Iberomat/Materia 2014*. Santa Fe, Argentina. Libro. Artículo Completo.
13. Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334.
14. Oh, H. J., Lee, J. H., Kim, Y. J., Suh, S. J., Lee, J. H., Chi, C. S. (2008). Synthesis of effective titania nanotubes for wastewater purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1), 142-147.
15. Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157.
16. Leonardi, S., Russo, V., Li Bassi, A., Di Fonzo, F., Murray, T. M., Efstathiadis, H., ... Kunze-Liebhäuser, J. (2015). TiO₂ nanotubes: interdependence of substrate grain orientation and growth rate. *ACS applied materials interfaces*, 7(3), 1662-1668.
17. Hermann, R., Uhlemann, M., Wendrock, H., Gerbeth, G., Büchner, B. (2011). Magnetic field controlled single crystal growth and surface modification of titanium alloys exposed for biocompatibility. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 1048-1052.

- 18.** Leonardi, S., Li Bassi, A., Russo, V., Di Fonzo, F., Paschos, O., Murray, T. M., ... Kunze, J. (2011). TiO₂ nanotubes: Interdependence of substrate grain orientation and growth characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(1), 384-392.
- 19.** Marien, C. B., Cottineau, T., Robert, D., Drogui, P. (2016). TiO₂ nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, *194*, 1-6.
- 20.** Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *74*(12), 377-406.
- 21.** Ge, R., Fu, W., Yang, H., Zhang, Y., Zhao, W., Liu, Z., ... Zou, G. (2008). Fabrication and characterization of highly-ordered titania nanotubes via electrochemical anodization. *Materials Letters*, *62*(17), 2688-2691.
- 22.** Xie, Y. (2006). Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode. *Electrochimica Acta*, *51*(17), 3399-3406.
- 23.** Macak, J. M., Taveira, L. V., Tsuchiya, H., Sirotna, K., Macak, J., Schmuki, P. (2006). Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. *Journal of Electroceramics*, *16*(1), 29-34.
- 24.** Dikici, T., Erol, M., Toparli, M., Celik, E. (2014). Characterization and photocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide layer fabricated on pure titanium substrates by the anodic oxidation process. *Ceramics International*, *40*(1), 1587-1591.
- 25.** Zhao, J., Wang, X., Sun, T., Li, L. (2007). Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *Journal of alloys and compounds*, *434*, 792-795.
- 26.** Oh, H. J., Hock, R., Schurr, R., Hölzing, A., Chi, C. S. (2013). Phase transformation and photocatalytic characteristics of anodic TiO₂ nanotubular film. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *74*(5), 708-715.
- 27.** Fujishima, A., Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, *9*(5), 750-760.
- 28.** Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Masahashi, N. (2013). Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*, *283*, 1018-1023.
- 29.** Lamas, D.G. (2009) Incidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.
- 30.** Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Semboshi, S., Masahashi, N. (2009). Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *91*(1), 152-156.
- 31.** Chang, Y. H., Liu, C. M., Cheng, H. E., Chen, C. (2013). Effect of geometric nanostructures on the absorption edges of 1-D and 2-D TiO₂ fabricated by atomic layer deposition. *ACS applied materials interfaces*, *5*(9), 3549-3555.
- 32.** Oh, H. J., Kim, I. K., Jang, K. W., Lee, J. H., Lee, S., Chi, C. S. (2012). Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes. *Metals and Materials International*, *18*(4), 673-677.
- 33.** Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A. (2007). A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(20), 7235-7241.
- 34.** Beranek, R., Hildebrand, H., Schmuki, P. (2003). Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*, *6*(3), B12-B14.

- 35.** Vera, M.L., Traid, H.D., Ares, A.E., Litter, M.I. (2015). Recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica. *15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*. Concepción, Chile. Libro. Resumen.
- 36.** Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.
- 37.** Jaroenworoluck, A., Regonini, D., Bowen, C. R., Stevens, R. (2008). Nucleation and early growth of anodized TiO₂ film. *Journal of Materials Research*, 23(8), 2116-2124.
- 38.** Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 18(1), 156-165.
- 39.** Grimes, C. A., Mor, G. K. (2009). *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. Springer Science Business Media.
- 40.** Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworoluck, A., Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.
- 41.** Smith, Y. R., Kar, A., Subramanian, V. (2009). Investigation of physicochemical parameters that influence photocatalytic degradation of methyl orange over TiO₂ nanotubes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10268-10276.
- 42.** Lee, W. H., Lai, C. W., Hamid, S. B. A. (2015). One-step formation of WO₃-loaded TiO₂ nanotubes composite film for high photocatalytic performance. *Materials*, 8(5), 2139-2153.
- 43.** Vera, M. L., Avalos, M. C., Rosenberger, M. R., Bolmaro, R. E., Schvezov, C. E., Ares, A. E. (2017). Evaluation of the influence of texture and microstructure of titanium substrates on TiO₂ anodic coatings at 60 V. *Materials Characterization*, 131, 348-358.
- 44.** Yu, J., Wang, B. (2010). Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(3), 295-302.

Capítulo 5

Síntesis de recubrimientos nanotubulares de tercera generación

En este capítulo se detalla la parte experimental y se discuten los resultados de la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de TiO₂ empleando un electrolito orgánico, evaluando la influencia de diversas variables de síntesis, voltaje, tiempo de anodización y el tiempo y temperatura del tratamiento térmico post-anodizado, sobre la morfología, estructura cristalina, composición, “bandgap” y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

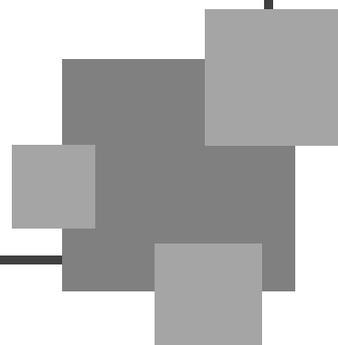


TABLA DE CONTENIDO

5. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE TERCERA

GENERACIÓN	158
5.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	158
5.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento.....	158
5.1.1.1. Sustrato.....	158
5.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos	158
5.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	158
5.1.2. Síntesis de recubrimientos	158
5.1.2.1. Preparación del sustrato.....	158
5.1.2.2. Oxidación anódica.....	158
5.1.2.3. Tratamientos térmicos.....	159
5.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos	159
5.1.3. Caracterización de los recubrimientos.....	160
5.1.3.1. Anodización.....	160
5.1.3.2. Evaluación de la morfología.....	160
5.1.3.3. Determinación de la composición	160
5.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas	160
5.1.3.5. Determinación del <i>bandgap</i>	161
5.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica	161
5.2. RESULTADOS GENERALES Y DISCUSIÓN	161
5.2.1. Síntesis de recubrimientos	161
5.2.1.1. Preparación del sustrato.....	161
5.2.1.2. Oxidación Anódica	161
5.2.2. Resultados generales.....	161
5.2.2.1. Crecimiento anódico	161
5.2.2.2. Morfología	162
5.2.2.3. Estructura cristalina	164
5.2.2.4. Composición.....	165
5.2.2.5. <i>Bandgap</i>	166
5.2.2.6. Actividad fotocatalítica	167
5.3. NANOTUBOS LARGOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS	168
5.3.1. Voltaje	168
5.3.1.1. Crecimiento anódico	168
5.3.1.2. Características de los recubrimientos	169
5.3.1.3. Actividad fotocatalítica	175
5.3.2. Tiempo de anodización	177
5.3.2.1. Crecimiento anódico	177
5.3.2.2. Características de los recubrimientos	177
5.3.2.3. Actividad fotocatalítica	180
5.3.3. Tratamientos térmicos. Influencia del tiempo.....	182
5.3.3.1. Características de los recubrimientos	182
5.3.3.2. Actividad fotocatalítica	184
5.3.4. Tratamientos térmicos. Influencia de la temperatura	186
5.3.4.1. Características de los recubrimientos	186
5.3.4.2. Actividad fotocatalítica	190
5.4. CONCLUSIONES	192
5.5. REFERENCIAS	193

5. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE TERCERA GENERACIÓN

5.1. Desarrollo experimental

5.1.1. Reactivos, insumos y equipamiento

5.1.1.1. Sustrato

El sustrato empleado fue TiG2 en planchas de 2 y 5 cm de ancho y 2 mm de espesor, cuyas especificaciones fueron precisadas en el Capítulo 3, Sección 3.1.1.1.

5.1.1.2. Preparación del sustrato y síntesis de recubrimientos

Los materiales y equipamientos empleados en la preparación del sustrato y la síntesis de los recubrimientos nanotubulares de tercera generación fueron los mismos que los presentados en la Sección 3.1.1.2 del Capítulo 3.

Los reactivos empleados en la síntesis de los recubrimientos fueron los de mejor calidad disponible. Se utilizó etilenglicol (EG, Biopack, 99%), fluoruro de amonio (NH_4F , Biopack) y agua deionizada (conductividad $\approx 0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$, Osmoion, Agua Ultrapura Apema).

5.1.1.3. Ensayos de actividad fotocatalítica

Todos los reactivos y equipamiento empleados en los ensayos de fotocatalisis fueron los mismos que los indicados en la Sección 3.1.1.3 del Capítulo 3.

5.1.2. Síntesis de recubrimientos

5.1.2.1. Preparación del sustrato

Las etapas, materiales, equipamientos y procedimientos empleados para la preparación de los sustratos destinados a la obtención de recubrimientos nanotubulares de tercera generación fueron los mismos que los indicados en la Sección 3.1.2.1 del Capítulo 3, con un acabado superficial hasta pulido con diamante de 1 μm .

5.1.2.2. Oxidación anódica

Durante la anodización se empleó el mismo equipamiento y configuraciones descriptos en la Sección 3.1.2.2 de Capítulo 3.

Se sintetizaron los recubrimientos nanotubulares de tercera generación, a los que denominamos nanotubos largos (NTL) por ser más largos que los descritos en el capítulo anterior. Se utilizó modo potenciostático, empleando como electrolito una solución basada en EG, conteniendo 0,6 % en peso de NH₄F y 3,5 % en peso de agua [1], sin agitación y una temperatura de 25 °C. No se requirió refrigeración. Finalizada la anodización, la probeta fue retirada rápidamente del electrolito e introducida inmediatamente en agua.

Se evaluó la influencia del voltaje, el tiempo de anodización y el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico post-anodización sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos (Tabla 5.1).

Tabla 5.1: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos nanotubulares.

Variable	NTL
Electrolito	Orgánico (EG), NH ₄ F (0,6%), H ₂ O (3,5%)
Voltaje [V]	20 – 60
Tiempo [h]	2 – 8
Tratamiento térmico. Temperatura [°C]	450 – 650
Tratamiento térmico. Tiempo [h]	2 – 4

5.1.2.3. Tratamientos térmicos

Para el tratamiento térmico se emplearon los mismos procedimientos y equipamientos que los descritos en el Capítulo 3, Sección 3.1.2.3. Para los NTL se evaluó la influencia del tiempo (2-4 h) y la temperatura final del tratamiento térmico (450-650 °C) sobre las características de los recubrimientos.

5.1.2.4. Nomenclatura de los recubrimientos

Los NTL se nombran de la siguiente forma: las letras “EG” que indican el electrolito con base de etilenglicol; una letra “V” seguida de un número corresponde al voltaje en voltios; una letra “t” seguida de un número que corresponde al tiempo de anodización en horas; si el recubrimiento tiene tratamiento térmico, al final del nombre se agrega “TT”, seguido de dos números separados por un guión medio que indican la temperatura en grados Celsius y tiempo del tratamiento térmico en horas, respectivamente. Por ejemplo, la muestra EG-V40-t2-TT-650-2 corresponde a un recubrimiento obtenido en una solución de EG, a

40 V, anodizado durante 2 h y sometido a un tratamiento térmico post-anodizado a 650 °C durante 2 h.

5.1.3. Caracterización de los recubrimientos

5.1.3.1. Anodización

Se graficó la evolución temporal de la densidad de corriente en función del tiempo de anodización, $J-t$. Los valores de densidad de corriente se expresan en $A\ m^{-2}$. Para obtener los valores de densidad de corriente se dividieron los datos de corriente registrados por el multímetro por el área de anodización de la probeta.

5.1.3.2. Evaluación de la morfología

Para la observación de la morfología superficial de los recubrimientos se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio Carl Zeiss Supra 40 (Capítulo 3, Sección 3.1.3.2), con las condiciones necesarias para obtener imágenes de alta calidad.

Las micrografías MEB fueron analizadas con el programa ImageJ [2] para determinar el diámetro interno (D_i), el espesor de pared (W) y la longitud (L) de los nanotubos. Los parámetros D_i y W se obtuvieron de las micrografías en vista superior midiendo cada parámetro en 25 tubos. Para poder observar los nanotubos lateralmente fue necesario rasgar la superficie anodizada, lo que produjo el desprendiendo del recubrimiento del sustrato por delaminación y permitió la determinación del parámetro L . Los valores informados son valores promedio.

5.1.3.3. Determinación de la composición

Para la determinación de la composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos se empleó SEM con EDS con el mismo equipamiento y metodología descritos en la Sección 3.1.3.3 del Capítulo 3.

5.1.3.4. Identificación de las estructuras cristalinas

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos se utilizó DRX, con el mismo equipamiento, geometría y metodologías que las presentadas en la Sección 3.1.3.4 del Capítulo 3. La fracción anatasa de los recubrimientos se calculó según lo reportado por Criado y col. [3], presentada en la misma sección.

5.1.3.5. Determinación del *bandgap*

Se empleó DRS con los mismos equipos, técnicas y procedimientos presentados en la Capítulo 3, Sección 3.1.3.5, calculando el *bandgap* por medio de gráficas Tauc [4,5].

5.1.4. Ensayos de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los NTL se determinó evaluando la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA, empleando equipamiento y procedimientos idénticos a los presentados en la Sección 3.1.4 del Capítulo 3. Los datos de transformación del Cr(VI) se graficaron como C/C_0 vs. tiempo, donde C es la concentración de Cr(VI) de la muestra tomada a tiempo t y C_0 es la concentración de Cr(VI) al inicio del ensayo ($t = 0$).

5.2. Resultados generales y discusión

5.2.1. Síntesis de recubrimientos

5.2.1.1. Preparación del sustrato

Las etapas empleadas y resultados de la preparación del sustrato fue idénticas a las presentadas en la Sección 4.2.1.1 del Capítulo 4, permitiendo obtener placas de TiG2 de $30 \times 20 \text{ mm}^2 \times 2 \text{ mm}$ de espesor, pulidas y limpias, listas para la anodización.

5.2.1.2. Oxidación Anódica

De manera similar a lo presentado para NTC (Capítulo 4, Sección 4.2.1.2), durante la anodización se pudo observar la formación de burbujas sobre el cátodo durante todo el ensayo, producto de la evolución de hidrógeno y un leve burbujeo de oxígeno sobre la superficie del ánodo. La dificultad asociada a la reactividad de iones F^- presentes en el electrolito fue sorteada de manera análoga a lo presentado para NTC, presentada en la sección mencionada.

5.2.2. Resultados generales

5.2.2.1. Crecimiento anódico

Experimentalmente, las condiciones de ensayo fueron muy similares a las expuestas para la síntesis de NTC (Capítulo 4, Sección 4.2.2.1).

La observación de las curvas $J-t$, permitieron identificar claramente las 3 fases de la formación de recubrimientos nanotubulares, descritas en el Capítulo 2, Sección 2.5.2.

5.2.2.2. Morfología

En todos los casos, los NTL presentaron superficies de color gris, con heterogeneidades visibles a ojo desnudo en la mayoría de las probetas (Figura 5.1).

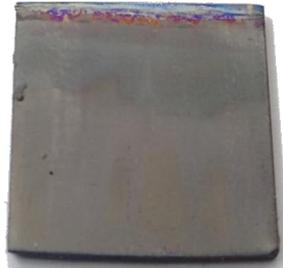


Figura 5.1: Fotografía de probeta con recubrimiento de NTL. Heterogeneidad superficial. EG-V40-t2-TT-450-2.

Las micrográficas electrónicas de los recubrimientos NTL mostraron la presencia de los nanotubos desde una vista superior, pudiendo ser observado el borde superior de los tubos (pared) como circunferencias en gris claro y el interior de los tubos y el espacio entre tubos en negro. La observación lateral de los tubos permitió la determinación de su longitud (Figura 5.2).

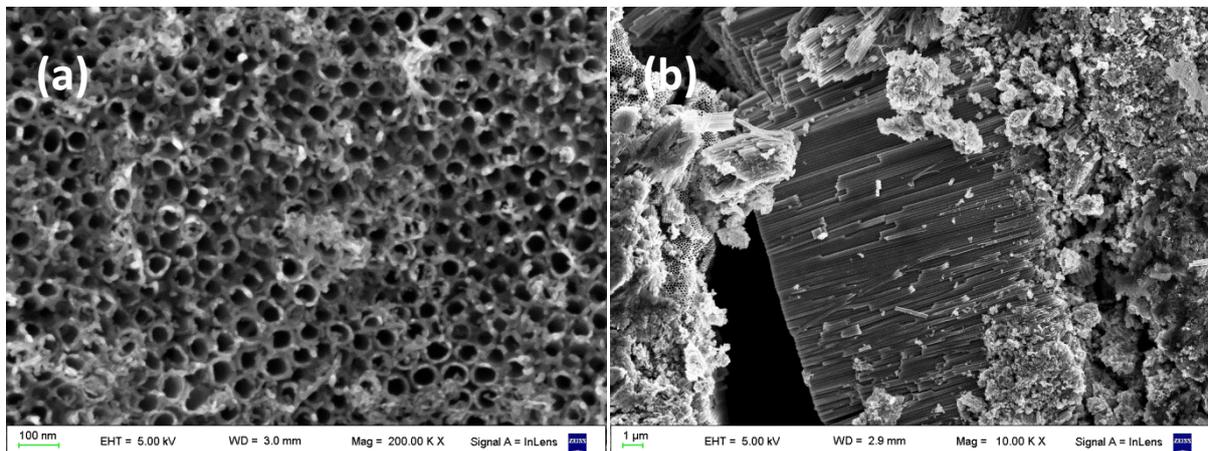


Figura 5.2: Micrográficas electrónicas. Recubrimientos NTL. (a) EG-V20-t2-TT-450-2, vista superior y (b) EG-V60-t2, vista lateral.

A diferencia de los NTC, la mayoría de los NTL presentaron en la parte superior de los nanotubos una estructura extendida de manera homogénea en la superficie del material, definida en la bibliografía como “nanopastos” [6,7], “nanocables” [8] o “picos” [9]. En esta

Tesis se utiliza “nanopastos” por ser la que mejor representa la morfología hallada. En la Figura 5.3 se observan micrografías que muestran estas estructuras.

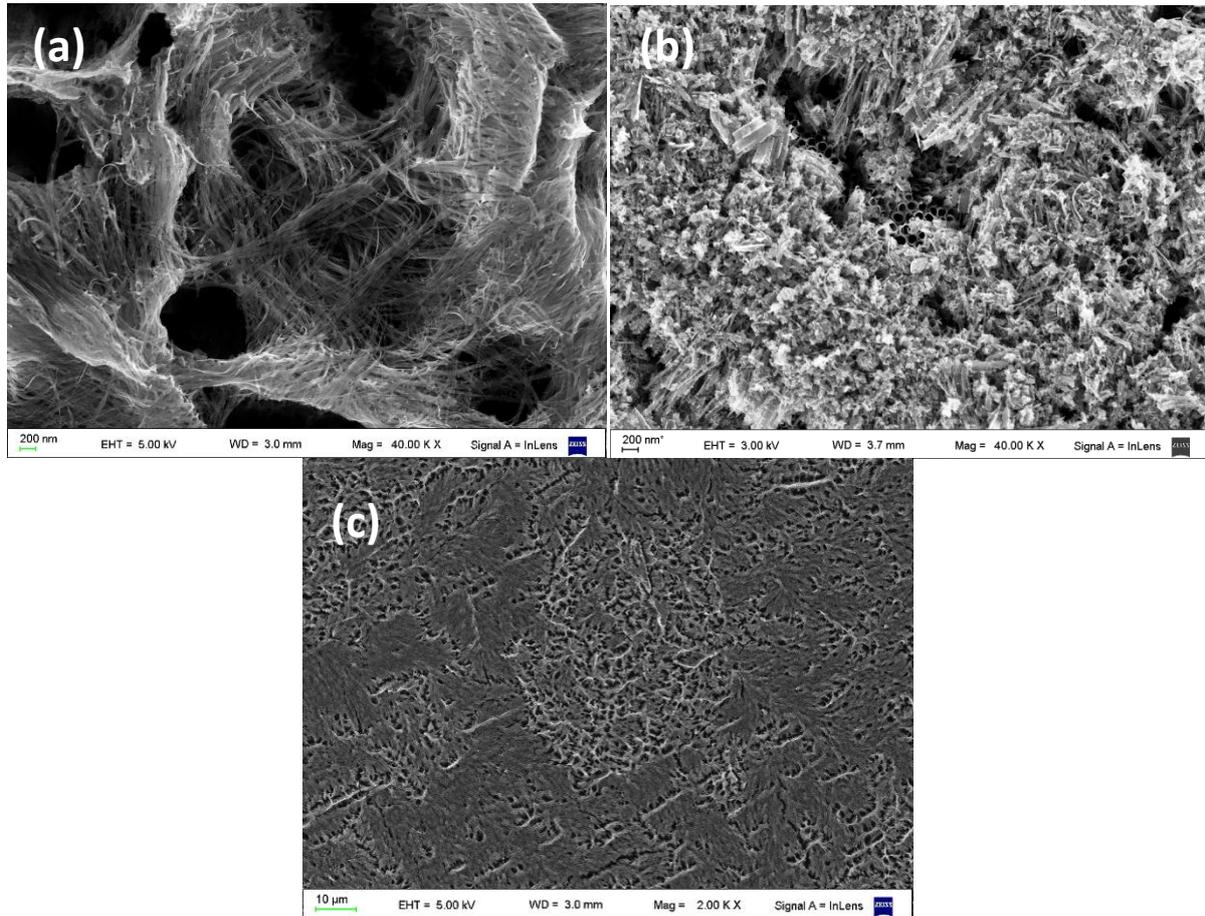


Figura 5.3: Micrografías electrónicas. Nanopastos obtenidos durante la síntesis de NTL. (a) EG-V60-t2, (b) EG-V45-t2-TT y (c) EG-V60-t2-TT-450-2.

Estas estructuras están asociadas al doblamiento y colapso de los nanotubos formados en las primeras etapas de la anodización por la disolución parcial de sus paredes debido a la relativamente baja disolución de los mismos en electrolitos orgánicos [9,10]. Si bien en la bibliografía se reportan diferentes métodos para evitar su formación o para removerlos una vez formados [1,9,11,12], su presencia podría ser favorable en procesos de fotocatalisis heterogénea dada su elevada área superficial, lo que se analiza en la Sección 5.3.1.3.

La determinación de los parámetros morfológicos de los nanotubos se vio dificultada por la presencia de los nanopastos, debiendo hallar las zonas “más limpias” para poder realizar las mediciones.

Otro detalle, en mayor o menor medida observado en totalidad de los NTL, es la presencia de estrías en la pared de los nanotubos (Figura 5.4). Estas estructuras están

asociadas a la presencia de agua en el electrolito que, en una concentración mayor al 0,5% [13,14], promueve la evolución de oxígeno durante la formación de los nanotubos [15].

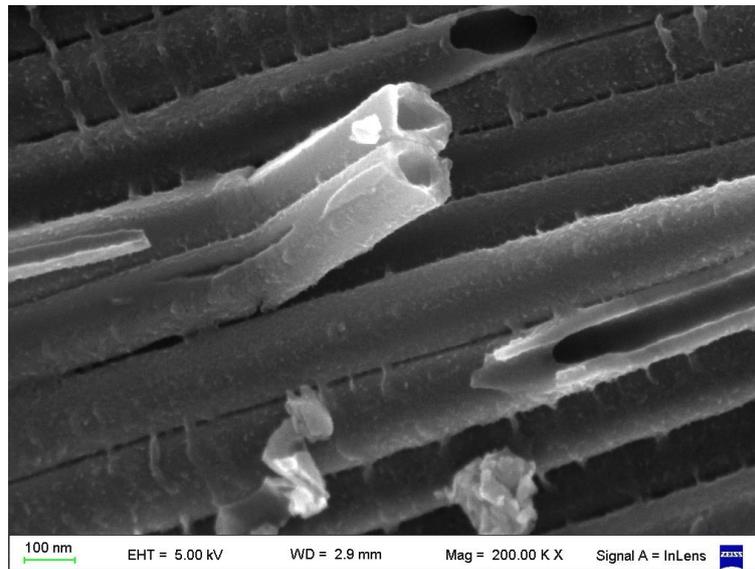


Figura 5.4: Micrografías electrónicas. Estrías en la pared de los NTL. Probeta EG-V60-t2.

Como se ha mencionado previamente en las Sección 3.2.2.1 del Capítulo 3 y la Sección 4.2.2.2 del Capítulo 4, la determinación de área superficial de los recubrimientos por técnicas como BET adolece de diversas imprecisiones que podrían generar diferencias entre el área superficial determinada y el área fotoactiva. Se plantea la evaluación de parámetros objetivos de las estructuras nanotubulares, determinados a partir de las micrografías electrónicas como el diámetro interno (D_i), el espesor de pared (W) y la longitud (L), que permiten evaluar la influencia de las diferentes variables de síntesis estudiadas sobre parámetros morfológicos del recubrimiento.

Se destaca que, habiendo trabajado en el rango de variables reportado en la bibliografía para la formación de NTL [9], en la totalidad de los casos fue posible obtener recubrimientos nanotubulares cuya cobertura del sustrato fue total, a diferencia de lo presentado en la síntesis de NTC, Sección 4.2.2.2, Capítulo 4. Esto permite afirmar que la influencia de la textura del sustrato es menor en la formación de NTL que para NTC.

5.2.2.3. Estructura cristalina

La formación de estructuras nanotubulares por anodización resultan amorfas y requieren ser tratadas térmicamente para inducir la cristalización, preferentemente en fase anatasa [16-21].

Los difractogramas de DRX de los recubrimientos NTL demostraron que los óxidos son amorfos luego de la anodización, con picos sólo del Ti del sustrato. Por otro lado, en los difractogramas de los recubrimientos con tratamiento térmico post-anodización, se observaron picos de las fases cristalinas de TiO_2 , anatasa (A) y/o rutilo (R) (Figura 5.5).

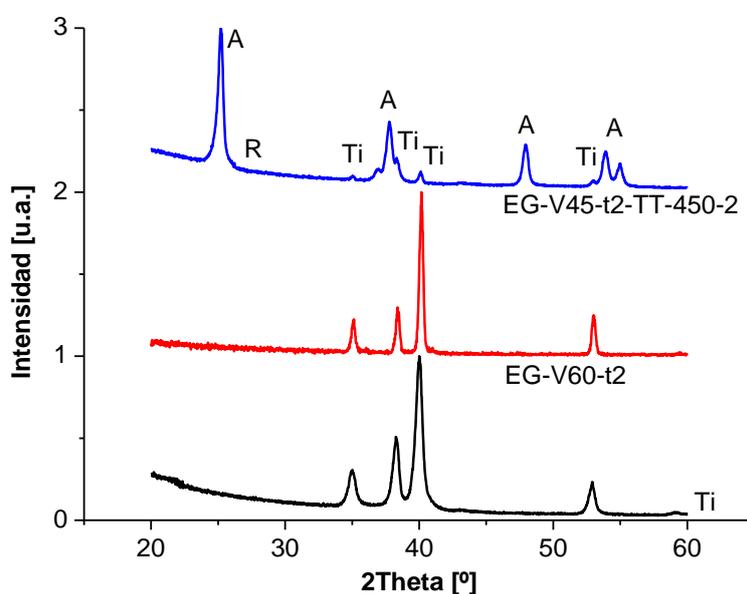


Figura 5.5: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas EG-V60-t2 y EG-V45-t2-TT-450-2. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En general, los picos del sustrato fueron más débiles en NTL que en NTC, como resultado del mayor espesor de los recubrimientos de NTL [22].

5.2.2.4. Composición

En la Figura 5.6 y la Tabla 5.2 se presenta respectivamente el análisis composicional y la composición cuali-cuantitativa de un recubrimiento nanotubular representativos. En la Figura 5.6 se observan: picos a los 0,452, 4,512 y 4,933 keV coincidentes con las señales de los decaimientos $L_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\beta 1}$ del Ti que se corresponde con el conteo proveniente tanto del óxido como del sustrato; un pico a los 0,525 keV correspondiente al decaimiento $K_{\alpha 1}$ del O, resultado de la existencia de un recubrimiento de TiO_2 ; un pico a los 0,277 keV correspondiente al decaimiento $K_{\alpha 1}$ del C, que puede ser explicado por el remanente del electrolito empleado y; dos picos a los 0,572 y 5,415 keV correspondiente a los decaimientos $L_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 1}$ del Cr, resultado de su adsorción en el TiO_2 durante el ensayo de fotocatalisis, realizado antes de la determinación composicional [23,24].

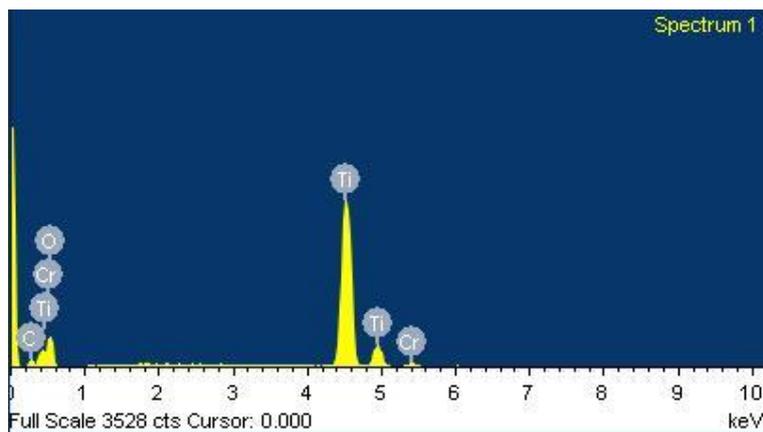


Figura 5.6: Análisis composicional de un recubrimiento. Probeta EG-V40-t5-TT-450-2

Tabla 5.2: Composición cuali-cuantitativa. Probeta EG-V40-t5-TT-450-2.

Elemento	% atómico
Ti	27,72
O	63,50
C	8,15
Cr	0,63

Todos los recubrimientos de NTL presentaron composiciones muy similares, con presencia de Cr en aquellas determinaciones realizadas luego de los ensayos de fotocatalisis y sin diferencia significativas entre probetas, razón por la cual tales resultados son obviados en el desarrollo de este Capítulo.

5.2.2.5. Bandgap

Los NTL tratados térmicamente (no amorfos) tienen valores de *bandgap* próximos a los esperables para la fracción cristalina del recubrimiento, teniendo como referencia los valores de 3,2 y 3 eV para las fases cristalinas puras anatasa y rutilo, respectivamente [25]. En la Figura 5.7 se presenta un ejemplo de la gráfica de reflectancia difusa y gráfica Tauc de un recubrimiento nanotubular de tercera generación.

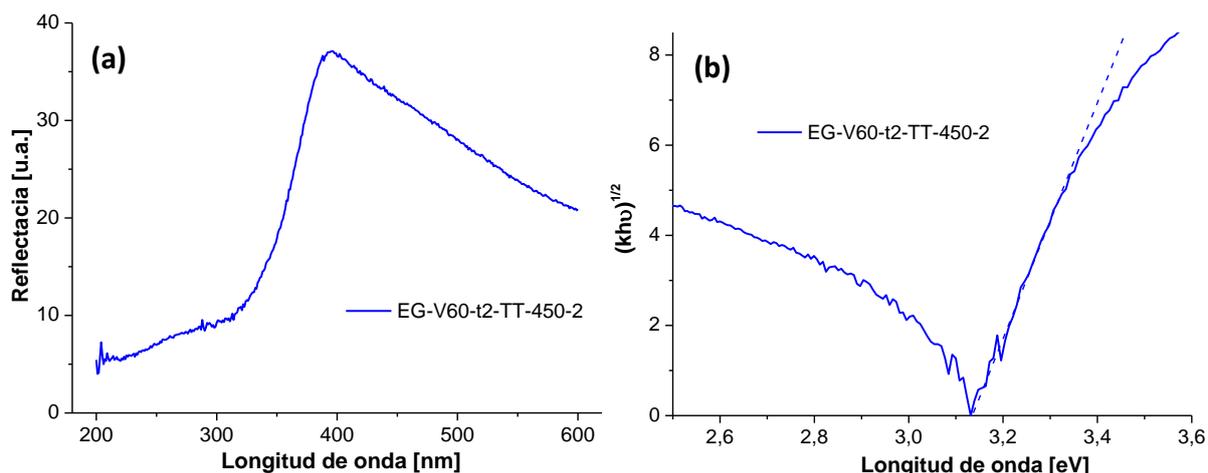


Figura 5.7: Probeta EG-V60-t2-TT-450-2 (a) Espectro de reflectancia difusa y (b) gráfica Tauc.

5.2.2.6. Actividad fotocatalítica

Los datos de transformación de Cr(VI) se graficaron como C_i/C_0 en función del tiempo de irradiación. Primero se realizó el ajuste de las curvas de transformación homogénea del Cr(VI), en ausencia del fotocatalizador (blanco), empleando una ecuación de orden uno (Ecuación 1):

$$\frac{C_i}{C_0} = e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.1)$$

donde C_i es la concentración de Cr(VI) en cada muestra y C_0 es la concentración de Cr(VI) al inicio del ensayo, k_1 es la constante cinética de primer orden asociada a la fotorreducción homogénea del Cr(VI) y t es el tiempo de ensayo transcurrido.

Se realizaron ajustes preliminares de las transformaciones de Cr(VI) en presencia de EDTA logradas con los NTL empleando régimen cinético de dos constantes, orden uno y orden cero, descrito en la Sección 3.2.2.5 del Capítulo 3. Sin embargo, se observó que este modelo no ajustaba adecuadamente, frecuentemente con valores de R^2 por debajo de 0,9. Por lo tanto, se optó por la aplicación de un modelo con una única constante cinética de pseudo-primer orden (k_1'), que represente la cinética conjunta de la transformación homogénea y la transformación heterogénea en la superficie de los nanotubos.

$$\frac{C_i}{C_0} = e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.2)$$

De este modo se obtuvieron mejores ajustes, con valores de $R^2 \geq 0,98$ en todos los casos.

La diferencia en el régimen cinético entre los recubrimientos porosos (Sección 3.2.2.5, Capítulo 3) y los NTC (Sección 4.2.2.6, Capítulo 4) con los NTL puede ser atribuida a la elevada área superficial de los NTL que no permite que la superficie esté permanentemente saturada de Cr(VI), de modo tal que la velocidad de transformación de Cr(VI) dependería de su concentración en solución [7].

Se destaca que la totalidad de los NTL presentaron actividad fotocatalítica, evidenciada por una transformación mayor a la del blanco.

5.3. Nanotubos largos. Influencia de las variables de síntesis

5.3.1. Voltaje

Se sintetizaron recubrimientos empleando como electrolito una solución 0,6% p/p de NH_4F y 3,5% de agua en EG, en modo potencioestático, durante 2 h, realizado en probetas pulidas, con tratamiento post-anodización (450 °C, 2 h) evaluando la influencia del voltaje de anodización, empleando cinco niveles: 20, 30, 40, 50 y 60 V; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **V20**, **V30**, **V40**, **V50** y **V60**, respectivamente.

5.3.1.1. Crecimiento anódico

En la Figura 5.8 se muestra la evolución temporal de la densidad de corriente para probetas anodizadas a diferentes voltajes, graficando las 2 h de anodización (Figura 5.8 (a)) y detallando los primeros 300 s (Figura 5.8 (b)).

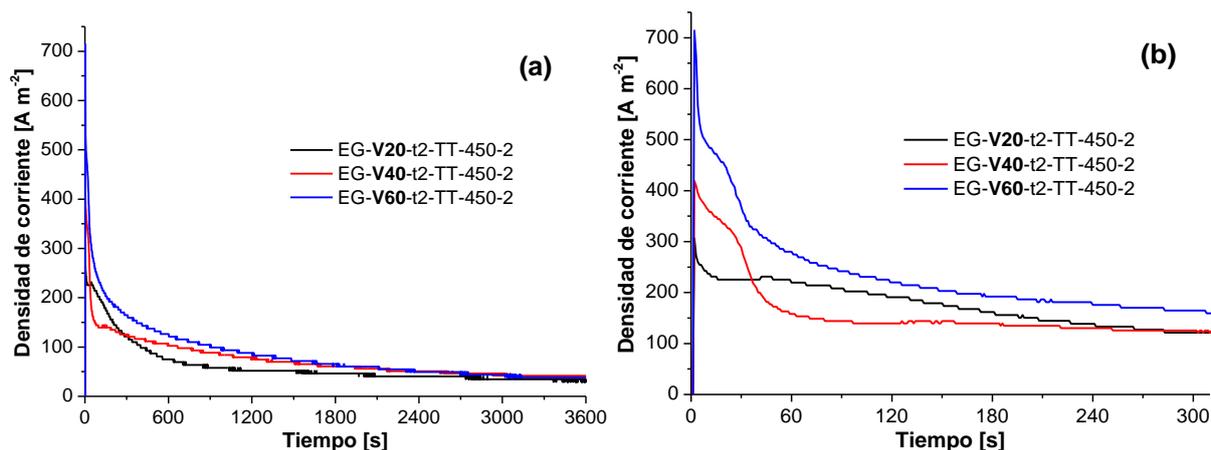


Figura 5.8: Evolución temporal de la densidad de corriente. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, y EG-V60-t2-TT-450-2. (a) tiempo de anodización completo (b) detalle de los primeros 300 s.

El comportamiento observado se corresponde con el esperado para la formación de estructuras nanotubulares [13]: al inicio un descenso rápido de la densidad de corriente, seguido de un cambio de pendiente asociado a la formación de solubles $[\text{TiF}_6]^{2-}$ y una corriente constante no nula hacia el final de la anodización. La densidad de equilibrio no mostró una tendencia clara con el voltaje empelado (Figura 5.8 (a)) y el pico inicial de las curvas aumentaron con el incremento de voltaje (Figura 5.8 (b)). El inicio de la fase-II se produjo a los 20 s de anodización.

5.3.1.2. Características de los recubrimientos

En la Figura 5.9 se presentan micrografías electrónicas de recubrimientos NTL sintetizados a diferentes voltajes.

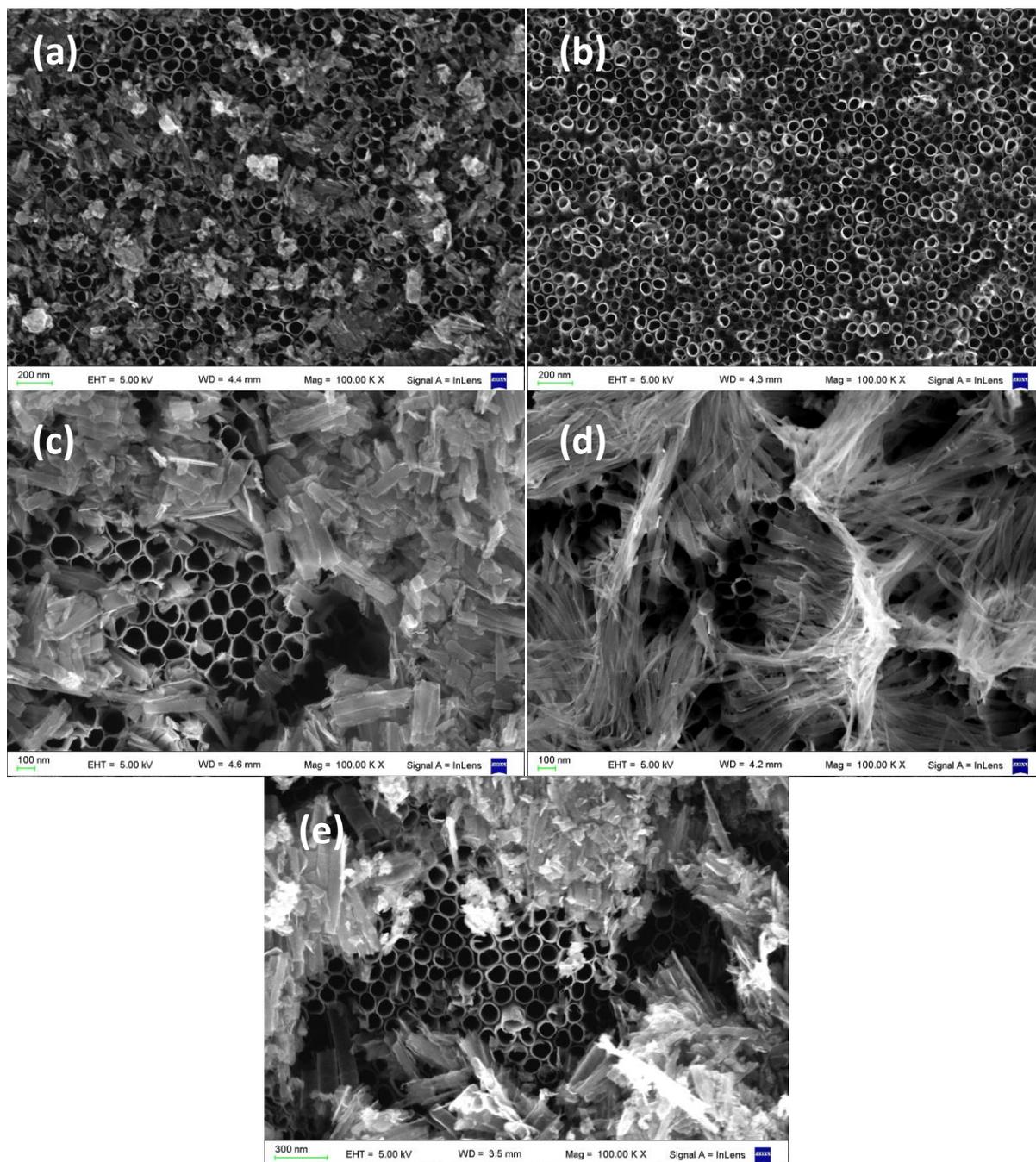


Figura 5.9: Microscopía electrónica. Influencia del voltaje. Probetas (a) EG-V20-t2-TT-450-2, (b) EG-V30-t2-TT-450-2, (c) EG-V40-t2-TT-450-2, (d) EG-V50-t2-TT-450-2 y (e) EG-V60-t2-TT-450-2.

Se puede observar cómo, a medida que aumenta el voltaje, se densifica progresivamente la estructura de nanopastos [6], permitiendo ver fácilmente la parte superior abierta de los nanotubos sintetizados a 20 V hasta dificultar la observación de los nanotubos sintetizados a 60 V.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores calculados de los parámetros morfológicos de los NTL, evaluando la influencia del voltaje.

Tabla 5.3: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2.

Muestra	Di [nm]	W [nm]	L [μm]
EG-V20-t2-TT-450-2	40	14	1
EG-V30-t2-TT-450-2	60	15	2
EG-V40-t2-TT-450-2	82	15	3
EG-V50-t2-TT-450-2	93	20	8
EG-V60-t2-TT-450-2	97	21	15

Se puede observar que los valores de los parámetros morfológicos aumentan cuando se emplean voltajes mayores. Esto es consistente con lo presentado por diversos autores que sostienen que la utilización de mayores voltajes en electrolitos orgánicos incrementa la velocidad de crecimiento, disminuyendo la disolución e induciendo la formación de nanotubos más largos y con mayor diámetro [9,26,27].

Se destaca que a partir de los 50 V se observó un desprendimiento parcial de los recubrimientos nanotubulares, lo que permitió observar la parte inferior de los tubos, que mostraron tener su base cerrada de manera hemisférica [13]; el patrón que quedaba en el sustrato luego del desprendimiento de los nanotubos [28]; y del recubrimiento visto en perspectiva [13] (Figura 5.10).

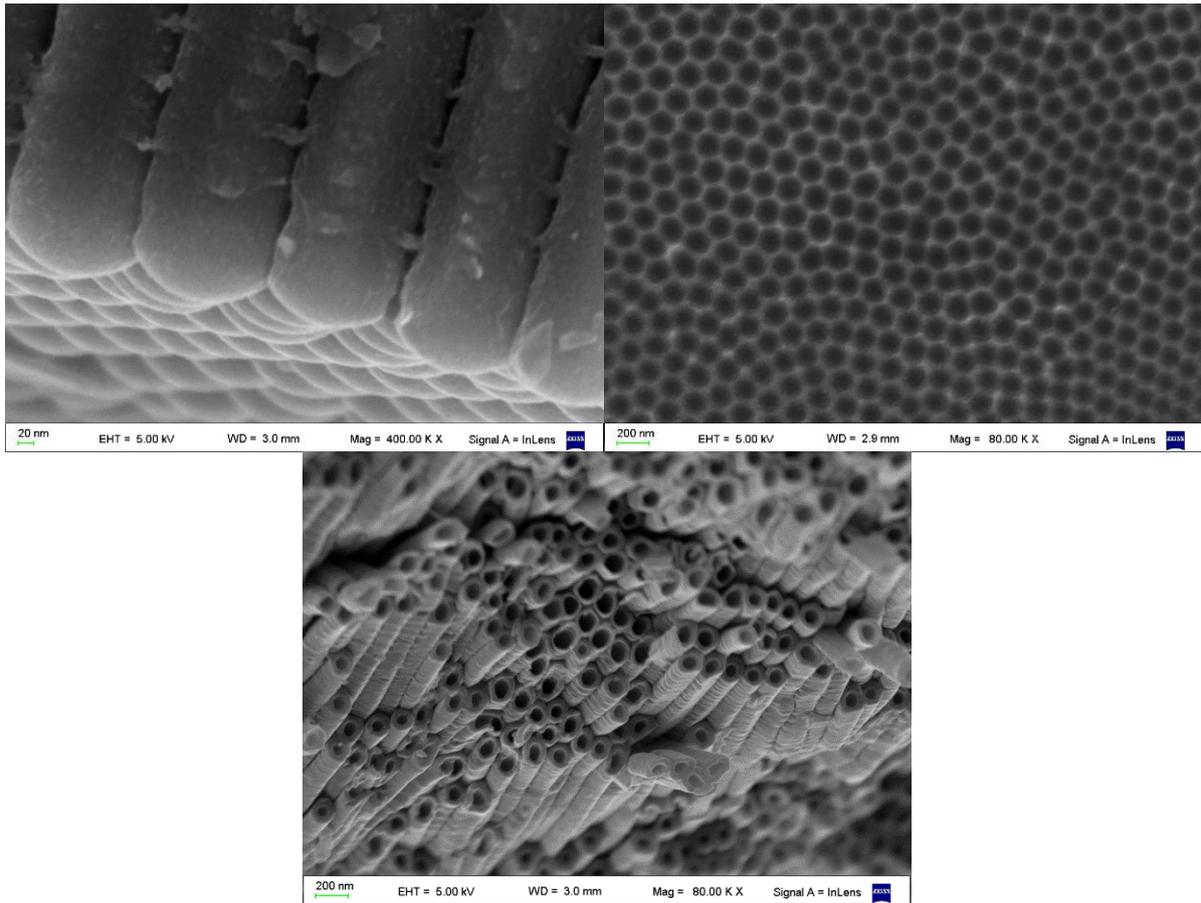


Figura 5.10: Microscopía electrónica. (a) EG-V60-t2, parte inferior de los nanotubos (b) EG-V60-t2, patrón en el sustrato luego del desprendimiento de los nanotubos y (c) EG-V60-t2-TT-450-2, vista en perspectiva de los nanotubos.

La morfología de la parte inferior de los tubos (Figura 5.10(a)), sumada a la estructura nanotubular, son evidencia de que los procesos asociados a la formación de nanotubos reportados en la bibliografía [9] son representativos de los procesos que dieron lugar a los nanotubos reportados en esta Tesis.

En la Figura 5.11 se presentan los difractogramas del sustrato de Ti y de probetas anodizadas a diferentes voltajes.

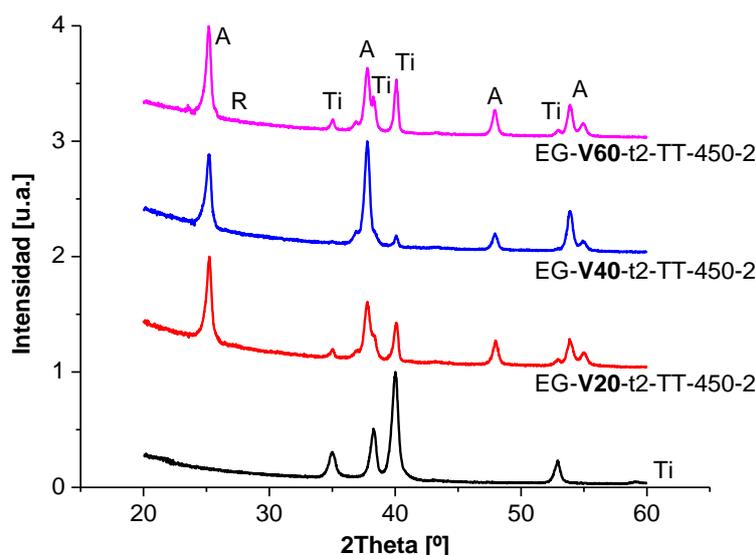


Figura 5.11: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, y EG-V60-t2-TT-450-2.

Se puede observar que, además de los picos correspondientes al sustrato, hay únicamente picos de la fase cristalina anatasa [29], lo que resulta en una fracción anatasa igual a 1 para todos estos recubrimientos NTL. Esto es atribuido a que los cristales de anatasa con un tamaño por debajo de un valor crítico (~ 45 nm [30]) presentan un menor valor de energía libre [25,31,32], haciéndolos más estables que los cristales de rutilo. Resultado del espesor de las paredes de los nanotubos (≤ 20 nm), es natural pensar que la fase A se encuentra estabilizada por su dimensión nanométrica. La estabilidad de la fase A en nanotubos se discute más profundamente en la sub-sección 5.3.4.

Si bien el óxido ubicado debajo de los nanotubos podría permanecer como R [33], los picos de esta fase no son observados en los espectros de DRX como resultado de la gran longitud de los nanotubos obtenidos en electrolitos orgánicos que hace predominar la fase A [33,34].

Se destaca de los espectros de DRX la intensidad relativa de los picos de los planos (101) y (004) de la fase A ($\sim 25,3^\circ$ y $\sim 37,8^\circ$, respectivamente). La relación (101)/(004) reportada para la fase pura es de 5:1 [35] mientras que en los NTL sintetizados la relación es mucho menor (Tabla 5.4).

Tabla 5.4: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2.

Muestra	(101)/(004)
Fase pura	5
EG-V20-t2-TT-450-2	1,57
EG-V40-t2-TT-450-2	0,82
EG-V60-t2-TT-450-2	1,38

Es posible que la relación de planos (101)/(004) sea algo mayor a la presentada como resultado del solapamiento parcial del plano (004) con un pico del sustrato y el plano (103) de la anatasa (~37°). Sin embargo, la relación (101)/(004) presenta una disminución significativa que constituye un ordenamiento preferencial en las estructuras nanotubulares sintetizadas.

En la Figura 5.12 se presentan las gráficas Tauc para los recubrimientos nanotubulares obtenidos empleando diferentes voltajes de anodización.

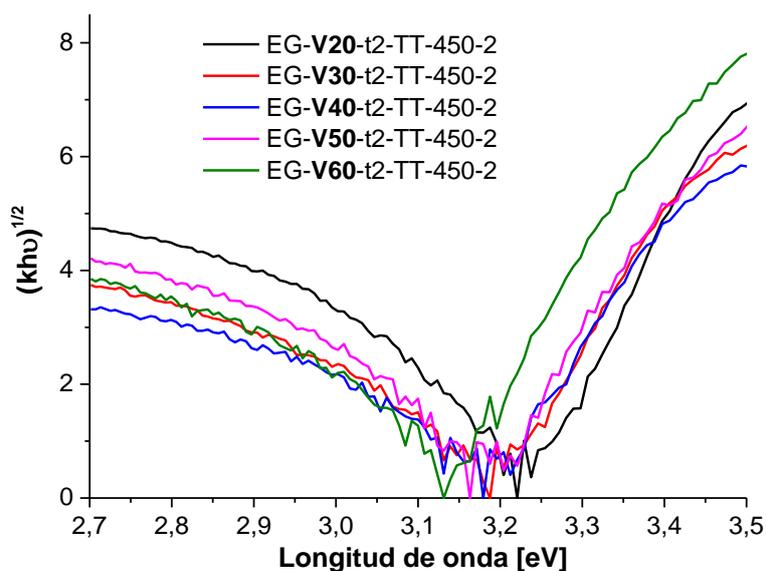


Figura 5.12: Gráficas Tauc. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2.

Se puede observar similitud entre las curvas. Los valores de *bandgap* calculados (Tabla 5.5) se ubican en torno a los 3,2 eV. Esto es consistente con lo observado en los espectros de DRX donde los únicos picos observables eran los de la fase anatasa cuyo valor de *bandgap* es de 3,2 eV [25].

Tabla 5.5: *Bandgap*. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2..

Muestra	<i>Bandgap</i>
EG-V20-t2-TT-450-2	3,23
EG-V30-t2-TT-450-2	3,20
EG-V40-t2-TT-450-2	3,18
EG-V50-t2-TT-450-2	3,20
EG-V60-t2-TT-450-2	3,14

5.3.1.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 5.13 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) empleando recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes de anodización. Se puede observar además el ajuste correspondiente a la transformación homogénea (blanco).

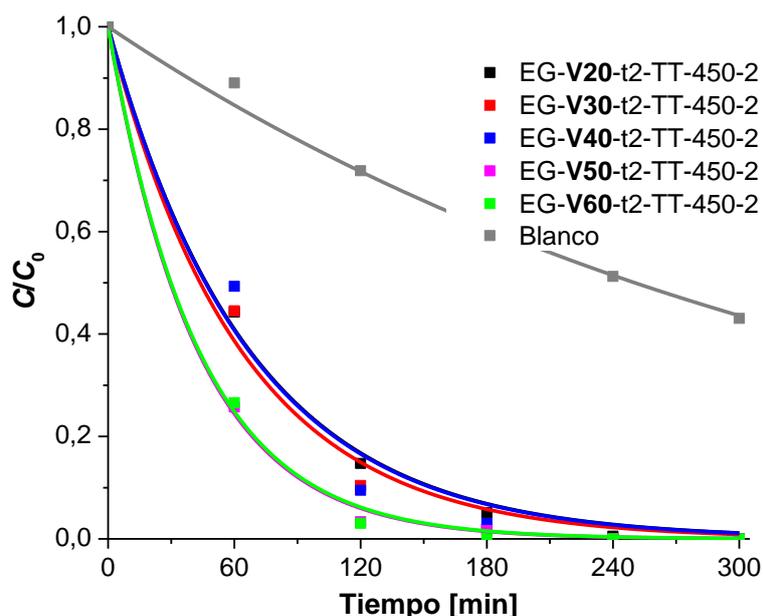


Figura 5.13: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2700$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2.

Las constantes cinéticas de pseudo-primer orden calculadas se presentan en la Tabla 5.6. El valor de k_1 obtenido del ajuste de la transformación homogénea es de $2,77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$)

Tabla 5.6: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.13. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2.

Muestra	$k_1' \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	% remoción de Cr (VI)
Blanco	—	—	56
EG-V20-t2-TT-450-2	1,48	0,99	100 ^a
EG-V30-t2-TT-450-2	1,58	0,99	100 ^a
EG-V40-t2-TT-450-2	1,49	0,98	100 ^a
EG-V50-t2-TT-450-2	2,35	0,99	100 ^b
EG-V60-t2-TT-450-2	2,32	0,99	100 ^b

^(a)240 y ^(b)210 min, tiempos requeridos para transformación total del Cr(VI).

La totalidad de los recubrimientos NTL permitieron la reducción del 100% de Cr(VI), a los 240 min para las probetas **V20**, **V30** y **V40** y a los 210 min para las probetas **V50** y **V60**.

El incremento de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos resultado del empleo de un voltaje mayor pone de manifiesto que la actividad fotocatalítica depende de la accesibilidad de la luz y los reactivos a los nanotubos, facilitada por un mayor diámetro de tubos y del contenido de TiO₂ del recubrimiento, producto de un mayor espesor de pared y longitud de los nanotubos [7].

Se destaca que el valor de k_1' de la probeta **V40** es, en términos comparativos, menor al esperado. Esto podría ser el resultado de la relación de planos (101)/(004) de la fase anatasa presentada en la Sección 5.3.1.2. Wang y col. [36 y referencias ahí citadas] mencionan que las reacciones reductivas ocurren principalmente en el plano (101), con lo cual, una menor relación (101)/(004) reduciría el desempeño del fotocatalizador, de manera consistente con lo presentado anteriormente.

Por otra parte, se destaca que en términos globales la existencia de la estructura de nanopastos no actuó en detrimento de la actividad fotocatalítica en la transformación de Cr(VI), probablemente como resultado conjunto de la masa de TiO₂ cristalino y el área superficial de estas estructuras. Un efecto contrario fue informado por Mazzarolo y col. [37] en la transformación del colorante AO7, que atribuyen la disminución de la actividad de los recubrimientos a la dificultad que los nanopastos producen al acceso de los reactivos a la superficie de los nanotubos.

5.3.2. Tiempo de anodización

Se sintetizaron recubrimientos empleando como electrolito una solución 0,6% /p de NH_4F y 3,5% de agua en EG, en modo potencioestático, a un voltaje de 45 V, realizado en probetas pulidas, con tratamiento post-anodización (450 °C, 2 h) evaluando la influencia del tiempo de anodización, empleando cuatro niveles: 2, 4, 6 y 8 h; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **t2**, **t4**, **t6** y **t8**, respectivamente.

5.3.2.1. Crecimiento anódico

En la Figura 5.14 se presenta la curva $J-t$, de la probeta **t8**, representativa de las restantes y en la cual se pueden observar las tres etapas en la síntesis de recubrimientos nanotubulares. Un detalle de los primeros 30 minutos de anodización se presenta en el inserto de la figura.

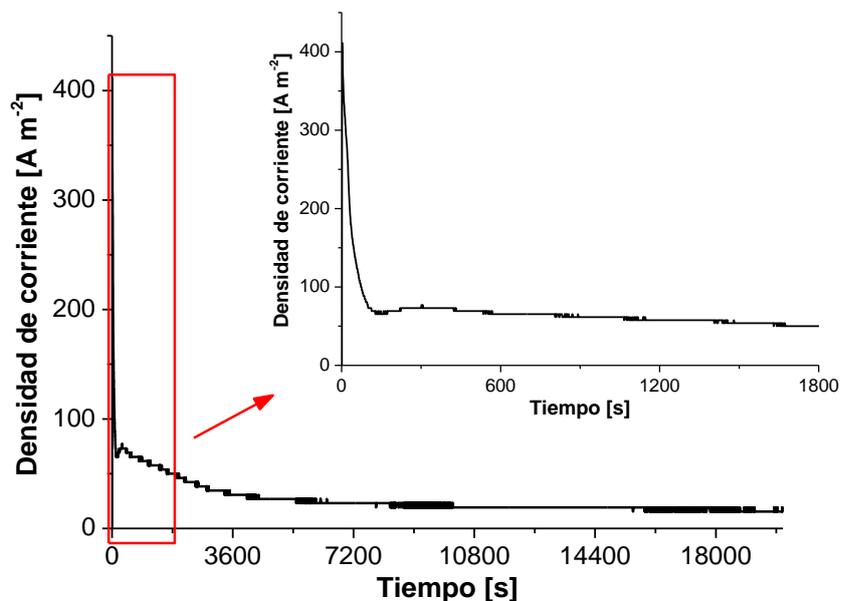


Figura 5.14: Evolución temporal de la densidad de corriente. Probeta EG-V45-**t8**-TT-450-2.

Se puede observar que la densidad de corriente prácticamente no presenta variación luego de las 2 h de anodización, con un descenso lento y progresivo de la densidad de corriente [13]. Esto tiene correlato en las micrografías que se presentan en la siguiente subsección.

5.3.2.2. Características de los recubrimientos

De la Figura 5.15 se puede observar la morfología de los recubrimientos nanotubulares de las probetas EG-V45-**t2**-TT-450-2 y EG-V45-**t8**-TT-450-2.

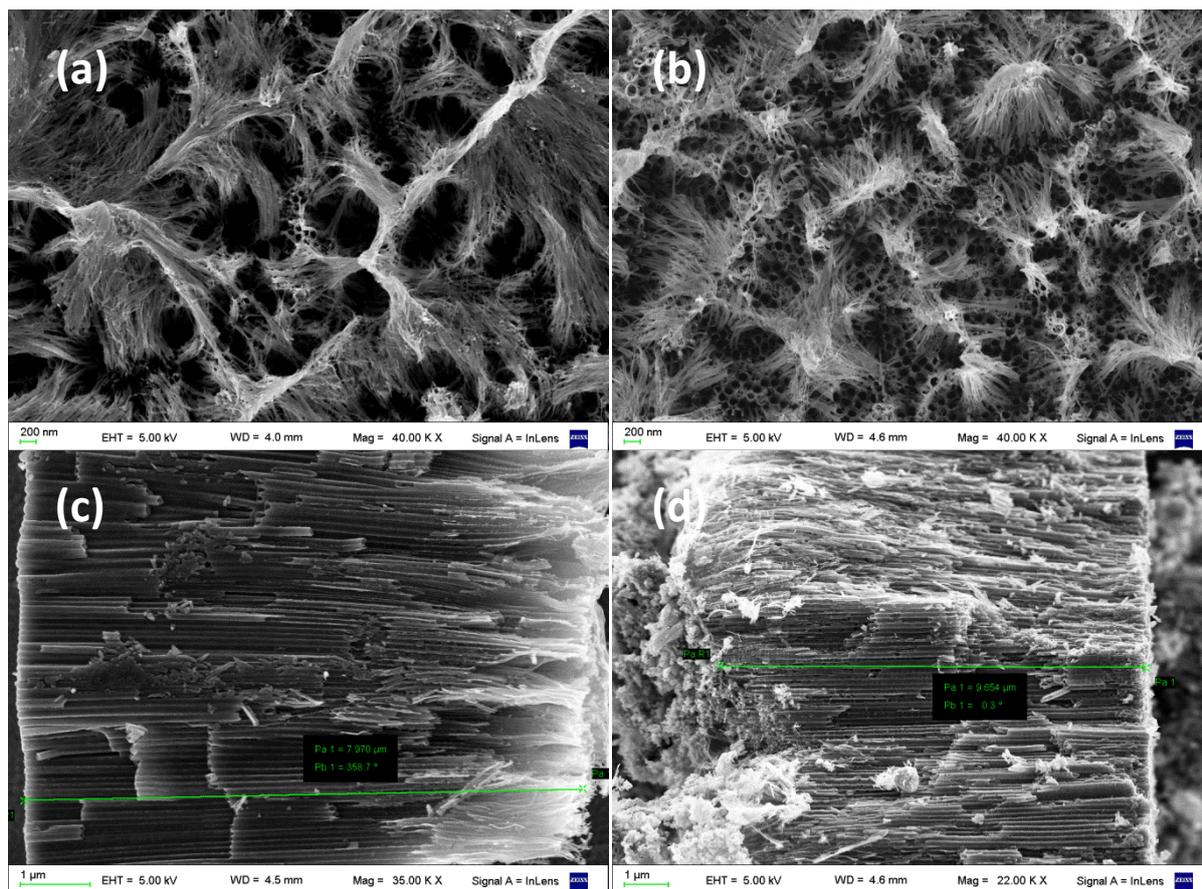


Figura 5.15: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas: (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t8-TT-450-2, vista superior (c) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral y (d) EG-V45-t8-TT-450-2, vista lateral

Tabla 5.7: Diámetro interno, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2.

Muestra	Di [nm]	W [nm]	L [μ m]
EG-V45-t2-TT-450-2	84	19	8
EG-V45-t8-TT-450-2	98	22	9,7

Se puede observar un incremento de la totalidad de los parámetros característicos de los nanotubos con el tiempo de anodizado, con valores consistentes con lo publicado por otros autores [38] y con una influencia similar a la informada por Regonini y col. [9], quienes indicaron que la realización de anodizaciones durante tiempos más prolongados incrementa la longitud de los nanotubos. En contraposición, Sreekantan y col. [26] hallaron que, empleando un electrolito orgánico diferente (glicerol 85% con 6% p/p de EG y 5% p/p NH_4F), superados los 30 min de anodización el diámetro de los nanotubos permanece invariable, aunque informan que el cátodo empleado afecta la morfología de las estructuras nanotubulares.

En la Figura 5.16 se observan los difractogramas de las probetas **t2**, **t4**, **t6** y **t8**.

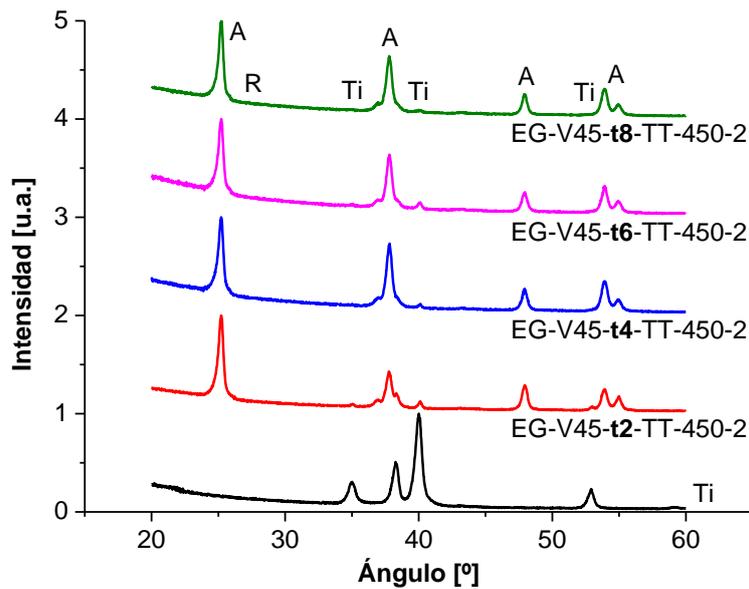


Figura 5.16: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-**t2**-TT-450-2, EG-V45-**t4**-TT-450-2, EG-V45-**t6**-TT-450-2 y EG-V45-**t8**-TT-450-2.

Se puede observar que en todos difractogramas de los recubrimientos aparecen débiles picos del sustrato (Ti) y picos de anatasa, con ausencia de los picos de rutilo, lo que representa una fracción anatasa igual a 1 [39].

Por otra parte, la relación (101)/(004) (anatasa pura 5:1 [35]) parece estabilizarse en torno a 1,5 cuando la anodización supera las 4 h (Tabla 5.8).

Tabla 5.8: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-**t2**-TT-450-2, EG-V45-**t4**-TT-450-2, EG-V45-**t6**-TT-450-2 y EG-V45-**t8**-TT-450-2.

Muestra	(101)/(004)
Fase pura	5
EG-V45- t2 -TT-450-2	2,33
EG-V45- t4 -TT-450-2	1,37
EG-V45- t6 -TT-450-2	1,57
EG-V45- t8 -TT-450-2	1,56

En la Figura 5.17 se presentan las gráficas Tauc para los recubrimientos NTL obtenidos empleando diferentes voltajes de anodización.

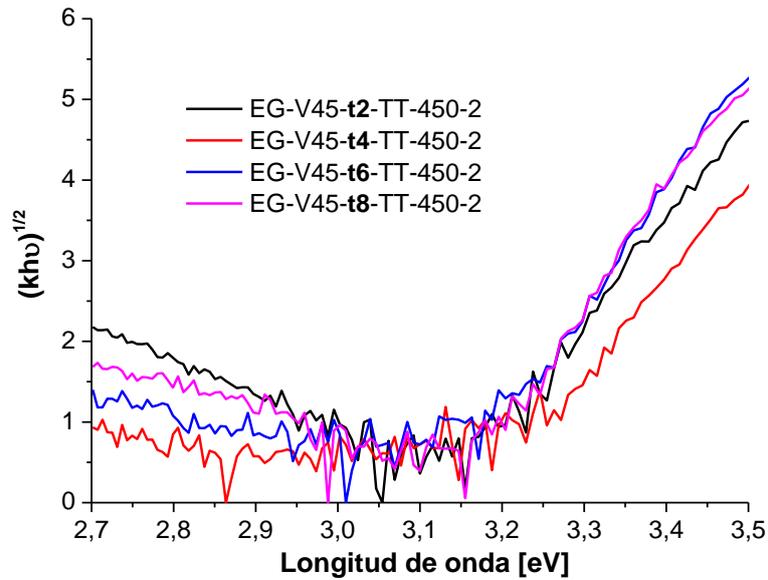


Figura 5.17: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2.

Se puede observar similitud entre las curvas de los recubrimientos anodizados durante diferentes tiempos, con valores de *bandgap* en torno a los 3,2 eV, coincidentes con el valor de la fase A [25].

5.3.2.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura 5.18 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) empleando recubrimientos NTL obtenidos con diferentes tiempos de anodización y también el ajuste correspondiente a la transformación homogénea (blanco), con un valor de $k_1 = 0,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

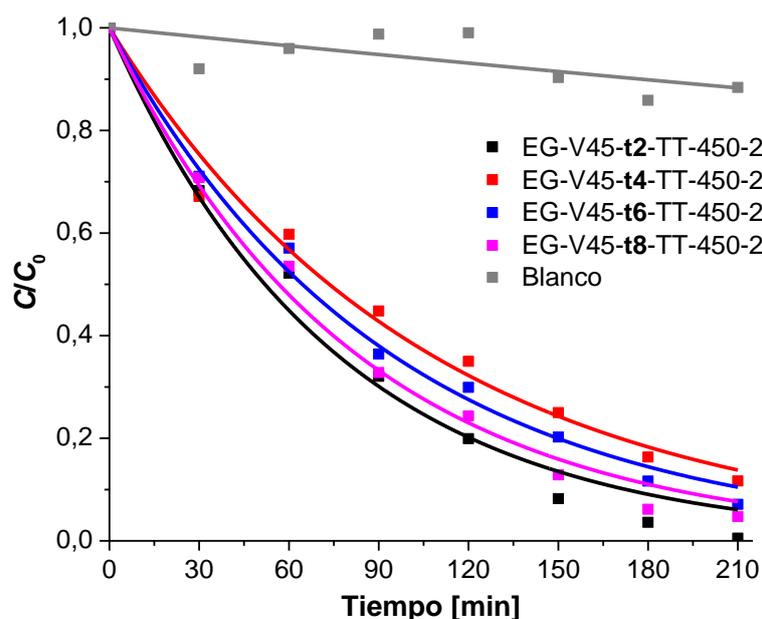


Figura 5.18: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-**t2**-TT-450-2, EG-V45-**t4**-TT-450-2, EG-V45-**t6**-TT-450-2 y EG-V45-**t8**-TT-450-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2.

Se observa que la probeta **t2** es la que presenta la mayor actividad fotocatalítica, sin influencia clara del tiempo de anodización sobre la actividad de los recubrimientos. Evaluando las curvas $J-t$, la morfología o el *bandgap* no se hallan correlaciones con estos resultados. Sin embargo, se correlacionan bien con la relación de planos A (101)/(004) presentada en la Sección 5.3.2.2: un incremento en la cantidad relativa del plano (101) estaría asociado a un incremento de la actividad fotorreductiva del TiO_2 [36 y referencias ahí citadas].

Tabla 5.9: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.18. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-**t2**-TT-450-2, EG-V45-**t4**-TT-450-2, EG-V45-**t6**-TT-450-2 y EG-V45-**t8**-TT-450-2.

Muestra	$k_1' \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	% remoción de Cr (VI)
Blanco	—	—	12
EG-V45- t2 -TT-450-2	1,33	0,98	94
EG-V45- t4 -TT-450-2	0,94	0,98	86
EG-V45- t6 -TT-450-2	1,08	0,99	90
EG-V45- t8 -TT-450-2	1,22	0,99	92

5.3.3. Tratamientos térmicos. Influencia del tiempo.

Se sintetizaron recubrimientos empleando como electrolito una solución 0,6% p/p de NH_4F y 3,5% p/p de agua en EG, en modo potencioestático, a un voltaje de 45 V durante 2 h, en probetas pulidas, realizando el TT a 450°C y evaluando la influencia del tiempo del TT, empleando dos niveles: 2 y 4 h; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **TT-450-2** y **TT-450-4**, respectivamente.

5.3.3.1. Características de los recubrimientos

En la Figura 5.19 se observan las micrografías MEB de probetas tratadas térmicamente durante diferentes tiempos.

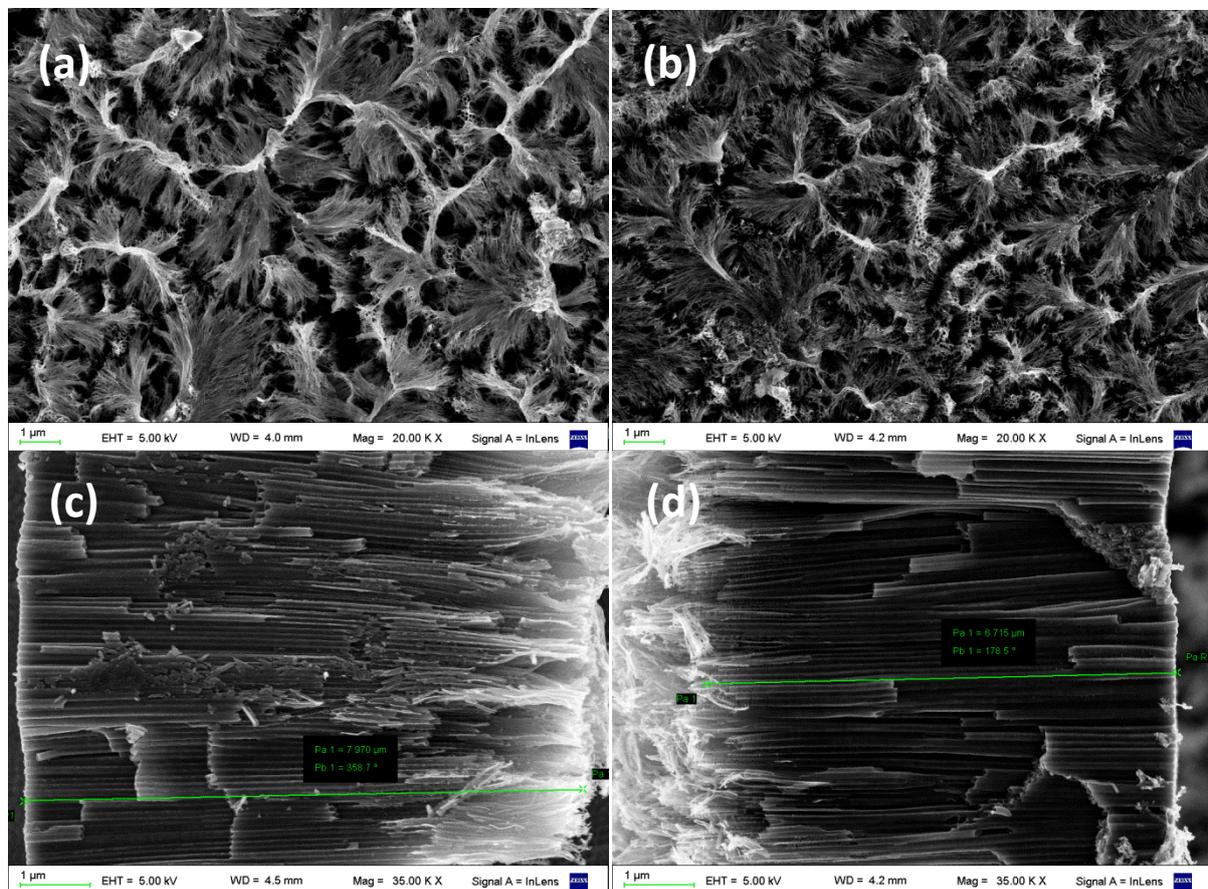


Figura 5.19: Micrografías electrónicas. Probetas (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t2-TT-450-4, vista superior (c) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral y (d) EG-V45-t2-TT-450-4, vista lateral.

Se puede observar que un tratamiento térmico más prolongado ocasiona el colapso parcial de los nanopastos ubicados en la parte superior de los tubos. Esto puede ser observado tanto en la vista superior de los tubos ((a) vs. (b)), por el cambio en la morfología, como en la vista lateral ((c) vs. (d)), donde la longitud se reduce de $\sim 8 \mu\text{m}$ a $\sim 7 \mu\text{m}$. El colapso parcial de

estas estructuras podría estar asociado a la incipiente formación de la fase R, relacionada, además, al colapso de los nanotubos [33]. En la Tabla 5.11 se presentan los valores calculados de los parámetros morfológicos de los NTL.

Tabla 5.10: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.

Muestra	Di [nm]	W [nm]	L [μm]
EG-V45-t2-TT-450-2	85	17	8
EG-V45-t2-TT-450-4	84	19	7

Se puede observar que el TT prolongado de 4 h no causó modificación en los valores de diámetro ni de espesor de pared de los nanotubos. Por otra parte, en las micrografías correspondientes a la probeta con tratamiento térmico más prolongado se observan líneas, similares a bordes de grano, unidos unos con otros en las paredes de los nanotubos, producto de la formación de los cristales de anatasa [33,40].

Los difractogramas de ambas probetas anodizadas y del sustrato son presentados en la Figura 5.20, y los valores de fracción anatasa calculados, en la Tabla 5.11.

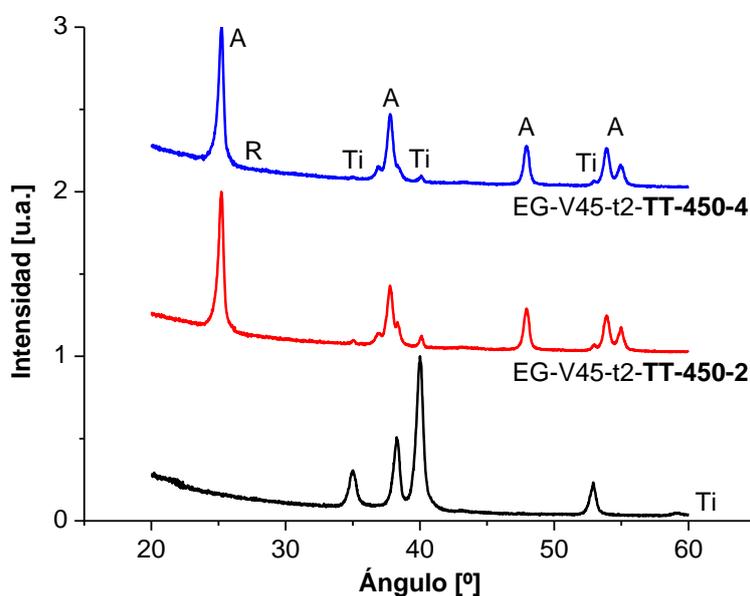


Figura 5.20: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de TT. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.

Se puede observar en los difractogramas de ambos recubrimientos débiles picos del sustrato (Ti) y únicamente picos de anatasa, de similar intensidad, lo que representa una

fracción anatasa igual a 1, indicando que la utilización de tiempos de tratamiento térmico más prolongados no modifica significativamente la cristalinidad del óxido.

Por otra parte, en lo referente a la relación de los picos (101) y (004) de A, se puede observar que un mayor tiempo de TT parece inducir un ordenamiento cristalino en el plano (004) (Tabla 5.11).

Tabla 5.11: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.

Muestra	(101)/(004)
Fase pura	5
EG-V45-t2-TT-450-2	2,33
EG-V45-t2-TT-450-4	2,12

Se puede observar en la Figura 5.21 que el tiempo no tiene influencia sobre el *bandgap* del recubrimiento, con valores en torno a los 3,2 eV.

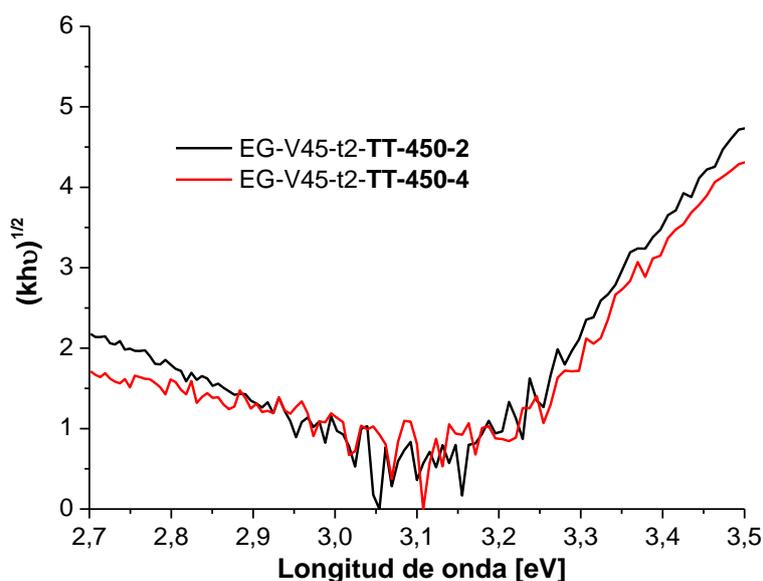


Figura 5.21: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.

5.3.3.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura 5.21 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) obtenidas por las probetas anodizadas durante diferentes tiempos, en comparación con la transformación homogénea (blanco).

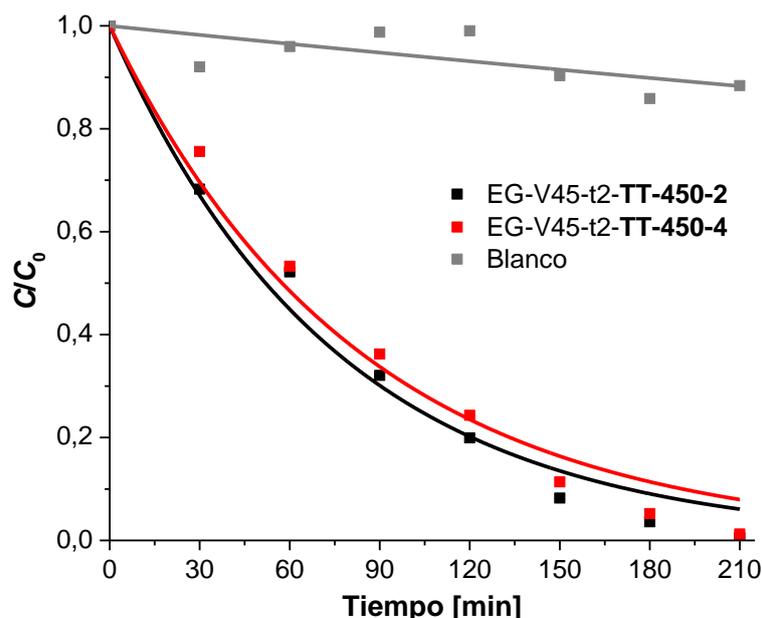


Figura 5.22: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2.

Se observa que ambas probetas mostraron una transformación de Cr(VI) al final de experimento muy superior a la obtenida por el solo efecto de la luz UV (blanco, $k_1 = 0,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,99$), denotando actividad fotocatalítica.

Tabla 5.12: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.22. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.

Muestra	$k_1' \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	% remoción de Cr (VI)
Blanco	—	—	12
EG-V45-t2-TT-450-2	1,33	0,98	94
EG-V45-t2-TT-450-4	1,21	0,98	92

En ambos casos, llegado a los 210 min de ensayo la transformación de Cr(VI) fue casi total. El descenso de la actividad evidenciado con el aumento del tiempo de TT podría ser, en suma, el resultado del colapso parcial de los nanopastos, la accesibilidad de los reactivos a la superficie de los tubos y la relación de planos (101)/(004). De todas maneras, vale destacar que la diferencia es relativamente baja, del orden del 10%.

5.3.4. Tratamientos térmicos. Influencia de la temperatura

Se sintetizaron recubrimientos empleando como electrolito una solución 0,6% p/p de NH_4F y 3,5% p/p de agua en EG, en modo potencioestático, a un voltaje de 45 V durante 2 h, en probetas pulidas, realizando el TT durante 2 h a tres temperaturas diferentes: 450, 550 y 650 °C; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **TT-450-2**, **TT-550-2** y **TT-650-2**, respectivamente.

5.3.4.1. Características de los recubrimientos

En la Figura 5.23 se observan las micrográficas MEB de probetas con TT realizados a diferentes temperaturas.

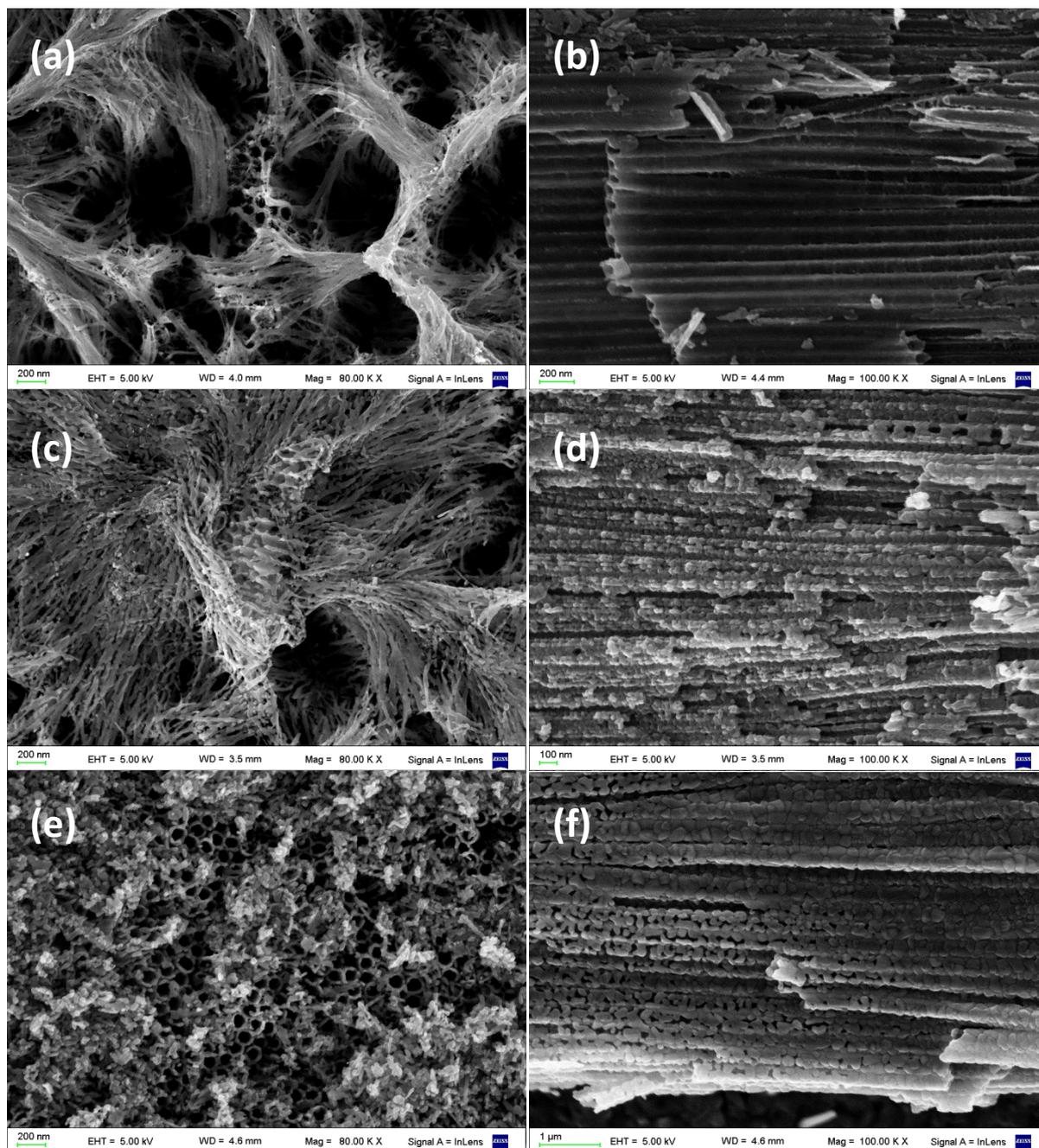


Figura 5.23: Micrografías electrónicas. Influencia de la temperatura del TT. Probetas (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral, (c) EG-V45-t2-TT-550-2, vista superior, (d) EG-V45-t2-TT-550-2, vista lateral, (e) EG-V45-t2-TT-650-2, vista superior, (f) EG-V45-t2-TT-650-2, vista lateral.

Se puede observar la formación de protuberancias en la superficie de los nanotubos a partir de los 550 °C (Figura 5.22 (d)) y pueden distinguirse cristales individuales de ~70 nm en la superficie cuando los nanotubos fueron tratados térmicamente a 650 °C (Figura 5.23 (f) y Figura 5.24). Esta evolución de la morfología de la pared de los nanotubos es demostrativa del proceso de nucleación y crecimiento por el cual se da primero la transformación de fase amorfa a anatasa y, cuando los cristales de anatasa alcanzan un tamaño crítico, se produce la

transformación de anatasa a rutilo [32]. Yu y col. [41] postulan una secuencia de estas etapas asociando cristalinidad con morfología.

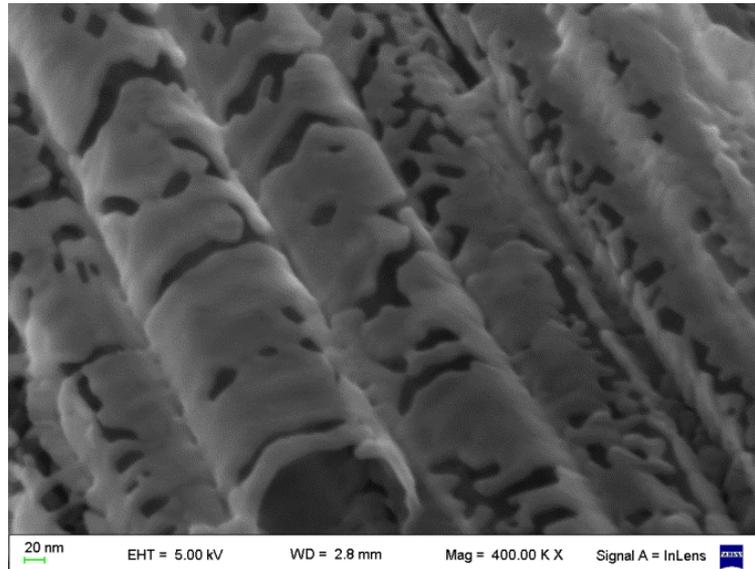


Figura 5.24: Micrografías electrónicas. Influencia de la temperatura del TT. Probeta EG-V45-t2-TT-650-2.

Los parámetros morfológicos se presentan en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2.

Muestra	Di [nm]	W [nm]	L [μm]
EG-V45-t2-TT-450-2	85	17	8
EG-V45-t2-TT-550-2	85	17	5
EG-V45-t2-TT-650-2	86	18	7

Se puede observar que la temperatura del tratamiento térmico no tuvo un efecto significativo sobre los parámetros morfológicos de los nanotubos. El incremento en el espesor de las paredes podría ser el resultado de la presencia del óxido en la superficie de los tubos [29].

Los difractogramas de diversas probetas son presentados en la Figura 5.25.

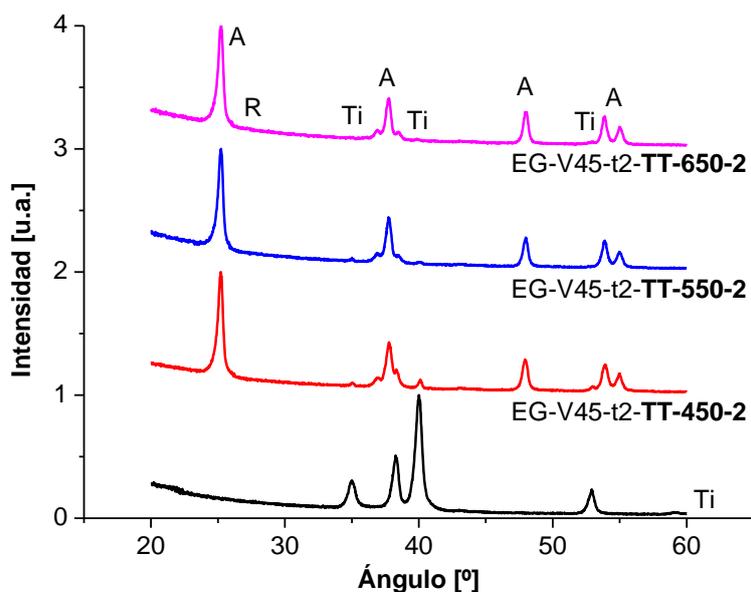


Figura 5.25: Difractogramas normalizados. Influencia de la temperatura del TT. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2.

Diversos autores informan las temperaturas de transición anatasa-rutilo para recubrimientos de TiO_2 nanotubulares ubicándola entre los 400 y 600 °C, según la técnica de síntesis empleada [28,32,41-44]. Los espectros de DRX presentados muestran la elevada estabilidad de la fase A existente en estructuras nanotubulares sintetizadas, una de las más estables reportadas ya que, habiendo alcanzado los 650 °C y mantenido esta temperatura durante 2 h, el pico correspondiente a R es apenas perceptible. La restricción física impuesta por el espesor de las paredes de los nanotubos dificultan la transición A-R [34,45].

Varghese y col. [33] sostienen que la transición a la fase cristalina rutilo sería coincidente con el colapso de la estructura nanotubular. Esto se podría corresponder con lo observado en la presente Tesis ya que, habiendo tratado térmicamente los recubrimientos hasta los 650 °C, la transformación a la fase rutilo fue apenas incipiente y la estructura nanotubular se mantuvo sin evidenciar cambios; emplear mayores temperaturas induciría posiblemente ambos efectos en simultáneo [46].

Las gráficas Tauc de las probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2 se presentan en la Figura 5.26.

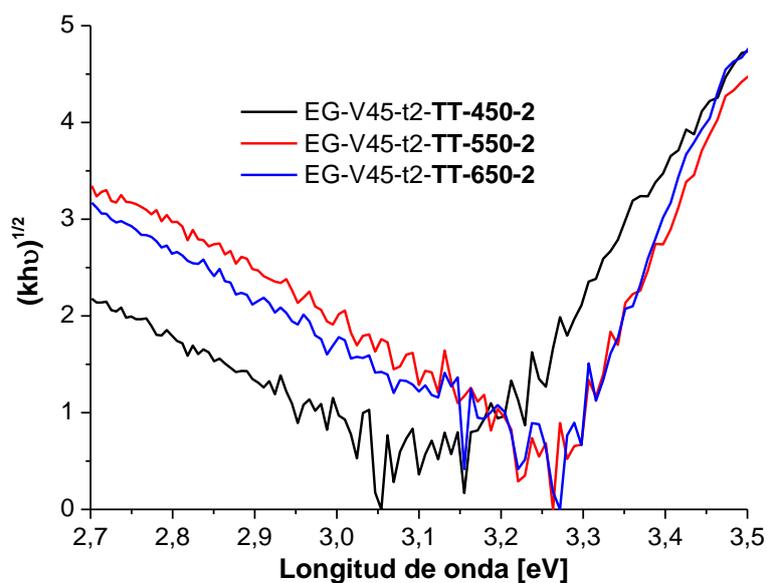


Figura 5.26: Gráficas Tauc. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2.

En las gráficas no se observan diferencias claras como resultado de la aplicación de TT con diferentes temperaturas a las probetas, resultando los valores de *bandgap* en torno a los 3,2 eV.

5.3.4.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura 5.27 se presentan las curvas de transformación de Cr(VI) correspondiente a las probetas con TT realizados a diferentes temperaturas. El valor ajustado de la transformación homogénea fue de $k_1 = 0,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

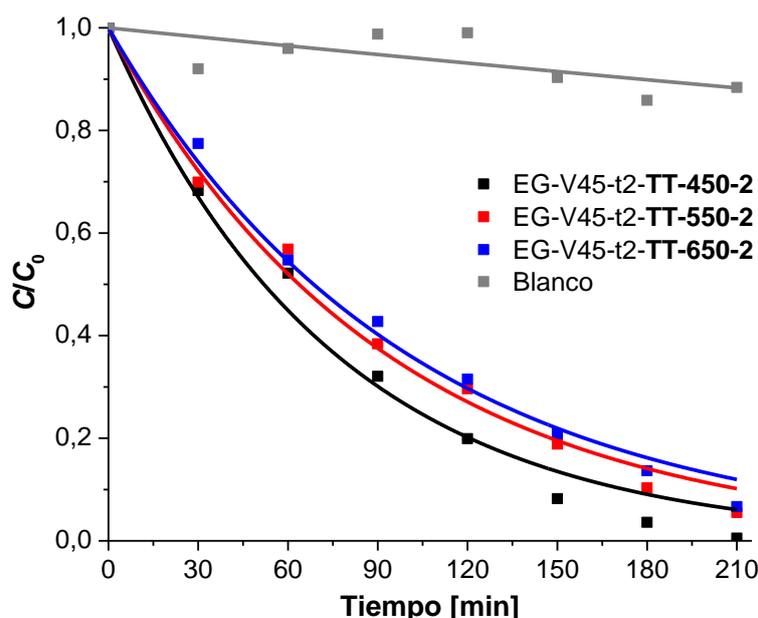


Figura 5.27: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2.

Se observa que tras 210 min de ensayo la transformación de Cr(VI) en presencia de los recubrimientos NTL fueron de hasta el 94% (Tabla 5.14).

Tabla 5.14: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.27. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2.

Muestra	$k_1' \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	R^2	% remoción de Cr (VI)
Blanco	—	—	12
EG-V45-t2-TT-450-2	1,33	0,98	94
EG-V45-t2-TT-550-2	1,09	0,99	90
EG-V45-t2-TT-650-2	1,01	0,99	88

La probeta con el TT realizado a menor temperatura (450 °C) presentó mayor actividad fotocatalítica, con un descenso progresivo a medida que se incrementó la temperatura del TT [26]. Este comportamiento podría ser resultado de la presencia de los crecimientos cristalinos en la superficie de los nanotubos. Resultados opuestos fueron reportados por Yu y col. [41] quienes informaron mayores actividades fotocatalíticas en la transformación de naranja de metilo con recubrimientos nanotubulares a tratados a 600 °C.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron y discutieron los resultados obtenidos de la síntesis de recubrimientos nanotubulares de tercera generación de TiO₂ por oxidación anódica. Se evaluó la influencia de diversas variables de síntesis, voltaje, tiempo de anodización, tratamientos térmicos, variando a su vez la temperatura y el tiempo, sobre la morfología, estructura cristalina, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Los resultados sobresalientes se presentan a continuación:

- ✓ Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares de tercera generación, pudiendo identificar por medio de las curvas *J-t* las fases de la anodización asociadas a la formación de estructuras nanotubulares.
- ✓ La formación de los NTL no se vio influenciada significativamente por la textura del sustrato, obteniéndose recubrimientos con cobertura total.
- ✓ La repetibilidad de la técnica fue buena, aunque no mejor que la lograda durante la síntesis de los recubrimientos porosos.
- ✓ Las micrografías electrónicas mostraron la presencia de nanopastos en la parte superior de los nanotubos. La presencia de estas estructuras no actuó en detrimento de la actividad de los recubrimientos.
- ✓ Los recubrimientos nanotubulares resultaron amorfos luego de la anodización y cristalinos en fase anatasa luego del tratamiento térmico, incluso hasta los 650 °C.
- ✓ La modificación del tiempo o la temperatura del tratamiento térmico no tuvo influencia sobre los parámetros morfológicos de los nanotubos. Sin embargo, mayores tiempos o temperaturas actuaron en detrimento de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.
- ✓ Se observó un ordenamiento preferencial de planos cristalinos (004) de la fase anatasa en las paredes de los NTL.
- ✓ Se realizó un estudio sistemático de la influencia de las variables analizadas sobre las características de los recubrimientos: voltaje, tiempo de anodización y tiempo y temperatura del tratamiento térmico post-anodización.
- ✓ La totalidad de los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica.

- ✓ En todos los casos la transformación del Cr(VI) fue muy superior a la lograda por la sola incidencia de la luz UV.

5.5. Referencias

1. Paulose, M., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Peng, L., Popat, K. C., Mor, G. K., Desai, T. A., Grimes, C. A. (2007). TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 14992-14997.
2. Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, 9(7), 671-675.
3. Criado, J., Real, C. (1983). Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase → rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 79(12), 2765-2771
4. Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
5. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.
6. Berger, S., Kunze, J., Schmuki, P., Valota, A. T., LeClere, D. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. (2010). Influence of water content on the growth of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(1), C18-C23.
7. Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157.
8. Lim, J. H., Choi, J. (2007). Titanium Oxide Nanowires Originating from Anodically Grown Nanotubes: The Bamboo-Splitting Model. *Small*, 3(9), 1504-1507.
9. Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.
10. Yasuda, K., Schmuki, P. (2007). Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization. *Advanced materials*, 19(13), 1757-1760.
11. So, S., Lee, K., Schmuki, P. (2012). Ultrafast growth of highly ordered anodic TiO₂ nanotubes in lactic acid electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(28), 11316-11318.
12. Kim, D., Ghicov, A., Albu, S. P., Schmuki, P. (2008). Bamboo-type TiO₂ nanotubes: improved conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49), 16454-16455.
13. Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A. (2007). A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7235-7241.
14. Raja, K. S., Gandhi, T., Misra, M. (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry communications*, 9(5), 1069-1076.

15. Regonini, D., Satka, A., Allsopp, D. W. E., Jaroenworarluck, A., Stevens, R., Bowen, C. R. (2009). Anodised titania nanotubes prepared in a glycerol/NaF electrolyte. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(7), 4410-4416.
16. Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334.
17. Ge, R., Fu, W., Yang, H., Zhang, Y., Zhao, W., Liu, Z., ... Zou, G. (2008). Fabrication and characterization of highly-ordered titania nanotubes via electrochemical anodization. *Materials Letters*, 62(17), 2688-2691.
18. Xie, Y. (2006). Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode. *Electrochimica Acta*, 51(17), 3399-3406.
19. Macak, J. M., Taveira, L. V., Tsuchiya, H., Sirotka, K., Macak, J., Schmuki, P. (2006). Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. *Journal of Electroceramics*, 16(1), 29-34.
20. Dikici, T., Erol, M., Toparli, M., Celik, E. (2014). Characterization and photocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide layer fabricated on pure titanium substrates by the anodic oxidation process. *Ceramics International*, 40(1), 1587-1591.
21. Fujishima, A., Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5), 750-760.
22. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Masahashi, N. (2013). Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*, 283, 1018-1023.
23. Montesinos, V. N., Salou, C., Meichtry, J. M., Colbeau-Justin, C., Litter, M. I. (2016). Role of Cr(III) deposition during the photocatalytic transformation of hexavalent chromium and citric acid over commercial TiO₂ samples. *Photochemical Photobiological Sciences*, 15(2), 228-234.
24. Meichtry, J. M., Colbeau-Justin, C., Custo, G., Litter, M. I. (2014). TiO₂-photocatalytic transformation of Cr(VI) in the presence of EDTA: comparison of different commercial photocatalysts and studies by time resolved microwave conductivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 189-195.
25. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.
26. Sreekantan, S., Saharudin, K. A., Wei, L. C. (2011). Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 21, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.
27. Oh, H. J., Kim, I. K., Jang, K. W., Lee, J. H., Lee, S., Chi, C. S. (2012). Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes. *Metals and Materials International*, 18(4), 673-677.
28. Jaroenworarluck, A., Regonini, D., Bowen, C. R., Stevens, R., Allsopp, D. (2007). Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. *Journal of Materials Science*, 42(16), 6729-6734.
29. Henrikson, E., Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. (2015). Fabricación de recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio. *5º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales Tandil*. Libro. Artículo completo.

30. Reidy, D. J., Holmes, J. D., Morris, M. A. (2006). The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9), 1527-1534.
31. Marien, C. B., Cottineau, T., Robert, D., Drogui, P. (2016). TiO₂ nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1-6.
32. Fang, D., Luo, Z., Huang, K., Lagoudas, D. C. (2011). Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science*, 257(15), 6451-6461.
33. Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 18(1), 156-165.
34. Grimes, C. A., Mor, G. K. (2009). *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. Springer Science & Business Media.
35. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File. Card File No. 21-1272
36. Wang, Z., Lv, K., Wang, G., Deng, K., Tang, D. (2010). Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1), 378-385.
37. Mazzarolo, A., Lee, K., Vicenzo, A., Schmuki, P. (2012). Anodic TiO₂ nanotubes: influence of top morphology on their photocatalytic performance. *Electrochemistry Communications*, 22, 162-165.
38. Regonini, D., Satka, A., Jaroenworoluck, A., Allsopp, D. W., Bowen, C. R., Stevens, R. (2012). Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta*, 74, 244-253.
39. Wang, Y., Wu, Y., Qin, Y., Xu, G., Hu, X., Cui, J., Zheng, H., Hong, Y., Zhang, X. (2011). Rapid anodic oxidation of highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(14), L157-L160.
40. Albu, S. P., Schmuki, P. (2010). Highly defined and ordered top-openings in TiO₂ nanotube arrays. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 4(7), 151-153.
41. Yu, J., Wang, B. (2010). Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(3), 295-302.
42. Regonini, D., Jaroenworoluck, A., Stevens, R., Bowen, C. R. (2010). Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. *Surface and interface analysis*, 42(3), 139-144.
43. Yang, H. G., Sun, C. H., Qiao, S. Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S. C., Cheng, H. M., Lu, G. Q. (2008). Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453(7195), 638-641.
44. Li, Q., Shang, J. K. (2009). Self-organized nitrogen and fluorine co-doped titanium oxide nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Environmental science technology*, 43(23), 8923-8929.
45. Lai, Y., Sun, L., Chen, Y., Zhuang, H., Lin, C., Chin, J. W. (2006). Effects of the structure of TiO₂ nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(7), D123-D127.

46. Vera, M. L., Henrikson, E., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Influencia de los tratamientos térmicos en recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂. *Revista Materia*. En prensa.

Capítulo 6

Fotorreactor a escala de banco

En este capítulo se presenta la aplicación de los recubrimientos desarrollados a un reactor fotocatalítico a escala de banco de diseño anular concéntrico, y se analiza el desempeño del reactor en la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA. Se evalúa además la remoción del Cr(VI) durante la reutilización de los recubrimientos.

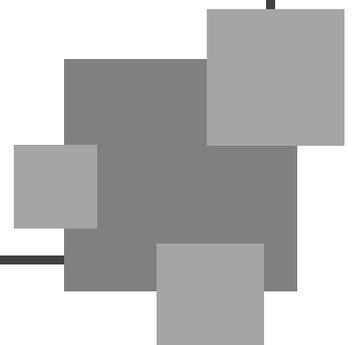


TABLA DE CONTENIDO

6. FOTORREACTOR A ESCALA DE BANCO	199
6.1. DISEÑO CONCEPTUAL DEL FOTORREACTOR A CONSTRUIR.....	199
6.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	199
6.2.1. Síntesis del fotocatalizador	199
6.2.2. Diseño del fotorreactor	203
6.2.3. Construcción del fotorreactor	205
6.2.4. Evaluación de desempeño del fotorreactor	209
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	209
6.3.1. Anodización de los anillos	209
6.3.2. Caracterización de los recubrimientos.....	210
6.3.3. Operación del fotorreactor	213
6.3.4. Reutilización de los anillos del fotorreactor.....	216
6.4. CONCLUSIONES	217
6.5. REFERENCIAS	218

6. FOTORREACTOR A ESCALA DE BANCO

6.1. Diseño conceptual del fotorreactor a construir

Se emprendió la construcción de un reactor fotocatalítico de bajo costo a escala de banco cuyas características aprovechan los recubrimientos fotoactivos de TiO_2 anódico desarrollados en esta Tesis (Capítulo 2, Sección 2.7). En este sentido, se empleó TiO_2 obtenido por oxidación anódica sobre anillos de titanio. Para el reactor, se adoptó una geometría anular concéntrica usando vidrio como material de construcción y como fuente de luz un tubo fluorescente de luz UV. Se adoptó un sistema de flujo cerrado en *batch* con recirculación. Este diseño contempla fácil limpieza, simpleza de operación y mantenimiento, la disponibilidad y durabilidad de los materiales empleados, y condiciones máximas de higiene y seguridad.

6.2. Desarrollo experimental

6.2.1. Síntesis del fotocatalizador

Como luego se indica, de acuerdo al tamaño y geometría del reactor se necesitaban 10 anillos recubiertos con TiO_2 . Los recubrimientos se sintetizaron a partir de un sustrato de TiG2 (Sección 3.1.1.1 del Capítulo 3), de forma tubular, con costura, de diámetro externo de 31,75 mm y espesor de pared de 0,89 mm. Se cortaron manualmente con sierra anillos de 20 mm de alto empleando la metodología presentada en la Sección 3.1.2.1 del Capítulo 3 (Figura 6.1).



Figura 6.1: Fotografía de un anillo de TiG2 cortado.

La preparación superficial del sustrato se realizó solamente en la superficie interior de los anillos, es decir, en el área que se irradia. El desbaste se realizó empleando papeles de SiC de granulometría decreciente (#120 - #240 - #360 - #500) que se montaron sobre el exterior de un cilindro de madera de 2,5 cm de diámetro. El dispositivo de desbaste se colocó en el interior de los anillos, se apoyó el conjunto sobre una mesa con superficie antideslizante y se lo hizo girar manualmente produciendo el desbaste.

Luego se cortó parcialmente la circunferencia del tubo, dejando sin cortar una lengüeta que fue utilizada como zona de sujeción durante la anodización (Figura 6.2). Se prepararon superficialmente 10 anillos. La secuencia de cortes se esquematiza en la Figura 6.3.



Figura 6.2: Fotografía del sustrato con zona de sujeción (flecha).

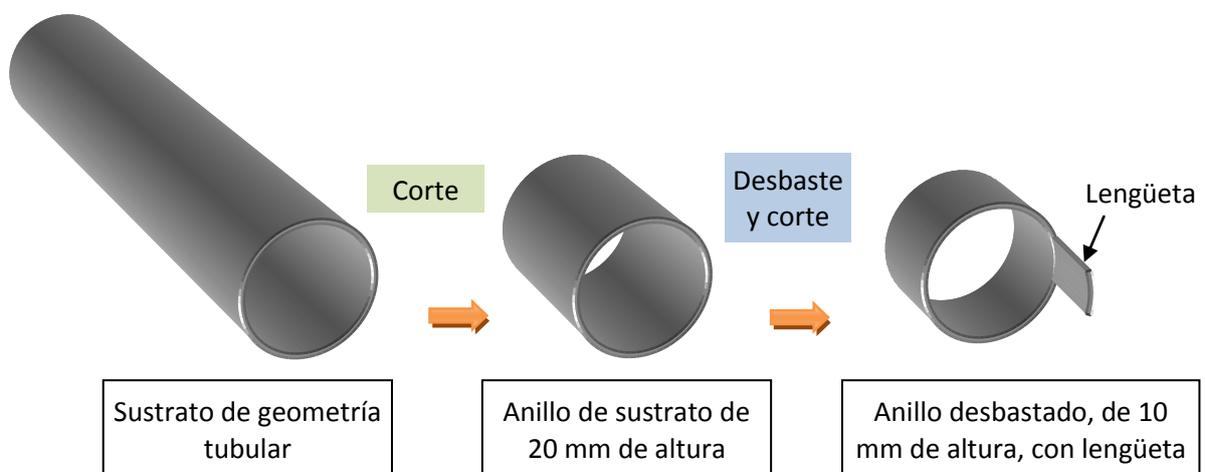


Figura 6.3: Secuencia de cortes y desbaste del sustrato tubular.

Se colocó una barrera mecánica en la base de la lengüeta para separar el contacto del ánodo del electrolito, empleando el mismo acrílico y monómero en las proporciones indicadas en el Capítulo 3, Sección 3.2.1.1. En este caso, luego de realizar la mezcla del acrílico con el monómero se la colocó en una jeringa, y se la depositó en la base de la lengüeta (Figura 6.4). De esta forma, la altura del anodizado resultó de 10 mm, delimitando el área de oxidación a $\sim 2100 \text{ mm}^2$.

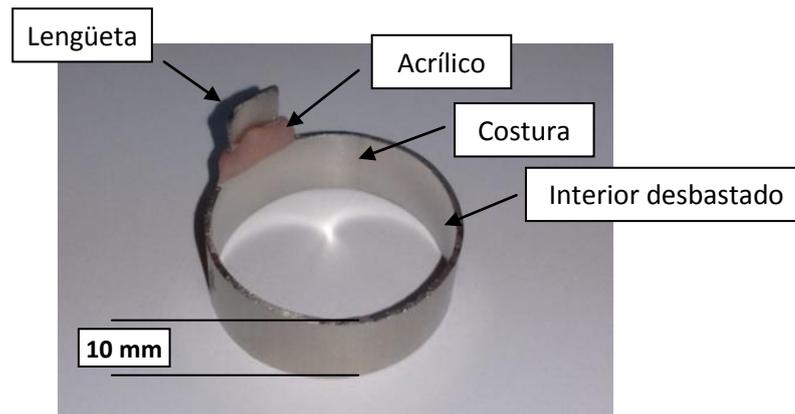


Figura 6.4: Anillos de TiG2, con el interior desbastado, lengüeta y barrera de acrílico.

Previamente a la anodización, las probetas se limpiaron cuidadosamente con agua y detergente, se asperjaron con alcohol para eliminar la suciedad de la superficie y se secaron con aire caliente.

La selección del tipo de recubrimiento crecido sobre los anillos (poroso, NTC o NTL) y las condiciones de síntesis de los mismos (voltaje, tiempo, etc.) resultó del análisis de lo discutido en los Capítulos 3, 4 y 5. Los criterios de selección fueron:

- **Fiabilidad:** se debió garantizar que el sistema respondiera adecuadamente al proceso de anodización, que se pudiera anodizar durante el tiempo estipulado, que el proceso fuera predecible y que se obtuvieran recubrimientos con las características deseadas.
- **Repetibilidad:** las características de los recubrimientos crecidos en los 10 anillos debían ser iguales entre sí.
- **Seguridad:** el proceso de anodizado debía realizarse en condiciones aceptables de salud y seguridad ocupacional: minimizar la generación de vapores, emplear los reactivos a las concentraciones bajas posibles, mantener el sistema a temperatura ambiente, etc.

- Actividad fotocatalítica: los recubrimientos debían poseer elevada actividad fotocatalítica.

Teniendo en cuenta la fiabilidad y repetibilidad de los óxidos sintetizados, se optó por emplear recubrimientos porosos como los obtenidos en el Capítulo 3, con los que se ha conseguido mayor control de las variables de síntesis, obteniéndose recubrimientos con las características deseadas y con elevada repetibilidad. Además, en el caso de los recubrimientos porosos, se pudo correlacionar las variables de síntesis con las características y actividad fotocatalítica, mientras que en los NTL, aunque de mayor actividad fotocatalítica, la formación no controlada de nanopastos dificultaba la correlación entre ambas variables (síntesis y actividad). A futuro, estudios más profundos de los NTL permitirán su aplicación en un fotorreactor.

Para realizar la anodización de los anillos, se seleccionaron las condiciones de síntesis de la muestra S1-V120-J1200-t5-TT (Capítulo 3, Sección 3.3.2), ya que fue uno de los recubrimientos porosos más fotoactivos y, además, fue sintetizado de manera segura: una mínima generación de vapores, sin quemado de la barreira acrílica y empleando el electrolito a menor concentración. Para ello, se empleó H_2SO_4 1 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 V y una densidad de corriente máxima de 1200 A m^{-2} , durante 5 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sin incorporación de dopantes y realizando tratamiento térmico post-anodización ($450 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

La anodización de los anillos de TiG2 se llevó a cabo empleando los materiales, métodos y equipamiento descritos en la Sección 3.1.2.2 del Capítulo 3, aunque colocando el cátodo de platino en el centro del anillo (ánodo) (Figura 6.5). Se anodizaron los 10 anillos requeridos para el reactor, nombrándolos con números correlativos del 1 al 10.

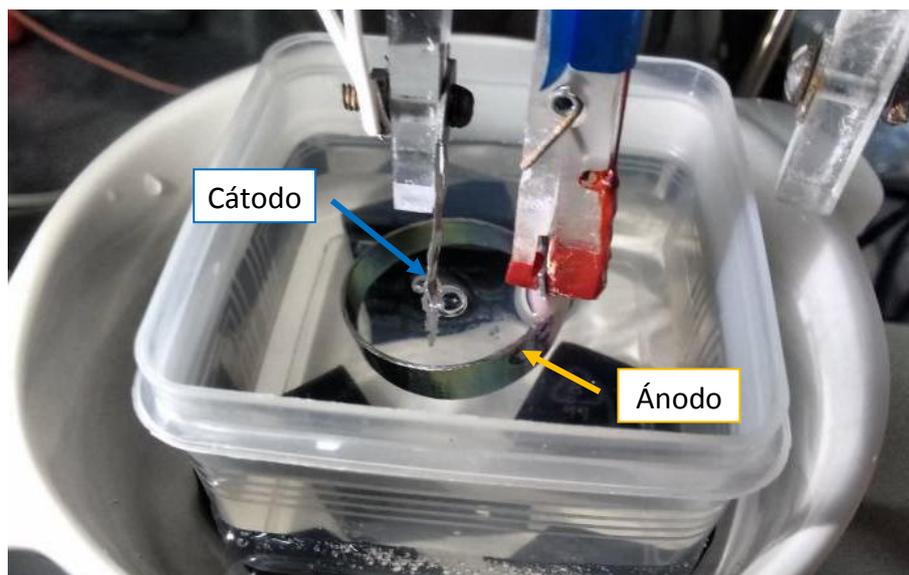


Figura 6.5: Fotografía de la configuración de la celda electroquímica durante la anodización de anillos. Cátodo ubicado en el centro del anillo (ánodo).

Los recubrimientos obtenidos sobre los anillos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (MEB, DRX, EDS y ERD), empleando el equipamiento y las condiciones indicadas en la Sección 3.1.3 del Capítulo 3. Como referencia para evaluar la influencia de la geometría del sustrato sobre las características de los recubrimientos, se empleó una placa preparada y anodizada en idénticas condiciones

6.2.2. Diseño del fotorreactor

Muchos de los aspectos a considerar en el diseño de un reactor fotocatalítico (Capítulo 2, Sección 2.7) quedaron intrínsecamente definidos por la naturaleza de esta Tesis Doctoral, que trata el desarrollo de recubrimientos fotoactivos de TiO_2 anódico. El semiconductor seleccionado fue el TiO_2 y se definió su utilización como fotocatalizador soportado, realizando su síntesis por oxidación anódica, lo que confiere al reactor características propias de un reactor con fotocatalizador inmovilizado. Por otra parte, tal como se indica en los objetivos de la Tesis, el reactor debía ser construido a escala de banco, lo cual definió su tamaño.

Para el diseño del reactor, se evaluaron los siguientes aspectos: geometría (tubular, lecho empacado, placa, etc.), materiales de construcción (vidrio, acrílico, PTFE, PP, PET, etc.), fuentes de radiación (tubo fluorescente, luz solar, LED, etc.) y factores operativos (limpieza, refrigeración, régimen hidráulico, etc.). Para decidir cada uno de estos aspectos, se

tomaron como criterios de decisión los costos de construcción, de operación y de mantenimiento, la simpleza de operación y mantenimiento, la disponibilidad y durabilidad de los materiales empleados, el equipamiento requerido y las condiciones de higiene y seguridad, en régimen estacionario y ante eventuales fallas. En esta Tesis no se realizó un análisis de costos, que se desarrollará en actividades posteriores.

En cuanto a la geometría, considerando que el rendimiento energético de los diseños que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor anular son los que dan mejores resultados (Figura 6.6) [1], se adoptó esta geometría.

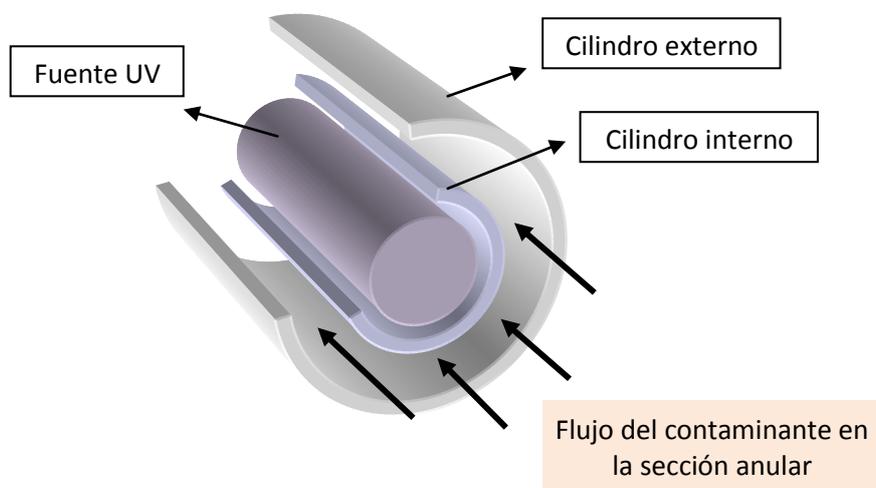


Figura 6.6: Representación de un reactor anular concéntrico con fuente de luz en el centro. Las flechas indican sentido del flujo del contaminante por la sección anular.

Para garantizar el buen aprovechamiento de la luz por el fotocatalizador se eligió al vidrio como material de construcción del fotorreactor. Como fuente de radiación, se seleccionó un tubo fluorescente de luz UV (GE, F8T5 BLB), que se ajusta al tipo de reactor anular concéntrico adoptado.

El fotorreactor se dispuso en posición vertical, lo que permitió contar con una abertura en la parte superior por donde tomar sencillamente la muestra de la solución con el contaminante empleada en la evaluación de la actividad fotocatalítica para la toma de muestras. Por otra parte, para que el tiempo de residencia no fuera limitante, se adoptó un sistema de flujo cerrado en recirculación [1], que permitió además la colocación sencilla de un sistema de refrigeración externo, con un baño maría de agua interpuesto en el flujo de recirculación.

La solución con el contaminante se introdujo en el fotorreactor de manera axial, por la parte superior, y el punto de salida fue ubicado en forma radial, con diámetro interno de 5 mm, en la parte inferior del fotorreactor.

En la Figura 6.7 se presenta una fotografía del sistema en funcionamiento durante un ensayo de transformación homogénea de Cr(VI) (sin fotocatalizador), que permite apreciar las partes del sistema: el fotorreactor anular, el sistema de flujo cerrado en *batch* con recirculación mediante una bomba peristáltica, la fuente de irradiación luminosa, el sistema de refrigeración, y el punto de toma de muestras.

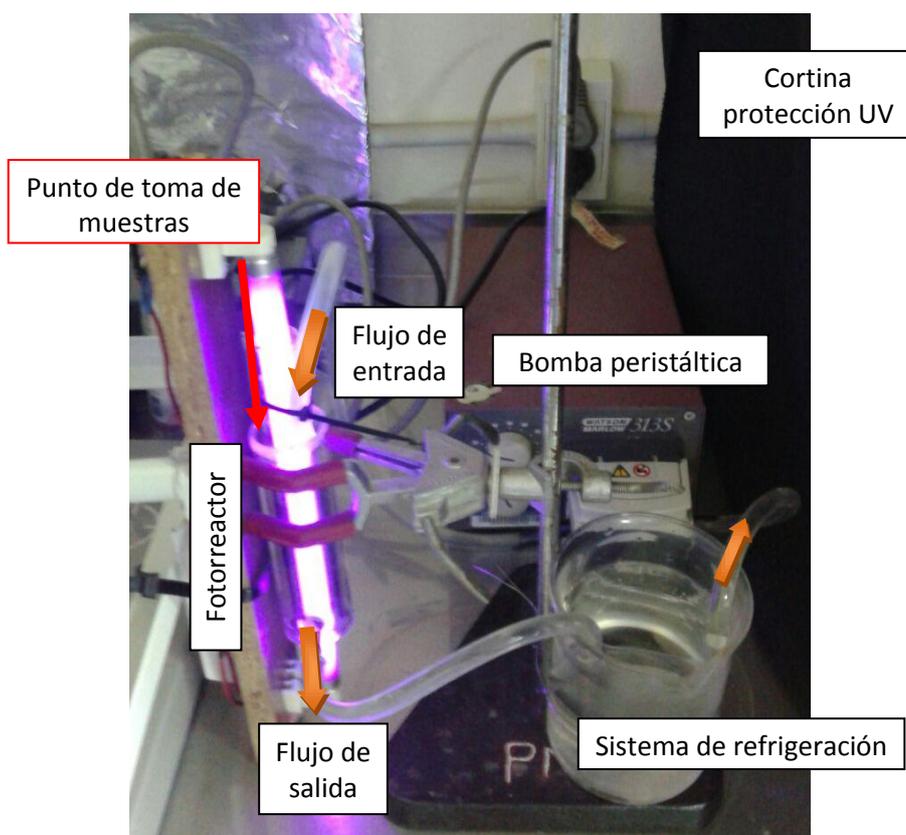


Figura 6.7: Fotografía del sistema de recirculación en funcionamiento. Partes del sistema. La flecha roja indica el punto de toma de muestra.

6.2.3. Construcción del fotorreactor

Se construyó un reactor anular concéntrico, de vidrio de elevada transmitancia disponible en el Taller de vidrio de la FCEQyN - UNaM, con una sección anular de diámetro exterior 33 mm e interior de 22 mm, y una altura útil de 120 mm, resultando en un volumen total de 56 cm³.

En la Figura 6.8 se representa el reactor en posición vertical, con las medidas correspondientes, la solución con el contaminante modelo en la sección anular y los anillos de

Ti recubiertos en su interior (detalles de la preparación de los fotocatalizadores se desarrollaron en la Sección 6.2.1).

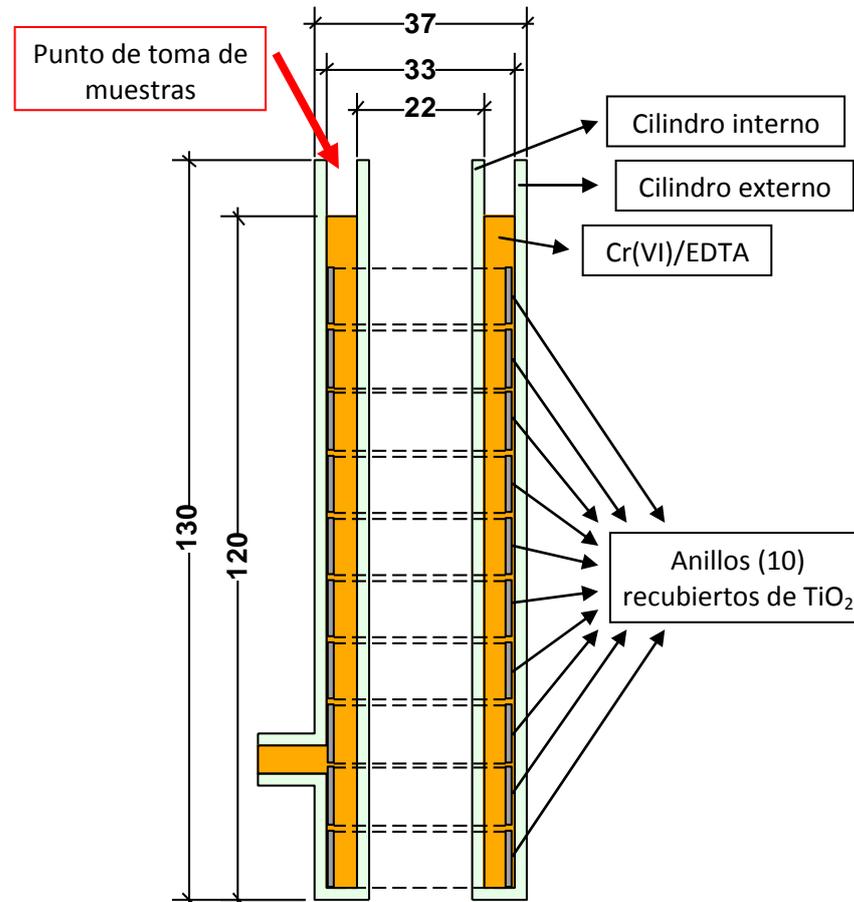


Figura 6.8: Representación de reactor, con anillos recubiertos y solución de Cr(VI)/EDTA. Corte longitudinal. Dimensiones en mm. La flecha roja indica el punto de toma de muestra.

En la Figura 6.9 se observa un detalle de los anillos colocados en el interior del fotorreactor, durante un ensayo de transformación de Cr(VI) en presencia de los anillos recubiertos de TiO_2 .



Figura 6.9: Fotografía del fotorreactor. Detalle de la ubicación de los anillos. Ensayos de transformación de Cr(VI) en presencia de anillos recubiertos con TiO₂.

En la Figura 6.10 se muestra un corte transversal del reactor con la fuente de radiación en el centro. En sentido radial, del centro del reactor hacia afuera, se dispuso: fuente de radiación UV, aire, vidrio (cilindro interno), solución del contaminante modelo, anillos con recubrimiento poroso de TiO₂ y vidrio (cilindro externo).

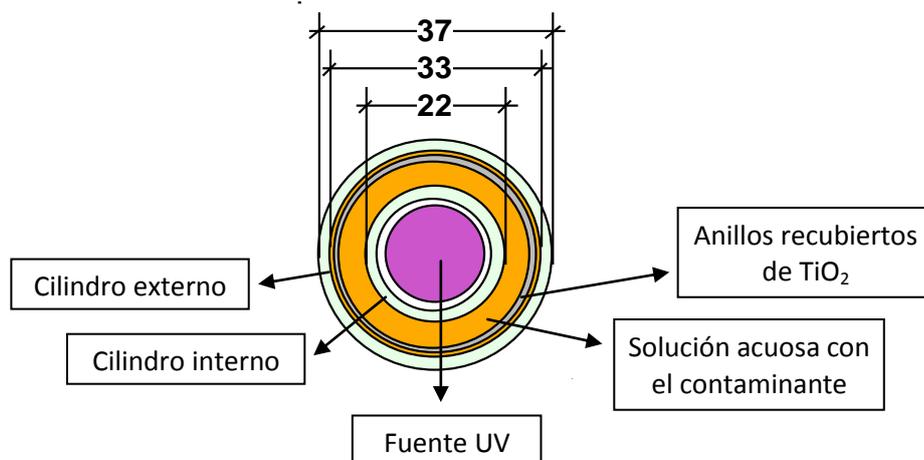


Figura 6.10: Representación de reactor con anillos recubiertos, solución acuosa con el contaminante modelo y fuente de luz UV en el centro. Corte transversal. Dimensiones en mm.

El espectro de emisión de la fuente de luz UV empleada (GE, F8T5 BLB) se muestra en las Figura 6.11, y los valores de la irradiancia $E_{365\text{nm}}$ vs. distancia entre la fuente de luz y el radiómetro, en la Figura 6.12.

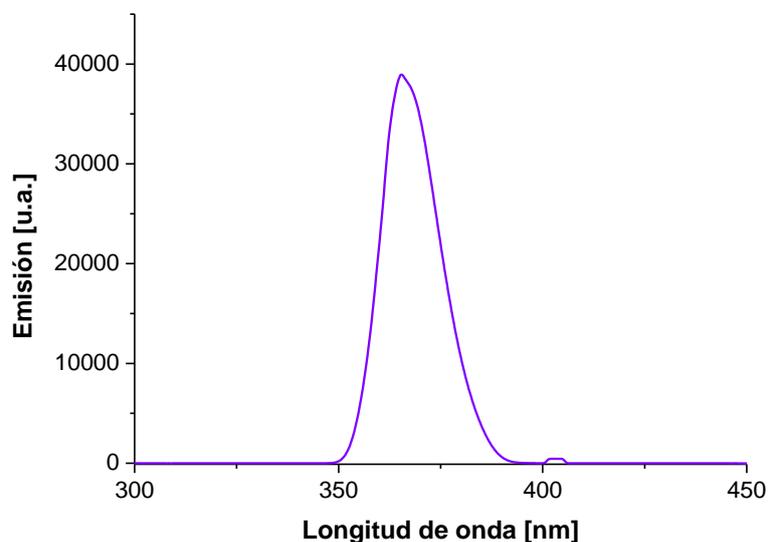


Figura 6.11: Espectro de emisión de la lámpara GE, F8T5 BLB.

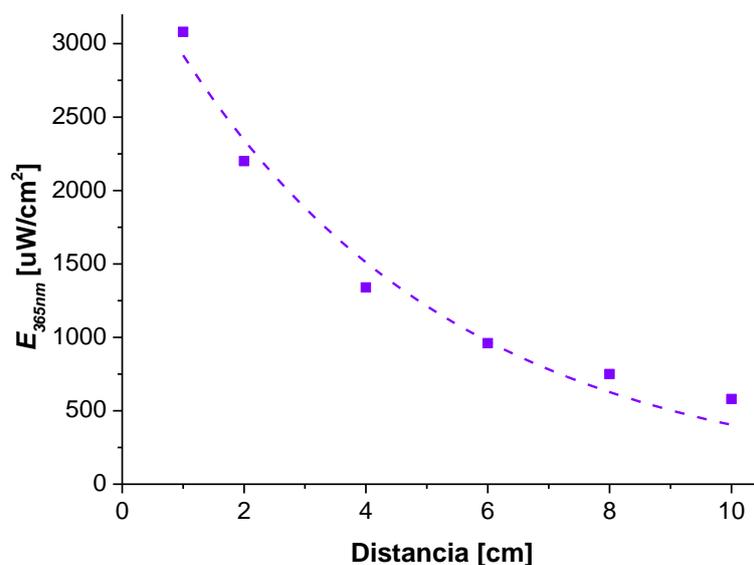


Figura 6.12: Variación de la irradiancia a 365 nm de la lámpara del fotorreactor en función de la distancia entre la fuente de luz y el radiómetro.

Dado que se empleó vidrio de alta transmitancia en la construcción del reactor, que posee una transparencia del ~90% para una longitud de onda de 365 nm [1,2], se estima una irradiancia en la superficie de los anillos de $\sim 2800 \mu\text{W cm}^{-2}$.

El sistema se operó con flujo cerrado en recirculación, empleando una bomba peristáltica (Watson Marlow 313S), conectando la succión al punto de salida del fotorreactor. Se operó al 25% de la capacidad de la bomba, lográndose un caudal de $\sim 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El volumen de reacción del sistema fue de 95 cm^3 y, al colocar los anillos recubiertos con TiO_2 en el interior de la sección anular, el volumen irradiado fue de 47 cm^3 ; esto significa que durante el ensayo el contaminante se encuentra aproximadamente la mitad del tiempo en el interior del fotorreactor y el tiempo restante en los conductos de la recirculación. El área de fotocatalizador irradiado es de $\sim 10000 \text{ mm}^2$.

6.2.4. Evaluación de desempeño del fotorreactor

Para la evaluación del desempeño del fotorreactor se adoptó como contaminante modelo el mismo sistema Cr(VI)/EDTA empleado para la evaluación de los fotocatalizadores sintetizados sobre placas, empleando los mismos reactivos y técnicas presentadas en las Secciones 3.1.1.3 y 3.1.4 del Capítulo 3. Para la preparación y determinación de la actividad fotocatalítica, se utilizó el siguiente equipamiento: espectrofotómetro Shimadzu, UV-2550, balanza Denver Instrument, APX 200, pH-metro Adwa, AD8000, sonicador Testlab, TB02TA, 40 kHz y agitador magnético Arcano 78HW-1.

Preliminarmente, se realizó la prueba de hidrodinámica del fotorreactor, haciendo circular agua por el sistema y fijando el caudal de recirculación. Luego se realizó una fotólisis de 5 h para evaluar la transformación del contaminante en ausencia de los catalizadores. Finalmente, se evaluó el desempeño del fotorreactor con los anillos con el fotocatalizador soportado, realizando 3 ensayos sucesivos, de 5 h cada uno. Primero, se dejó recircular el sistema en ausencia de luz, durante 30 min, para garantizar el equilibrio de adsorción, se tomaron $50 \mu\text{L}$ de muestra previamente al inicio de la irradiación (C_0) y luego se tomaron muestras periódicas (C). Se evaluó también el reúso y la eventual pérdida de actividad del fotocatalizador de los anillos.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Anodización de los anillos

En la Figura 6.13 se muestra la evolución temporal del voltaje y la densidad de corriente para los 10 anillos anodizados y su comparación con la placa referencia.

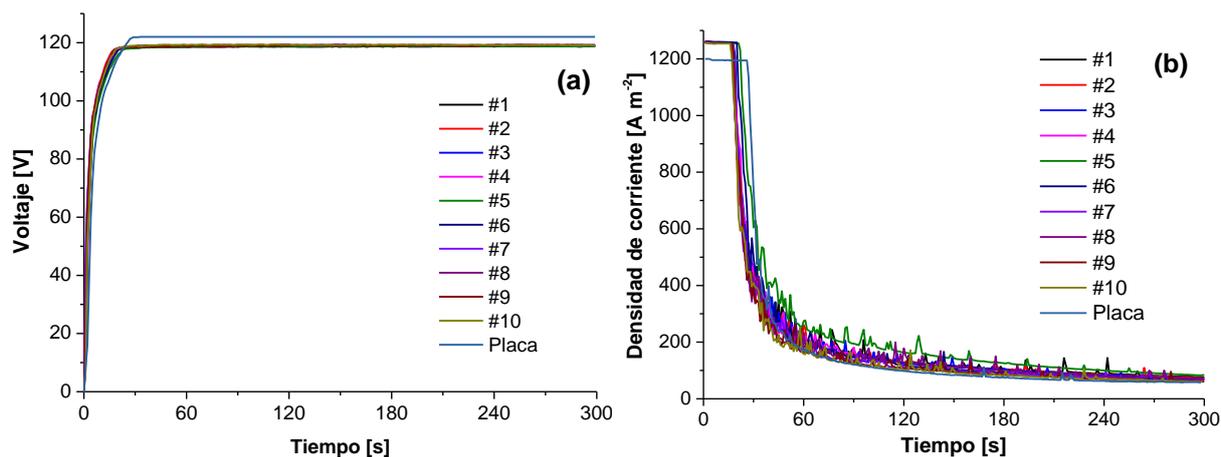


Figura 6.13: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Anodización de anillos. Comparación con la placa referencia. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT.

El comportamiento de las curvas y las observaciones experimentales en los anillos fueron muy similares a las observadas durante la síntesis de recubrimientos en la placa de referencia (Capítulo 3, Sección 3.3.2.1). Se observa que la modificación de la geometría de la celda electroquímica y el sustrato no tuvieron efectos apreciables sobre el proceso de anodización.

La superposición de las curvas $V-t$ y $J-t$ de los 10 anillos anodizados demuestra la excelente repetibilidad de la técnica de anodización en las condiciones de síntesis empleadas. Además, experimentalmente no se observaron diferencias en la forma del *spark*, la coloración, el burbujeo, etc., en la zona de la costura del anillo respecto del resto del anillo.

6.3.2. Caracterización de los recubrimientos

En la Figura 6.14 se observan las micrográficas electrónicas de las estructuras porosas sintetizadas, que permiten comparar la morfología de los recubrimientos obtenidos en placas y anillos, así como la influencia de la costura del tubo. Es particularmente importante evaluar el recubrimiento formado sobre el cordón de soldadura del anillo, dado que esto representa una heterogeneidad en el sustrato.

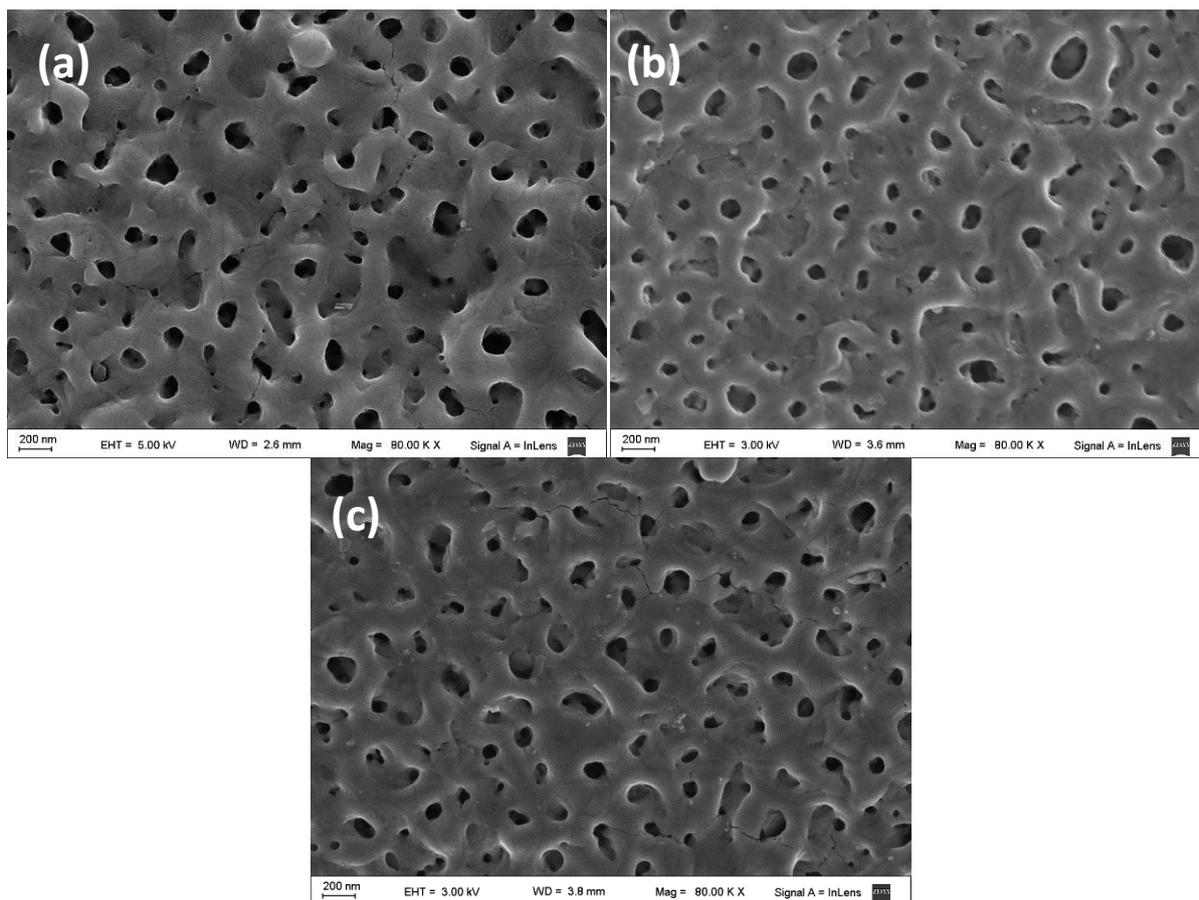


Figura 6.14: Micrografía electrónica. Comparación de los recubrimientos según geometría del sustrato y zona de costura. (a) placa, (b) anillo, zona sin costura y (c) anillo, zona de costura. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT.

Se observa que la geometría del sustrato no tuvo influencia sobre la morfología del mismo (Figura 6.14 (a) vs. (b) y (c)). Asimismo, la presencia de la costura tampoco modificó la morfología del recubrimiento (Figura 6.14 (b) vs. (c)). En ambos casos, placas y anillos, la masa de fotocatalizador, calculada en forma aproximada en base a la fracción anatasa, fracción porosa y espesor del recubrimiento, es de $0,19 \text{ mg cm}^{-2}$.

Se realizó la identificación de las estructuras cristalinas presentes en los recubrimientos de los anillos mediante difracción de rayos X, realizando la comparación con la placa de referencia y el sustrato de Ti sin recubrimiento.

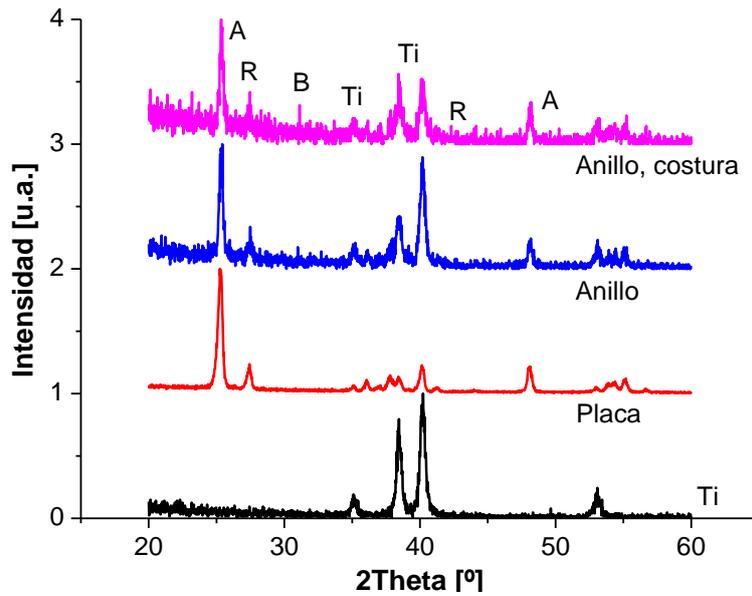


Figura 6.15: Difractogramas normalizados. Evaluación de la geometría del sustrato y costura. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT.

Se observa que ni la geometría del sustrato ni la costura tienen una influencia significativa sobre la estructura cristalina de los recubrimientos, que presentan fracciones de anatasa similares. Sin embargo, se destaca la presencia de un pequeño pico ($\sim 31^\circ$) que podría indicar la presencia de la fase brookita [3] en la geometría tubular, no reportada en la anodización de placas.

El análisis composicional realizado por MEB-EDS de los recubrimientos crecidos en los anillos se presenta en la Figura 6.16 y la Tabla 6.1, y su comparación con los resultados de la placa de referencia (Capítulo 3, Sección 3.3.2.1).

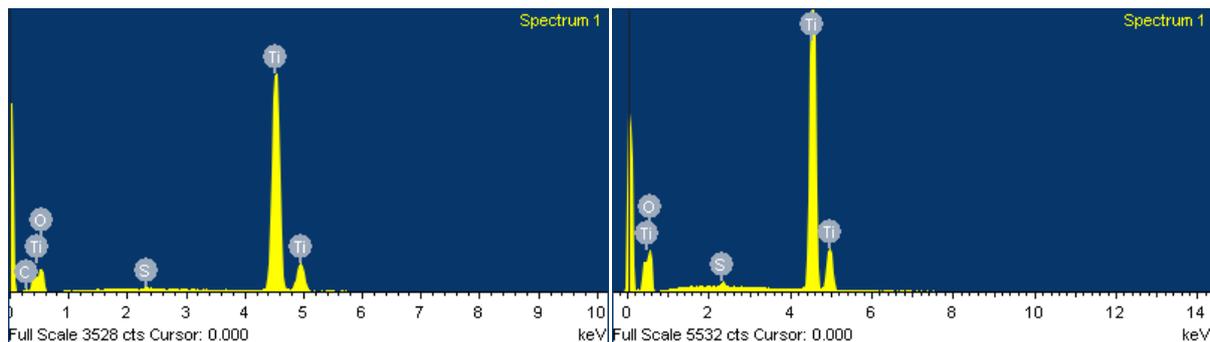


Figura 6.16: Análisis composicional por MEB-EDS. (a) placa y (b) anillo. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT.

Tabla 6.1: Composición cuali-cuantitativa por MEB-EDS. Placas y anillos. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT.

Muestra	Ti	O	S
Placa	35,79	60,10	0,22
Anillo	32,74	66,95	0,31

Se puede observar similitud composicional, incluso en la incorporación de S.

Finalmente, se evaluó el valor del *bandgap* por reflectancia difusa, a través de gráficas Tauc (Figura 6.17).

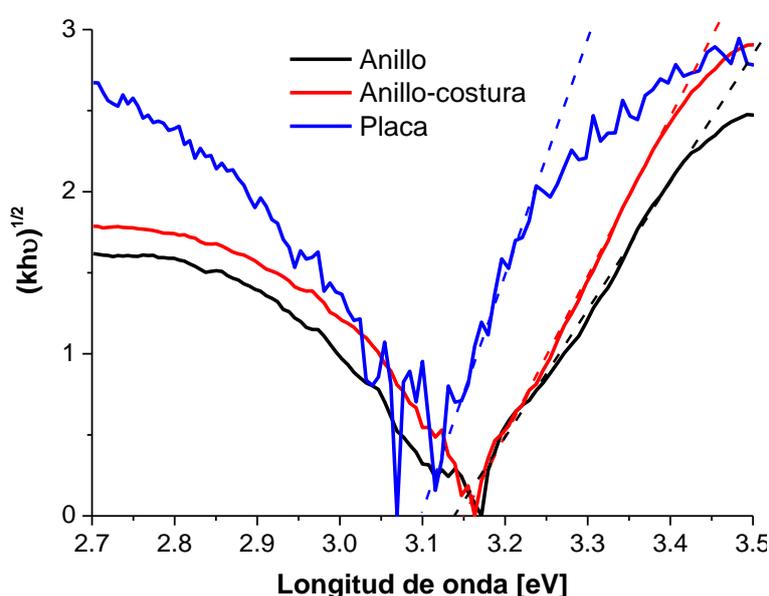


Figura 6.17: Gráficas Tauc. Evaluación de la geometría del sustrato: placas, anillo, zona de costura y anillo, zona sin costura.

Se concluyó que ni la presencia de la costura en el tubo ni la geometría del sustrato tienen influencia sobre el valor de *bandgap* del recubrimiento, con valores en torno a los 3,15 eV para los anillos vs. 3,1 eV para la placa de referencia.

6.3.3. Operación del fotorreactor

El reactor fotocatalítico fue operado sin inconvenientes (roturas, desconexión de mangueras, derrame del contaminante, etc.) durante las 5 horas de cada ensayo. La temperatura se mantuvo en 35 °C durante todos los experimentos. La elevada transparencia del vidrio contribuyó a mantener constante la temperatura.

El ajuste de los datos experimentales de la transformación homogénea de Cr(VI) (blanco) en el fotorreactor diseñado se realizó empleando la ecuación cinética de primer orden (Ecuación 3.3), presentada en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.5, obteniéndose, en este caso, un valor de $k_1 = 0,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,90$). Como se recordará, para el multirreactor donde se usaron las placas (Capítulo 3, Sección 3.3.2.3), este valor era $k_1 = 2,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$).

El ajuste de los valores de transformación de Cr(VI) en presencia de los anillos recubiertos se realizó preliminarmente con el régimen cinético de dos constantes (Ecuación 3.4) empleado para los recubrimientos porosos, descrito en la Sección 3.2.2.5 del Capítulo 3, pero se observó que no ajustaba adecuadamente, ya que se obtenía un R^2 por debajo de 0,9. Por lo tanto, se optó por aplicar un modelo con una única constante cinética, de pseudo-primer orden (k_1'), como la empleada en el ajuste de la transformación en presencia de NTL (Capítulo 5, Sección 5.2.2.6); con este modelo se obtuvo un mejor ajuste ($R^2 > 0,95$), con un valor de $k_1' = 10,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Los datos experimentales y los ajustes correspondientes a la transformación de Cr(VI) en presencia de los anillos de TiO_2 se presentan en la Figura 6.18.

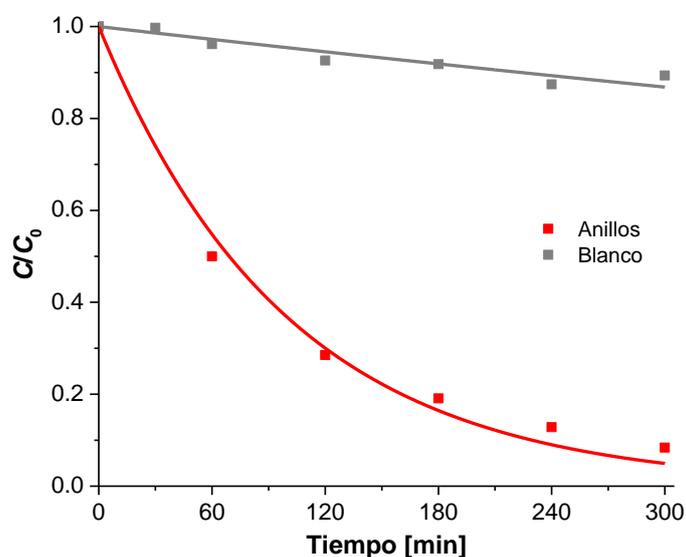


Figura 6.18: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA en el reactor anular empleando anillos recubiertos de TiO_2 . Condiciones experimentales: $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 2800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

Luego de 5 horas de irradiación, se observa una transformación de Cr(VI) del 95% en presencia de los anillos recubiertos de TiO_2 frente a una transformación del 13% en ausencia de los mismos (blanco).

En la Tabla 6.2 se presenta una comparación de los resultados de los ensayos de actividad fotocatalítica de placas de referencia evaluada en el multirreactor (Capítulo 3, Sección 3.3.2.3) y de los anillos en el fotorreactor presentado en este capítulo. En los ensayos sobre placas, el área irradiada era de $\sim 400 \text{ mm}^2$, el volumen de reacción de 10 mL, con irradiancia de $3700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, mientras que en el presente fotorreactor, el área irradiada es de $\sim 10000 \text{ mm}^2$, con irradiancia de $2800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ y el volumen de reacción de $\sim 95 \text{ mL}$, con un flujo de recirculación de $\sim 200 \text{ mL min}^{-1}$; en ambos casos el ensayo duró 5 h.

Tabla 6.2: Valores de k y porcentajes de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 6.18 y de la Figura 3.40 (Capítulo 3). Comparación de irradiancia y relaciones área irradiada de fotocatalizador-volumen de reacción. Recubrimientos (placa y anillos) obtenidos en condiciones S1-V120-J1200-t5-TT.

Muestra	k^* ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2	% de remoción de Cr(VI)	E [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$]	Relación Área TiO_2 /volumen
Blanco placa	2,60	0,98	54	3700	—
Placa	1,82	0,97	91	3700	40
Blanco fotorreactor	0,47	0,98	13	2800	—
Anillos	10,02	0,99	95	2800	~ 105

* k_1 , blancos; k_0 , placa; k_1' , anillos.

A pesar de tener menor irradiancia en el fotorreactor que en la placa (2800 vs. $3700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, respectivamente) y que la transformación homogénea fue menor (13 vs. 54% , respectivamente), la transformación de Cr(VI) en presencia de TiO_2 fue superior en el fotorreactor, incrementándose del 91 al 95%. Este resultado se puede atribuir principalmente al aumento de la relación entre el área de fotocatalizador y el volumen de reacción debido al diseño adoptado. Este hecho podría explicar, además, la diferencia hallada en el régimen cinético entre la placa y los anillos: la elevada relación área de TiO_2 -volumen de reacción en el fotorreactor con anillos no permitiría la saturación de la superficie por el Cr(VI), de modo que la velocidad de transformación de Cr(VI) sería dependiente de la concentración de Cr(VI) en solución [4].

Se destaca que el cambio simultáneo de escala y de geometría no afectó la posibilidad de utilizar de los modelos cinéticos empleados a lo largo de la Tesis para el ajuste de los datos experimentales, logrando ajustes muy satisfactorios.

6.3.4. Reutilización de los anillos del fotorreactor

Se realizaron dos ciclos de reutilización de los anillos recubiertos de TiO₂. Luego de cada ciclo, los anillos fueron enjuagados con agua, sin reactivar el recubrimiento. En un futuro, podría reactivarse el recubrimiento mediante un tratamiento químico (por ejemplo, con H₂O₂) o mecánico (agua a presión). La transformación de Cr(VI) lograda durante cada uso se presenta en la Figura 6.19 y los valores de las constantes cinéticas y porcentaje de remoción de Cr(VI), se muestran en la Tabla 6.3.

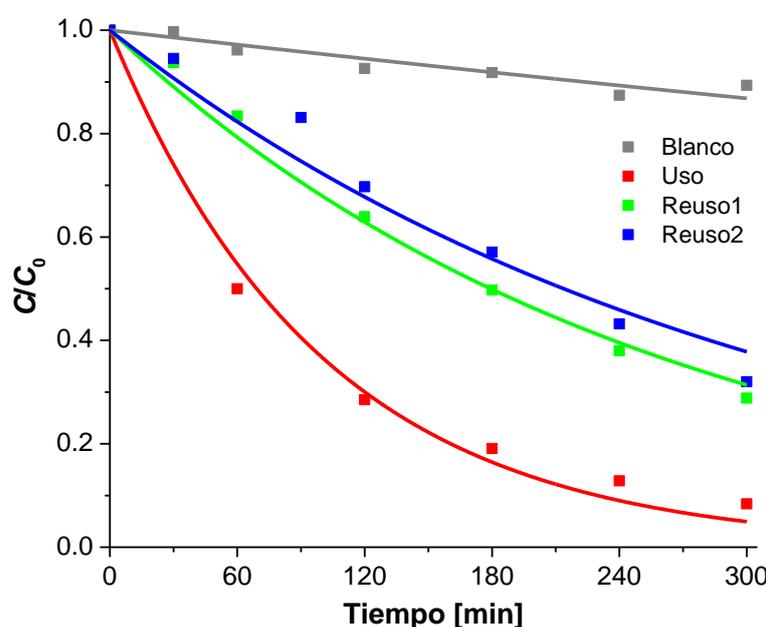


Figura 6.19: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA en el reactor anular empleando anillos recubiertos de TiO₂. Reutilización de anillos. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2800$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

Se puede observar una disminución progresiva de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, con un descenso marcado luego del primer uso, debido posiblemente a la deposición de compuestos de Cr(III) sobre el fotocatalizador, aunque no se observó cambio de coloración en los anillos.

Tabla 6.3: Valores de k_1' y porcentajes de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 6.19. Reutilización de anillos recubiertos de TiO₂ obtenidos en condiciones S1-V120-J1200-t5-TT.

Muestra	k_1' ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	13
1er. uso	10,02	0,99	95
2do. uso	3,86	0,99	69
3er. uso	3,24	0,97	62

A pesar de la pérdida de la fotoactividad del recubrimiento, durante el tercer uso se logró una transformación del 62% del Cr(VI). En ensayos futuros, la evaluación de diferentes de técnicas de reutilización permitirá mejorar la actividad de los recubrimientos durante el reuso y extender su vida útil.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron y discutieron los resultados de la síntesis de anillos recubiertos de TiO₂ anódico poroso y su aplicación en un reactor a escala de banco. Los resultados destacados son:

- ✓ Se sintetizaron satisfactoriamente recubrimientos anódicos porosos de TiO₂ en anillos, de manera confiable, segura y con elevada repetibilidad.
- ✓ Se caracterizaron los recubrimientos crecidos en los anillos, sin hallar diferencias significativas con los sintetizados en placa.
- ✓ Los recubrimientos presentaron elevada actividad fotocatalítica, lográndose una transformación casi total del Cr(VI) luego de 5 h de irradiación.
- ✓ Durante la reutilización de los recubrimientos se evidenció una pérdida parcial de la actividad fotocatalítica, aunque la transformación de Cr(VI) siguió siendo importante (62% luego de 5 h de irradiación).
- ✓ A pesar del cambio de escala y de geometría, se logró ajustar satisfactoriamente la transformación del Cr(VI) empleando los modelos cinéticos aplicados a lo largo de la Tesis.
- ✓ Se diseñó, construyó y operó un reactor a escala banco, sencillo, económico y que arrojó resultados muy promisorios.

- ✓ En trabajos futuros se evaluará la reactivación del fotocatalizador por medios químicos o mecánicos y se realizará un análisis de costos.

6.5. Referencias

1. Texto colectivo Red CYTED VIII-G (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. M.A. Blesa (Editor). Digital Grafic, La Plata. ISBN: 987-43-3809-1. Páginas. 3-26.
2. Malato R., S. (1999). Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Plataforma Solar de Almería. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Almería.
3. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Powder Diffraction File. Card File No. 29-1360.
4. Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157

Capítulo 7

Conclusiones generales

En este capítulo se presentan las conclusiones finales obtenidas en la presente Tesis, condensando los resultados más relevantes de los capítulos de la misma.

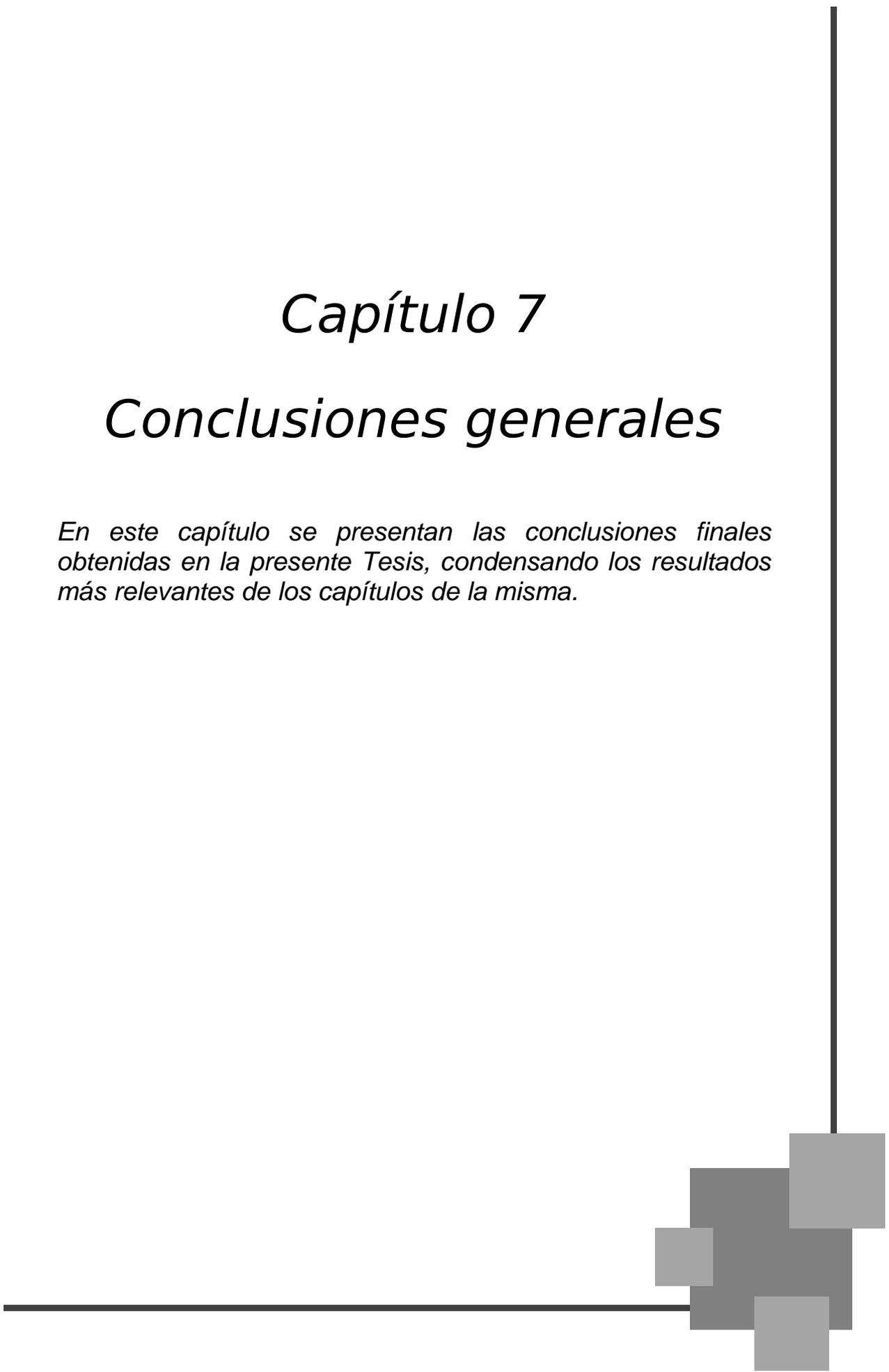


TABLA DE CONTENIDO

7. CONCLUSIONES GENERALES	221
7.1. SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS DE TiO₂	221
7.1.1. Recubrimientos porosos.....	221
7.1.2. Recubrimientos nanotubulares cortos.....	223
7.1.3. Recubrimientos nanotubulares largos	224
7.2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO CON TiO₂ INMOVILIZADO PRODUCIDO POR OXIDACIÓN ANÓDICA.....	225
7.3. TRABAJOS FUTUROS	226

7. CONCLUSIONES GENERALES

7.1. Síntesis de recubrimientos anódicos de TiO₂

Los estudios realizados en esta Tesis permitieron desarrollar nuevos conocimientos sobre la síntesis de recubrimientos de TiO₂ por oxidación anódica, empleando como sustrato titanio de pureza comercial. Se sintetizaron tres tipos de recubrimientos: recubrimientos porosos obtenidos por medio de una variante de la oxidación anódica, la oxidación electrolítica por plasma, y dos estructuras nanotubulares, identificadas como nanotubos cortos (NTC) y nanotubos largos (NTL), empleando electrolitos que contenían iones F⁻, de base inorgánica y orgánica, respectivamente. Para cada tipo de recubrimiento, se estudió sistemáticamente la influencia de numerosas variables de síntesis sobre las características de los recubrimientos y su actividad fotocatalítica.

7.1.1. Recubrimientos porosos

La técnica empleada en la síntesis de recubrimientos porosos, oxidación electrolítica por plasma, mostró elevada repetibilidad: los recubrimientos sintetizados en idénticas condiciones presentaron características muy similares.

Se evaluó preliminarmente (desarrollo en anexos) la influencia de tres variables de síntesis, temperatura, preparación superficial y tratamiento térmico post-anodizado, sobre las características de los recubrimientos. Se concluyó que las anodizaciones debían llevarse a cabo a temperatura ambiente, partiendo de superficies pulidas y que, si bien los óxidos sintetizados eran cristalinos, la realización del tratamiento térmico post-anodizado mejoraba su actividad fotocatalítica.

Seguidamente, se estudió sistemáticamente la influencia de variables de síntesis como voltaje, concentración del electrolito, densidad de corriente, tiempo de anodización y presencia de dopantes (Fe y Ag) en el electrolito sobre las características de los recubrimientos preparados, es decir, sobre la morfología, estructura cristalina, composición cuali-cuantitativa, *bandgap* y actividad fotocatalítica en la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA.

En todos los ensayos, fue posible observar experimentalmente la formación de arcos eléctricos en la superficie del ánodo, es decir, *sparks*, inherentes a la oxidación electrolítica por plasma. Las curvas de evolución temporal del voltaje y la densidad de corriente

permitieron confirmar el fenómeno a través de las fluctuaciones observadas a partir de los ~90 V.

Mediante las micrografías MEB se logró confirmar en todos los casos la formación de recubrimientos porosos, con diámetros de poros entre los 50 y 160 nm y una fracción porosa entre el 2 y el 11%. La formación de poros se dio, en general, de manera homogénea en toda la superficie del ánodo, sin efectos de borde.

El diámetro de los poros y la fracción porosa aumentó con el incremento del voltaje, la concentración del electrolito y el tiempo de anodización, mientras que la densidad de corriente y la presencia de dopantes no modificaron los parámetros mencionados. Por otra parte, cuando se adicionaron dopantes al electrolito, las superficies mostraron nanopartículas en superficie, asociadas a la presencia de Fe y Ag.

Por medio de difracción de rayos X se logró identificar las fases cristalinas presentes en los recubrimientos, hallando en todos los casos anatasa y/o rutilo. El incremento del voltaje y la reducción de la concentración del electrolito redujeron la fracción anatasa de los recubrimientos, sin influencia clara de las variables restantes. Un ordenamiento preferencial del plano (110) de rutilo fue hallado en las condiciones de anodización más severas empleadas.

La determinación cuali-cuantitativa de la composición de los recubrimientos, realizadas por MEB-EDS, permitió detectar la incorporación de elementos presentes en el electrolito, S y Fe, con valores por debajo de 0,5% atómico en todos los casos.

Los valores de *bandgap*, determinados por espectroscopía de reflectancia difusa, fueron menores cuando el voltaje y la concentración del electrolito fueron mayores. El dopado con Fe resultó en un valor de *bandgap* de 2,75 eV, indicando un corrimiento al visible.

La totalidad de los recubrimientos presentaron buena actividad fotocatalítica, con diferentes grados de remoción de Cr(VI), logrando su transformación total en algunos casos. La transformación se ajustó satisfactoriamente en todos los casos con un modelo que comprende una constante cinética de primer orden asociada a la degradación homogénea del contaminante y otra de orden cero asociada a la degradación heterogénea por la presencia del fotocatalizador. La adición de dopantes (Fe y Ag) al electrolito incrementó hasta un 16% la actividad del recubrimiento, resultado que conformará una futura publicación.

El análisis global del proceso de síntesis permitió hallar dos correlaciones no reportadas aún en la bibliografía. Una, la relación entre la fracción anatasa y la actividad fotocatalítica,

con un valor de actividad óptima en torno al 60% de anatasa. Si bien esta relación ha sido reportada para otras técnicas de síntesis, no había sido reportada para oxidaciones anódicas. En segundo lugar, se encontró un parámetro, definido como energía específica total (EET), que relaciona la energía empleada en la anodización con la fracción anatasa del recubrimiento resultante. Esta correlación tampoco ha sido reportada, y es de suma importancia ya que demuestra que fracción anatasa de un recubrimiento obtenido por oxidación electrolítica por plasma no depende de una sola de las variables de síntesis o de la combinación de un par de ellas sino que es resultado de la combinación de la totalidad de las variables involucradas en el proceso de síntesis. Estos resultados formarán partes de publicaciones a futuro.

En el mismo sentido, la correlación entre la EET y la actividad fotocatalítica de los recubrimientos no resultó satisfactoria, dando cuenta de los numerosos factores que influyen sobre la actividad de estos recubrimientos: diámetro de poro, fracción porosa, la fracción anatasa, espesor del recubrimiento, dopantes, *bandgap*, etc.

7.1.2. Recubrimientos nanotubulares cortos

Se lograron sintetizar recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica empleando un electrolito de base inorgánica que contenía iones F⁻. Se estudió sistemáticamente la influencia del voltaje, el tiempo de anodización y el tratamiento térmico sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos en la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA.

La evolución temporal del voltaje y densidad de corriente evidenciaron comportamientos propios del crecimiento de estructuras nanotubulares. Sin embargo, en algunos casos, esto no tuvo correlato con lo observado en las micrografías MEB, en las cuales no se observó la estructura nanotubular o la misma no cubría la totalidad de la superficie del sustrato, pudiendo ser resultado de la elevada reactividad del electrolito (HF), que disuelve tanto el sustrato de Ti como el recubrimiento de TiO₂.

Las micrografías MEB mostraron, además, que el crecimiento de los nanotubos cortos no fue homogéneo, evidenciando efecto de borde, y que su formación fue fuertemente influenciada por la textura del sustrato: el crecimiento de las estructuras nanotubulares ocurrió de manera preferencial en algunos planos cristalinos, en algunos granos del sustrato, mientras que en granos contiguos estas estructuras no se formaron. El análisis composicional cuali-cuantitativo realizado por EDS-MEB confirmó lo observado en las micrografías, con presencia de Ti y O en las zonas con nanotubos y solamente de Ti en las zonas sin nanotubos.

La determinación de los parámetros morfológicos permitió concluir que la utilización de un mayor voltaje incrementa el diámetro interno, el espesor de pared y la longitud de los nanotubos, lográndose una longitud máxima de ~200 nm para la anodización realizada a 20 V. Las variables restantes, tiempo de anodización y tratamiento térmico, no tuvieron influencia en la morfología de las estructuras.

Los difractogramas revelaron que los óxidos amorfos obtenidos en la síntesis se volvían cristalinos con el tratamiento térmico, formándose anatasa y/o rutilo. En todos los casos, los picos correspondientes al sustrato fueron importantes debido al bajo espesor de los óxidos sintetizados.

Por otra parte, la determinación del *bandgap* de los nanotubos cortos a partir de los espectros de reflectancia difusa arrojó valores en torno a los 3,4 eV, que sería el resultado de dos factores: por un lado, el bajo espesor del óxido no permite la absorción total de la luz, lo cual desplaza el máximo de reflectancia a longitudes de onda menores y, por otra parte, se produce un confinamiento cuántico debido al bajo espesor de las paredes de los tubos (<15 nm).

Finalmente, la totalidad de los recubrimientos sintetizados resultaron fotoactivos, dando remociones de Cr(VI) superiores al 95% después de 5 horas de irradiación. La cinética de degradación se ajustó satisfactoriamente con el mismo modelo mixto empleado para los recubrimientos porosos.

7.1.3. Recubrimientos nanotubulares largos

Se sintetizaron recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica empleando un electrolito de base orgánica que contenía iones F⁻. Se estudió sistemáticamente la influencia del voltaje, el tiempo de anodización y el tiempo y temperatura del tratamiento térmico post-anodizado sobre la morfología, estructura cristalina, composición, *bandgap* y actividad fotocatalítica de los recubrimientos en la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA.

Las curvas de voltaje y densidad de corriente vs. tiempo mostraron comportamientos asociados a la formación de estructuras nanotubulares, lo que pudo ser constatado en las micrografías electrónicas. Además, en todos los recubrimientos NTL, se observó la formación de estructuras en la parte superior de los nanotubos denominadas “nanopastos”, asociadas al doblamiento y colapso de los nanotubos debido a su baja disolución en electrolitos orgánicos.

La influencia de estas estructuras sobre la actividad fotocatalítica no pudo ser establecida con precisión.

El incremento en el voltaje de anodización aumentó ostensiblemente los parámetros morfológicos de las estructuras nanotubulares, diámetro interno, espesor de pared y longitud, mientras que la influencia del tiempo de anodización y la temperatura y tiempo del tratamiento térmico fue menos marcada. Por otra parte, se observó efecto de borde y no se observó influencia de la textura del sustrato.

La difracción de rayos X realizada sobre los NTL mostró la existencia de óxidos amorfos luego de la anodización y cristalinos en fase anatasa luego del tratamiento térmico. Las dimensiones nanométricas de los tubos estabilizaron la fase anatasa durante los tratamientos térmicos, incluso hasta los 650 °C, temperatura a la cual se observó un incipiente pico de rutilo. Por otra parte, se observó un ordenamiento preferencial del plano (004) de la anatasa, que se correlacionó con la disminución de la fotoactividad reductiva del recubrimiento.

Los valores de *bandgap* de los NTL se ubicaron en torno a los 3,2 eV correspondientes a la fase anatasa pura, sin influencia clara de las variables estudiadas.

Todos los recubrimientos NTL presentaron elevada actividad fotocatalítica. La actividad fotocatalítica fue mayor para los óxidos sintetizados a mayor voltaje, logrando la transformación total del Cr(VI) en 3,5 h de irradiación. Por otra parte, el incremento en los tiempos de anodización y de los tiempos y temperaturas del tratamiento térmico produjo una reducción de la fotoactividad. El modelo cinético empleado para ajustar los datos experimentales, a diferencia de los recubrimientos porosos y NTC, fue de una sola constante de pseudo-primer orden, como resultado del gran área superficial de los NTL.

7.2. Diseño y construcción de un reactor fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado producido por oxidación anódica

Se logró diseñar, construir y operar satisfactoriamente un reactor fotocatalítico, empleando un método de recubrimiento desarrollado en la Tesis.

Se optó por un diseño anular concéntrico, construido en vidrio, empleando un tubo fluorescente como fuente de luz UV, operado con flujo en recirculación. El tipo de recubrimiento a sintetizar (poroso, NTC o NTL) se definió en base a cuatro criterios: fiabilidad, repetibilidad y seguridad del proceso de anodización y la actividad fotocatalítica de

los recubrimientos. En consecuencia, se sintetizaron recubrimientos porosos crecidos sobre anillos de Ti. Estos recubrimientos fueron caracterizados y no se hallaron diferencias significativas frente a los sintetizados en placa. Tampoco se halló efecto de la influencia de la costura existente en el sustrato tubular.

En lo que respecta a la evaluación de desempeño, los resultados hallados son muy promisorios. Con el fotorreactor desarrollado y con los anillos colocados se obtuvo una transformación fotocatalítica de Cr(VI) en presencia de EDTA del 95% frente a una transformación del 13% lograda en ausencia de los anillos. El ajuste cinético se realizó mediante una ecuación que contempla una sola constante cinética de pseudo-primer orden, comportamiento atribuido a la elevada área superficial del fotocatalizador presente en el fotorreactor. Se destaca que el cambio simultáneo de escala y de geometría (respecto a los ensayos realizados en placas) no afectó la posibilidad de utilizar de los modelos cinéticos empleados a lo largo de la Tesis para el ajuste de los datos experimentales de transformación de Cr(VI), que fueron muy satisfactorios.

Por otra parte, se reutilizaron tres veces los anillos recubiertos con TiO₂, sin realizar reactivación alguna. Si bien se evidenció un descenso progresivo de la actividad, se logró de todas maneras una buena transformación fotocatalítica (62%) durante el tercer uso.

Los resultados obtenidos durante el diseño, construcción y evaluación de desempeño del fotorreactor conformarán publicaciones futuras

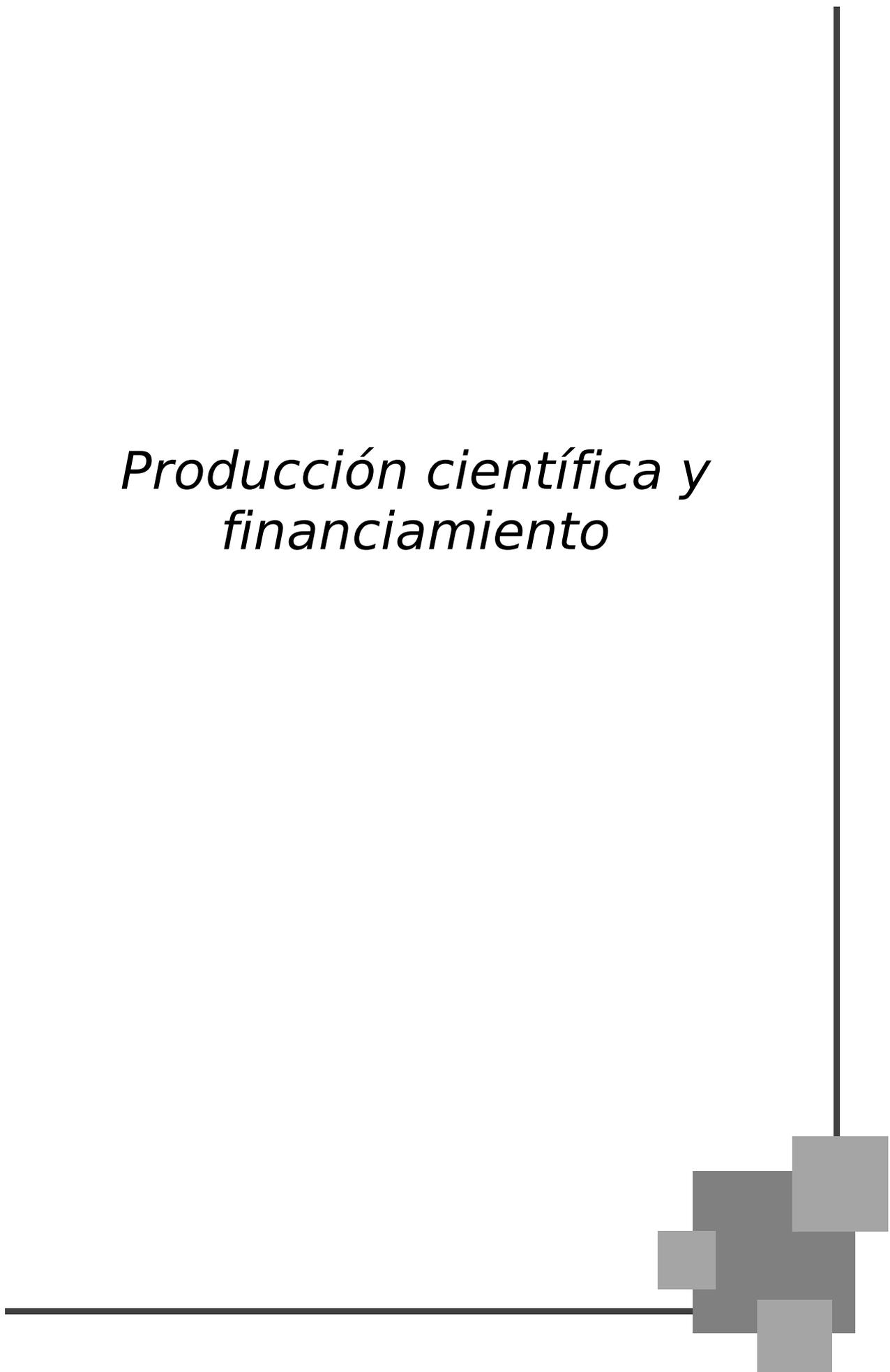
7.3. Trabajos futuros

Numerosos trabajos futuros surgen de lo desarrollado en la Tesis, tanto tareas complementarias a lo presentado y como actividades nuevas, algunas de las cuales se consignan a continuación:

- ✓ Publicar de los resultados obtenidos en revistas de la especialidad.
- ✓ Profundizar la síntesis y caracterización recubrimientos porosos dopados, y emplear nuevos dopantes, tendientes a mejorar la fotoactividad del TiO₂.
- ✓ Extender los resultados de la oxidación electrolítica por plasma a nuevos sistemas (sustratos, geometrías, dopantes, electrolitos, etc.).
- ✓ Dopar las estructuras nanotubulares y optimizar su actividad fotocatalítica.

- ✓ Realizar la caracterización tribológica y mecánica de los recubrimientos sintetizados.
- ✓ Profundizar los estudios de reutilización y reactivación de los recubrimientos sintetizados.
- ✓ Diseñar y construir fotorreactores de mayor eficiencia, en el cual puedan ser aplicados recubrimientos obtenidos por oxidación anódica.

*Producción científica y
financiamiento*



PRODUCCIÓN CIENTÍFICA Y FINANCIAMIENTO

Revistas

- 2018** - Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157.
- 2017** - Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.
- Vera, M. L., Henrikson, E. R., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Influencia de los tratamientos térmicos en recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂. *Revista Materia*. En prensa.
- Traid, H. D., Dwojak, A. N., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Recubrimientos porosos de dióxido de titanio sintetizados por oxidación anódica. *Revista Materia*. En prensa.
- 2016** - Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2016). Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 7(1), 19-25.
- 2015** - Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2015). Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications. *Procedia Materials Science*, 9, 619-626.

Actas de reuniones científicas

- 2016** – Traid, H. D., Dwojak, A. N., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. Recubrimientos porosos de dióxido de titanio sintetizados por oxidación anódica. *16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2016*. Córdoba, 22 al 25 de noviembre de 2016. ISBN: 978-950-33-1304-6, pp 384-385. **Resumen extenso.**
- Vera, M. L., Henrikson, E. R., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. Influencia de los tratamientos térmicos en recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂. *16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2016*. Córdoba, 22 al 25 de noviembre de 2016. ISBN: 978-950-33-1304-6, pp 948-949. **Resumen extenso.**
- 2015** - Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales (JIM*

2015). Tandil, 1-2 de Octubre 2015. ISBN 978-950-658-378-1, 2015, Vol. 1, pp. 345-348. **Trabajo Completo.**

Henrikson, E. R., Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. Fabricación de recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio. *5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales (JIM 2015)*. Tandil, 1-2 de Octubre 2015. ISBN 978-950-658-378-1, 2015, Vol. 1, pp. 373-376. **Trabajo Completo.**

Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. Actividad fotocatalítica de TiO₂ anódico poroso en la reducción de Cr(VI). *5° Congreso de Ciencias Ambientales (COPIME 2015)*. Buenos Aires, 7-9 de Octubre de 2015, ISSN 2346-9005, 2015, Vol. 1, pp. **Trabajo completo.**

Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. Eficiencia fotocatalítica de recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂. *5° Congreso de Ciencias Ambientales (COPIME 2015)*. Buenos Aires, 7-9 de Octubre de 2015, ISSN 2346-9005, 2015, Vol. 1, pp. **Trabajo completo.**

Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. Recubrimientos nanotubulares de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica. *15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2015*. 17-20 Noviembre 2015. ISBN 978-956-227-393-0, 2015, Vol. 1, pp 464-465. **Resumen extenso.**

Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. Obtención de recubrimientos porosos de TiO₂ por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2015*. 17-20 Noviembre 2015. ISBN 978-956-227-393-0, 2015, Vol. 1, pp 417-418. **Resumen extenso.**

Henrikson, E. R., Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, M. I. Eficiencia fotocatalítica de recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂ de tercera generación. *IX Jornada Científico Tecnológica de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)*. Posadas, 28-30 de Octubre de 2015. ISBN 978-950-766-112-9, Vol. 1, pp 304. **Resumen extenso.**

Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. Actividad fotocatalítica de TiO₂ anódico poroso en la reducción de Cr(VI). *IX Jornada Científico Tecnológica de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)*. Posadas, 28-30 de Octubre de 2015. ISBN 978-950-766-112-9. pp 329. **Resumen extenso.**

Vera, M. L., Traid, H. D., Ares, A. E., Litter, Marta I. Recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂ de primera generación para fotocátalisis heterogénea. *IX Jornada Científico Tecnológica de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)*. Posadas, 28-30 de Octubre de 2015. ISBN 978-950-766-112-9. pp 333. **Resumen extenso.**

2014 - Traid, H.D., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. Obtención de recubrimientos de TiO₂ poroso por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/Iberomat/Materia 2014*. Santa Fe, 21-24 Octubre 2014. ISBN: 978-987-692-043-8, 2014, Vol.1. **Trabajo Completo**.

Vera, M.L., Traid, H.D., Ares, A.E., Litter, M.I. Fabricación de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ por oxidación anódica de titanio. *14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/Iberomat/Materia 2014*. Santa Fe, 21-24 Octubre 2014. ISBN: 978-987-692-043-8, 2014, Vol.1. **Trabajo Completo**.

Además de lo expuesto, el Tesista ha realizado ponencias y presentado numerosos trabajos en modalidad póster en reuniones de la especialidad y participado en actividades de divulgación.

Premios

2° Premio. Eje temático: Tecnología e Ingeniería Ambiental. **Ponencia:** *Actividad fotocatalítica de TiO₂ anódico poroso en la reducción de Cr(VI)*. Hernán D. Traid, María L. Vera, Alicia E. Ares, Marta I. Litter. 5° Congreso de Ciencias Ambientales – COPIME 2015. Octubre 2015

3° Premio. Eje temático: Tecnología e Ingeniería Ambiental. **Ponencia:** *Eficiencia fotocatalítica de recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂*. María L. Vera, Hernán D. Traid, Alicia E. Ares, Marta I. Litter. 5° Congreso de Ciencias Ambientales – COPIME 2015. Octubre 2015.

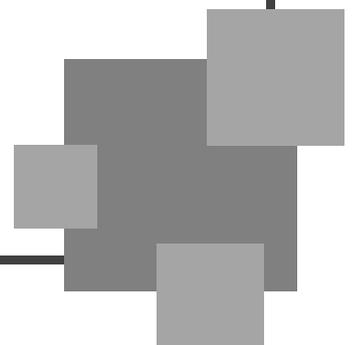
Financiamiento

La presente Tesis se desarrolló con financiamiento de los siguientes proyectos:

- ✓ PICT-0463-2011 (Resolución 124, 4/5/2012 al 30/3/2015), Categoría Raíces. Acoplamiento de Procesos Avanzados Reductivos en Fase Acuosa y Procesos Avanzados Oxidativos en Fase Gaseosa para el tratamiento de contaminantes modelo ambientalmente importantes en aguas, Monto: \$312.000.
- ✓ PICT-E-2014-0170 (Resolución N° 472/14, 1/10/2014 al 22/10/2017), Proyecto ANPCyT-UNaM. Obtención, caracterización y propiedades de aleaciones de titanio para la sustitución de tejidos duros. Monto: \$830.000.

Anexos

- ✓ **Anexo I.** *Influencia de la preparación superficial del sustrato. Recubrimientos porosos.*
- ✓ **Anexo II.** *Influencia de la temperatura del electrolito. Recubrimientos porosos.*
- ✓ **Anexo III.** *Influencia del tratamiento térmico. Recubrimientos porosos.*



I. INFLUENCIA DE LA PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO. RECUBRIMIENTOS POROSOS

I.1. Desarrollo experimental

Los reactivos, materiales y métodos empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos y la nomenclatura fueron los presentados en la Sección 3.1 del Capítulo 3.

Los recubrimientos se sintetizaron empleando H_2SO_4 1 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 y 180 V y una densidad de corriente máxima de 3250 A m^{-2} , una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un tiempo máximo de 5 minutos, con tratamiento térmico post-anodización ($450 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h), evaluando la influencia de la preparación superficial del sustrato; al final de la nomenclatura, se indica en negrita si la probeta fue sometida a preparación superficial previo al anodizado con una letra **P** (pulida) y si el sustrato no tuvo preparación superficial, se indica **SP** (sin pulir).

I.2. Resultados y discusión

I.2.1. Crecimiento anódico

En la Figura I.1 y la Figura I.2 se aprecia la evolución del voltaje y la densidad de corriente, (a) y (b) respectivamente, para anodizaciones llevadas adelante a diferentes voltajes, sobre sustratos con y sin preparación superficial.

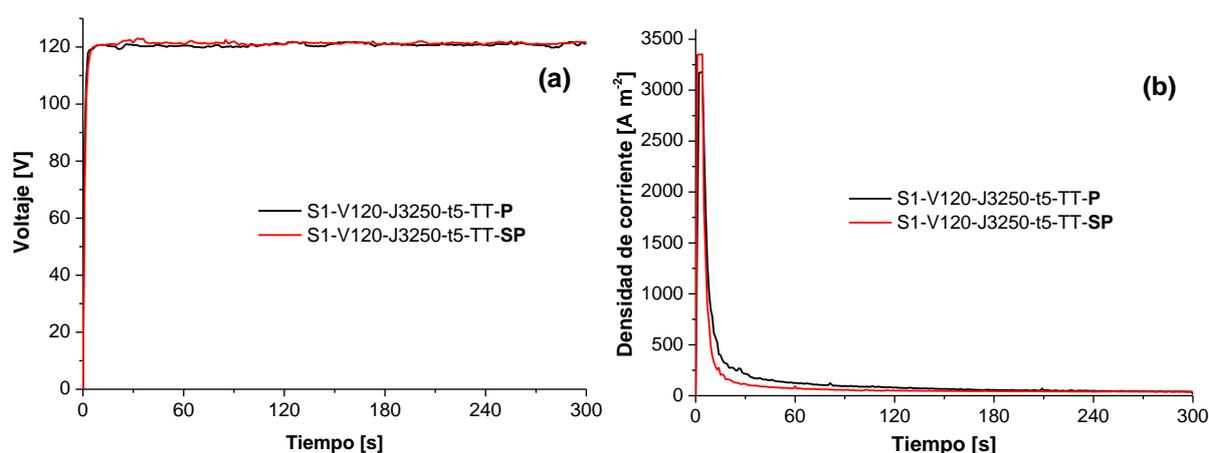


Figura I.1: Evolución temporal de (a) voltaje y (b) densidad de corriente. Influencia de la preparación superficial. Probetas S1-V120-J3250-t5-TT-**P**, S1-V120-J3250-t5-TT-**SP**.

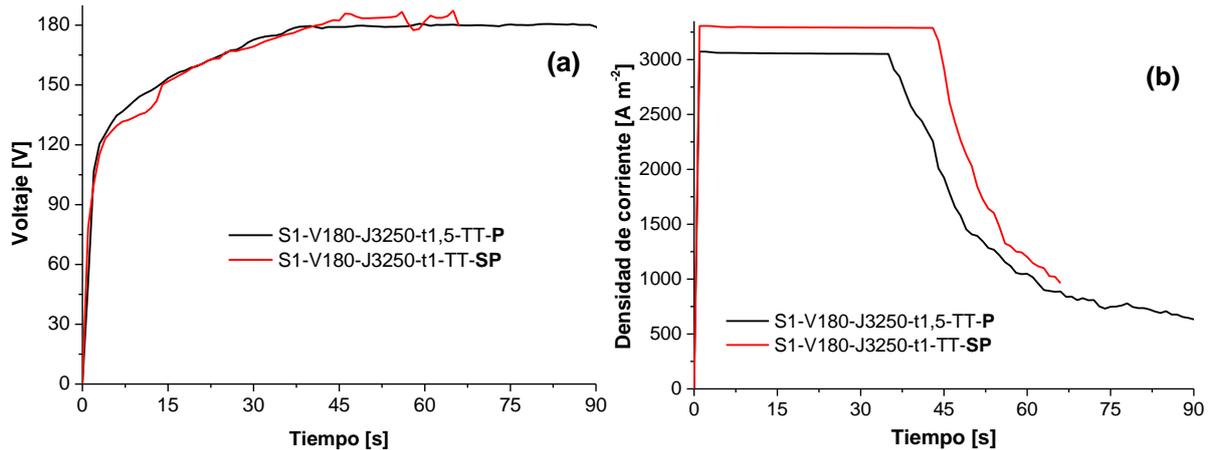


Figura I.2: Evolución temporal de (a) voltaje y (b) densidad de corriente. Influencia de la preparación superficial. Probetas S1-V180-J3250-t1,5-TT-P, S1-V180-J3250-t1-TT-SP.

Se puede apreciar que el tratamiento superficial no tiene efecto significativo sobre las curvas de anodización, presentando todas ellas un comportamiento G-P característico, con las regiones claramente definidas (Sección 2.5.1, Capítulo 2). Se destaca que la anodización de los sustratos realizada a 180 V debió ser interrumpida antes de llegar a los 5 minutos preestablecidos como resultado de las enérgicas condiciones del ensayo.

I.2.2. Características de los recubrimientos

En la Figura I.3 y la Figura I.4 se presentan las micrografías electrónicas de recubrimientos anodizados a 120 y 180 V (respectivamente), sobre sustratos con y sin preparación superficial, (a) y (b) respectivamente.

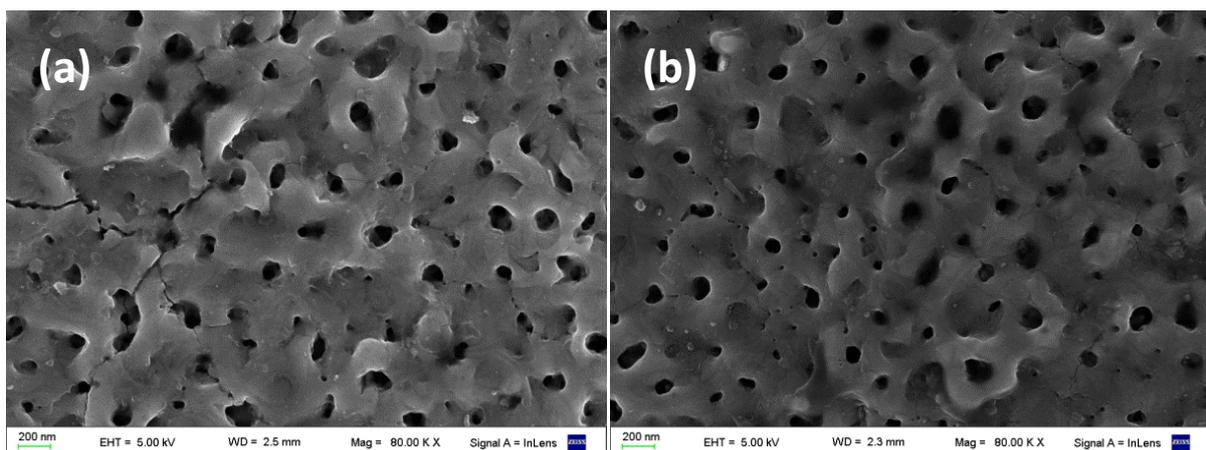


Figura I.3: Micrografías electrónicas. Influencia de la preparación superficial. Probetas (a) S1-V120-J3250-t5-TT-P (b) S1-V120-J3250-TT-SP.

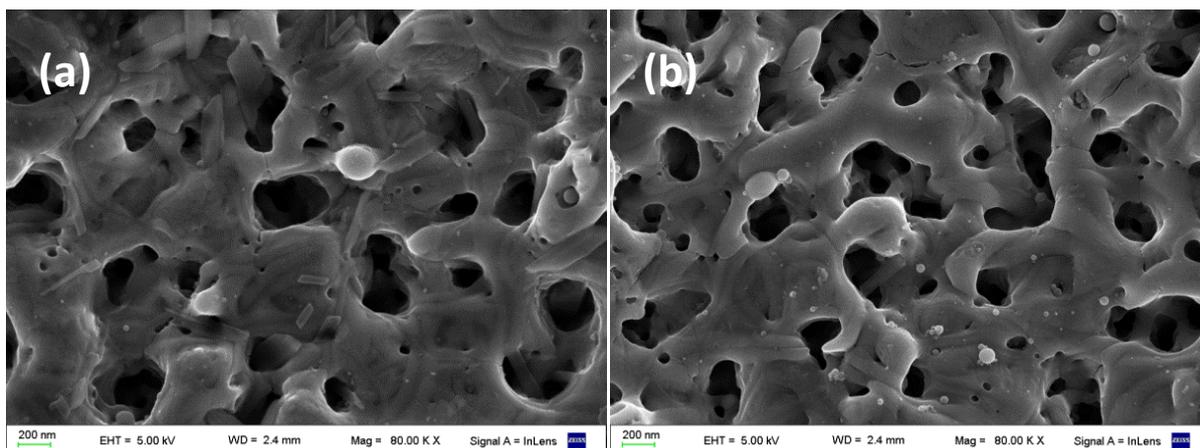


Figura I.4: Micrografías electrónicas. Influencia de la preparación superficial. Probetas (a) S1-V180-J3250-t1,5-TT-P (b) S1-V180-J3250-t1- TT-SP.

En las micrografías no se aprecia a simple vista diferencias morfológicas entre las probetas anodizadas a partir de sustratos pulidos (Figuras (a)) respecto de aquéllas sin tratamiento superficial (Figuras (b)). Sin embargo, el análisis de las micrografías (Tabla I.1) permite evidenciar que se obtuvieron estructuras porosas con un mayor diámetro de poros en las probetas pulidas respecto de aquéllas con el óxido natural en superficie (sin pulir). En términos de procesos de fotocatalisis, la existencia de poros de mayor tamaño facilita el acceso de los reactantes a la superficie del semiconductor [1]. Por otra parte, la influencia de la preparación superficial sobre la fracción porosa no es clara.

Tabla I.1: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la preparación superficial.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S1-V120-J3250-t5-TT-P	86,5	5,5
S1-V120-J3250-t5-TT-SP	81,3	4,6
S1-V180-J3250-t1,5-TT-P	141,8	7,1
S1-V180-J3250-t1-TT-SP	129,3	8,2

En la Figura I.5 se presentan los difractogramas de las probetas con y sin preparación superficial.

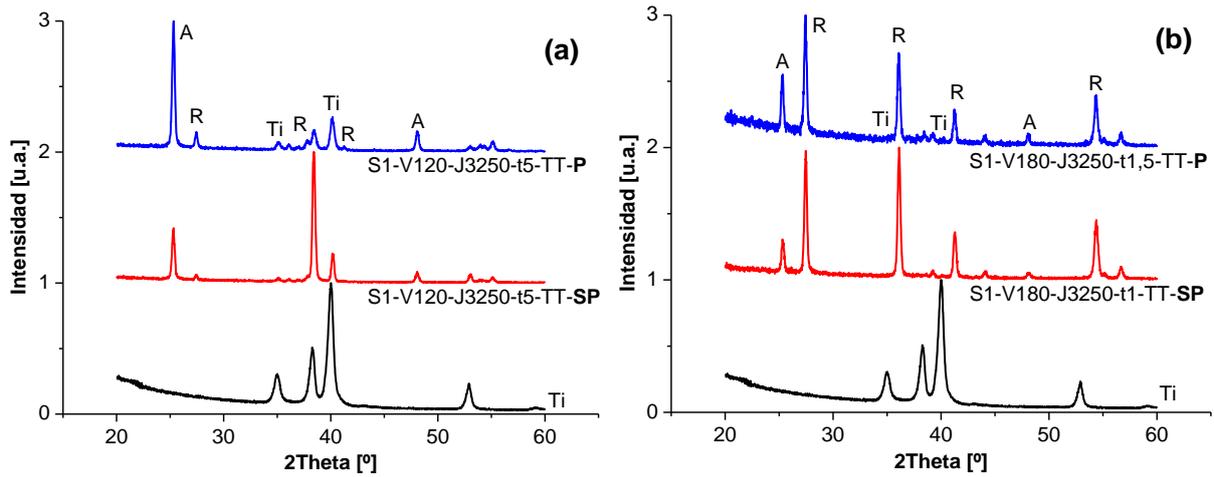


Figura I.5: Difractogramas normalizados. Influencia de la preparación superficial. Sustrato (Ti) y probetas (a) S1-V120-J3250-t5-TT-P y S1-V120-J3250-t5-TT-SP y (b) S1-V180-J3250-t1,5-TT-P, S1-V180-J3250-t1-TT-SP. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.

En los difractogramas no se puede apreciar una influencia clara de la preparación superficial sobre las fases cristalinas presente en los óxidos. Por otra parte, en las probetas **V120** es posible apreciar una clara diferencia en los picos correspondientes al sustrato, de mayor intensidad para el sustrato sin preparación superficial. Esto podría indicar que el recubrimiento obtenido empleando el sustrato sin preparación superficial, a pesar de tener parámetros morfológicos similares, podría tener un espesor menor [2].

El análisis de los resultados del cálculo de fracción anatasa de los recubrimientos tampoco evidencia influencia de la preparación superficial (Tabla I.2).

Tabla I.2: Fracción anatasa. Influencia de la preparación superficial. Probetas S1-V120-J3250-t5-TT-P y S1-V120-J3250-t5-TT-SP, S1-V180-J3250-t1,5-TT-P y S1-V180-J3250-t1-TT-SP.

Muestra	Fracción anatasa
S1-V120-J3250-t5-TT -P	0,803
S1-V120-J3250-t5-TT-SP	0,857
S1-V180-J3250-t1,5-TT-P	0,161
S1-V180-J3250-t1-TT-SP	0,108

La Figura I.6 y la Tabla I.3 muestran, respectivamente, las gráficas Tauc y los valores de *bandgap* de los recubrimientos obtenidos a partir de sustratos con y sin preparación superficial.

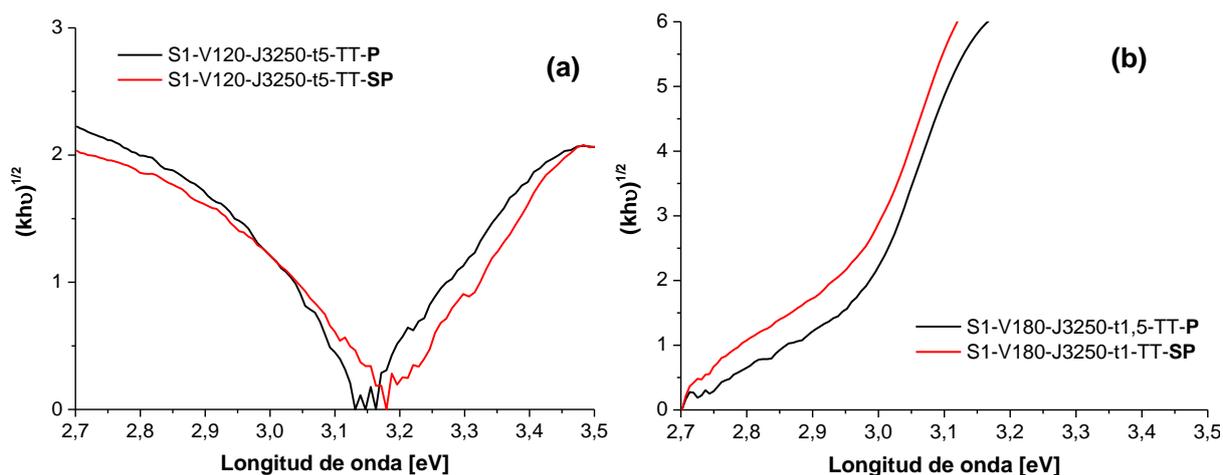


Figura I.6: Gráficas Tauc. Influencia de la preparación superficial. Probetas (a) S1-V120-J3250-t5-TT-P y S1-V120-J3250-t5-TT-SP y (b) S1-V180-J3250-t1,5-TT-P, S1-V180-J3250-t1-TT-SP.

Tabla I.3: *Bandgap*. Influencia de la preparación superficial. Probetas S1-V120-J3250-t5-TT-P y S1-V120-J3250-t5-TT-SP, S1-V180-J3250-t1,5-TT-P y S1-V180-J3250-t1-TT-SP.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S1-V120-J3250-t5-TT-P	3,12
S1-V120-J3250-t5-TT-SP	3,17
S1-V180-J3250-t1,5-TT-P	2,92
S1-V180-J3250-t1-TT-SP	2,90

Se destaca la paridad general de los valores de *bandgap* calculados para los anodizados llevados a cabo en el mismo voltaje (Tabla I.3). Las diferencias entre probetas con y sin preparación superficial pueden ser explicadas a través de los valores de fracción anatasa [3]: para el caso de las **V120**, la probeta pulida tiene un contenido menor de anatasa lo que resulta en un menor valor de *bandgap*; para el caso de las **V180**, la probeta sin preparación tiene una fracción anatasa menor, lo que resulta en un valor menor de *bandgap*.

Las probetas anodizadas a 180 V presentan un hombro en las gráficas Tauc, asociado a la incorporación de elementos de dopado, que es independiente de la preparación superficial del sustrato.

I.2.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura I.7 se puede apreciar los ajustes realizados para las transformaciones fotocatalíticas de Cr(VI) en presencia de EDTA empleando probetas con y sin preparación

superficial. La constante cinética k_1 correspondiente al blanco fue de $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,92$).

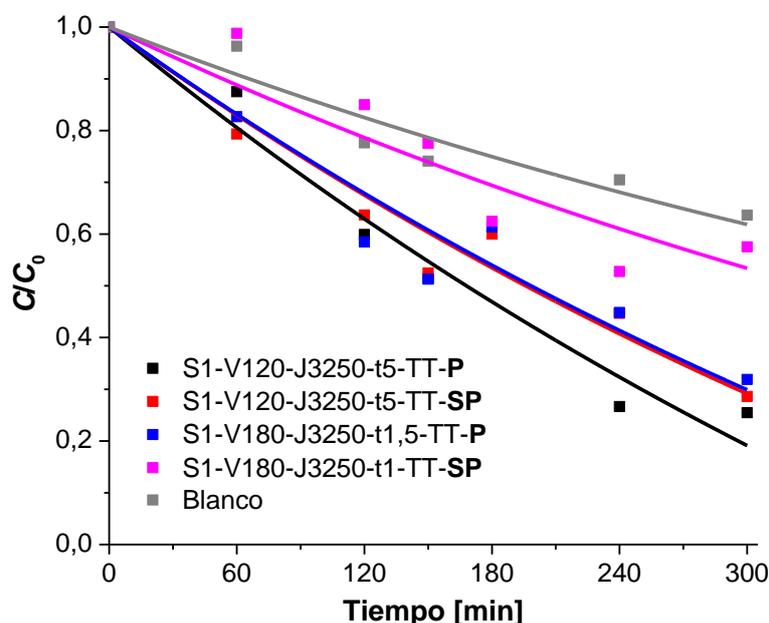


Figura I.7: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V120-J3250-t5-TT-P, S1-V120-J3250-t5-TT-SP, S1-V180-J3250-t1,5-TT-P, S1-V180-J3250-t1-TT-SP. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 2450 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

Se observa que todas las probetas presentan actividad fotocatalítica y, además, que las probetas pulidas presentan una mayor actividad que sus pares sin preparación superficial. Esto es respaldado por el cálculo de las constantes cinéticas k_0 (Tabla I.4).

Tabla I.4: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura I.7. Influencia de la preparación superficial. Probetas S1-V120-J3250-t5-TT-P, S1-V120-J3250-t5-TT-SP, S1-V180-J3250-t1,5-TT-P, S1-V180-J3250-t1-TT-SP.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	38
S1-V120-J3250-t5-TT-P	1,79	0,97	81
S1-V120-J3250-t5-TT-SP	1,37	0,95	71
S1-V180-J3250-t1,5-TT-P	1,34	0,92	70
S1-V180-J3250-t1-TT-SP	0,36	0,87	47

Estos resultados dan cuenta de la importancia de la preparación superficial sobre la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Es posible que el crecimiento del óxido anódico

se produzca en la interfaz óxido natural – sustrato y que el óxido natural del Ti, de fase cristalina rutilo, se mantenga relativamente inalterado y en superficie durante la anodización, actuando en desmedro de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

I.3. Conclusión

Se concluye en que la utilización de sustratos con preparación superficial mejora las características de los recubrimientos porosos obtenidos. La metodología empleada para la preparación superficial de las probetas empleadas en la Tesis se detalló en la Sección 3.1.2.1.

I.4. Referencias

1. Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. *Materials Research Bulletin*, 97, 150-157.
2. Diamanti, M. V., Spreafico, F. C., Pedferri, M. P. (2013). Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization. *Physics Procedia*, 40, 30-37.
3. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.

II. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL ELECTROLITO. RECUBRIMIENTOS POROSOS

II.1. Desarrollo experimental

Los reactivos, materiales y métodos empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos y la nomenclatura fueron los presentados en la Sección 3.1 del Capítulo 3.

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 0,5 M como electrolito, un voltaje máximo de 150 V, una densidad de corriente máxima de $\sim 500 \text{ A m}^{-2}$, un tiempo de anodización de 5 minutos, realizado en probetas pulidas, sin tratamiento térmico post-anodizado, evaluando la temperatura del electrolito a dos niveles, 25 y 40 °C; en la nomenclatura, la variable de interés y su valor se destacan en negrita como **T25** y **T40**.

II.2. Resultados y discusión

II.2.1. Crecimiento anódico

En la Figura II.1 (a) y (b) se muestra la evolución temporal del voltaje y de la densidad de corriente, respectivamente, para las muestras anodizadas a 25 °C y 40 °C.

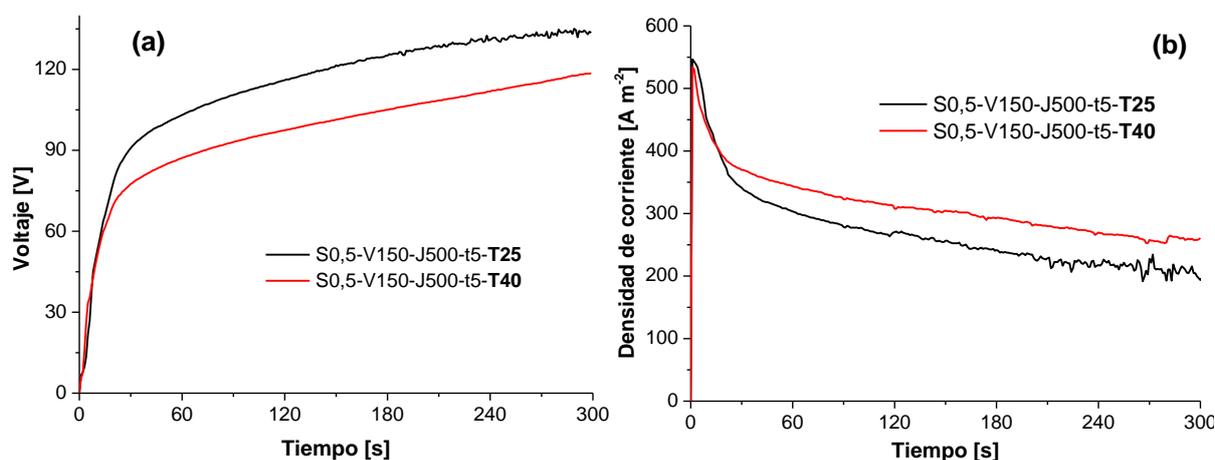


Figura II.1: Evolución temporal de (a) voltaje y (b) densidad de corriente. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas S0,5-V150-J500-t5-T25 y S0,5-V150-J500-t5-T40.

Las curvas de la Figura II.1 muestran un comportamiento característico del crecimiento potencioestático de óxidos anódicos, con desarrollo de las regiones V-I y V-II (Sección 2.5.1, Capítulo 2), con fluctuaciones propias de *spark* que inician a voltajes superiores a los 90 V. En la Figura II.1 (a) se observa que el voltaje en la región V-II es menor para el ensayo

realizado a 40 °C que para el realizado a 25 °C. Esto es atribuible al aumento de la conductividad del electrolito con la temperatura [1] que permite una mayor movilidad de cargas.

En la Figura II.1 (b) se observa que la densidad de corriente de equilibrio formación-disolución de la Región J-III se incrementó con un aumento de la temperatura. Este fenómeno es atribuible al incremento de la velocidad de oxidación debido al aumento de la conductividad del electrolito [2], que desplaza los valores de equilibrio a una densidad de corriente superior.

II.2.1.1. Morfología

Comparando las micrografías ópticas se aprecia que la probeta **T25** (Figura II.2 (a)) presenta coloración homogénea habiendo alcanzado un voltaje final de ~140 V con *spark* energético, mientras que la probeta **T40** (Figura II.2 (b)) presenta una coloración heterogénea (indicativo de un espesor de óxido no uniforme [2]) habiendo alcanzado un voltaje final de ~110 V con un *spark* menos energético.

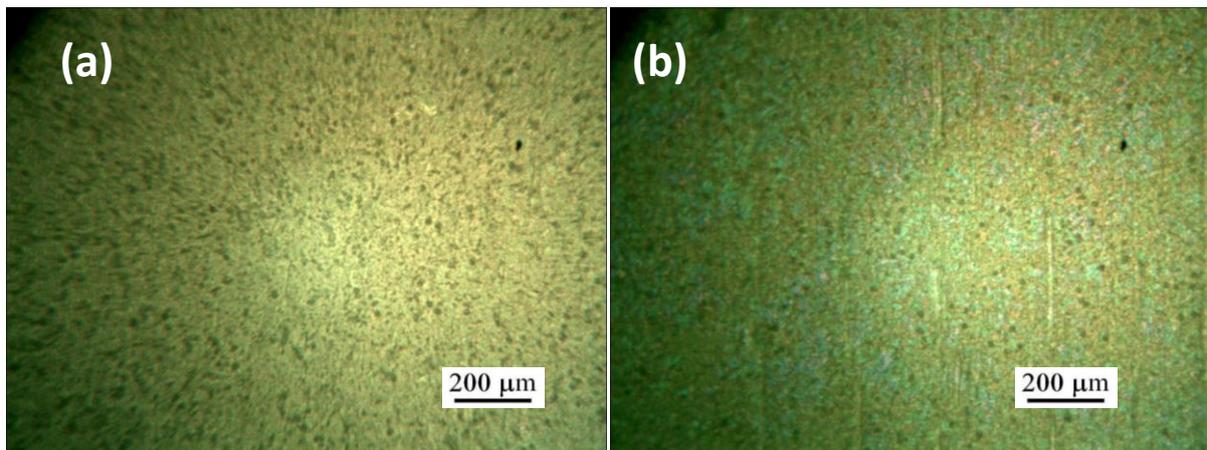


Figura II.2: Micrografías ópticas. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas (a) S0,5-V150-J500-t5-**T25** y (b) S0,5-V150-J500-t5-**T40**.

Ensayos preliminares, en variadas condiciones de síntesis, mostraron probetas con heterogeneidad similar a la probeta **T40**, no pudiendo ser atribuida a la temperatura del electrolito. La heterogeneidad está asociada al voltaje final y al espesor de recubrimiento logrado, que son el resultado de las condiciones de anodización en su conjunto. Se destaca que una vez establecido el *spark*, el color del óxido dependerá de su estequiometría, de la incorporación de elementos, de la proporción de las fases cristalinas, y otras propiedades que pueden modificar el índice de refracción [3].

En cuanto a las microscopías electrónicas, la probeta **T25** (Figura II.3 (a)) muestra una superficie cubierta de poros con una distribución homogénea, mientras que la probeta **T40** (Figura II.3 (b)) presentó “valles” en los cuales el material no muestra porosidad y el óxido tiene un espesor menor, lo que confiere la heterogeneidad de color observada por microscopía óptica [4]. Como ha sido mencionado, este resultado es explicado por el relativamente bajo voltaje final de anodización (~110 V).

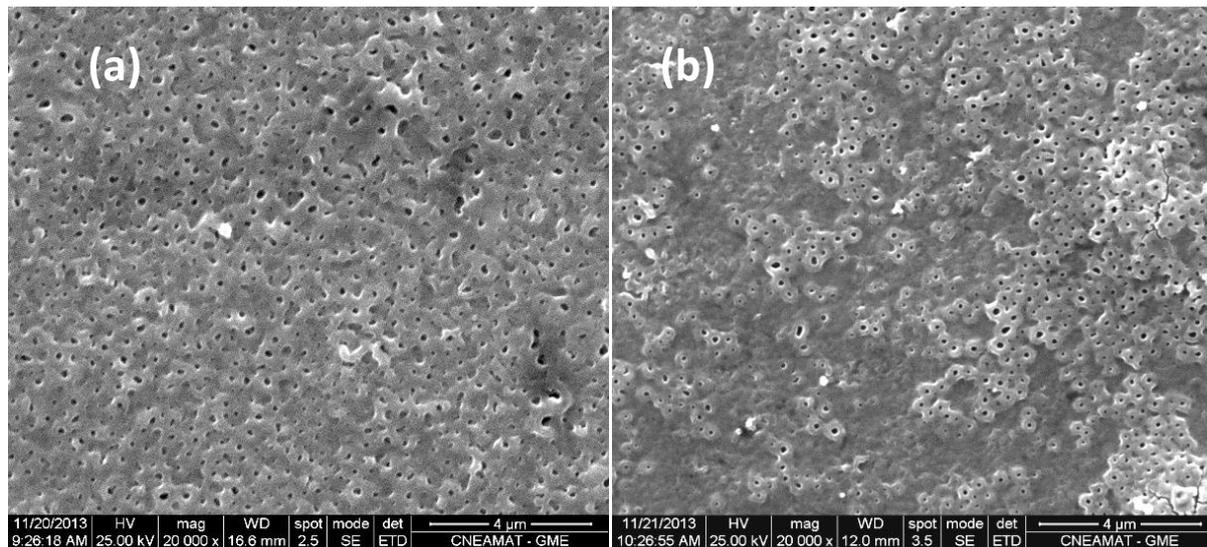


Figura II.3: Micrografías electrónicas. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas (a) S0,5-V150-J500-t5-**T25** y (b) S0,5-V150-J500-t5-**T40**.

En la Tabla II.1 se presentan los valores de diámetro medio de los poros y fracción porosa calculados a partir en las imágenes MEB para cada una de las probetas.

Tabla II.1: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas S0,5-V150-J500-t5-P-**T25** y S0,5-V150-J500-t5-P-**T40**.

Muestra	Diámetro medio de poros [nm]	Fracción porosa [%]
S0,5-V150-J500-t5-P- T25	90,9	4,7
S0,5-V150-J500-t5-P- T40	71,8	2,7

Los valores de la Tabla II.1 indican que la utilización del electrolito a una temperatura menor da lugar a óxidos con poros de mayor diámetro [5]. Franz y col. [6] sintetizaron recubrimientos empleando temperaturas por debajo de los 25 °C, empleando sistemas de refrigeración, encontrando resultados similares: la reducción de la temperatura incrementa el tamaño de los poros pero, de manera opuesta, la porosidad se reduce. Esto se complementa con lo publicado por Gabe [7], quien indica que el incremento de temperatura produce un óxido de menor densidad y dureza.

Por otra parte, la disminución de la fracción porosa del recubrimiento es consecuente con la presencia de “valles” donde no se aprecia porosidad.

II.2.1.2. Estructura cristalina

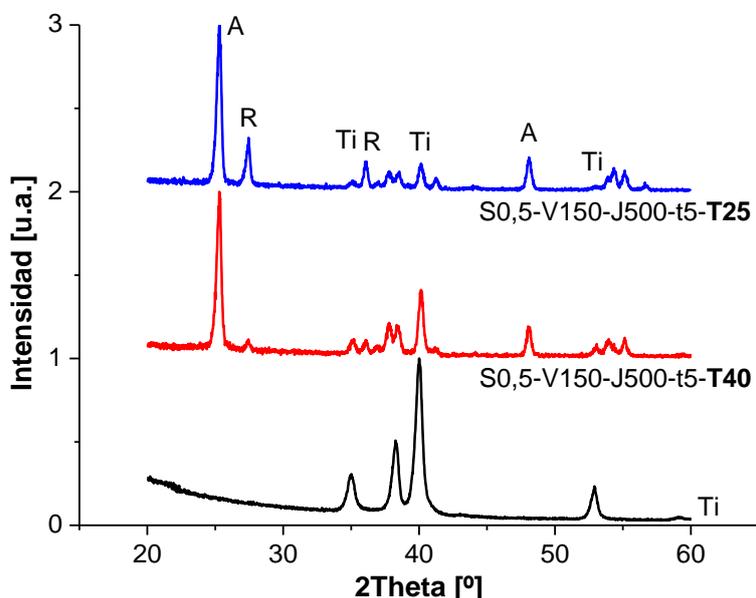


Figura II.4: Difractogramas normalizados. Influencia de la temperatura del electrolito. Sustrato (Ti) y probetas S0,5-V150-J500-t5-T25 y S0,5-V150-J500-t5-T40.

En la Figura II.4 se observa que el recubrimiento sintetizado a una mayor temperatura tiene un mayor contenido de anatasa (Tabla II.2), lo que se atribuye a un menor voltaje al final de anodización, lo que generó condiciones de *spark* menos energéticas, promoviendo la formación de la fase anatasa [8]. Franz y col. [6] informaron que en anodizaciones llevadas a cabo a 160 V, la reducción de la temperatura permitió la obtención de recubrimientos con una mayor fracción de anatasa.

Tabla II.2: Fracción anatasa. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas S0,5-V150-J500-t5-T25 y S0,5-V150-J500-t5-T40.

Muestra	Fracción anatasa
S0,5-V150-J500-t5-T25	0,66
S0,5-V150-J500-t5-T40	0,94

Por otra parte, la probeta **T40** presenta picos de sustrato de mayor intensidad. Esto sería coincidente con los resultados obtenidos en las micrografías, tanto ópticas como electrónicas, donde se observan valles donde el óxido no es poroso y tiene menor espesor, permitiendo así la obtención de un mayor número de conteos provenientes del sustrato.

II.2.1.3. Actividad fotocatalítica

En la Figura II.5 se presenta la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA lograda empleando recubrimientos obtenidos empleando diferentes temperaturas de electrolito y el ajuste correspondiente a la transformación homogénea, con una constante cinética $k_1 = 2,97 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,97$).

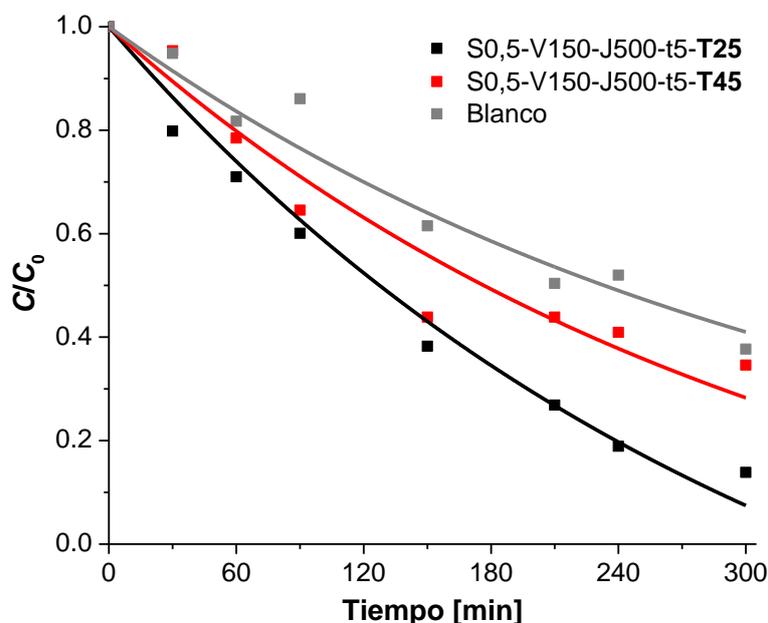


Figura II.5: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S0,5-V150-J500-t5-T25 y S0,5-V150-J500-t5-T40. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, pH 2, $E_{365nm} = 5700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.

En la Tabla II.3 se presentan las constantes cinéticas k_0 y el porcentaje de transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA luego de 5 h de irradiación.

Tabla II.3: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura II.5. Influencia de la temperatura del electrolito. Probetas S0,5-V150-J500-t5-T25 y S0,5-V150-J500-t5-T40.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	59
S0,5-V150-J500-t5-P-T25	2,00	0,91	93
S0,5-V150-J500-t5-P-T40	0,80	0,85	72

Se puede apreciar que la probeta **T40** tiene menor actividad fotocatalítica que la probeta **T25**, lo que podría ser, en suma, el resultado de la baja fracción porosa, el menor diámetro de poros y una fracción anatasa demasiado elevada.

II.3. Conclusión

Se concluye que la utilización del electrolito a temperatura ambiente (25 °C) mejora las características de los recubrimientos porosos obtenidos, siendo adoptada como la temperatura de síntesis de las probetas empleadas en la Tesis.

II.4. Referencias

1. Sharma, A. K. (1992). Anodizing titanium for space applications. *Thin Solid Films*, 208(1), 48-54.
2. Capek, D., Gigandet, M. P., Masmoudi, M., Wery, M., Banakh, O. (2008). Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid. *Surface and Coatings Technology*, 202(8), 1379-1384.
3. Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y., Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical engineering physics*, 23(5), 329-346.
4. Traid, H.D., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2014). Obtención de recubrimientos de TiO₂ poroso por oxidación anódica para aplicaciones fotocatalíticas. *14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/Iberomat/Materia 2014*. Santa Fe, Argentina. Libro. Artículo Completo.
5. Yetim, A. F. (2010). Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1757-1763.
6. Franz, S., Perego, D., Marchese, O., Lucotti, A., Bestetti, M. (2016). Photoactive TiO₂ coatings obtained by Plasma Electrolytic Oxidation in refrigerated electrolytes. *Applied Surface Science*, 385, 498-505.
7. Gabe, D. R. (2002). Hard anodizing - What do we mean by hard?. *Metal finishing*, 100(11-12), 52-58.
8. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2015). Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications. *Procedia Materials Science*, 9, 619-626.

III. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO. RECUBRIMIENTOS POROSOS

III.1. Desarrollo experimental

Los reactivos, materiales y métodos empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos y la nomenclatura fueron los presentados en la Sección 3.1 del Capítulo 3.

Se sintetizaron recubrimientos empleando H_2SO_4 1 y 4 M como electrolito, un voltaje máximo de 120 V y densidades de corriente máxima entre los 200 y 1200 A m^{-2} , una temperatura de 25 °C, utilizando probetas pulidas durante un tiempo de 5 minutos. Se evaluó la influencia del tratamiento térmico (450 °C, 1 h) sobre las características del recubrimiento; en la nomenclatura, cuando la probeta fue sometida a tratamiento térmico se agrega **TT** como sufijo en negrita.

III.2. Resultados y discusión

III.2.1. Características del recubrimiento

En la Figura III.1 (a) y (b) se observan las micrografías electrónicas de probetas con y sin tratamiento térmico, respectivamente.

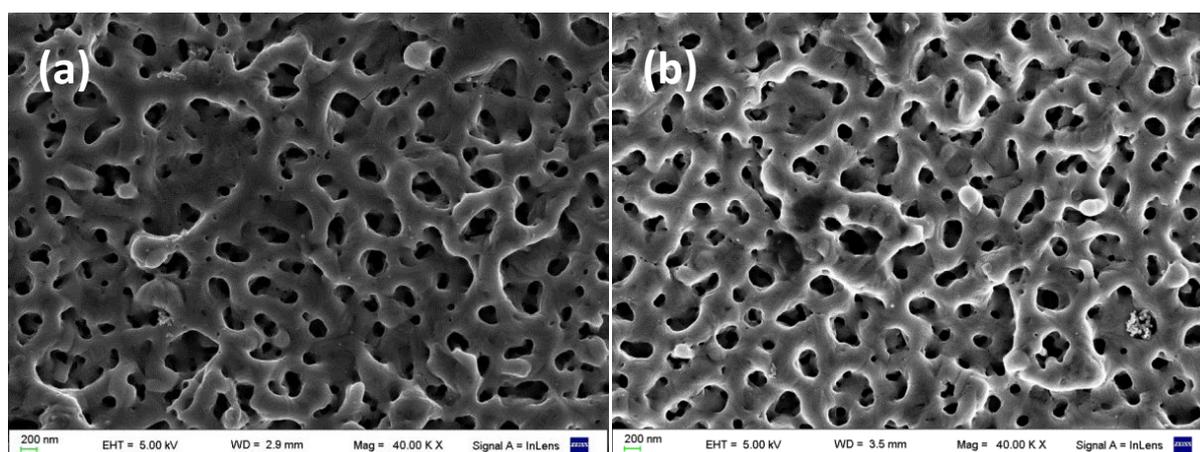


Figura III.1: Micrografías electrónicas. Influencia del tratamiento térmico. Probetas (a) S4-V120-J500-t5-T25-TT (b) S4-V120-J500-t5-T25.

En las micrografías electrónicas no se aprecian diferencias por efecto del tratamiento térmico. Los valores de diámetro de poros y fracción porosa de los recubrimientos (Tabla

III.1) demuestran que el tratamiento térmico no genera diferencias morfológicas en los recubrimientos. Esto ha sido informado por diversos autores [1-3].

Tabla III.1: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia del tratamiento térmico. Probetas S4-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5.

Muestra	Diámetro medio poros [nm]	Fracción porosa [%]
S4-V120-J500-t5-TT	149,3	10,3
S4-V120-J500-t5	151,6	10,3

Los difractogramas de diversas probetas con y sin TT son presentados en la Figura III.2, y los valores de fracción anatasa se presentan en la Tabla III.2.

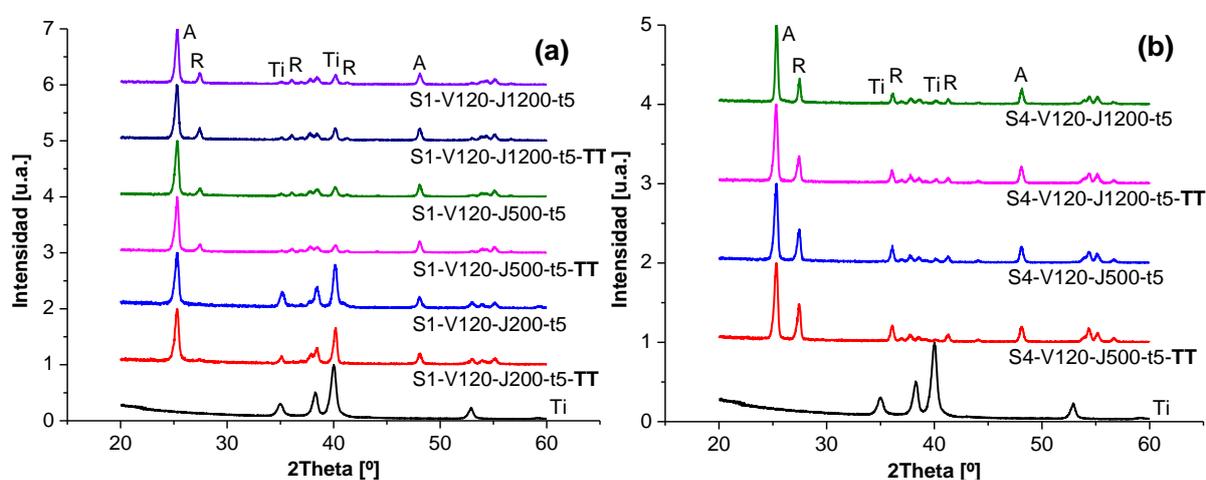


Figura III.2: Difractogramas normalizados. Influencia del tratamiento térmico. Sustrato (Ti) y probetas con y sin TT, anodizadas en H₂SO₄ (a) 1 M y (b) 4 M.

Tabla III.2: Fracción anatasa. Influencia del tratamiento térmico. Probetas con y sin tratamiento térmico.

Muestra	Fracción anatasa
S1-V120-J200-t5- TT	0,920
S1-V120-J200-t5	0,964
S1-V120-J500-t5- TT	0,801
S1-V120-J500-t5	0,799
S1-V120-J1200-t5- TT	0,742
S1-V120-J1200-t5	0,735
S4-V120-J500-t5- TT	0,524
S4-V120-J500-t5	0,554
S4-V120-J1200-t5- TT	0,612
S4-V120-J1200-t5	0,635

Tanto los difractogramas como los valores calculados de fracción anatasa demuestran que el TT no tiene efecto sobre el parámetro evaluado [1,2,4].

La composición cuali-cuantitativa de los recubrimientos con y sin TT, obtenida por EDS-SEM, se presenta en la Tabla III.3.

Tabla III.3: Composición cuali-cuantitativa por EDS-MEB. Influencia del tratamiento térmico. Probetas con y sin TT

Muestra	Ti	O	S	Relación O/Ti
S4-V120-J500-t5- TT	33,50	66,22	ND	2,0
S4-V120-J500-t5	31,52	66,82	ND	2,1

En línea con lo presentado para morfología y fracción anatasa, no se evidencian diferencias composicionales inducidas por el TT.

Las gráficas Tauc de probetas anodizadas en H₂SO₄ 1 y 4 M presentadas en la Figura III.3 permiten evaluar la influencia del TT sobre el *bandgap*, cuyos valores calculados se consignan en la Tabla III.4.

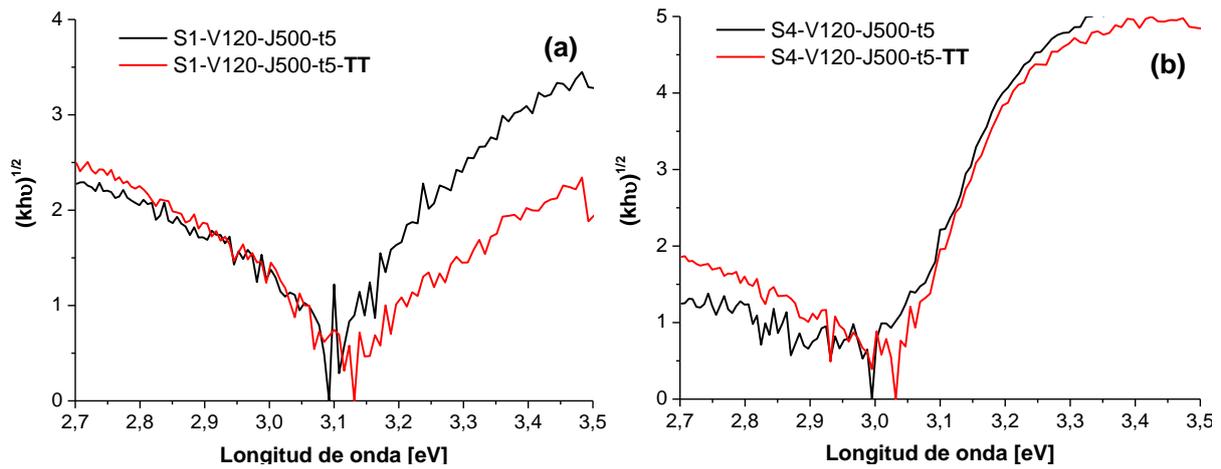


Figura III.3: Gráficas Tauc. Influencia del tratamiento térmico. Probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J500-t5 y (b) S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5

Tabla III.4: *Bandgap*. Influencia del tratamiento térmico. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J500-t5, S4-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5.

Muestra	<i>Bandgap</i>
S1-V120-J500-t5-TT	3,03
S1-V120-J500-t5	3,04
S4-V120-J500-t5-TT	3,01
S4-V120-J500-t5	3,00

Analizando la figura y los valores de bandgap calculados no se observan diferencia en los recubrimientos producto del TT.

III.2.2. Actividad fotocatalítica

En la Figura III.4 se observan la transformación lograda con recubrimientos con y sin tratamiento térmico

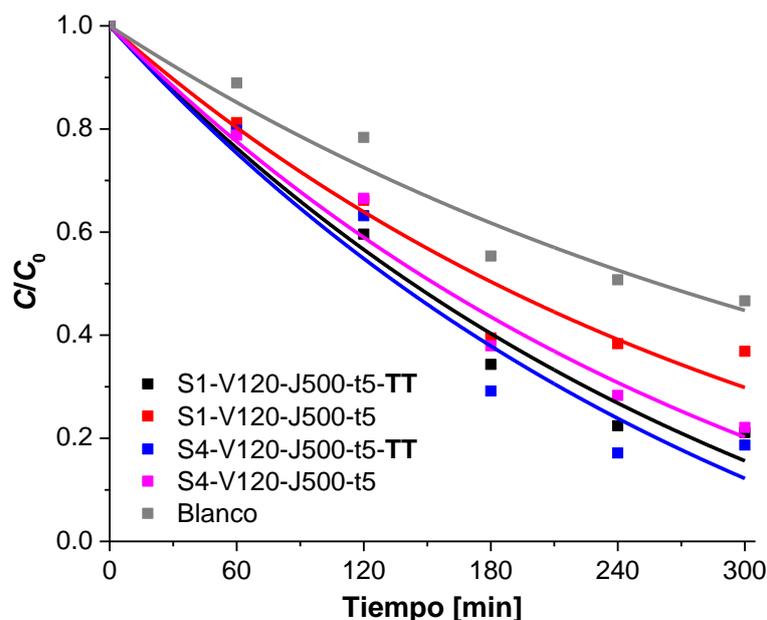


Figura III.4: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J500-t5, S4-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 3700 \text{ } \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4

La totalidad de las probetas anodizadas, incluyendo aquellas sin TT, mostraron una transformación de Cr(VI) mayor que la obtenida con el blanco ($k_1 = 2,68 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,96$), lo que demuestra actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Esto se debe a que los óxidos formados en condición de *spark* además de ser porosos son cristalinos [5], lo que permite la actividad fotocatalítica, independientemente de la aplicación del tratamiento térmico post-anodización.

Tabla III.5: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura III.4. Influencia del tratamiento térmico. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J500-t5, S4-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5.

Muestra	$k_0 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2	% de remoción de Cr(VI)
Blanco	—	—	55
S1-V120-J500-t5-TT	1,5	0,98	86
S1-V120-J500-t5	0,81	0,96	70
S4-V120-J500-t5-TT	1,67	0,96	89
S4-V120-J500-t5	1,28	0,98	80

Sn embargo, se puede apreciar que la actividad fotocatalítica de las muestras con TT es mayor que aquellas sin TT [2,3], a pesar de que en la morfología, la composición, la

proporción de las fases cristalinas y el *bandgap* no se aprecien cambios inducidos por el TT. La mejora en la actividad de los recubrimientos con TT puede explicarse por la reducción de las tensiones existentes en la red cristalina: redes más homogéneas reducen los defectos cristalinos (dislocaciones, vacancias), que actúan como centros de recombinación del par hueco-electrón [6,7].

El efecto del TT sobre la actividad fotocatalítica es menos perceptible en las probetas anodizadas en un electrolito de mayor concentración debido a que condiciones más enérgicas de anodización promueven la formación de óxidos más cristalinos y con mayor contenido de rutilo [7].

III.3. Conclusión

La aplicación de tratamiento térmico post-anodización mejoró la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Se decidió realizar el tratamiento térmico a la totalidad de las probetas anodizadas.

III.4. Referencias

1. Komiya, S., Sakamoto, K., Ohtsu, N. (2014). Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode. *Applied Surface Science*, 296, 163-168.
2. Ohtsu, N., Komiya, S., Kodama, K. (2013). Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. *Thin Solid Films*, 534, 70-75.
3. Mizukoshi, Y., Ohtsu, N., Masahashi, N. (2013). Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*, 283, 1018-1023.
4. Diamanti, M. V., Ormellese, M., Marin, E., Lanzutti, A., Mele, A., Pedefferri, M. P. (2011). Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices. *Journal of hazardous materials*, 186(2), 2103-2109.
5. Diamanti, M. V., Pedefferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49(2), 939-948.
6. Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S., Ohtsu, N. (2009). Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1), 255-261.
7. Traid, H. D., Vera, M. L., Ares, A. E., Litter, M. I. (2017). Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*, 191, 106-113.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea	12
Figura 2.2: Niveles rédox de las bandas de valencia y conducción, y bandgaps de distintos semiconductores [23].....	13
Figura 2.3: Evolución temporal del voltaje y la densidad de corriente. Sustrato: TiG2. Electrolito: H ₂ SO ₄ . Crecimiento galvanostático-potenciostático.	17
Figura 2.4: Esquema de la formación de nanotubos	20
Figura 2.5: Evolución temporal de la densidad de corriente. Crecimiento de los nanotubos.	21
Figura 2.6: Interacción del haz de electrones con la materia. Adaptado de [118]	26
Figura 2.7: Representación de un ordenamiento cristalino de átomos	27
Figura 2.8: Espectros característicos de TiO ₂ . (a) anatasa y (b) rutilo. Adaptado de [121,122]	29
Figura 2.9: Representación de la reflexión de un haz sobre una superficie.....	30
Figura 3.1: Corte de la plancha empleada como sustrato.....	46
Figura 3.2: Diagrama del método de inclusión de probetas rectangulares	46
Figura 3.3: Probeta incluida. Aspecto luego del pulido	47
Figura 3.4: Sustratos pulidos con barrera de acrílico	47
Figura 3.5: Diagrama de conexiones de equipo de oxidación anódica.....	48
Figura 3.6: Equipamiento de anodización y celda electroquímica.....	48
Figura 3.7: Configuración de la celda electroquímica para anodización de placas.....	49
Figura 3.8: Microscopio óptico Arcano 616.....	52
Figura 3.9: Microscopios electrónico de barrido. a) Carl Zeiss Supra 40; b) FEI Quanta 200.....	52
Figura 3.10: Etapas del procesamiento de imágenes realizado en ImageJ. (a) Micrografía original (b) Micrografía sin rótulo y binarizada y (c) Distinción de los poros por análisis de partículas	53
Figura 3.11: Diagrama de la muesca realizada por FIB-MEB	54
Figura 3.12: Difractómetro de Rayos X. Panalytical, Empyrean.....	55
Figura 3.13: Espectrofotómetro UV-Vis-IR. Shimadzu UV-3600	56
Figura 3.14: Esquema del arreglo experimental para los experimentos fotocatalíticos	56
Figura 3.15: Fotografía del sistema de ensayo simultáneo. Las marcas en las esquinas del multireactor representan los sitios de medición de la irradiación (E).....	57
Figura 3.16: Micrografías ópticas del óxido natural y los acabados superficiales logrados durante el desbaste y pulido de las placas de TiG2	60
Figura 3.17: Esquema de la celda electroquímica utilizada en las anodizaciones y reacciones en ánodo y cátodo.....	61
Figura 3.18: Arcos eléctricos en la superficie de ánodo de TiG2	62
Figura 3.19: Micrografía óptica de recubrimientos con voltaje final <100 V. Heterogeneidad de color. Probeta S0,5-V150-J500-T40	64
Figura 3.20: Micrografías electrónicas de los recubrimientos porosos obtenidos. (a) S1-V120-J3250-t5-TT, (b) S4-V120-J1200-t05-TT, (c) S4-V120-J2000-t5-TT y (d) S4-V120-J1200-t5-TT. Flecha roja en (b): microfracturas del recubrimiento.	65
Figura 3.21: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas S1-V120-J200-t5-TT, S4-V120-J1200-t60-TT y S1-V120-J3250-t5-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio	68
Figura 3.22: Análisis composicional de la probeta S4-V120-J1200-t5-TT	69
Figura 3.23: Espectro de reflectancia difusa de la probeta S4-V120-J500-t5-TT	70
Figura 3.24: Gráfica Tauc de la probeta S4-V120-J500-t5-TT	70

Figura 3.25: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras S1-V120-J200-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 3700 \mu\text{W/cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	72
Figura 3.26: Evolución temporal de (a) voltaje y (b) densidad de corriente. Influencia del voltaje. Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.....	73
Figura 3.27: Micrografías electrónicas. Influencia del voltaje. Probetas (a) S1-V90-J3250-t5-TT, (b) S1-V120-J3250-t5-TT, (c) S1-V150-J3250-t3-TT y (d) S1-V180-J3250-t1,5-TT.....	74
Figura 3.28: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.....	76
Figura 3.29: Gráficas Tauc. Influencia del voltaje. Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.....	78
Figura 3.30: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 2450 \mu\text{W/cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	79
Figura 3.31: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT	81
Figura 3.32: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J1200-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT.....	81
Figura 3.33: Micrografías electrónicas. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT y (b) S4-V120-J500-t5-TT.....	82
Figura 3.34: Micrografías electrónicas. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J1200-t5-TT y (b) S4-V120-J1200-t5-TT.....	82
Figura 3.35: Micrografía FIB-SEM. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT, (b) S1-V120-J1200-t5-TT, (c) S4-V120-J500-t5-TT y (d) S4-V120-J1200-t5-TT	83
Figura 3.36: Difractogramas normalizados. Influencia de la concentración del electrolito. Sustrato (Ti) y probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5-TT y (b) S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio	84
Figura 3.37: Análisis composicional por MEB-EDS. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT y (b) S4-V120-J500-t5-TT	85
Figura 3.38: Análisis composicional por MEB-EDS. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J1200-t5-TT y (b) S4-V120-J1200-t5-TT.....	85
Figura 3.39: Gráficas Tauc. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas (a) S1-V120-J500-t5-TT y S4-V120-J500-t5-TT y (b) S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT.....	86
Figura 3.40: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[EDTA] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH } 2$, $E_{365\text{nm}} = 3700 \mu\text{W/cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	87
Figura 3.41: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT	89
Figura 3.42: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT	89

Figura 3.43: Micrografías electrónicas. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) S1-V120-J200-t5-TT, (b) S1-V120-J500-t5-TT y (c) S1-V120-J1200-t5-TT.....	90
Figura 3.44: Micrografías electrónicas. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) S4-V120-J500-t5-TT, (b) S4-V120-J1200-t5-TT y (c) S4-V120-J3000-t3-TT	91
Figura 3.45: Difractogramas normalizados. Influencia de la densidad de corriente. Sustrato (Ti) y probetas (a) S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT y (b) S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio	93
Figura 3.46: Gráficas Tauc. Influencia de la densidad de corriente. Probetas (a) S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT y (b) S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT	95
Figura 3.47: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 3700$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	96
Figura 3.48: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.....	98
Figura 3.49: Evolución del voltaje y la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probeta S4-V120-J1200-t60-TT.....	98
Figura 3.50: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas (a) S4-V120-J1200-t05-TT, (b) S4-V120-J1200-t5-TT y (c) S4-V120-J1200-t60-TT	99
Figura 3.51: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio.....	100
Figura 3.52: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT	102
Figura 3.53: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2600$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	103
Figura 3.54: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia del Fe como dopante en el electrolito. Probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3.....	104
Figura 3.55: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Influencia de Ag como dopante en el electrolito Probetas S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3	105
Figura 3.56: Micrografías electrónicas. Influencia del Fe como dopante en el electrolito Probetas (a) S4-V120-J1200-t5-Fe1, (b) S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y (c) S4-V120-J1200-t1-Fe3	106
Figura 3.57: Micrografías electrónicas. Influencia de Ag como dopante en el electrolito Probetas S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3	107
Figura 3.58: Difractogramas normalizados. Influencia de dopantes en el electrolito. Sustrato (Ti), una probeta de referencia y las probetas (a) S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3 y (b) S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio	108
Figura 3.59: Gráficas Tauc. Influencia de dopantes en electrolito. Probetas (a) S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3 y (b) S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.....	111
Figura 3.60: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-	

t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2 y S4-V120-J1200-t1-Fe3. Condiciones experimentales: [K ₂ Cr ₂ O ₇] = 0,4 mM, [EDTA] = 1 mM, pH 2, E _{365nm} = 5750 μW/cm ² , T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	112
Figura 3.61: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C ₀) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3. Condiciones experimentales: [K ₂ Cr ₂ O ₇] = 0,4 mM, [EDTA] = 1 mM, pH 2, E _{365nm} = 5750 μW/cm ² , T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.....	113
Figura 3.62: Fracción anatasa vs. constante cinética de orden cero (k ₀). Puntos experimentales y ajuste con ecuación polinómica segundo orden del tipo $y = a*x^2 + b*x + c$	116
Figura 3.63: Fracción anatasa vs. energía específica total (EET). Puntos experimentales y ajuste con ecuación polinómica segundo orden del tipo $y = a*x^2 + b*x + c$	117
Figura 4.1: Microscopios electrónico. Carl Zeiss Sigma	129
Figura 4.2: Fotografía de recubrimientos nanotubulares. Heterogeneidad superficial a ojo desnudo y efecto de borde en NTC. Probeta HF-V20-t30-TT	132
Figura 4.3: Micrografías electrónicas. Recubrimientos con morfologías no nanotubulares, obtenidas para las condiciones (a) HF-V12-t30-TT y (b) HF-V15-t15-TT	132
Figura 4.4: Micrografías electrónicas de recubrimientos NTC. Probeta HF-V20-t5-TT. (a) NTC, vista superior y (b) Influencia de acabado metalográfico. Flecha roja: raya del desbaste	133
Figura 4.5: Micrografías electrónicas. Influencia de la textura del sustrato. Probeta HF-V20-t120-TT (a) bajo aumento (b) granos con crecimiento diferencial.....	134
Figura 4.6: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio (sustrato)	135
Figura 4.7: Análisis composicional. Recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t120-TT	136
Figura 4.8: Micrografías electrónicas con EDS. Influencia de la textura del sustrato. Probeta Probeta HF-V20-t120-TT. Izquierda: zona clara. Derecha: zona oscura	137
Figura 4.9: Micrografías electrónicas y mapeo de O. Influencia de la textura del sustrato. Probeta Probeta HF-V20-t120-TT	138
Figura 4.10: Espectro de reflectancia difusa de un recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t15-TT	138
Figura 4.11: Gráfica Tauc de un recubrimiento NTC. Probeta HF-V20-t15-TT	139
Figura 4.12: Evolución temporal de la densidad de corriente. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT. (a) detalle de los primeros 60 s y (b) anodización completa, densidad de equilibrio	140
Figura 4.13: Micrografías electrónicas. Influencia del voltaje. Probetas (a) HF-V8-t15-TT, (b) HF-V12-t15-TT, (c) HF-V15-t15-TT y (d) HF-V20-t15-TT	141
Figura 4.14: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT	143
Figura 4.15: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C ₀) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT. Condiciones experimentales: [K ₂ Cr ₂ O ₇] = 0,4 mM, [EDTA] = 1 mM, pH 2, E _{365nm} = 3500 μW/cm ² , T = 25 °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1	144
Figura 4.16: Evolución temporal de la densidad de corriente. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT. (a) detalle de los primeros 300 s y (b) anodización completa	145
Figura 4.17: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas (a) HF-V20-t5-TT, (b) HF-V20-t15-TT, (c) HF-V20-t30-TT y (d) HF-V20-t120-TT	146
Figura 4.18: Micrografías electrónicas. Influencia de la textura del sustrato. Probetas (a) HF-V20-t30-TT, recubrimiento no nanotubular y (b) HF-V20-t120-TT, recubrimiento nanotubular en “zonas claras”	148

Figura 4.19: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT	148
Figura 4.20: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2600 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1	150
Figura 4.21: Micrografías electrónicas. Influencia del tratamiento térmico. Probetas (a) HF-V15-t15 (b) HF-V15-t15-TT.....	151
Figura 4.22: Difractogramas normalizados. Influencia del tratamiento térmico. Sustrato (Ti) y probetas HF-V15-t15, HF-V15-t15-TT, HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT.....	152
Figura 4.23: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las muestras Probetas HF-V20-t15, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30 y HF-V20-t30-TT. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 3500 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 4.1	153
Figura 5.1: Fotografía de probeta con recubrimiento de NTL. Heterogeneidad superficial. EG-V40-t2-TT-450-2	164
Figura 5.2: Micrografías electrónicas. Recubrimientos NTL. (a) EG-V20-t2-TT-450-2, vista superior y (b) EG-V60-t2, vista lateral.....	164
Figura 5.3: Micrografías electrónicas. Nanopastos obtenidos durante la síntesis de NTL. (a) EG-V60-t2, (b) EG-V45-t2-TT y (c) EG-V60-t2-TT-450-2.....	165
Figura 5.4: Micrografías electrónicas. Estrías en la pared de los NTL. Probeta EG-V60-t2.....	166
Figura 5.5: Difractogramas normalizados. Sustrato (Ti) y probetas EG-V60-t2 y EG-V45-t2-TT-450-2. A: anatasa; R: rutilo; Ti: titanio	167
Figura 5.6: Análisis composicional de un recubrimiento. Probeta EG-V40-t5-TT-450-2	168
Figura 5.7: Probeta EG-V60-t2-TT-450-2 (a) Espectro de reflectancia difusa y (b) gráfica Tauc	169
Figura 5.8: Evolución temporal de la densidad de corriente. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, y EG-V60-t2-TT-450-2. (a) tiempo de anodización completo (b) detalle de los primeros 300 s.....	171
Figura 5.9: Microscopía electrónica. Influencia del voltaje. Probetas (a) EG-V20-t2-TT-450-2, (b) EG-V30-t2-TT-450-2, (c) EG-V40-t2-TT-450-2, (d) EG-V50-t2-TT-450-2 y (e) EG-V60-t2-TT-450-2	172
Figura 5.10: Microscopía electrónica. (a) EG-V60-t2, parte inferior de los nanotubos (b) EG-V60-t2, patrón en el sustrato luego del desprendimiento de los nanotubos y (c) EG-V60-t2-TT-450-2, vista en perspectiva de los nanotubos.....	174
Figura 5.11: Difractogramas normalizados. Influencia del voltaje. Sustrato (Ti) y probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, y EG-V60-t2-TT-450-2	175
Figura 5.12: Gráficas Tauc. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2.....	176
Figura 5.13: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2700 \mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2	177
Figura 5.14: Evolución temporal de la densidad de corriente. Probeta EG-V45-t8-TT-450-2.....	179
Figura 5.15: Micrografías electrónicas. Influencia del tiempo de anodización. Probetas: (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t8-TT-450-2, vista superior (c) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral y (d) EG-V45-t8-TT-450-2, vista lateral.....	180
Figura 5.16: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de anodización. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2	181

Figura 5.17: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2	182
Figura 5.18: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2	183
Figura 5.19: Micrografías electrónicas. Probetas (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t2-TT-450-4, vista superior (c) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral y (d) EG-V45-t2-TT-450-4, vista lateral.....	184
Figura 5.20: Difractogramas normalizados. Influencia del tiempo de TT. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4	185
Figura 5.21: Gráficas Tauc. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4	186
Figura 5.22: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2	187
Figura 5.23: Micrografías electrónicas. Influencia de la temperatura del TT. Probetas (a) EG-V45-t2-TT-450-2, vista superior, (b) EG-V45-t2-TT-450-2, vista lateral, (c) EG-V45-t2-TT-550-2, vista superior, (d) EG-V45-t2-TT-550-2, vista lateral, (e) EG-V45-t2-TT-650-2, vista superior, (f) EG-V45-t2-TT-650-2, vista lateral	189
Figura 5.24: Micrografías electrónicas. Influencia de la temperatura del TT. Probeta EG-V45-t2-TT-650-2.....	190
Figura 5.25: Difractogramas normalizados. Influencia de la temperatura del TT. Sustrato (Ti) y probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2	191
Figura 5.26: Gráficas Tauc. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2	192
Figura 5.27: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica en presencia de EDTA con las probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2300$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 5.2	193
Figura 6.1: Fotografía de un anillo de TiG2 cortado	200
Figura 6.2: Fotografía del sustrato con zona de sujeción (flecha)	201
Figura 6.3: Secuencia de cortes y desbaste del sustrato tubular.....	201
Figura 6.4: Anillos de TiG2, con el interior desbastado, lengüeta y barrera de acrílico	202
Figura 6.5: Fotografía de la configuración de la celda electroquímica durante la anodización de anillos. Cátodo ubicado en el centro del anillo (ánodo).....	204
Figura 6.6: Representación de un reactor anular concéntrico con fuente de luz en el centro. Las flechas indican sentido del flujo del contaminante por la sección anular	205
Figura 6.7: Fotografía del sistema de recirculación en funcionamiento. Partes del sistema. La flecha roja indica el punto de toma de muestra	206
Figura 6.8: Representación de reactor, con anillos recubiertos y solución de Cr(VI)/EDTA. Corte longitudinal. Dimensiones en mm. La flecha roja indica el punto de toma de muestra	207
Figura 6.9: Fotografía del fotorreactor. Detalle de la ubicación de los anillos. Ensayos de transformación de Cr(VI) en presencia de anillos recubiertos con TiO_2	208
Figura 6.10: Representación de reactor con anillos recubiertos, solución acuosa con el contaminante modelo y fuente de luz UV en el centro. Corte transversal. Dimensiones en mm.....	208
Figura 6.11: Espectro de emisión de la lámpara GE, F8T5 BLB.....	209

Figura 6.12: Variación de la irradiancia a 365 nm de la lámpara del fotorreactor en función de la distancia entre la fuente de luz y el radiómetro	209
Figura 6.13: Evolución temporal del (a) voltaje y (b) la densidad de corriente. Anodización de anillos. Comparación con la placa referencia. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT....	211
Figura 6.14: Micrografía electrónicas. Comparación de los recubrimientos según geometría del sustrato y zona de costura. (a) placa, (b) anillo, zona sin costura y (c) anillo, zona de costura. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT	212
Figura 6.15: Difractogramas normalizados. Evaluación de la geometría del sustrato y costura. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT	213
Figura 6.16: Análisis composicional por MEB-EDS. (a) placa y (b) anillo. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT	213
Figura 6.17: Gráficas Tauc. Evaluación de la geometría del sustrato: placas, anillo, zona de costura y anillo, zona sin costura.....	214
Figura 6.18: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA en el reactor anular empleando anillos recubiertos de TiO_2 . Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2800$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4	215
Figura 6.19: Perfiles temporales de concentración normalizada de Cr(VI) (C/C_0) para la reacción fotocatalítica de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA en el reactor anular empleando anillos recubiertos de TiO_2 . Reutilización de anillos. Condiciones experimentales: $[K_2Cr_2O_7] = 0,4$ mM, $[EDTA] = 1$ mM, pH 2, $E_{365nm} = 2800$ $\mu W/cm^2$, $T = 25$ °C. Las líneas representan el ajuste de las curvas con la ecuación 3.4.....	217

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Potenciales rédox de diferentes especies químicas, referidos al electrodo estándar de hidrógeno. Adaptado de [6]	11
Tabla 2.2: Constantes de velocidad de degradación de compuestos orgánicos con el radical hidroxilo (en $L mol^{-1} s^{-1}$). Comparación con las reacciones con ozono. Adaptado de [6].....	11
Tabla 2.3: Listado de TAOs/TARs fotoquímicas y no fotoquímicas. Adaptado de [6]	12
Tabla 3.1: Límites máximo de impurezas permitidas en titanio grado C-2. Composición en peso	43
Tabla 3.2: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos porosos.....	49
Tabla 3.3: Composición cuali-cuantitativa de la probeta S4-V120-J1200-t5-TT	68
Tabla 3.4: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia del voltaje. Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT	74
Tabla 3.5: Fracción anatasa. Influencia del voltaje. Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.....	76
Tabla 3.6: Bandgap. Influencia del voltaje. Probetas Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT.....	77
Tabla 3.7: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.30. Influencia del voltaje. Probetas Probetas S1-V90-J3250-t5-TT, S1-V120-J3250-t5-TT, S1-V150-J3250-t3-TT y S1-V180-J3250-t1,5-TT	79
Tabla 3.8: Diámetro medio de poros, fracción porosa y espesor. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT.....	82
Tabla 3.9: Fracción anatasa. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT	83
Tabla 3.10: Composición cuali-cuantitativa por MEB-EDS. Influencia de la concentración. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT.....	84
Tabla 3.11: Bandgap. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT	85
Tabla 3.12: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.40. Influencia de la concentración del electrolito. Probetas S1-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J500-t5-TT, S1-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t5-TT	87
Tabla 3.13: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT.....	91
Tabla 3.14: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT.....	91
Tabla 3.15: Fracción anatasa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT	92
Tabla 3.16: Fracción anatasa. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT	93
Tabla 3.17: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT	93
Tabla 3.18: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT	93
Tabla 3.19: Bandgap. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT	94
Tabla 3.20: Bandgap. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT	94

Tabla 3.21: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.47. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S1-V120-J200-t5-TT, S1-V120-J500-t5-TT y S1-V120-J1200-t5-TT.....	95
Tabla 3.22: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.47. Influencia de la densidad de corriente. Probetas S4-V120-J500-t5-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J3000-t3-TT.....	96
Tabla 3.23: Diámetro medio de poros y fracción porosa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.	99
Tabla 3.24: Fracción anatasa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT	100
Tabla 3.25: Bandgap. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t05-TT, S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT.....	101
Tabla 3.26: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.53. Influencia del tiempo de anodización. Probetas S4-V120-J1200-t5-TT y S4-V120-J1200-t60-TT	102
Tabla 3.27: Fracción anatasa. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t1-Fe3, S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3	107
Tabla 3.28: Composición cuali-cuantitativa por SEM-EDS. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t5-Ag1 y S4-V120-J1200-t5-Ag2	109
Tabla 3.29: Bandgap. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t1-Fe3, S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3	110
Tabla 3.30: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 3.60 y Figura 3.61. Influencia de dopantes en el electrolito. Probeta de referencia y probetas S4-V120-J1200-t5-Fe1, S4-V120-J1200-t2,5-Fe2, S4-V120-J1200-t1-Fe3, S4-V120-J1200-t5-Ag1, S4-V120-J1200-t5-Ag2 y S4-V120-J1200-t5-Ag3.....	112
Tabla 4.1: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos NTC	127
Tabla 4.2: Composición cuali-cuantitativa. Recubrimientos NTC. Probeta HF-V20-t120-TT	135
Tabla 4.3: Composición cuali-cuantitativa de recubrimientos NTC. Influencia de la textura del sustrato. Probeta HF-V20-t120-TT.....	136
Tabla 4.4: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTC. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT	141
Tabla 4.5: Fracción anatasa. Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT	142
Tabla 4.6: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del voltaje. Probetas HF-V8-t15-TT, HF-V12-t15-TT, HF-V15-t15-TT y HF-V20-t15-TT	143
Tabla 4.7: Diámetro interior y espesor de pared. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT	146
Tabla 4.8: Fracción anatasa. Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT	148
Tabla 4.9: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del tiempo de anodización. Probetas HF-V20-t5-TT, HF-V20-t30-TT y HF-V20-t120-TT	149
Tabla 4.10: Diámetro interior y espesor de pared. Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V15-t15 y HF-V15-t15-TT	150
Tabla 4.11: Fracción anatasa. Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V15-t15, HF-V15-t15-TT, HF-V20-t15 y HF-V20-t15-TT.....	151
Tabla 4.12: Valores de k_0 y porcentaje de remoción de Cr(VI). Influencia del tratamiento térmico. Probetas HF-V20-t15, HF-V20-t15-TT, HF-V20-t30 y HF-V20-t30-TT	152

Tabla 5.1: Rango de las variables empleadas en la síntesis de los recubrimientos nanotubulares....	160
Tabla 5.2: Composición cuali-cuantitativa. Probeta EG-V40-t5-TT-450-2	167
Tabla 5.3: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2	172
Tabla 5.4: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2	175
Tabla 5.5: Bandgap. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2	176
Tabla 5.6: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.13. Influencia del voltaje. Probetas EG-V20-t2-TT-450-2, EG-V30-t2-TT-450-2, EG-V40-t2-TT-450-2, EG-V50-t2-TT-450-2 y EG-V60-t2-TT-450-2	177
Tabla 5.7: Diámetro interno, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2.....	179
Tabla 5.8: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2	180
Tabla 5.9: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.18. Influencia del tiempo de anodización. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t4-TT-450-2, EG-V45-t6-TT-450-2 y EG-V45-t8-TT-450-2.....	182
Tabla 5.10: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4	184
Tabla 5.11: Intensidad picos A. Relación (101)/(004). Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4	185
Tabla 5.12: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.22. Influencia del tiempo de TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2 y EG-V45-t2-TT-450-4.....	186
Tabla 5.13: Diámetro interior, espesor de pared y longitud de NTL. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2	189
Tabla 5.14: Valores de k_1' y porcentaje de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 5.27. Influencia de la temperatura del TT. Probetas EG-V45-t2-TT-450-2, EG-V45-t2-TT-550-2 y EG-V45-t2-TT-650-2	192
Tabla 6.1: Composición cuali-cuantitativa por MEB-EDS. Placas y anillos. Condiciones de anodización: S1-V120-J1200-t5-TT	214
Tabla 6.2: Valores de k y porcentajes de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 6.18 y de la Figura 3.40 (Capítulo 3). Comparación de irradiancia y relaciones área irradiada de fotocatalizador-volumen de reacción. Recubrimientos (placa y anillos) obtenidos en condiciones S1-V120-J1200-t5-TT	216
Tabla 6.3: Valores de k_1' y porcentajes de remoción de Cr(VI) extraídos de la Figura 6.19. Reutilización de anillos recubiertos de TiO ₂ obtenidos en condiciones S1-V120-J1200-t5-TT.....	218