

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

“ELECTRODEPÓSITO DE POLIANILINA EN SUSTRATOS SEMICONDUCTORES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN DE COLORANTES”

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Lizzeth Maldonado Larios

Director de Tesis

Dr. Ulises Páramo García

Co-director de Tesis

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tams., a **05 de Diciembre de 2018**

OFICIO No.: U1.263/18
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

ING. LIZZETH MALDONADO LARIOS
No. DE CONTROL G16073006
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ELECTRODÉPOSITO DE POLIANILINA EN SUSTRATOS SEMICONDUCTORES Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN DE COLORANTES"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR.	RODRIGO MAYEN MONDRAGÓN
VOCAL:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR:	DR.	RODRIGO MAYEN MONDRAGÓN

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por el bien".*

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ' jar



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Índice general

Índice general.....	I
Índice de figuras.....	III
Índice de tablas	V
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción	3
1. Antecedentes.....	4
1.1. Colorantes	4
1.1.1 Clasificación de los colorantes.....	4
1.1.2 Colorante Rojo congo	6
1.2 Tratamiento de efluentes contaminados.....	7
1.2.1 Métodos de tratamiento convencionales	8
1.2.2 Procesos de oxidación avanzada.	9
1.2.2.1 Oxidación electroquímica	11
1.2.2.2 Celdas electroquímicas	13
1.3 Polímeros conductores	15
1.3.1. Polianilina	16
1.3.1.1 Síntesis de la polianilina	17
1.3.1.2 Mecanismo de polimerización	18
1.4 Dióxido de titanio.....	19
1.4.1 Aplicaciones.....	21
1.4.1.1 Material fotocatalítico	21
1.5 Materiales compuestos.....	23
1.5.1 Materiales polímero/TiO ₂	24
1.6 Software FlexPDE	25
2. Metodología.....	26
2.1.-Materiales y reactivos.....	26
2.2 Síntesis de materiales	27
2.2.1 Electrodeposición en sustrato de cobre.....	27
2.2.2 Electrodeposición en sustrato de óxido de estaño dopado con flúor	28
2.3 Implementación de los materiales TiO ₂ /PANi	29
2.3.1 Adsorción.....	31

2.3.2 Fotocatálisis	31
2.3.3 Electrocatálisis	31
2.4 Caracterización de los materiales	31
2.4.1 Caracterización morfológica	32
2.4.1.1 Microscopía Óptica	32
2.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
2.4.2 Caracterización química.....	33
2.4.2.1 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	33
2.4.2.3 Difracción de rayos X	35
2.4.3 Caracterización electroquímica.....	37
3. Resultados y discusión.....	38
3.1 Electrosíntesis TiO ₂ /PANi: electrodeposición en sustratos de cobre.....	38
3.2 Electrosíntesis TiO ₂ /PANi: electrodeposición en sustratos de FTO.....	40
3.2.1 Cronoamperometría	40
3.2.2 Voltametría cíclica	41
3.3 Caracterización morfológica	45
3.3.1 Microscopía óptica.....	45
3.3.1.1 Materiales de TiO ₂ /PANi depositados en sustratos de cobre.....	45
3.3.1.2 Materiales de TiO ₂ /PANi depositados en sustratos de FTO	47
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM): TiO ₂ /PANi depositados en sustratos de FTO	49
3.4 Caracterización química	53
3.4.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR).....	53
3.4.2 Espectroscopía RAMAN.....	55
3.4.3 Difracción de rayos X	59
3.5 Caracterización electroquímica	61
3.5.1 Materiales TiO ₂ /PANi en sustratos de cobre	61
3.6 Implementación de los materiales de TiO ₂ /PANi en sustratos de FTO	62
3.6.1 Adsorción.....	62
3.6.1 Fotocatálisis	63
3.6.2 Electrocatálisis	64
3.7 Simulación con el software FlexPDE	65
3.7.1 Distribución de corriente primaria	66

Índice de figuras

Figura 1. 1 Estructura química de los colorantes. ⁽⁴⁾	5
Figura 1. 2 Estructura química del colorante rojo congo. ⁽⁷⁾	6
Figura 1. 3 Celda electroquímica.	12
Figura 1. 4 Clasificación de celdas electroquímicas. ⁽¹⁵⁾	13
Figura 1. 5 Clasificación de las técnicas electroquímicas.....	14
Figura 1. 6 Cronoamperometría.....	14
Figura 1. 7 Voltametría cíclica.....	15
Figura 1.8 Estructura de los polímeros conductores. ⁽¹⁸⁾	16
Figura 1. 9 Estructura de la polianilina. ⁽¹⁹⁾	16
Figura 1. 10 Estados de oxidación de la PANi. ^(20, 21)	17
Figura 1. 11 Estructura química del dióxido de titanio.....	20
Figura 1. 12 Formas alotrópicas del dióxido de titanio.	21
Figura 1. 13 Mecanismo fotocatalítico generado en la superficie del TiO ₂ . ⁽³⁰⁾	22
Figura 2. 1 Celda electroquímica A)electrodo de trabajo B)contraelectrodo C)electrodo de referencia.....	24
Figura 2. 2 Curva de calibración para el colorante rojo congo.	30
Figura 2. 3 Equipo XL 30 ESEM PHILIPS.....	33
Figura 2. 4 Equipo Perkin Elmer Spectrum	34
Figura 2. 5 Equipo LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific.	35
Figura 2. 6 Equipo RIGKU Dmax 2100	36
Figura 2. 7 Potenciostato/Galvanostato Autolab-302N	38
Figura 3. 1 Depósito de TiO ₂ /PANI a diferentes potenciales.	39
Figura 3. 2 Cronoamperometría a 0.85V vs. electrodo de Ag/AgCl.	41
Figura 3. 3 Voltametría cíclica de 2:1 TiO ₂ /PANI.....	42
Figura 3. 4 Voltametría cíclica de 4:1 TiO ₂ /PANI.....	43
Figura 3. 5 Voltametría cíclica de 6:1 TiO ₂ /PANI.....	43
Figura 3. 6 Comparativo del décimo ciclo en los materiales TiO ₂ /PANI.	45
Figura 3. 7 Microscopía óptica de sustratos de Cu.	46

Figura 3. 8 Micrografías de los sustratos de cobre modificados con TiO ₂ /PANi.....	47
Figura 3. 9 Microscopias ópticas del sustrato de FTO A0 y los depósitos por voltametría cíclica A1, A2, A3 y por Cronoamperometría A4, A5, A6.....	48
Figura 3. 10 Micrografías SEM de materiales de PANi y TiO ₂ /PANi sobre FTO sintetizados por voltametría cíclica.....	50
Figura 3. 11 Micrografías SEM de Materiales TiO ₂ /PANi sobre FTO sintetizados por voltametría cíclica	51
Figura 3. 12 Micrografías SEM de materiales PANi y TiO ₂ /PANi sobre FTO sintetizados por cronoamperometría.	52
Figura 3. 13 Micrografías SEM de materiales TiO ₂ /PANi sobre FTO sintetizados por cronoamperometría.	53
Figura 3. 14 Espectros FTIR de los materiales TiO ₂ /PANi sintetizados sobre FTO por Voltametría cíclica.....	54
Figura 3. 15 Espectros FTIR de los materiales a diferentes relaciones molares TiO ₂ /PANi sintetizados sobre FTO por cronoamperometría.....	55
Figura 3. 16 Raman de materiales TiO ₂ /PANi sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica..	56
Figura 3. 17 Raman de materiales TiO ₂ /PANi sintetizados sobre FTO por cronoamperometría.	57
Figura 3. 18 Espectros Raman de materiales TiO ₂ /PANi sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica.	58
Figura 3. 19 Espectros Raman de materiales TiO ₂ /PANi sintetizados por cronoamperometría. .	59
Figura 3. 20 XRD de a) materiales TiO ₂ /PANi sintetizados por voltametría cíclica b) sustrato de FTO ⁽⁵²⁾	60
Figura 3. 21 XRD de materiales TiO ₂ /PANi sintetizados por cronoamperometría.....	60
Figura 3. 22 Efecto del potencial en el proceso del depósito.....	61
Figura 3. 23 Espectros UV visibles del colorante rojo congo a un tiempo cero y 90 minutos después de la adsorción con el material 6:1 TiO ₂ /PANi.....	62
Figura 3. 24 Porcentaje de remoción del colorante rojo congo en los diferentes materiales electrosintetizados.....	63
Figura 3. 25 Primer orden de la cinética de reacción en la eliminación del colorante rojo congo	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3. 26 % Remoción del colorante rojo congo con los diferentes materiales TiO ₂ /PANi....	65

Figura 3. 27 Distribución de potencial eléctrico en la celda electroquímica	71
Figura 3. 28 Distribución de corriente primaria (densidad de corriente eléctrica).	72
Figura 3. 29 Distribución de corriente primaria (densidad de corriente eléctrica) con acercamiento en la región de los electrodos.	72
Figura 3. 30 Normal de la densidad de corriente en el electrodo de trabajo.....	73
Figura 3. 31 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo a diferentes diámetros del contraelectrodo de platino.	74
Figura 3. 32 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo cambiando la geometría del contraelectrodo de platino a una forma rectangular de diferentes tamaños.	75
Figura 3. 33 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo a diferentes distancias entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.....	76
Figura 3. 34 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar el radio del contraelectrodo de platino.	77
Figura 3. 35 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar el área del contraelectrodo de platino en forma rectangular.....	77
Figura 3. 36 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar la distancia entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino.....	78

Índice de tablas

Tabla 1. 1 Clasificación de los colorantes según su aplicación.....	5
Tabla 1. 2 Metales presentes en los colorantes ⁽⁹⁾	7
Tabla 1. 3 Principales métodos para el tratamiento de efluentes contaminado con colorantes.....	8
Tabla 1. 4 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada fotoquímicos y no fotoquímicos ⁽¹⁴⁾	10
Tabla 1. 5 Agentes oxidantes y potenciales de oxidación ⁽¹⁴⁾	19
Tabla 2. 1 Diseño de experimentos.....	27
Tabla 2. 2 Métodos de implementación de los materiales TiO ₂ /PANi.....	30
Tabla 2. 3 Técnicas de caracterización de los materiales TiO ₂ /PANi.....	32

Tabla 3. 1 mmoles depositados a diferentes potenciales en un tiempo de 1800 segundos.	40
Tabla 3. 2 Masa depositada a diferentes relaciones molares TiO ₂ /PANi.	41
Tabla 3. 3 Masa depositada a diferentes técnicas de electrosíntesis.	44
Tabla 3. 4 Tiempo de vida media.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3. 5 Dimensiones y parámetros de la celda electroquímica.	66

Resumen

En este trabajo, se muestra el estudio de la síntesis de materiales TiO_2/PANi por métodos electroquímicos sobre sustratos de cobre y óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Con base en trabajos previos se utilizaron diferentes relaciones molares de TiO_2/PANi : 2/1, 4/1 y 6/1.

Los electrodepósitos se realizaron por dos técnicas: voltametría cíclica aplicando una ventana de potencial de -0.2 a 0.9V vs electrodo de referencia Ag/AgCl, y cronoamperometría aplicando un potencial de 0.85V vs electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los materiales sintetizados de TiO_2/PANi fueron evaluados en la remoción de un colorante modelo: rojo congo. Ésta evaluación se realizó por medio de los tratamientos de adsorción, fotocátalisis y electrocátalisis.

Los resultados muestran que la presencia del TiO_2 en los materiales incrementa la remoción del colorante por medio del tratamiento por fotocátalisis. Sin embargo, por electrocátalisis el material con menor cantidad de TiO_2 presenta el mayor porcentaje de remoción del colorante rojo congo.

Los materiales TiO_2/PANi fueron caracterizados por espectroscopia infrarrojo, Raman, difracción de rayos X y la morfología de los materiales se estudió mediante microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido.

Los resultados de simulación de la distribución de corriente primaria por medio del software FlexPDE muestran; el comportamiento de la distribución del potencial eléctrico, la densidad de corriente eléctrica en la celda electroquímica y la intensidad de corriente en el sistema. Así mismo se presenta el comportamiento de estos al variar el tamaño del contraelectrodo, la forma geométrica del contraelectrodo y la distancia entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo.

Abstract

In this work, the study of the synthesis of TiO_2 / PANi materials by electrochemical methods on copper substrates and tin oxide with fluorine (FTO) is shown. Based on previous work, different ratios of TiO_2 / PANi were used: 2/1, 4/1 and 6/1.

The electrodeposits were performed by two techniques: cyclic voltammetry applying a potential window of -0.2 to 0.9V vs Ag / AgCl reference electrode, and chronoamperometry applying a potential of 0.85V vs Ag / AgCl reference electrode.

Synthesized TiO_2 / PANi materials were evaluated in the removal of a model dye: Congo red. This evaluation was carried out by means of the adsorption, photocatalysis and electrocatalysis treatments.

The results show that the presence of TiO_2 in the materials increases the removal of the dye by means of the photocatalysis treatment. However, by electrocatalysis the material with the lowest amount of TiO_2 has the highest percentage of Congo red dye removal.

The TiO_2 / PANi materials were characterized by infrared spectroscopy, Raman, X-ray diffraction and the morphology of the materials was studied by means of optical microscopy and scanning electron microscopy.

The simulation results of the primary current distribution through the FlexPDE software show the behavior of the distribution of the electric potential and the density of electrical current in the electrochemical cell. Likewise, the variation of these behaviors is presented when changing the size of the counter electrode, the geometrical shape of the counter electrode and the distance between the working electrode and counter electrode.

Introducción

La contaminación del agua representa uno de los principales problemas del mundo actual, debido al crecimiento de las industrias y a que la mayoría de estas demandan una gran cantidad de agua en sus procesos. La industria del textil es una de las principales industrias en México y que a su vez genera grandes cantidades de aguas residuales.

Éstas contienen compuestos que alteran la calidad del agua, entre estos se encuentran los colorantes sintéticos, los cuales debido a la coloración que imparten llegan a inhibir los procesos fotosintéticos del agua y dependiendo de la concentración pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos y los seres humanos. Además, representan un problema para los ecosistemas ya que permanecen en estos medios por largos periodos de tiempo. Los métodos convencionales actuales para el tratamiento de agua resultan complejos cuando se trata de eliminar efluentes que contienen colorantes, ya que la mayoría son de carácter persistente. Algunos métodos solo eliminan el color, pero pueden modificar la estructura de la molécula de los colorantes obteniendo productos secundarios que resulten menos o más tóxicos que el mismo colorante inicial. Según la SEMARNAT en la mayoría de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas es necesario un segundo tratamiento para la remoción u oxidación total de los compuestos que generan color ⁽¹⁾.

En los últimos años se ha reportado la síntesis de materiales compuestos de diferentes polímeros y dióxido de titanio (TiO_2), además del empleo de estos materiales en la remoción de colorantes contaminantes ⁽²⁾. Generalmente la síntesis de estos materiales es por medio químico lo cual genera una alta contaminación por la cantidad de solventes que se utilizan.

Debido a esto, en este proyecto de investigación se pretende hacer uso de la electroquímica, la cual es considerada como tecnología “limpia”, para la síntesis y aplicación de películas TiO_x /Polianilina como materiales para la remoción del colorante rojo congo. Así mismo, se buscó la implementación del programa Flex PDE para desarrollar modelos de distribución de corriente en el reactor y comparar los datos de cinética en el proceso de eliminación del colorante rojo congo.

1. Antecedentes

1.1. Colorantes

Se definen como colorantes a aquellas sustancias que son capaces de teñir o dar color a otra sustancia ⁽²⁾. Los colorantes utilizados hasta mediados del siglo XIX eran de origen natural por lo que presentaban poca estabilidad y nula resistencia al lavado.

Debido a que estas propiedades no eran convenientes en los procesos de tinción se buscó mejorarlas, haciendo uso de compuestos orgánicos sintéticos que proporcionaban mayor intensidad de color y estabilidad térmica. Esto provocó que 50 años después del origen de los colorantes en la industria el 90% de estos sea de origen sintético.

Las moléculas de los colorantes están constituidas por tres grupos funcionales: el grupo cromóforo es el que permite la absorción de la luz lo que confiere el color, el grupo auxocromóforo que permite la fijación a la superficie de la fibra e intensifica el color y el grupo solubilizador que proporciona afinidad a solventes diversos y se caracteriza por la presencia de iones como $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$, $-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{O}^+ \text{Na}^+$ ⁽³⁾.

1.1.1 Clasificación de los colorantes

En general los colorantes pueden clasificarse según su comportamiento durante el proceso de teñido, la composición química del grupo cromóforo o su aplicación. En el primer caso se tiene:

- Básicos o catiónicos: se utilizan para obtener colores brillantes, son solubles en agua sin embargo presentan una mayor solubilidad en ácido acético.
- Ácidos o aniónicos: son altamente solubles en agua y su grupo cromóforo es aniónico

Debido a que las moléculas de los colorantes son estructuras complejas y variadas, la clasificación según la composición química del grupo cromóforo es bastante conveniente, como se muestra en la figura 1.1 ⁽⁴⁾.

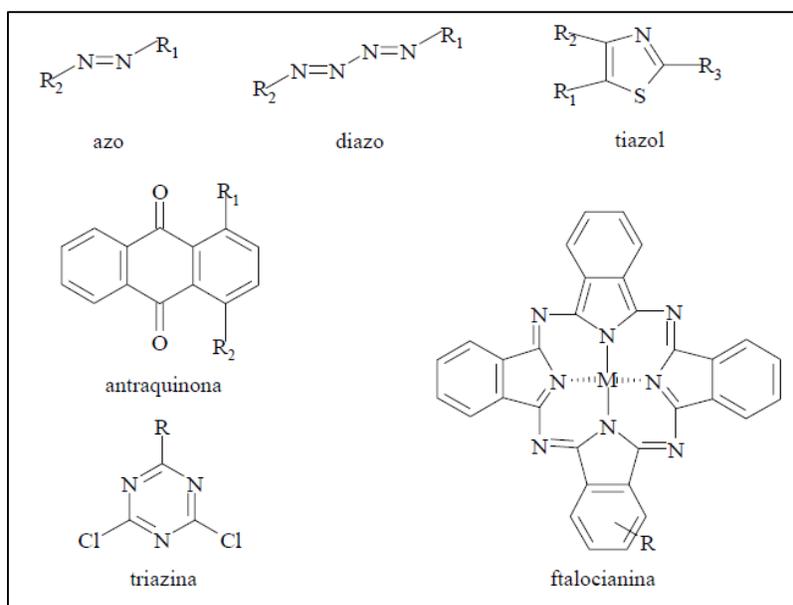


Figura 1. 1 Estructura química de los colorantes.⁽⁴⁾

La mayoría de los colorantes que se utilizan en la actualidad son de origen sintético, con alta solubilidad en agua y resistentes a la acción de agentes químicos lo que los hace poco biodegradables. Debido a la amplia gama de tonalidades que pueden proporcionar, los colorantes son altamente utilizados en las industrias (principalmente del textil). Debido a esto, es necesario conocer su comportamiento para determinar sus condiciones durante el proceso de teñido y la contaminación que pudieran provocar en el medio ambiente. En la tabla 1.1 se muestra la clasificación de los colorantes según su aplicación ^(1,5).

Tabla 1. 1 Clasificación de los colorantes según su aplicación.

Clase	Solubilidad	Producto químico principal	Aplicaciones	Probables contaminantes
Dispersos	No iónicos Insolubles en agua	cazoicos, antraquinona, nitro y benzodifuranona	Poliéster, nylon, celulosa, acetato de celulosa	Sales, surfactantes, fosfatos,
Directos	Solubles en agua, aniónico	poliazos, ftalocoaninas y oxazinas	Algodón, rayón, cuero, nylon	Aminas aromáticas, sales, surfactantes

Reactivos	Solubles en agua	azo, antraquinona, triarilmetano,	Generalmente se utilizan para el algodón y en menor medida nylon y lana	Aminas aromáticas, sales, surfactantes
-----------	------------------	-----------------------------------	---	--

1.1.2 Colorante Rojo congo

Los colorantes tipo azo representan alrededor del 70% de los colorantes utilizados en las diversas industrias tanto del textil como cosméticos, alimentos etc. Estos se caracterizan por la presencia del grupo funcional azo que consiste en el doble enlace $-N=N-$ en su molécula unido generalmente a dos anillos aromáticos. Debido a su alto grado de persistencia pueden resistir la descomposición y acumularse en altos niveles en el medio ambiente ^(1,6).

Uno de los principales colorantes dentro de este grupo, es el rojo congo de aspecto físico como un sólido café a rojizo, cuya molécula colorante es soluble en agua conformando una solución roja coloidal. Su solubilidad aumenta en solventes orgánicos como el etanol. Es un colorante sintético también conocido como rojo directo con un peso molecular de 696.68 g/mol.

En la figura 1.2 se muestra la estructura química del colorante. Debido a que la carga del ion cromóforo es negativa se clasifica como un colorante ácido o aniónico. Otras de sus aplicaciones aparte de la industria del textil es como indicador, ya que cambia de color rojo a azul al pasar de un medio ácido a básico, además, se utiliza en medicina como tinte biológico y como dosímetro de rayos gamma debido a que su decoloración varía con la intensidad de la radiación ⁽⁷⁾.

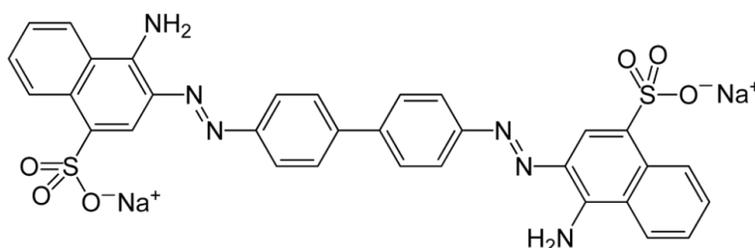


Figura 1. 2 Estructura química del colorante rojo congo.⁽⁷⁾

El grado de fijación en el teñido de este tipo de colorantes varía desde un 80-90% lo cual indica que el restante es descargado en las aguas residuales, produciendo no solo un impacto visual sino

también tóxico e interfiriendo en los procesos fotosintéticos que realizan algunos organismos. Un ejemplo es la reducción de la germinación de las semillas y el crecimiento temprano de algunos vegetales debido a que algunos tipos de plantas absorben los compuestos químicos presentes en los colorantes ⁽⁸⁾.

Respecto a daños en la salud algunos colorantes del tipo azo han sido catalogados como cancerígenos, ya que al reducirse el enlace azo se producen aminas aromáticas y algunas de estas utilizadas en la industria para la fabricación de colorantes son carcinógenos reconocidos ⁽⁹⁾.

Por otra parte, se ha comprobado que durante el proceso de teñido se liberan diferentes metales contenidos como parte integral de la molécula de los colorantes causando efectos negativos en la fertilidad del suelo. La tabla 1.2 muestra diferentes tipos de colorantes y los posibles metales presentes en estos.

Tabla 1. 2 Metales presentes en los colorantes ⁽⁹⁾

Tipo de colorante	Metal
Directo	Cobre
Reactivo	Cobre y níquel
Ácidos	Cobre, cromo y cobalto
Mordante	Cromo

Aunque la contaminación provocada por los metales presentes en los colorantes es significativa, estos no pueden inhibirse ya que dentro del proceso de teñido su presencia es esencial. Debido a esto se ha despertado interés en el uso de nuevas tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados generados por la industria.

1.2 Tratamiento de efluentes contaminados

En México el uso del agua en la industria representa el 5% de la extracción del agua en el país, por lo que la descarga de aguas residuales en los ríos sin análisis ni tratamiento previo representan un gran problema.⁽¹⁰⁾ La norma oficial mexicana NOM-065-ECOL-1994, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colores, en la cual se estipula lo siguiente: pH 6-9, demanda química de oxígeno 300 mg/L, grasas y aceites 40 mg/L, sólidos sedimentables 1.0 mg/L y sólidos suspendidos totales 200 mg/L. Los límites permisibles referentes a color, conductividad

eléctrica y otros, no se encuentran regulados por lo que quedan a disposición de que la autoridad competente fije condiciones particulares de descarga ⁽¹¹⁾.

Aunque se registra que el 19% de las industrias cuentan con cobertura en tratamiento de agua, muy pocas de las industrias en las que se llevan a cabo estos tratamientos cuentan con procesos secundarios de descontaminación, por lo cual no se garantiza que el agua residual esté limpia.

1.2.1 Métodos de tratamiento convencionales

Existen diversos métodos para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, entre estos se encuentran: los métodos físicos, químicos y biológicos, y en algunos casos la combinación de estos (Tabla 1.3). Sin embargo, la mayoría presenta una serie de limitaciones que reducen el campo de aplicación.

Tabla 1. 3 Principales métodos para el tratamiento de efluentes contaminado con colorantes.

Tipo de método	Método
Físico	Adsorción
	Filtración por membrana
	Intercambio iónico
Químico	Electroquímico
	Oxidación
	Fotoquímico
	Coagulación
Biológico	Bio Absorción
	Bio Degradación
	Enzimático

En el caso de los métodos físicos la principal limitación es el uso de solventes orgánicos y materiales como el carbón activado que generan altos costos.

Por otro lado, cuando se utilizan materiales menos costosos requieren de largos periodos de tiempo de contacto y generan residuos, además la mayoría de estos métodos requiere tratamientos posteriores. Los métodos biológicos son aplicados a pequeños volúmenes de agua y requieren

largas fases de aclimatación. Algunos métodos químicos como la oxidación, método fotoquímico y coagulación tienden a generar subproductos como lodos, halogenuros, metales y ácidos.

Por otra parte, la oxidación electroquímica se encuentra dentro de los procesos de oxidación avanzada que se basan en imponer un potencial o corriente controlado para provocar la hidrólisis del colorante o bien generar electroquímicamente agentes secundarios para la degradación de éstos, es un proceso relativamente nuevo y cuenta con una eficiente remoción de colorantes sin la generación de subproductos tóxicos ⁽¹²⁾.

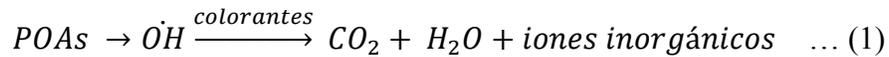
1.2.2 Procesos de oxidación avanzada.

Debido a la creciente contaminación por efluentes que contienen productos orgánicos tóxicos y las limitaciones que tienen los métodos convencionales para el tratamiento de estos, los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han perfilado como un método adecuado y con futuras posibilidades de desarrollo, que puede competir con una alta eficiencia de remoción de contaminantes.

Algunas ventajas que presentan los POA son las siguientes:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos, hasta dióxido de carbono y sales inorgánicas (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, de especial interés dado que el tratamiento biológico secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes.
- Descomposición de los reactivos oxidantes en productos inocuos, por lo que entra en la categoría de tecnología limpia.
- Sistemas de tratamiento modulares, compactos y totalmente automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en sistemas continuos y estacionarios ⁽¹³⁾.

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos que producen cambios en la estructura química de los contaminantes al generar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Estos son altamente reactivos y tienen un elevado potencial de oxidación, actúan como iniciadores de proceso de oxidación hasta llegar a la mineralización de sustancias tóxicas y orgánicas. Lo anterior se representa con la siguiente reacción:



La producción de radicales hidroxilos puede llevarse a cabo por métodos fotoquímicos incluida la luz solar o no fotoquímicos (otras fuentes de energía). Dependiendo del efluente a tratar puede utilizarse el método más adecuado. De esta manera se hace una clasificación de estos procesos como se muestra en la tabla 1.4 ⁽¹⁴⁾.

Tabla 1. 4 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada fotoquímicos y no fotoquímicos ⁽¹⁴⁾

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en agua sub/ supercrítica	Ozonización
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	Ozono/peróxido de hidrogeno
Ultravioleta/peróxido de hidrogeno	Procesos Fenton
Ultravioleta/ozono	Oxidación electroquímica
Procesos fotoquímicos	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica- Ultrasonido

Como se muestra en la Tabla 1.4, dentro de la clasificación de las tecnologías de oxidación avanzada se encuentra la oxidación electroquímica la cual presenta múltiples ventajas en comparación con las tecnologías no electroquímicas. Algunas de estas se describen a continuación:

- No se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado. Como consecuencia, se evita el transporte y la manipulación de compuestos altamente oxidantes y aumentan las condiciones de seguridad laborales. Además, el reactivo no aporta a los residuos, como sucede en otras tecnologías de remediación.
- Los procesos electroquímicos se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Por tanto, el ahorro en los materiales de construcción

de los equipos de procesamiento es evidente, siendo la inversión inferior a la requerida en sistemas tales como la incineración o la oxidación supercrítica.

- El equipo que se requiere para el tratamiento es sencillo, en comparación con el que se utiliza en otras técnicas de remediación como, por ejemplo, la ozonización. El componente central de este equipo es un reactor electroquímico, en el que el agua a tratar entra en contacto con dos electrodos, entre los que se establece una diferencia de potencial por medio de una fuente de alimentación. Esta diferencia de potencial provoca la movilidad de electrones y las correspondientes reacciones de oxidación en uno de los electrodos y de reducción en el otro. La sencillez del equipo y la facilidad de medida de las variables involucradas en los procesos permiten una directa automatización.
- El control del potencial puede permitir un tratamiento selectivo de determinadas especies en función de su facilidad de oxidación o reducción. Ventaja importante respecto a otras tecnologías ambientales, en las que la selectividad es prácticamente nula.

1.2.2.1 Oxidación electroquímica

En los últimos años se han aplicado las tecnologías de oxidación electroquímica para el tratamiento de aguas contaminadas, debido a que en condiciones de temperatura y presión ambiente puede inducir reacciones que, de otra forma, requerirían una gran cantidad de energía. Utilizan la corriente eléctrica como agente oxidante (ánodo) o reductor (cátodo)⁽¹⁵⁾. Una celda electroquímica se compone de tres electrodos: electrodo de trabajo, contraelectrodo para completar el circuito y electrodo de referencia, sumergidos en un medio capaz de conducir la electricidad (electrolito). La figura 1.3 muestra un esquema de una celda electroquímica.

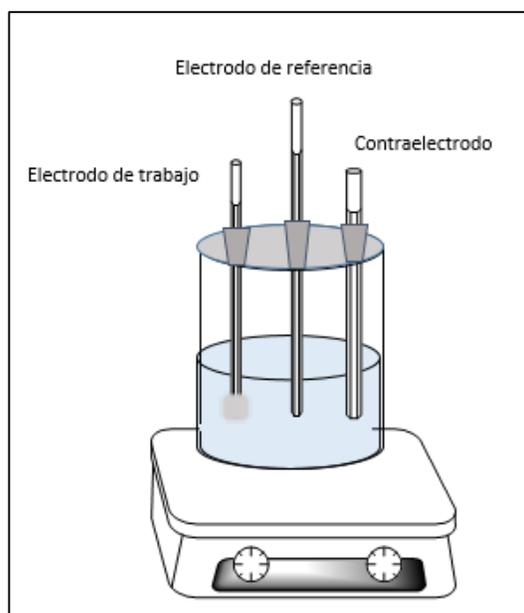


Figura 1. 3 Celda electroquímica.

Los componentes de la celda electroquímica permiten monitorear y controlar las reacciones que ocurren dentro de esta, es por eso que es necesario conocer los requisitos de los materiales para que cumplan su función.

- Electrodo de trabajo: En este electrodo se llevan a cabo las reacciones de interés y la caracterización de las mismas, sobre este se impone el potencial o corriente. Generalmente el material con el que es construido es de platino, aunque también puede ser de carbón vitrificado, oro o cobre. Requiere alta conductividad eléctrica.
- Contraelectrodo: sirve para cerrar el circuito eléctrico, también se le conoce como electrodo auxiliar. En éste ocurre el proceso contrario al del electrodo de trabajo. Normalmente se utiliza platino para este tipo de electrodos, u otro material inerte con una conductividad electrónica elevada.
- Electrodo de referencia: sirve para fijar el potencial que se utiliza en el electrodo de trabajo, por lo tanto, su composición y potencial deben ser constantes y conocidos. Entre los más utilizados se encuentra el electrodo de Ag/AgCl ⁽¹⁶⁾.

1.2.2.2 Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas se clasifican como galvánicas o electrolíticas. En una celda galvánica la reacción electroquímica ocurre de manera espontánea y la energía química que produce la reacción se transforma en energía eléctrica. Como ejemplo se tienen las baterías y las pilas. Por lo contrario, en la celda electrolítica se requiere suministrar energía eléctrica, de una fuente de poder externa al sistema, para que ocurran las reacciones químicas de interés. Al imponer una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, se provoca el movimiento de electrones a través del sistema, produciendo de esta manera una transferencia de electrones entre las superficies de los electrodos (ánodo y cátodo). En la figura 1.4 se muestran los esquemas de las diferentes celdas electroquímicas.

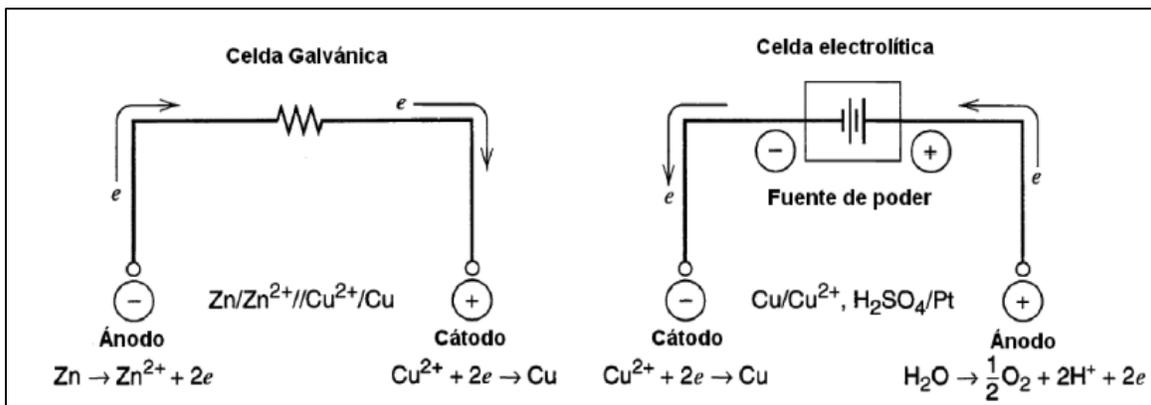


Figura 1. 4 Clasificación de celdas electroquímicas.⁽¹⁵⁾

Con una celda electrolítica se puede recaudar información acerca de los procesos redox que ocurren en el sistema y sobre la cinética del mismo, dependiendo del tipo de perturbación que se imponga será la respuesta del sistema y la información obtenida. En la figura 1.5 se presenta una clasificación de las técnicas electroquímicas basada en lo anterior.

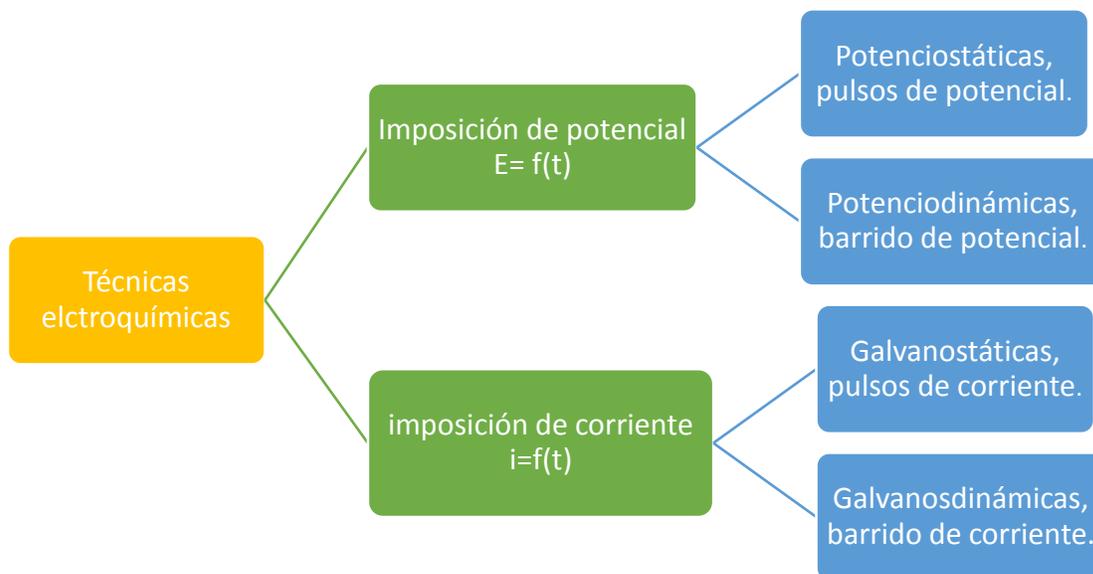


Figura 1. 5 Clasificación de las técnicas electroquímicas.

En el caso de las técnicas electroquímicas en donde se impone un potencial en un determinado tiempo, la respuesta obtenida será la corriente en función del tiempo. Por el contrario, cuando se impone una corriente, se obtiene como respuesta un potencial en función del tiempo. Dentro de las técnicas de imposición del potencial que más se emplean se encuentran las siguientes:

- Cronoamperometría
- Voltametría cíclica

Las figuras 1.6 y 1.7 muestran los diagramas de perturbación (izquierda) y las respuestas típicas obtenidas para este tipo de técnicas electroquímicas.

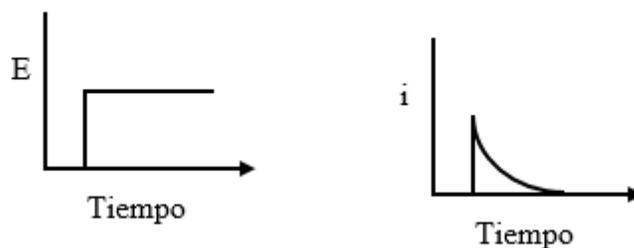


Figura 1. 6 Cronoamperometría.

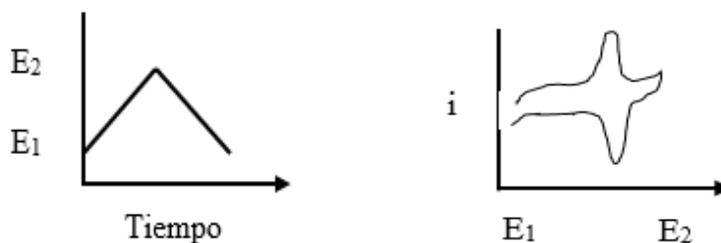


Figura 1. 7 Voltametría cíclica.

Por medio de la técnica de cronoamperometría se impone una diferencia de potencial constante entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia utilizando un potenciostato. Se obtiene como respuesta una intensidad de corriente en función del tiempo. Si la solución se encuentra sin agitación, el transporte de masa se rige por difusión, ya que la solución se encuentra sin agitación, la curva obtenida $i-t$ como respuesta muestra la disminución en la concentración del analito en las cercanías del electrodo.

En la técnica de voltametría cíclica se aplica un barrido de potencial dentro de una ventana, a una velocidad constante, lo que involucra una variación lineal del potencial con el tiempo. Con esta técnica se obtiene información cualitativa sobre la transferencia de electrones que ocurre en el proceso, debido a que los voltamogramas gráficos que presenta proporcionan información concreta de las propiedades electroquímicas de los sistemas redox ⁽¹⁶⁾.

1.3 Polímeros conductores

Anteriormente se creía que debido a la estructura que presentan los polímeros no podían ser utilizados como materiales conductores eléctricos y que esta propiedad solo se encontraba en conductores metálicos y semiconductores. Sin embargo, el desarrollo científico dio lugar a polímeros que son capaces de conducir corriente eléctrica, mejor conocidos como polímeros conductores. Cuando se habla de estos en la literatura en realidad se trata de polímeros oxidados que pueden alcanzar conductividades de 10^4 S/cm. Para que esto suceda es necesario que a lo largo de toda la cadena polimérica cuenten con la existencia de un sistema de enlaces π conjugados. La conductividad se debe a la presencia de enlaces sencillos y dobles alternados en su estructura, lo que permite a los electrones moverse libremente a lo largo de la cadena. Actualmente existen más de cien polímeros conjugados entre los cuales destacan el PEDOT, polipirrol, politiofeno, polifenileno, poli (fenileno-vinileno) y la Polianilina ⁽¹⁸⁾. En la figura 1.8 se muestran las estructuras de estos polímeros.

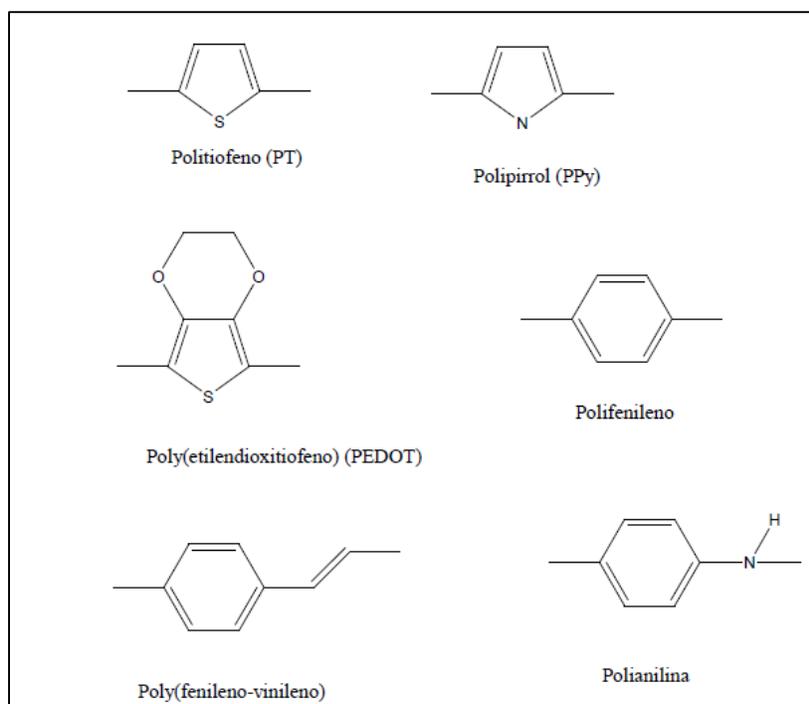


Figura 1.8 Estructura de los polímeros conductores.⁽¹⁸⁾

1.3.1. Polianilina

La Polianilina (Figura 1.9) también llamada negro de anilina se conoce desde 1862 y es el producto polimérico que resulta de la oxidación de la anilina en condiciones de medio ácido. A través de los años diversos autores como Green y Woodhead, H.N. Mecoy y W.C. Mooren, caracterizaron a la polianilina en términos de las reacciones óxido-reducción y aportaron evidencias sobre la capacidad de conducción eléctrica de los compuestos sólidos orgánicos. En 1968 Surville reportó que la conductividad de la polianilina en medio acuoso depende de la acidez del medio y de su estado de óxido-reducción. Sin embargo, no fue hasta 1977 que los investigadores se interesaron en la polianilina como material conductor⁽¹⁹⁾.



Figura 1. 9 Estructura de la polianilina.⁽¹⁹⁾

Las múltiples aplicaciones que presenta se deben a que los dobles enlaces en su anillo aromático proveen una nube de electrones junto con el nitrógeno presente en su estructura, lo que hace de la polianilina un polímero con alta conducción electrónica. Además, despertando interés en el campo

de la electrónica debido a que sus propiedades eléctricas pueden ser controladas al cambiar el estado de oxidación o el grado de protonación de su cadena principal, así como mejores propiedades electroquímicas, ópticas y una excelente estabilidad térmica y ambiental.

Por medio de la caracterización electroquímica de la polianilina se han determinado cuatro estados de oxidación, como se presentan en la figura 1.10, donde se indica la coloración de cada estado y el comportamiento eléctrico que presentan.

El estado de oxidación intermedio, emeraldina, representa la forma de la polianilina con mayor conductividad, debido a esto la obtención de este estado representa mayor interés ^(20, 21).

Y	Nombre / Estructura	Color	Comportamiento
1	<i>Leucoemeraldina</i> 	Café pálido	Aislante
0.5	<i>Emeraldina (base)</i> 	Azul	Aislante
0.5	<i>Emeraldina protonada (sal)</i> 	Verde	Conductor
0	<i>Pernigranilina</i> 	Negro	Aislante

Figura 1. 10 Estados de oxidación de la PANi. ^(20, 21)

1.3.1.1 Síntesis de la polianilina

La síntesis de la Polianilina puede llevarse a cabo por métodos químicos o electroquímicos y es considerada sencilla y de bajo coste. La diferencia entre ambos métodos es que la síntesis química da como producto un polímero soluble en medio acuoso, contiene subproductos los cuales deben

ser eliminados por filtrado y lavados sucesivos. Por otro lado, para la polianilina obtenida por métodos electroquímicos se observa un material más homogéneo ⁽²²⁾. La síntesis electroquímica de la polianilina se lleva a cabo en una celda electroquímica que contiene una disolución formada por:

- Un disolvente: ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico, etc.
- Una sal soluble: asegura la conductividad.
- Monómero: anilina

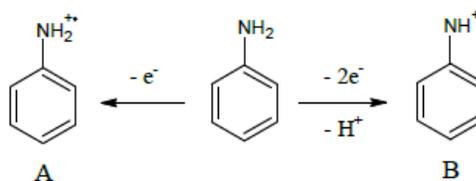
La electropolimerización puede llevarse a cabo de diferentes maneras: manteniendo un potencial constante (potenciostático), corriente constante (galvanostático) o variando el potencial (potenciodinámico) durante la síntesis ⁽²³⁾.

La síntesis electroquímica se basa en la aplicación de un potencial de oxidación en la interfaz del electrodo-electrolito en una solución de ácido (HCl, o H₂SO₄) que contenga el monómero, esto formará el radical catión iniciador de la polimerización que, al asociarse con otros radicales cationes, radicales neutros o monómeros forma dímeros, trímeros u oligómeros. La oxidación del monómero y el crecimiento de la cadena del polímero ocurren en la interface del electrodo polarizado anódicamente. El rendimiento de polimerización es de casi 100% y tiene una fuerte adherencia al electrodo por lo que puede ser electrosintetizada sobre diversos soportes ⁽²⁴⁾.

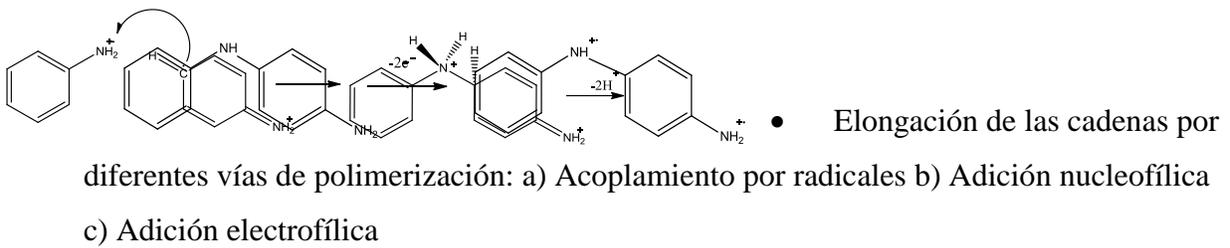
1.3.1.2 Mecanismo de polimerización

El mecanismo de polimerización de la anilina ha sido propuesto por Genies y Cols⁽²⁵⁾ de la siguiente manera:

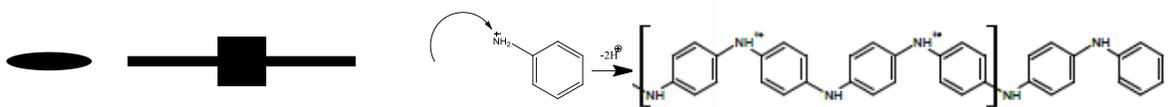
- El catión de la anilina es la especie responsable del crecimiento polimérico mediante reacciones de acoplamiento por radicales.



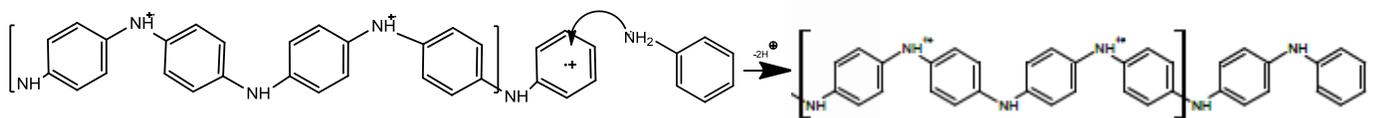
- Unión cabeza-cola de dos unidades de anilina por acoplamiento por radicales, dando como resultado el dímero aminodifenilamina



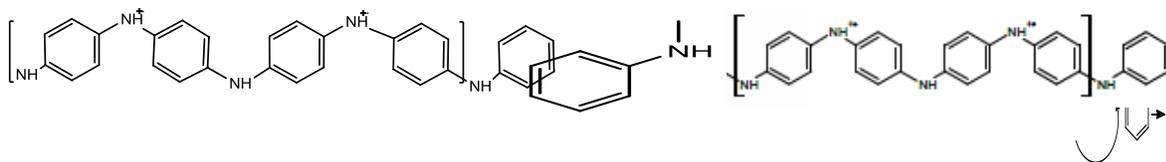
a)



b)



c)



De los mecanismos anteriores, las vías de polimerización “a” y “b” son más rápidas respecto a “c” ya que proceden de monómeros reactivos, no obstante “a” es más rápida que “b” debido a que el catión radical anilino está implicado y este es termodinámicamente más favorable como producto de oxidación.

1.4 Dióxido de titanio

Los óxidos metálicos son la combinación de un metal con el oxígeno, y dependiendo de la estructura electrónica que presenten pueden ser clasificados como aislantes o semiconductores. Cuando un óxido metálico presenta una brecha de energía prohibida (band gap) alta indica que es un material aislante como lo son MgO, SiO₂, Al₂O₃. De manera contraria cuando el band gap es

pequeño significa que el material presenta propiedades semiconductoras, dentro de estos materiales se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2).

El dióxido de titanio o “titania” (figura 1.11) es una cerámica y se encuentra dentro de los 10 compuestos más abundantes en la corteza terrestre. Debido a que cuenta con baja toxicidad y alta estabilidad física, química y térmica ha provocado gran interés por sus amplias aplicaciones en productos químicos, sensores, biosensores, industria del papel, componentes ópticos, aeronáutica, decoración y arte. El TiO_2 ha sido investigado también como uno de los más prometedores fotocatalizadores semiconductores de la actualidad ⁽²⁶⁾. Las aplicaciones del TiO_2 se determinan dependiendo de las propiedades fisicoquímicas que presente tales como estructura cristalina, tamaño de partícula, área superficial específica, porosidad y estabilidad térmica ⁽²⁷⁾.

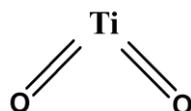


Figura 1. 11 Estructura química del dióxido de titanio.

Las estructuras cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en tres diferentes formas; a) anatasa, b) rutilo y c) broquita (como se muestra en la figura 1.12). Las fases más frecuentes de encontrar son la anatasa y rutilo, ambas son tetragonales en donde la estructura básica del bloque consiste en un átomo de titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica ligeramente distorsionada ⁽²⁸⁾.

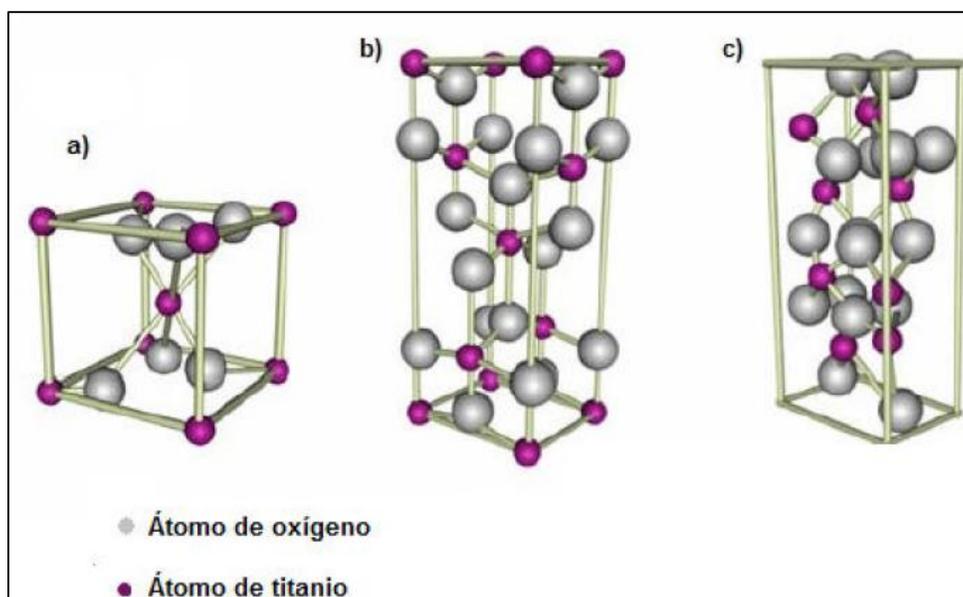


Figura 1. 12 Formas alotrópicas del dióxido de titanio.

1.4.1 Aplicaciones

El dióxido de titanio como fase anatasa presenta buenas propiedades electrónicas y ópticas además de baja toxicidad, estabilidad química y bajo costo, debido a esto, es ampliamente utilizado en diversos sectores de la industria cerámica. Se utiliza también como pigmento blanco aprovechando sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, en productos cosméticos como absorbente de rayos UV y además como uno de los principales catalizadores en los procesos fotocatalíticos ⁽²⁹⁾.

1.4.1.1 Material fotocatalítico

La fotocatalisis es el proceso en el cual ciertos materiales llamados catalizadores al ser irradiados con luz ultravioleta promueven la aceleración de reacciones químicas, que de otra manera sin la presencia del catalizador y la luz UV serían muy lentas o imposibles de llevar a cabo. El dióxido de titanio, en forma anatasa, es uno de los principales materiales inorgánicos utilizados en estos procesos, por su alta actividad catalítica. Esto se debe a que en la superficie del TiO₂ se encuentran átomos de titanio penta-coordinados y átomos de oxígeno con coordinación dos. Éstos tienen mayor reactividad química que los átomos internos, y al ser puestos en contacto con agua forman moléculas hidroxilos (-OH), las cuales quedan adsorbidas en la superficie del material en la forma Ti^{IV}OH ⁽³⁰⁾.

El dióxido de titanio presenta una brecha de energía prohibida entre la banda de valencia y banda de conducción de 3.2 eV, lo que significa que si el material es irradiado con UV de longitud de onda igual o inferior a 380 nm puede excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y de esta forma generar pares electrón-hueco. Los huecos generados oxidan las especies $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ adsorbidas en la superficie del material, generando radicales $-\text{OH}\cdot$ los cuales atacan a cualquier molécula orgánica ⁽³⁰⁾ y la conducen a una completa descomposición en CO_2 y H_2O . En la figura 1.13 se muestra éste mecanismo.

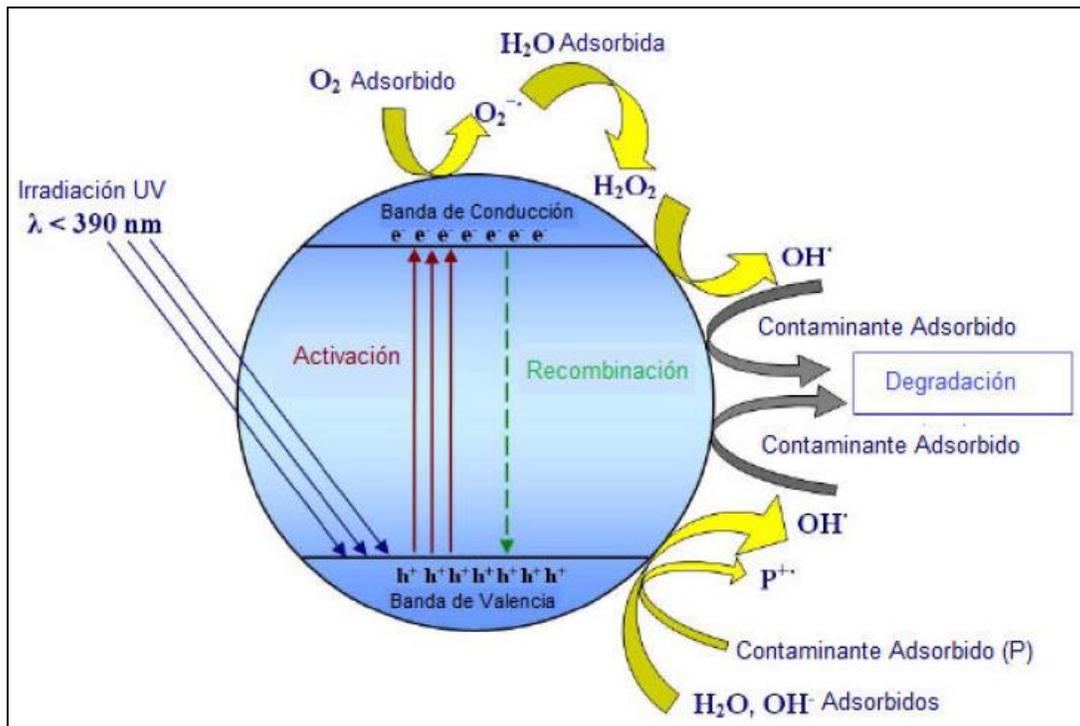


Figura 1. 13 Mecanismo fotocatalítico generado en la superficie del TiO_2 .⁽³⁰⁾

Los agentes radicales hidroxilos juegan un papel fundamental en el mecanismo de degradación de compuestos orgánicos, dado que, después del flúor es el agente oxidante más energético como se muestra en la tabla 5, lo que le permite reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros agentes oxidantes como el O_3 ⁽¹⁴⁾.

Tabla 1. 5 Agentes oxidantes y potenciales de oxidación. ⁽¹⁴⁾

<i>Agente oxidante</i>	<i>E° (V, 25°C)</i>
<i>Flúor</i>	3.03
<i>Radical hidroxilo</i>	2.80
<i>Oxígeno atómico</i>	2.42
<i>Ozono</i>	2.07
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	1.78
<i>Radical perhidroxilo</i>	1.70
<i>Permanganato</i>	1.68
<i>Dióxido de cloro</i>	1.57
<i>Ácido hipocloroso</i>	1.49
<i>Cloro</i>	1.36
<i>Bromo</i>	1.09
<i>Yodo</i>	0.54

Los pares electrón-hueco generados tiene un lapso de vida corto y son inestables. Debido a esto aquellos que no participan en las reacciones redox, se vuelven a recombinar en el seno de la partícula liberando energía que se disipa en forma de calor.

1.5 Materiales compuestos

Un material es aquello que pertenece o es relativo a la materia. Los materiales sólidos se clasifican principalmente en: cerámicos, metales y plásticos. Las propiedades más importantes que estos presentan se agrupan en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada una de estas propiedades existe un estímulo que provoca diferente tipo de respuestas, por ejemplo, en las propiedades eléctricas como lo es la conductividad eléctrica es necesario un campo eléctrico como estímulo.

Con el paso de los años el hombre descubrió técnicas para producir materiales con mejores propiedades que los materiales naturales, además se descubrió que la adición de algunos materiales o sustancias incrementaban las propiedades de interés.

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades que es imposible conseguir con los materiales convencionales por si solos. En términos generales, se considera que un material compuesto es un material multifase que conserva una proporción significativa de las mejores propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible de estas ⁽¹⁷⁾.

1.5.1 Materiales polímero/TiO₂

Diversos artículos han reportado la elaboración de materiales compuestos de polímeros y el semiconductor inorgánico TiO₂ utilizando métodos químicos y electroquímicos.

Karol Villamil y cols. ⁽³¹⁾ presentaron un trabajo en el 2007 en el cual se electropolimerizaron películas de polipirrol con nanopartículas de TiO₂, con la finalidad de utilizar éstos materiales en procesos de oxidación avanzada. Se utilizó una suspensión 0.03M de TiO₂ degussa P-25 en 10 ml de HCl, pirrol 0.1M, el ácido clorhídrico fue utilizado como electrolito soporte. La electropolimerización se llevó a cabo en una celda electroquímica utilizando voltametría cíclica de -0.3 a 0.9V y 45 ciclos. Por medio de microscopia electronica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) se deduce que el TiO₂ se soportó satisfactoriamente en el polímero. La evaluación del material se llevó a cabo con la degradación de fenol desde 51.78 a 3.95 mg/l lo cual confirmó la presencia del TiO₂ y las propiedades fotocatalíticas del material.

Por otra parte S. Deivanayaki y cols. ⁽³²⁾ reportaron en el 2013 la síntesis y caracterización de nanocompuestos (100nm) de TiO₂ dopados con polianilina utilizando métodos de oxidación química a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos por espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD) muestran la existencia de la interacción entre la polianilina y el TiO₂.

Además de la síntesis de materiales compuestos de diferentes polímeros y TiO₂ se ha reportado el empleo de estos en la remoción de colorantes contaminantes. En el 2007 Fang Wang y shi Xiong Min ⁽³³⁾ reportaron un trabajo en donde se utilizaron compuestos de TiO₂/polianilina para degradar el colorante azul de metileno por medio de fotocátalisis. La polimerización de los compuestos se realizó por el método de oxidación química y la implementación de estos se realizó en un sistema bajo luz natural con soluciones de colorante con concentración de 10mg/L. los resultados obtenidos por UV-Vis muestran que la actividad fotocatalítica de los compuestos TiO₂/polianilina

es mayor comparada con TiO_2 puro. Además, evaluaron su capacidad de reúso aplicándolos por periodos de 90 minutos. Después de cuatro periodos los materiales de TiO_2 puro mostraron baja actividad fotocatalítica logrando remover solo el 5 % de azul de metileno, mientras que los compuestos TiO_2 /polianilina removieron todavía hasta un 55%. Por lo que se concluye que los materiales de TiO_2 /polianilina pueden ser reutilizables y siguen manteniendo una actividad fotocatalítica relativamente alta.

1.6 Software FlexPDE

FlexPDE es un software diseñado para resolver, por el método del elemento finito, problemas basados en sistemas de ecuaciones diferenciales parciales. Los problemas son introducidos por el usuario indicando la geometría del dominio a estudiar, las ecuaciones diferenciales parciales involucradas, y las condiciones iniciales y de frontera que aplican. Todo esto se incorpora como escrito en una plantilla de dialogo que el programa interpreta apropiadamente. El software realiza las operaciones necesarias para convertir este dialogo en un modelo de elementos finitos, resolver el sistema y presentar los resultados gráficos.

El software además ofrece lo siguiente:

- Solución de problemas en una, dos o tres dimensiones espaciales
- Construcción automática de malla
- Análisis en estado estacionario o transiente
- Incorporación de ecuaciones algebraicas no lineales
- Número ilimitado de ecuaciones diferenciales parciales
- Producción gráfica integrada
- Dinámica de control de tiempo
- Soporte a vectorización, variables y ecuaciones complejas, etc.

Existen diversos trabajos como el presentado por M. Cruz en donde se realiza un estudio matemático y modelo de la degradación electroquímica de colorantes contaminantes en presencia del ion cloro, el reactor opera en flujo continuo y bajo condiciones galvanostáticas, en este trabajo se implementó el software FlexPDE para la solución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales utilizando el método de elemento finito. Se analizaron diferentes pasos y tamaños de malla hasta que la respuesta fuera independiente de estos ⁽³⁵⁾.

2. Metodología

2.1.-Materiales y reactivos

Para la síntesis de los materiales TiO₂/PANi se utilizó anilina [Fermont], dióxido de titanio en polvo [Degussa P-25], solución de ácido sulfúrico 2.0 M [Aldrich 99.9%], solución de cloruro de potasio 0.1 M [Aldrich 99.0%], etanol, todos con grado reactivo y agua desionizada. Como sustratos se utilizaron láminas de cobre y óxido de estaño dopado con flúor [FTO, Aldrich].

El electrodeposición de TiO₂/PANi se realizó en una celda electroquímica (Figura 2.1) que consta de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo conectados al potenciostato/galvanostato Autolab-302N. Se utilizó un contraelectrodo de platino, el electrodo de Ag/AgCl como referencia y como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos de cobre y de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

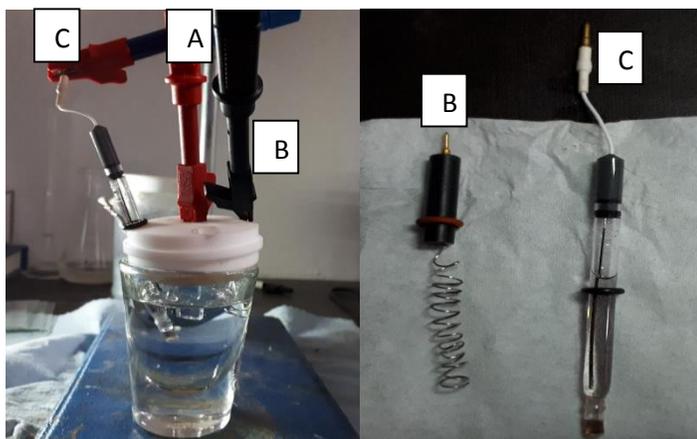


Figura 2. 1 Celda electroquímica A) electrodo de trabajo, B) contraelectrodo C) electrodo de referencia.

Para las pruebas de fotocatalisis se utilizaron soluciones de diferente concentración del colorante rojo congo [HYCEL], vasos de precipitado de marca Pyrex con diferentes capacidades volumétricas y una lámpara de luz UV de 365 nm.

2.2 Síntesis de materiales

Los materiales de TiO₂/ PANi se sintetizaron tomando en cuenta cuatro variables que interfieren en el electrodeposición, y son las siguientes:

- Relación TiO₂/PANi
- Solución electrolito
- Ventana de potencial o potencial aplicado
- Sustrato

La Tabla 2.1 muestra un esquema de cómo fue dividida la parte de síntesis de los materiales en base a lo anterior.

Tabla 2. 1 Diseño de experimentos.

Sustrato	Relación molar TiO₂/PANi	Electrolito	Técnica electroquímica	Potencial aplicado o ventana de potencial
Cobre	Anilina pura 2:1	KCl 0.1M	Cronoamperometría	0.80 V
				0.85 V
				0.90 V
FTO	Anilina pura	H ₂ SO ₄	Cronoamperometría	0.85 V
	2:1	2.0M	Voltametría cíclica	-0.2 a 0.9 V
	4:1			
	6:1			

Como se muestra en la tabla 2.1 se sintetizaron catorce materiales de TiO₂/PANi a diferentes condiciones, con siete repeticiones para comprobar la reproducibilidad de cada uno de ellos.

2.2.1 Electrodeposición en sustrato de cobre

Para la preparación de los electrodos de TiO₂/PANi sobre cobre se cortaron láminas y se limitó el área del depósito con cinta teflón, teniendo una superficie libre de 0.5 x 0.5cm y se limpiaron con PK-4 Polishing Kit MF-2060 BASi hasta obtener una superficie limpia y homogénea, se lavaron

con agua desionizada y se secaron con Kimwipes para evitar que quedara cualquier impureza en la superficie.

En la celda electroquímica se agregaron 19.82 ml de KCl 2M como solución electrolito y enseguida con una micro pipeta se agregaron 0.18 ml de anilina, manteniendo agitación por 1 minuto. Se pesó la cantidad correspondiente de TiO_2 y poco a poco se agregó a la solución anterior, permaneciendo 30 segundos más en agitación. Enseguida se conectaron los electrodos al potenciostato para llevar a cabo la electropolimerización por la técnica de cronoamperometría, los potenciales de estudio fueron: 0.80, 0.85 y 0.90 V, y se llevó a cabo durante un tiempo de 1800 s. Una vez terminado el deposito se lavaron los sustratos con agua desionizada para eliminar el material que no estaba completamente adherido a este.

2.2.2 Electrodepósito en sustrato de óxido de estaño dopado con flúor

Con un cortador Fletcher se obtuvieron los sustratos de FTO con las siguientes medidas: 0.7 cm de ancho x 4 cm de largo. Una vez cortados se enjuagaron con etanol y después con agua desionizada (3 ciclos de enjuague) y se secaron con Kimwipes para evitar que quedara alguna impureza en la superficie. Se limitó el área de depósito con cinta teflón en el sustrato, dejando un área libre de 0.7 x 0.7 cm.

En la celda electroquímica se agregaron 19.82 ml de H_2SO_4 0.2 M como solución electrolito y enseguida con una micro pipeta se agregaron 0.18 ml de anilina, manteniendo agitación por 1 minuto. Se pesó la cantidad correspondiente de TiO_2 y poco a poco se agregó a la solución anterior, permaneciendo 30 segundos más en agitación. Enseguida se conectaron los electrodos al potenciostato para llevar a cabo la electropolimerización.

La electropolimerización se realizó por medio de dos técnicas electroquímicas; voltametría cíclica y cronoamperometría. Los parámetros utilizados para el depósito por voltametría cíclica fueron 90 ciclos en una ventana de potencial de -0.2 a 0.9V y con una velocidad de barrido de 100mV/s. Para el depósito por cronoamperometría se trabajó con un potencial de 0.85 V durante un tiempo de 1800 s. Una vez terminado el deposito se lavaron los sustratos con agua desionizada para eliminar el material que no estaba completamente adherido a este.

2.3 Implementación de los materiales TiO₂/PANi

Para la evaluación de los materiales y determinar si tienen propiedades fotocatalíticas y/o electrocatalíticas que permitan la degradación de colorantes orgánicos se realizaron diferentes corridas y se utilizó como compuesto orgánico a degradar el colorante rojo congo en concentración de 10 ppm (10mg/L).

Primero se determinó una curva de calibración para este colorante. Se prepararon soluciones de rojo congo a diferentes concentraciones y se midió la absorbancia a $\lambda=500\text{nm}$ en un espectrofotómetro UV-Visible [GBC, Cintra 303]. En la figura 2.2 se muestran los espectros UV-visibles del colorante rojo congo a diferentes concentraciones.

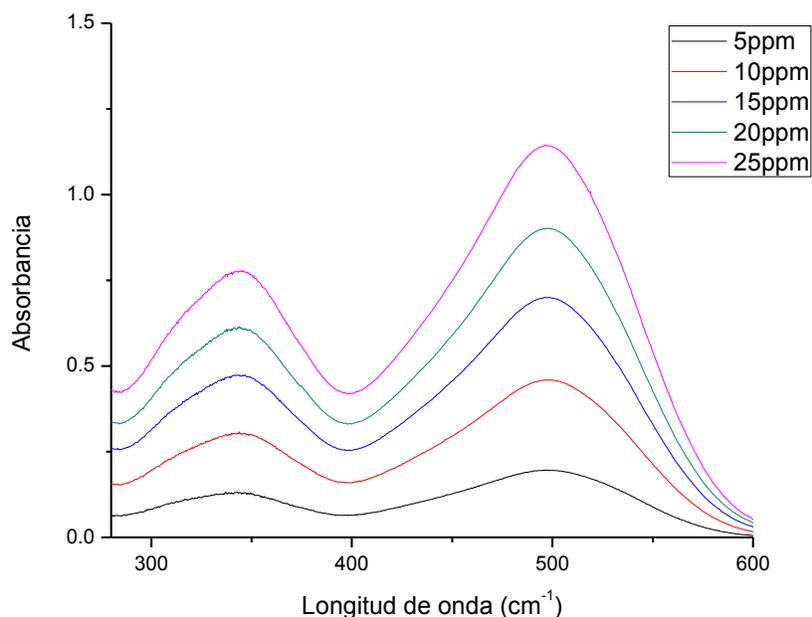


Figura 2. 2 Espectros UV-Visible del colorante rojo congo a diferentes concentraciones.

Con los datos obtenidos se realizó la curva de calibración (figura 2.3) y se hizo una regresión lineal obteniendo la siguiente ecuación:

$$y = 0.469x + 0.0003 \dots (1)$$

Donde x es la absorbancia, y= concentración en mg/l, con $R^2=0.9998$

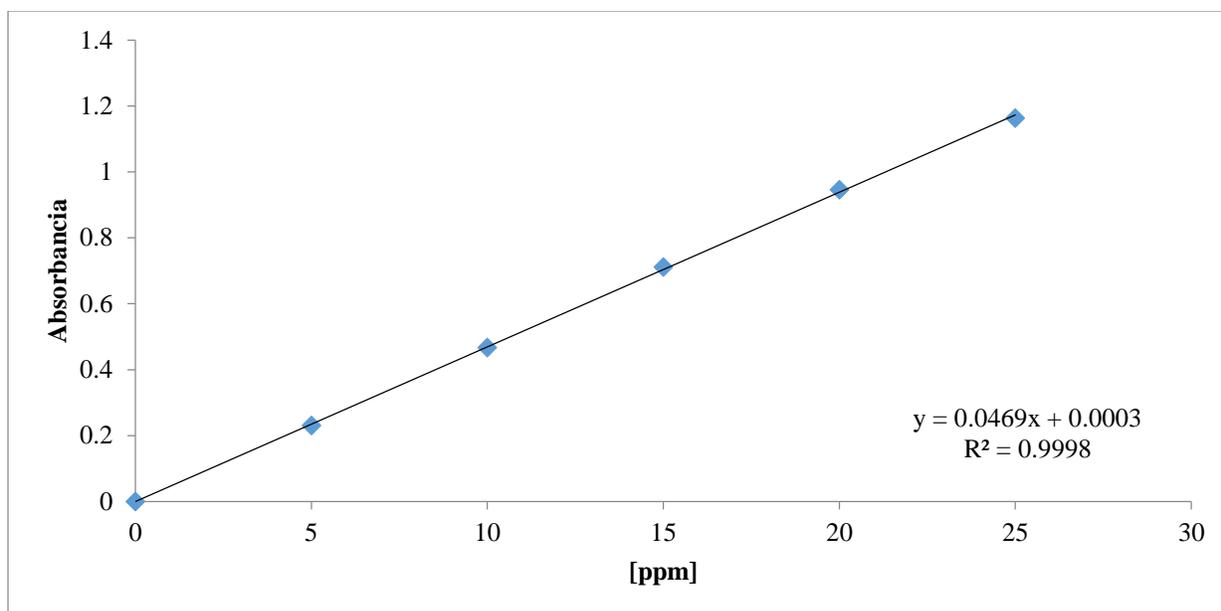


Figura 2. 3 Curva de calibración para el colorante rojo congo.

A partir de los datos obtenidos con la ecuación 1 se determinaron diferentes parámetros de interés como lo son la cinética, % de degradación y tiempo de vida media en los siguientes métodos.

Se evaluaron las propiedades de los materiales de TiO₂/PANi aplicando diferentes métodos para determinar si permiten la degradación de compuestos orgánicos, tomando como modelo el colorante rojo congo a una concentración de 10 ppm. Los experimentos que se realizaron se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2. 2 Métodos de implementación de los materiales TiO₂/PANi

Método	Especificaciones
Adsorción	90 min con agitación constante
Fotocatálisis	90 min con agitación constante
Electrocatalálisis	90 min, potencial de estudio: 0.85V

2.3.1 Adsorción

Se realizaron pruebas de adsorción en un vaso de precipitado con 60 ml de solución rojo congo en concentración de 10 ppm, manteniendo agitación constante durante 90 minutos y tomando alícuotas de la solución cada 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 min. Después se analizaron estas muestras en el espectrofotómetro y se determinó la absorbancia. Con ayuda de la curva de calibración (ecuación 1) se determinó el cambio de concentración del colorante en la solución.

2.3.2 Fotocatálisis

Se probaron los materiales con la técnica de fotocatálisis utilizando un vaso de precipitado como reactor. En este se añadieron 60 ml de solución rojo congo 10 ppm, se acopló la lámpara de luz UV con longitud de onda de 365 nm dentro de un tubo de cuarzo y se sumergió en la solución. El material de TiO_2/PANi se puso en contacto directo con la solución de rojo congo, se mantuvo en agitación constante durante 90 minutos y se tomaron alícuotas de la solución cada 5, 10, 15, 20, 30, 60 y 90 min. Todo el sistema se mantuvo dentro de una caja que impedía el paso de la luz solar. Las muestras tomadas se analizaron en el espectrofotómetro y se determinó la absorbancia. Haciendo uso de la ecuación 1 se determinó la concentración y el % de remoción del colorante.

2.3.3 Electrocatálisis

La evaluación de los materiales por medio de electrocatálisis se llevó a cabo en un reactor (vaso de precipitados) con 60 ml de solución de rojo congo a una concentración de 10 ppm. Se pusieron en contacto con la solución los electrodos, utilizando como referencia Ag/AgCl , contraelectrodo de platino, y como electrodo de trabajo los materiales de TiO_2/PANi electrosintetizados anteriormente. Se mantuvo sin agitación durante 90 minutos, aplicando un potencial de estudio de 0.85V y se tomaron alícuotas de la solución cada 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 min. Después se determinó la absorbancia analizando las muestras en el espectrofotómetro y a partir de esta se calculó el % de remoción del colorante.

2.4 Caracterización de los materiales

Además de evaluar la efectividad de los materiales TiO_2/PANi para su aplicación en la degradación del colorante rojo congo, las propiedades de éstos se evaluaron mediante técnicas de caracterización química, morfológica y electroquímica. Las muestras analizadas consistieron en el sustrato de FTO con la película de TiO_2/PANi a diferentes relaciones molares adherida en la superficie.

La tabla 2.3 muestra las técnicas y el equipo utilizado para la caracterización de los materiales TiO₂/PANi. Más adelante se da una breve descripción de cada una de estas técnicas.

Tabla 2. 3 Técnicas de caracterización de los materiales TiO₂/PANi

Caracterización	Técnica	Equipo
Morfológica	Microscopía óptica Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Microscopio Óptico 1000X XL 30 ESEM PHILIPS
Química	Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Espectroscopia Raman Difracción de rayos X	Espectrómetro GX Perkin Elmer Spectrum con microscopio acoplado AutoIMAGE LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific RIGAKU Dmax 2100
Electroquímica	Voltametría cíclica Cronoamperometría	Potenciostato/Galvanostato Autolab-302N

2.4.1 Caracterización morfológica

2.4.1.1 Microscopia Óptica

Esta técnica permite observar una imagen virtual de un objeto pequeño. Consta de un objetivo y un ocular. La finalidad del objetivo es producir una primera imagen real de la muestra en ciertas condiciones de proximidad y tamaño. Esta imagen funciona como objeto frente al ocular, que da la imagen virtual definitiva observada ⁽³⁶⁾. En la caracterización superficial de los electrodos de cobre y FTO se analizó un área de 0.49cm² utilizando un Microscopio Digital UDB 1000X.

2.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de SEM se basa en enfocar un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida que se desea analizar. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos (CRT) de un televisor en el cual el haz de electrones realiza 3 pasos: 1) barre la superficie en línea recta en la dirección x, 2) vuelve

a la posición inicial y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida ⁽³⁷⁾ y a medida que esto ocurre se generan señales que permiten recaudar información espectroscópica. Los análisis por medio de esta técnica se realizaron a aumentos desde 500X a 3000X, se utilizó el equipo que se muestra en la figura 2.4.



Figura 2. 4 Equipo XL 30 ESEM PHILIPS.

2.4.2 Caracterización química

2.4.2.1 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se basa en detectar las vibraciones moleculares. La información se obtiene al hacer incidir radiación infrarroja, a una energía en particular, a través de una muestra y se determina la fracción absorbida de la radiación incidente. Al graficar los valores de absorbancia (o transmitancia) vs. el número de onda, las energías en las cuales aparecen picos corresponden a los diferentes modos de vibración de los grupos que confirman la molécula ⁽³⁴⁾, cada grupo funcional es asociado con bandas características de absorción infrarroja.

La caracterización de los materiales de TiO₂/PANi por medio de la técnica de FTIR se realizó con el propósito de comprobar la presencia de TiO₂ en la anilina a través de las bandas características de los grupos funcionales del TiO₂, analizando las deformaciones o modificaciones de las bandas características de la anilina y verificando alguna señal de enlaces asociadas con TiO₂. Se analizaron en el espectrómetro Perkin Elmer Spectrum (Figura 2.5) en el rango de 600-2000 cm⁻¹.



Figura 2. 5 Equipo Perkin Elmer Spectrum

2.4.2.2 Espectroscopia Raman

La longitud de onda de un haz incidente en cierto material difiere de la longitud de onda dispersada por ciertas moléculas componentes del material. Además, los desplazamientos de la longitud dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión, éste descubrimiento hizo ganador del premio nobel de física en 1931 a el físico hindú C. V. Raman ⁽³⁶⁾.

Los espectros Raman se obtienen al hacer irradiar una muestra con rayos láser de radiación monocromática visible o infrarrojo, procedente de una fuente potente, esto ocasiona dispersión en todas direcciones y se registra el espectro dispersado regularmente a un ángulo de 90°. La radiación incidente en la muestra causa una excitación (hasta cierto nivel) y una reemisión posterior de un

fotón de energía alta o baja. Si la reemisión del fotón presenta la misma frecuencia que el haz de excitación se tiene una difusión Rayleigh, si es de una emisión baja se tiene una difusión Stokes y si es de frecuencia alta se denomina difusión anti-Stokes. Las dos últimas difusiones constituyen la señal Raman y proporcionan información sobre las transiciones rotacionales y vibracionales de las moléculas ^(36,37).

Los materiales se analizaron en un rango de 200 a 2000 cm^{-1} en el equipo LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific como se muestra en la figura 2.6, se utilizaron laser de línea roja y línea verde.



Figura 2. 6 Equipo LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific.

2.4.2.3 Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895 cuando observó que cuando un haz de electrones producidos en el cátodo incidía en el vidrio de un tubo de descarga producía una radiación X con una intensidad baja ⁽³⁷⁾ aunque en esa época se desconocía si estaban compuestos

de partículas o si eran ondas electromagnéticas. En 1912 W.L. Bragg estudio la difracción de los rayos X por medio de cristales, en este estudio se determinó que cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal forma un ángulo y una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie mientras que la otra porción que no es dispersada penetra la segunda capa de átomos, en donde de nuevo ocurre una porción difundida y el resto pasa a la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión da como resultado la difracción ⁽³⁹⁾.

La técnica de difracción de rayos X proporciona intensidades de las figuras de difracción por lo cual es posible construir un esquema sobre el entorno de los átomos y así permite el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas ⁽³⁸⁾.

En la figura 2.7 se muestra el equipo RIGAKU Dmax 2100 utilizado para caracterizar los materiales por medio de esta técnica. Las muestras del material consistieron en la película electrosintetizada en la superficie del sustrato de FTO, los análisis se realizaron bajo la configuración Bragg-Bertano.



Figura 2. 7 Equipo RIGAKU Dmax 2100 .

2.4.3 Caracterización electroquímica

Dentro de las técnicas electroquímicas se encuentra la cronoamperometría, que consiste en imponer una diferencia de potencial mediante un potenciostato y registrar una intensidad de corriente en función del tiempo como respuesta a la perturbación. Las gráficas que se obtienen a partir de estos datos proporcionan información sobre la concentración del analito y los mecanismos que ocurren en la celda electroquímica.

Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato Autolab-302N (Figura 2.7) con una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia, platino como contraelectrodo y como electrodo de trabajo los materiales de TiO₂/PANi, utilizando KCl 0.1 M como solución electrolito, con la finalidad de determinar el efecto de los diferentes potenciales a los que fueron sintetizados los materiales en los sustratos de cobre.

De igual manera en la celda electroquímica se realizaron voltametrías cíclicas a los materiales sintetizados en sustratos de FTO en solución de H₂SO₄ 2M como electrolito. Se utilizó una velocidad de 100mV/s y aplicando un ciclo, para determinar el potencial en el cual ocurren los mecanismos redox en los materiales TiO₂/PANi y a partir de esto determinar las condiciones en la aplicación de las técnicas de electrocatálisis.

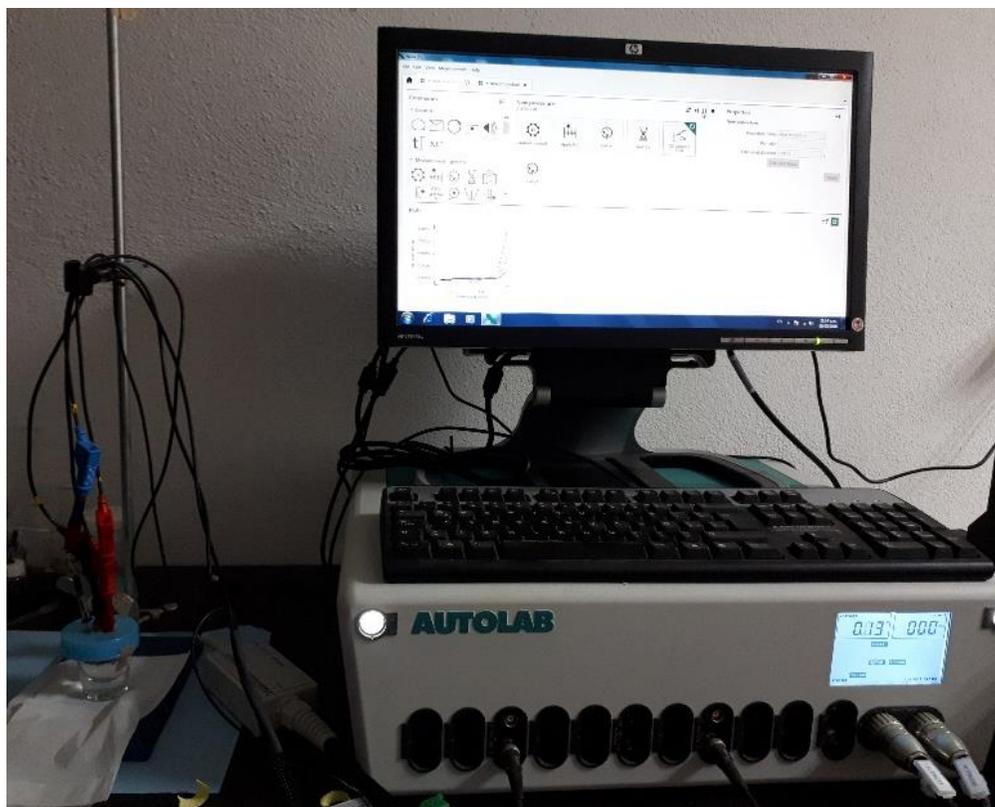


Figura 2. 8 Potenciostato/Galvanostato Autolab-302N

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los materiales TiO_2/PANi en los diferentes sustratos, así como los resultados sobre la implementación de estos materiales en la degradación del colorante rojo congo.

3.1 Electrosíntesis TiO_2/PANi : electrodeposición en sustratos de cobre

Los electrodepositos en sustratos de cobre se realizaron por medio de cronoamperometría, la Figura 3.1 muestra la intensidad de corriente durante el depósito de TiO_2/PANi a diferentes potenciales.

Durante el electrodeposito se observó físicamente en la celda electroquímica la aparición de óxido o algún material que pudiera relacionarse con el sustrato de cobre. Como se observa en la figura 3.1 en los primeros 200 segundos la intensidad de corriente cae significativamente, lo que pudiera indicar que se está generando un material que no es conductor.

El área bajo la curva está relacionada con la cantidad de material depositado sobre la superficie del sustrato (cuando no hay reacciones paralelas). partir de estos resultados se pueden determinar los moles depositados en los electrodos de cobre, utilizando la ecuación de Faraday (ecuación 2)

$$m = \frac{M_a}{Z * F} * Q \quad (2)$$

Dónde:

m = masa depositada (g)

F = constante de Faraday = 96500 C/mol

Q = carga que circula (C)

Z = moles de electrones transferidos en la reacción de electrodo por mol de anilina.

M_a = masa molar de la anilina 93.13 g/mol.

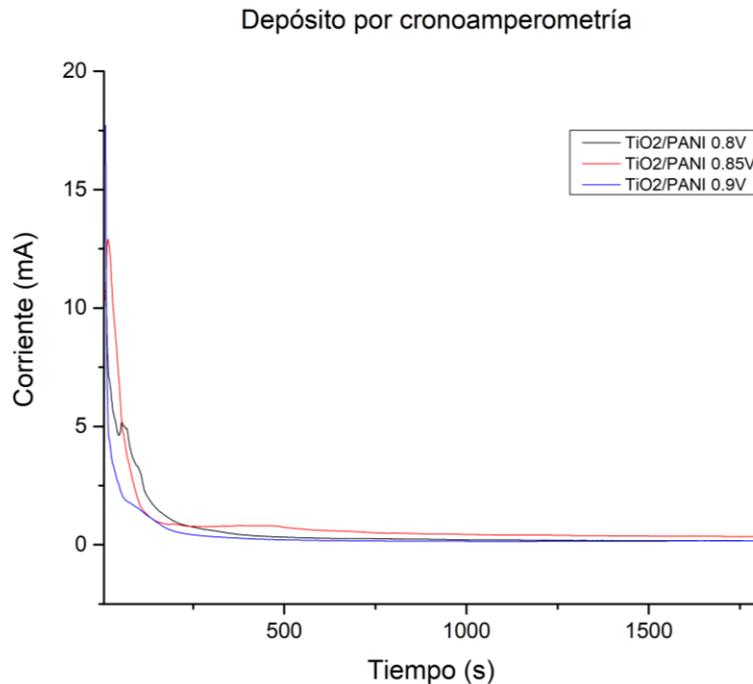


Figura 3. 1 Depósito de TiO2/PANI a diferentes potenciales.

En la tabla 3.1 se muestra la variación de la masa depositada en relación al potencial aplicado, obteniendo la mayor cantidad de moles a un potencial de 0.85V vs. electrodo de Ag/AgCl. Esto puede significar que a potenciales menores se tiene una velocidad de depósito lenta y a potenciales elevados, existe un proceso de sobreoxidación, en el cual se genera pernigranilina^(40, 41) que es una

forma no conductora de la polianilina y al generarse disminuye el área efectiva en el sustrato disponible para que ocurra la oxidación. Además, a potenciales elevados se favorece la oxidación del sustrato generando óxido de cobre, el cual no es un material conductor como el cobre mismo, debido a esto disminuye la conductividad del electrodo ⁽⁴²⁾.

Tabla 3. 1 mmoles depositados a diferentes potenciales en un tiempo de 1800 segundos.

<i>Potenciales de depósito de TiO₂/PANi V vs. Electrodo de Ag/AgCl</i>	<i>Q Coulomb</i>	<i>mmol depositados</i>
0.8V	1.07	1.10E-02
0.85V	1.50	1.55E-02
0.9V	0.66	6.81E-03

3.2 Electrosíntesis TiO₂/PANi: electrodeposición en sustratos de FTO

Los depósitos en electrodos de FTO se llevaron a cabo por dos técnicas: cronoamperometría y voltametría cíclica. Los resultados obtenidos durante la síntesis se describen a continuación.

3.2.1 Cronoamperometría

En los materiales obtenidos por esta técnica el potencial de estudio fue de 0.85 V y las variables estudiadas fueron las relaciones molares de los materiales TiO₂/PANi (2:1, 4:1, 6:1). La Figura 3.2 muestra la intensidad de corriente obtenida de cada material durante el depósito bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Las características generales de estas curvas son similares a las reportadas para el depósito de otros polímeros conductores (polipirrol, politiofeno) ^(18,51). Como se observa después del pico inicial la corriente cae hasta un mínimo, luego se eleva y se mantiene en una meseta, algunos autores describen estos procesos como parte del mecanismo en donde ocurre la oxidación del monómero y el depósito del polímero ^(37, 43).

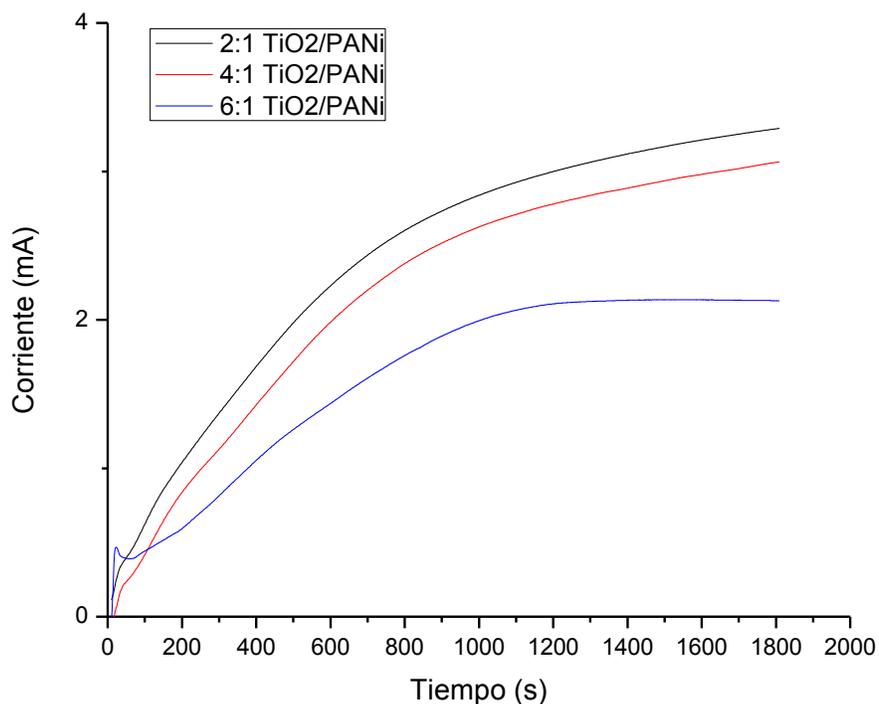


Figura 3. 2 Cronoamperometría a 0.85V vs. electrodo de Ag/AgCl.

A partir de los resultados obtenidos en la figura 3.2 calculando el área bajo la curva y haciendo uso de la ecuación 2 se determinaron los moles depositados en los sustratos, los cuales se muestran en la tabla 3.2. Estos resultados confirman que a una menor relación molar TiO₂/PANi se obtiene una mayor cantidad de moles depositados en el sustrato, debido a que, la presencia del TiO₂ en la solución inhibe la velocidad de difusión de la anilina, lo que limita la cantidad de moles depositados en el sustrato.

Tabla 3. 2 Masa depositada a diferentes relaciones molares TiO₂/PANi.

Relación molar TiO₂/PANi	Cronoamperometría a 0.85V (mmol)
2:1	44.88
4:1	40.65
6:1	30.14

3.2.2 Voltametría cíclica

Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 muestran los primeros 10 ciclos obtenidos durante el electrodeposición de los materiales TiO₂/PANi a diferentes relaciones molares, en una ventana de potencial de -0.2 a

0.85 V. El incremento de corriente en cada ciclo refleja el crecimiento de la película de polianilina en los sustratos. Se observan también las señales características esperadas de los voltamperogramas para la PANi. En la parte anódica, corrientes positivas, se observan tres picos que han sido identificados como la oxidación de la PANi. En el primer pico aproximadamente en 0.22 V se asigna la oxidación de la PANi al pasar de la forma leucoemeraldina a la forma emeraldina ⁽⁴⁰⁾, el tercer pico aproximadamente en 0.70 V se asigna la oxidación de la emeraldina a la forma pernigranilina. En la parte catódica, corrientes negativas, se observan los picos en 0.015 y 0.60 V aproximadamente y corresponden a las reacciones de reducción de la forma esmeraldina a leucoemeraldina y pernigranilina a emeraldina, respectivamente. Los picos observados a potenciales intermedios indican la presencia de unidades sobreoxidadas o especies solubles productos de la degradación de la polianilina ^(40, 41). Además, se presenta en la esquina superior derecha de cada gráfica, el ciclo número 90 de la electropolimerización, y se observa que los picos desaparecen, esto se atribuye a la disminución de la concentración de la anilina en las cercanías del electrodo lo que conduce a la finalización de los procesos redox.

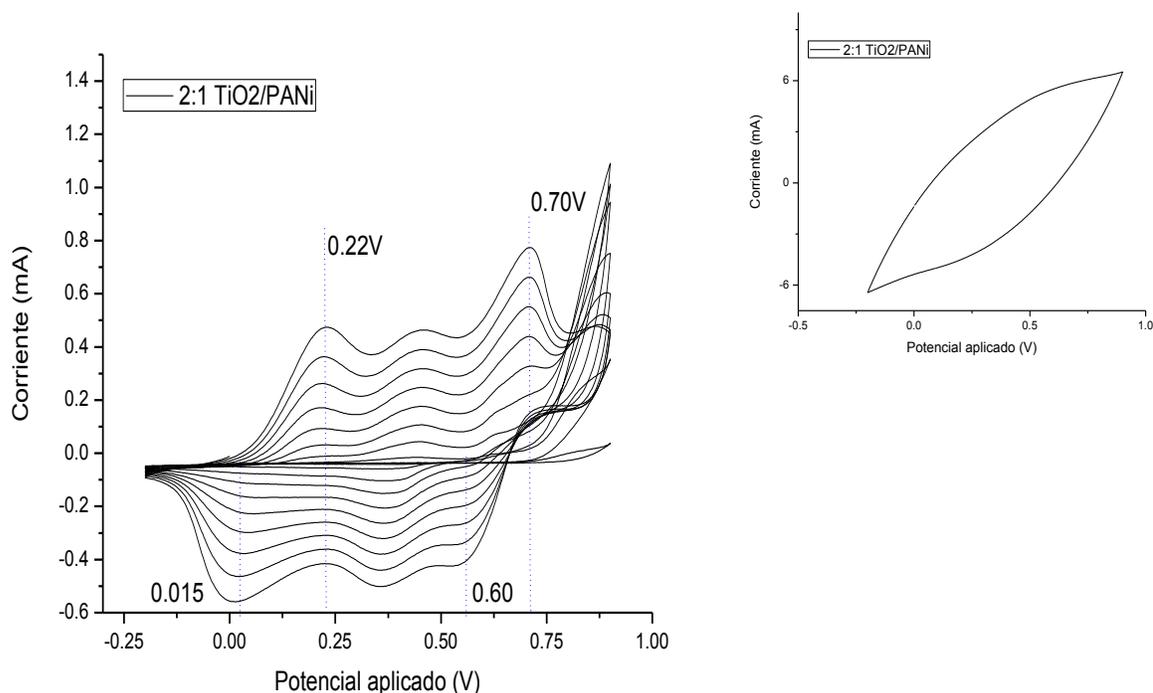


Figura 3. 3 Voltametría cíclica de 2:1 TiO₂/PANi.

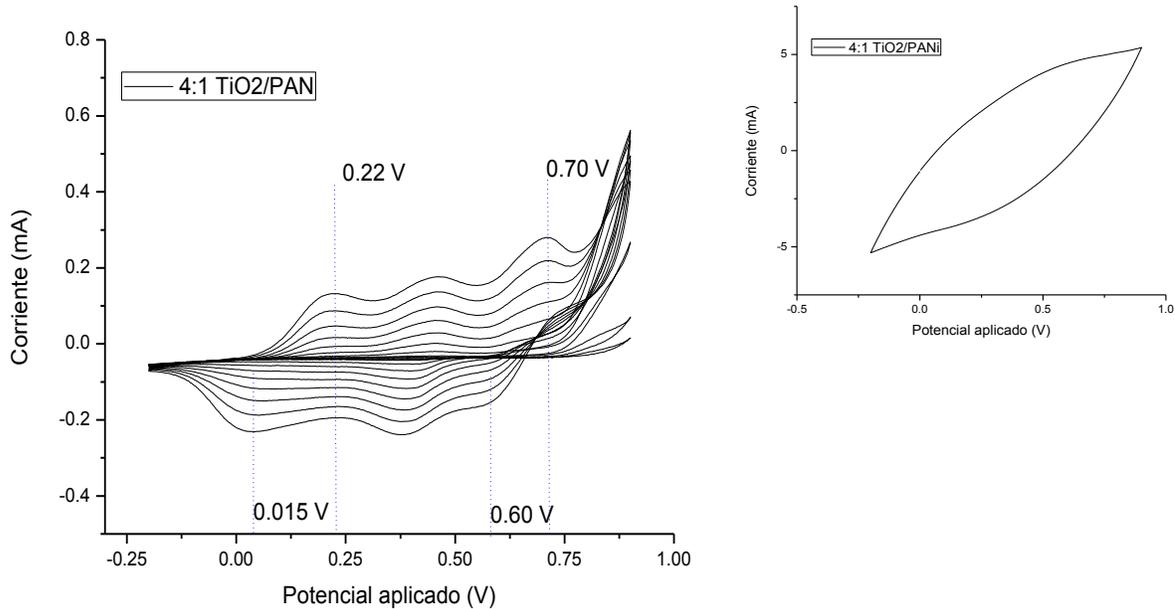


Figura 3. 4 Voltametría cíclica de 4:1 TiO₂/PANI.

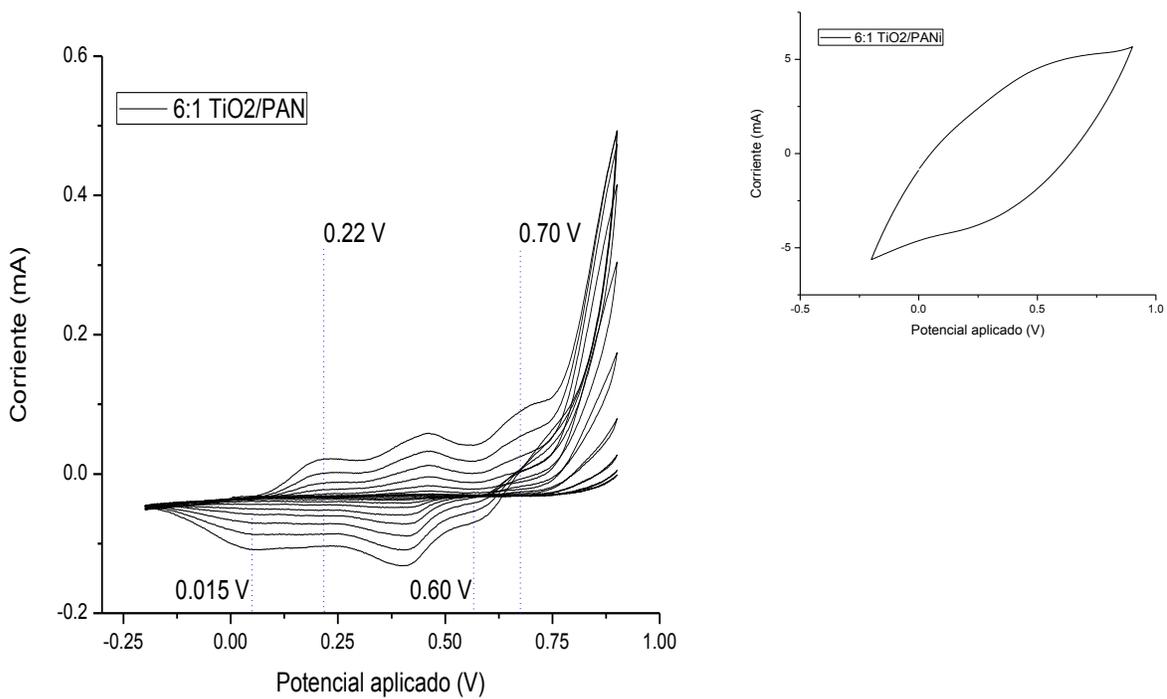


Figura 3. 5 Voltametría cíclica de 6:1 TiO₂/PANI.

En la tabla 3.3 se muestra la variación de los moles depositados por esta técnica, además se muestran los moles obtenidos por cronoamperometría con la finalidad de realizar una comparación entre ambas. Los resultados muestran una mayor cantidad de moles por medio de la técnica de cronoamperometría a potencial de 0.85 V vs. Ag/AgCl, esto debido a que el depósito se realiza bajo un potencial constante y el tiempo de aplicación del potencial de oxidación por medio de esta técnica es mayor, lo que favorece la velocidad de oxidación del monómero. Por otra parte, en la técnica de voltametría cíclica se aplica un barrido de potencial desde -0.20 a 0.90 V y la oxidación del monómero ocurre a partir de 0.70 V por lo que el tiempo de oxidación del monómero es menor.

Tabla 3. 3 Masa depositada a diferentes técnicas de electrosíntesis.

Relación molar TiO₂/PANi	Voltametría Cíclica 0.90 V (mmol)	Cronoamperometría a 0.85 V (mmol)
2:1	1.57	44.88
4:1	1.55	40.65
6:1	1.43	30.14

En la figura 3.6 se muestra una comparación del décimo ciclo en los diferentes materiales (2:1, 4:1, 6:1) TiO₂/PANi. Se observa un decrecimiento del tamaño de los picos y un ligero desplazamiento hacia potenciales más positivos. Mostrando mayor intensidad de corriente el material 2:1 TiO₂/PANi esto corrobora que bajo estas condiciones se obtuvo la mayor cantidad de material conductor depositado en el sustrato.

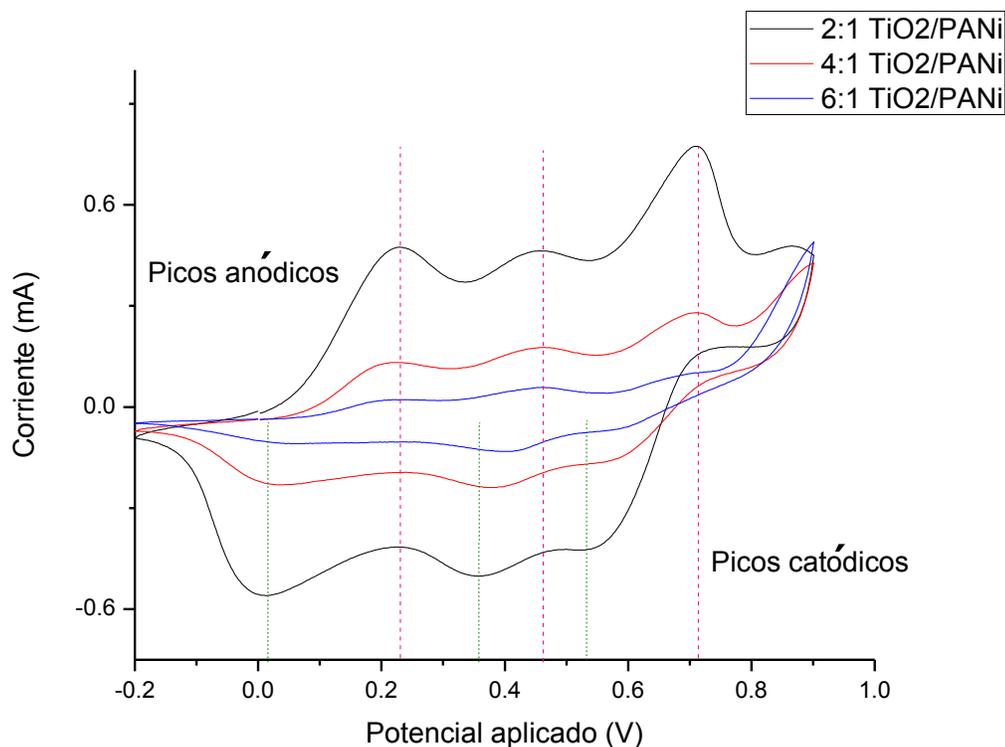


Figura 3. 6 Comparativo del décimo ciclo en los materiales TiO₂/PANi.

Como se observa en la tabla 3.3 en ambas técnicas de electrodeposición, cronoamperometría y voltametría cíclica, se obtiene una mayor cantidad de masa depositada en los materiales que contenían menor cantidad de TiO₂, esto indica que el TiO₂ inhibe la velocidad de difusión de la anilina y/o que al depositarse TiO₂ en la superficie del electrodo disminuye el área efectiva en el sustrato para que ocurra la oxidación de la anilina, lo que da como resultado la obtención de menor cantidad de moles de PANi en presencia de altas cantidades de TiO₂.

3.3 Caracterización morfológica

3.3.1 Microscopía óptica

3.3.1.1 Materiales de TiO₂/PANi depositados en sustratos de cobre

En la figura 3.7 se muestran imágenes ópticas A1, A2 y A3 de los electrodos de cobre en solución de KCl, a diferentes potenciales 0.80, 0.85 y 0.90 V vs. Ag/AgCl respectivamente, se observa que conforme se aumenta el potencial aumenta la modificación del sustrato. Esto atribuido a un proceso de oxidación del cobre. En la micrografía se aprecia con la aparición de zonas color verde, en donde el máximo efecto se observa al aplicar un potencial de 0.85 V. Al incrementar el potencial

se observa que la coloración verde se va atenuando y aparece una coloración oscura, indicando un posible desprendimiento de la capa oxidada de cobre.

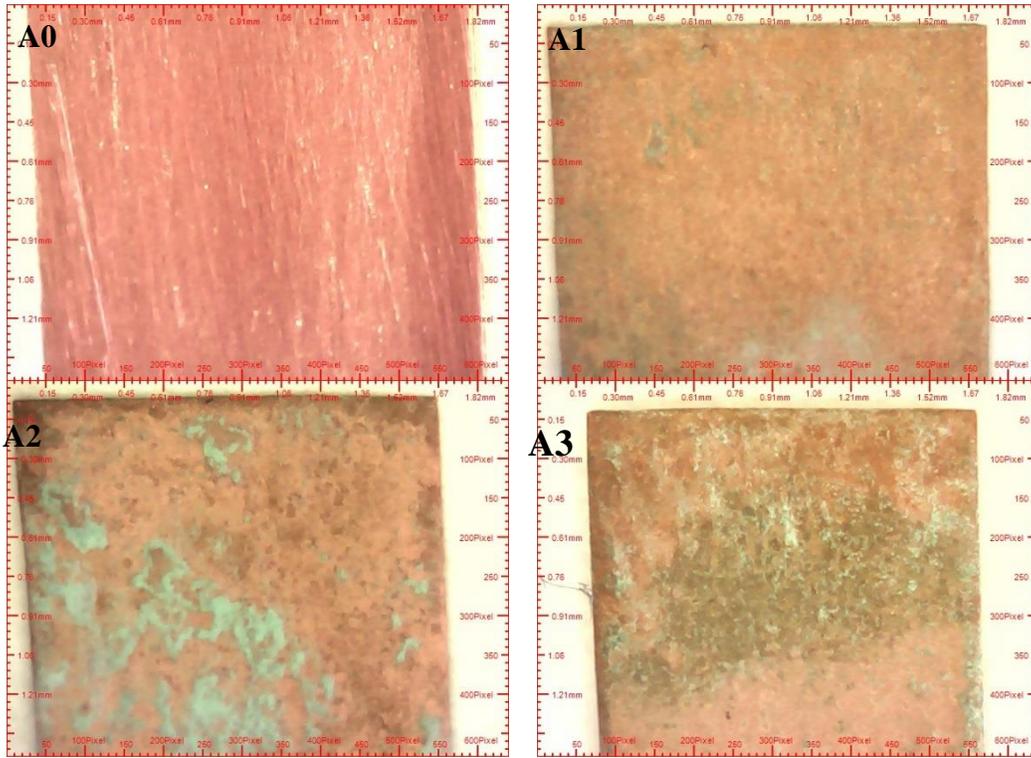


Figura 3. 7 Microscopía óptica de sustratos de Cu.

En la figura 3.8 se muestran las micrografías ópticas de B1, B2 y B3 obtenidas después del electrodeposición de TiO_2/PANi , utilizando la técnica de cronoamperometría. De acuerdo a los datos presentados en los cronoamperogramas la película obtenida a un potencial de 0.85 V vs. Ag/AgCl es la que ofrece una mayor cantidad de material depositado. En la imagen B1 muestra una mayor cantidad de depósito respecto a B2 y B3, lo que indica que el potencial aplicado incide fuertemente en el proceso de modificación del sustrato y limita la cantidad de depósito. Es decir, la velocidad de oxidación del cobre es mayor que la velocidad de depósito del material compuesto.

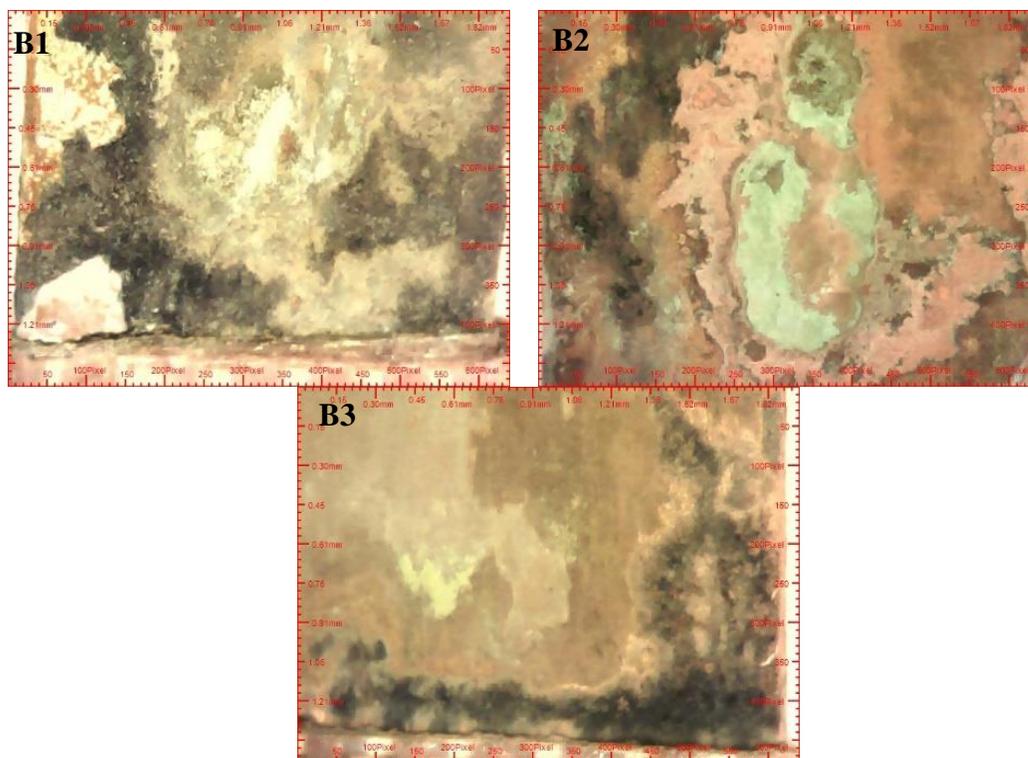


Figura 3. 8 Micrografías de los sustratos de cobre modificados con TiO_2/PANi .

3.3.1.2 Materiales de TiO_2/PANi depositados en sustratos de FTO

La Figura 3.9 muestra las imágenes ópticas del sustrato de FTO (A0) y de los depósitos por voltametría cíclica (A1, A2, A3) como por cronoamperometría (A4, A5, A6) a las diferentes relaciones molares 2:1, 4:1 y 6:1 de TiO_2/PANi respectivamente. Se observa que la morfología de los depósitos por voltametría cíclica es irregular, mientras que el depósito por cronoamperometría presenta mayor homogeneidad superficial. Estos resultados indican que la técnica de cronoamperometría permite un mejor depósito de TiO_2/PANi , con un característico color oscuro de la polianilina. Por contraste, los depósitos realizados por voltametría cíclica resultan irregulares, debido a que, durante los barridos de potencial anódico y catódico, las películas depositadas sufren ciclo de oxidación y reducción del material. Esto afecta la adherencia del material al sustrato y aunado a esto, se obtiene una cantidad considerablemente menor de moles depositados.

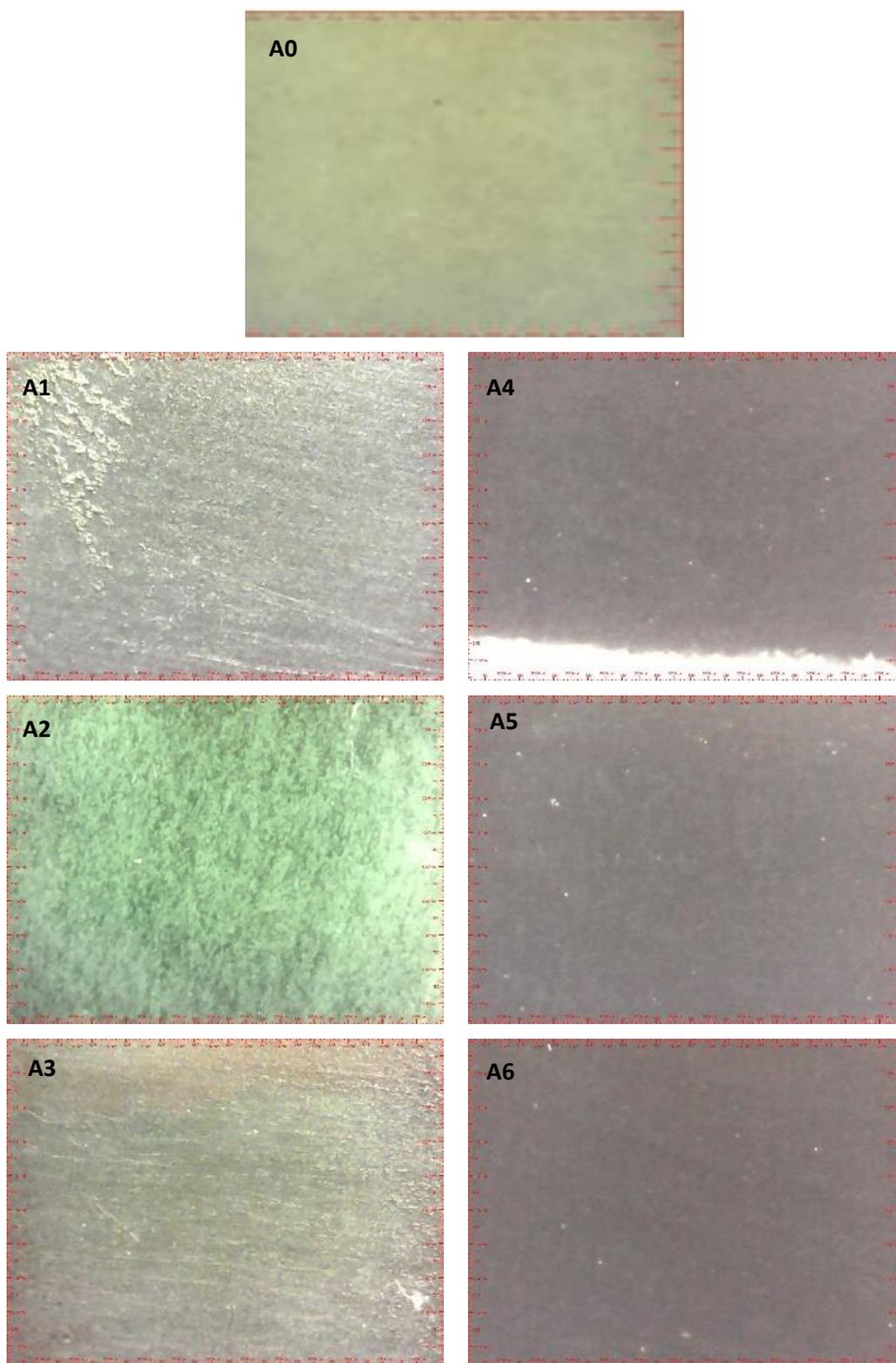


Figura 3. 9 Microscopias ópticas del sustrato de FTO A0 y los depósitos por voltametría cíclica A1, A2, A3 y por Cronoamperometría A4, A5, A6.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM): TiO₂/PANi depositados en sustratos de FTO

Las micrografías obtenidas por SEM de los materiales con diferentes relaciones molares TiO₂/PANi y sintetizados por las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, se muestran en las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13.

Se observa que la superficie de los materiales presenta una morfología porosa conformada por partículas coliformes, lo que incrementa drásticamente el área superficial del electrodo y es una de las razones por las cuales, como se observó en las figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5, la corriente incrementa durante la electrosíntesis de los materiales.

El tipo de partículas coliformes de los compuestos no difiere mucho de las partículas de la PANi pura, sin embargo, se observa que al incrementar el TiO₂ aumenta la porosidad de los materiales y el tamaño de dichas partículas. Esto podría atribuirse a que la PANi encapsula las partículas de TiO₂ y debido a esto se presenta solo un tipo de partículas coliformes ⁽⁴⁴⁾

El dióxido de titanio P-25 de Degussa tiene un tamaño primario de 25 nm, por lo cual es difícil distinguirlo en las micrografías debido a los aumentos a los que fueron tomadas. Aun cuando el material normalmente llega agregado en partículas que pueden tener el tamaño de micras, esas partículas por su tamaño, sedimentan rápidamente y solo quedan en suspensión las partículas más pequeñas que son englobadas por la PANi.

Las micrografías de PANi pura electrosintetizadas por ambas técnicas muestran una superficie un poco más compacta. En la micrografía de PANi pura electrosintetizada por cronoamperometría se muestra una superficie con grietas, esto se debe a que el depósito por cronoamperometría se lleva a cabo de manera desordenada debido a la aplicación constante del potencial de oxidación.

También se observa una mayor cantidad de material depositado en las micrografías de los materiales electrosintetizados por cronoamperometría, lo que confirma lo presentado en la tabla 3.2, donde se calculó una mayor cantidad de moles depositados por esta técnica que por voltametría cíclica.

Sin embargo, las micrografías muestran que la película de PANi pura presenta grietas esto se asocia a la aplicación constante del potencial de oxidación por cronoamperometría durante la síntesis y podría verse reflejado negativamente en la adherencia y/o conductividad del material.

500X

3000X

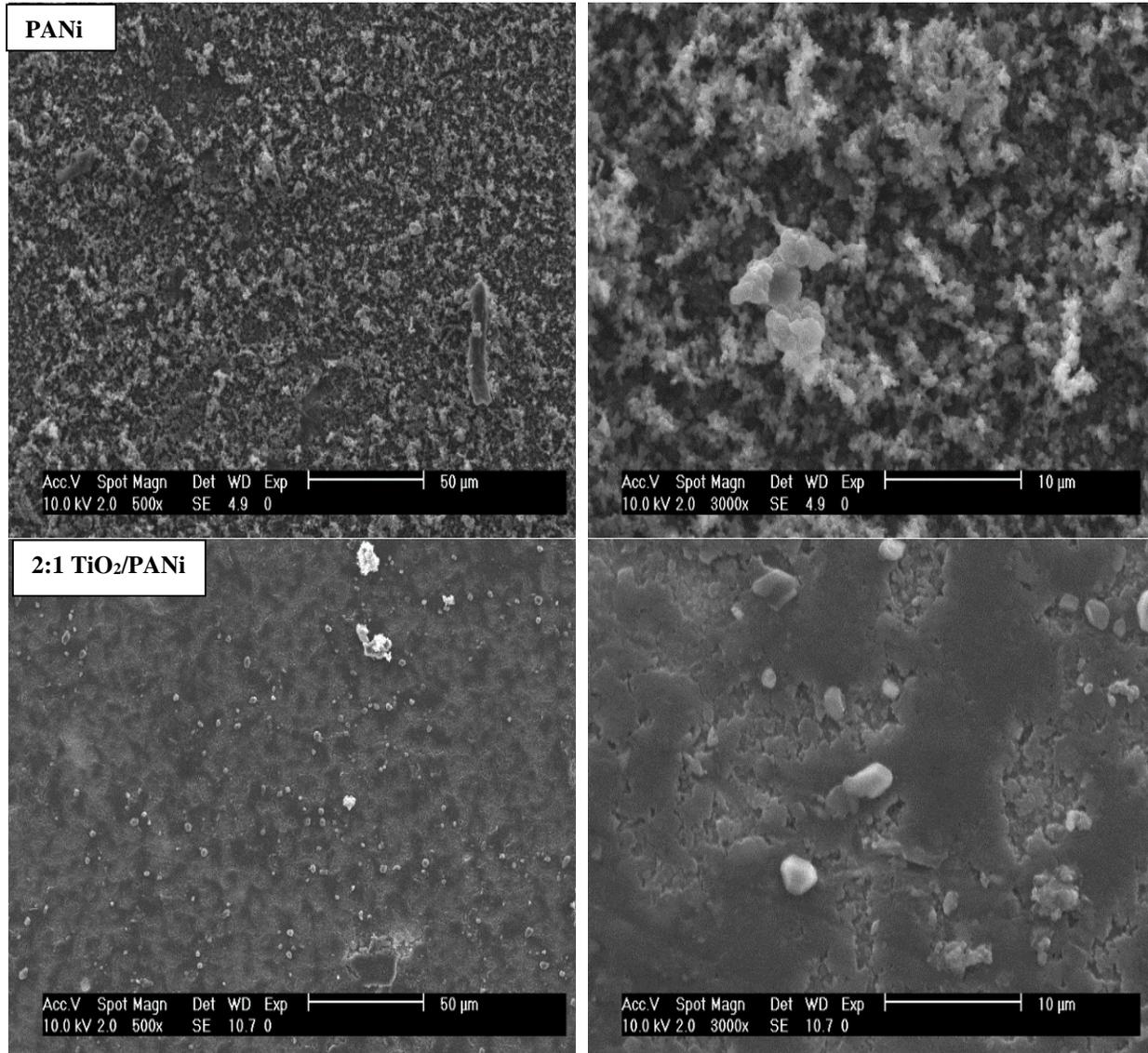


Figura 3. 10 Micrografías SEM de materiales de PANi y TiO₂/PANi sobre FTO sintetizados por voltametría cíclica

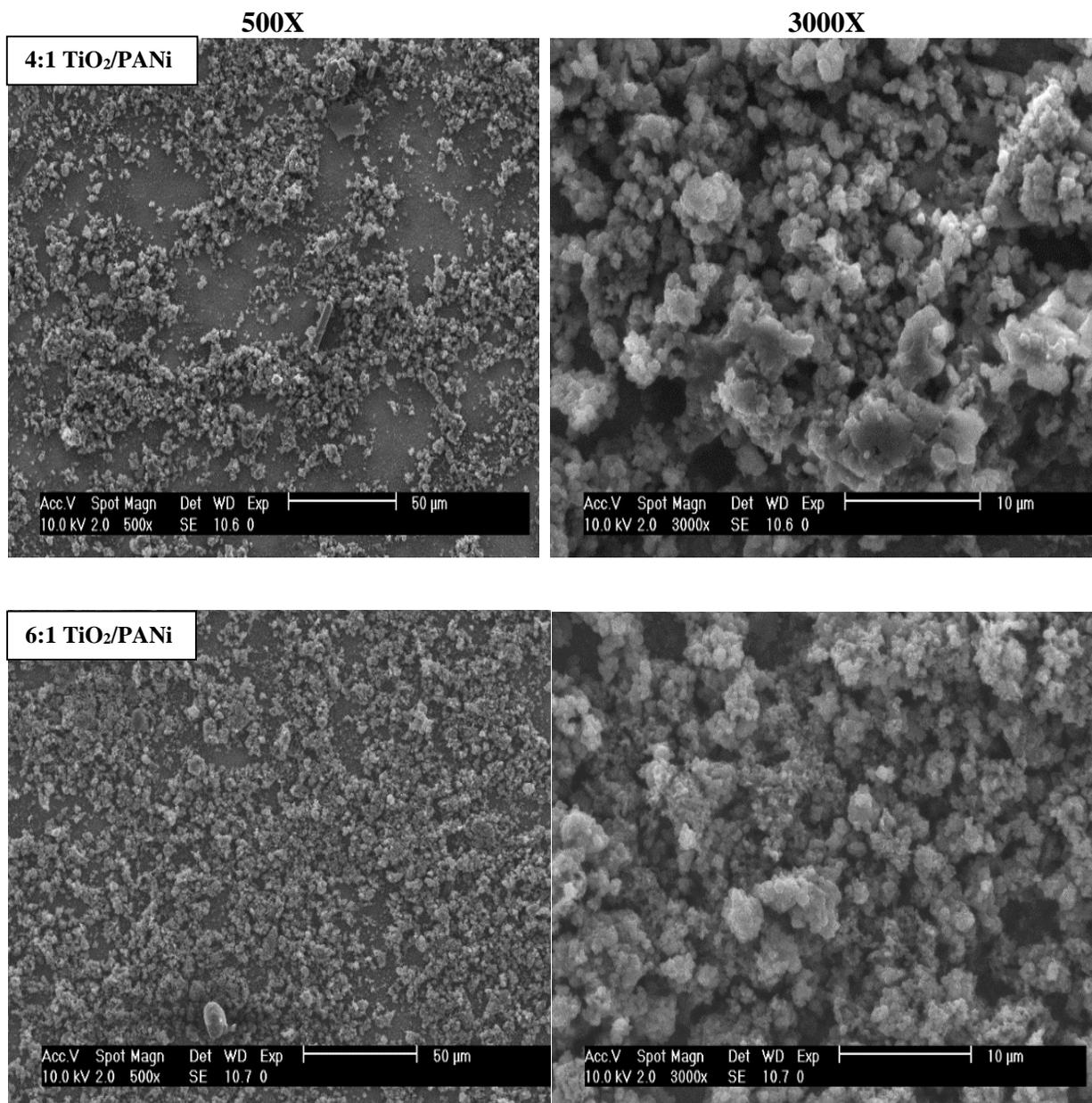


Figura 3. 11 Micrográficas SEM de Materiales TiO₂/PANI sobre FTO sintetizados por voltametría cíclica

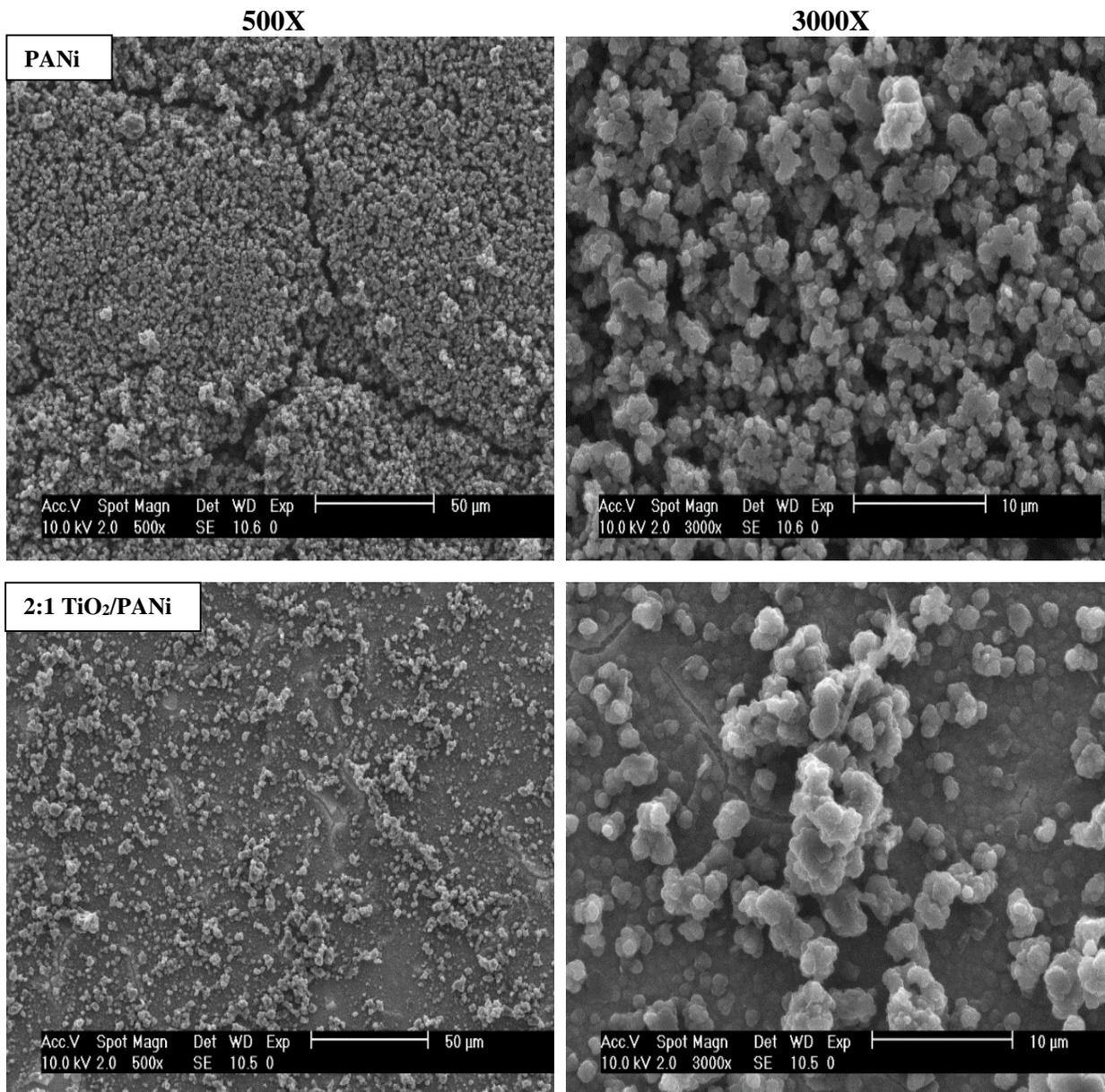


Figura 3. 12 Micrografías SEM de materiales PANi y TiO₂/PANi sobre FTO sintetizados por cronoamperometría.

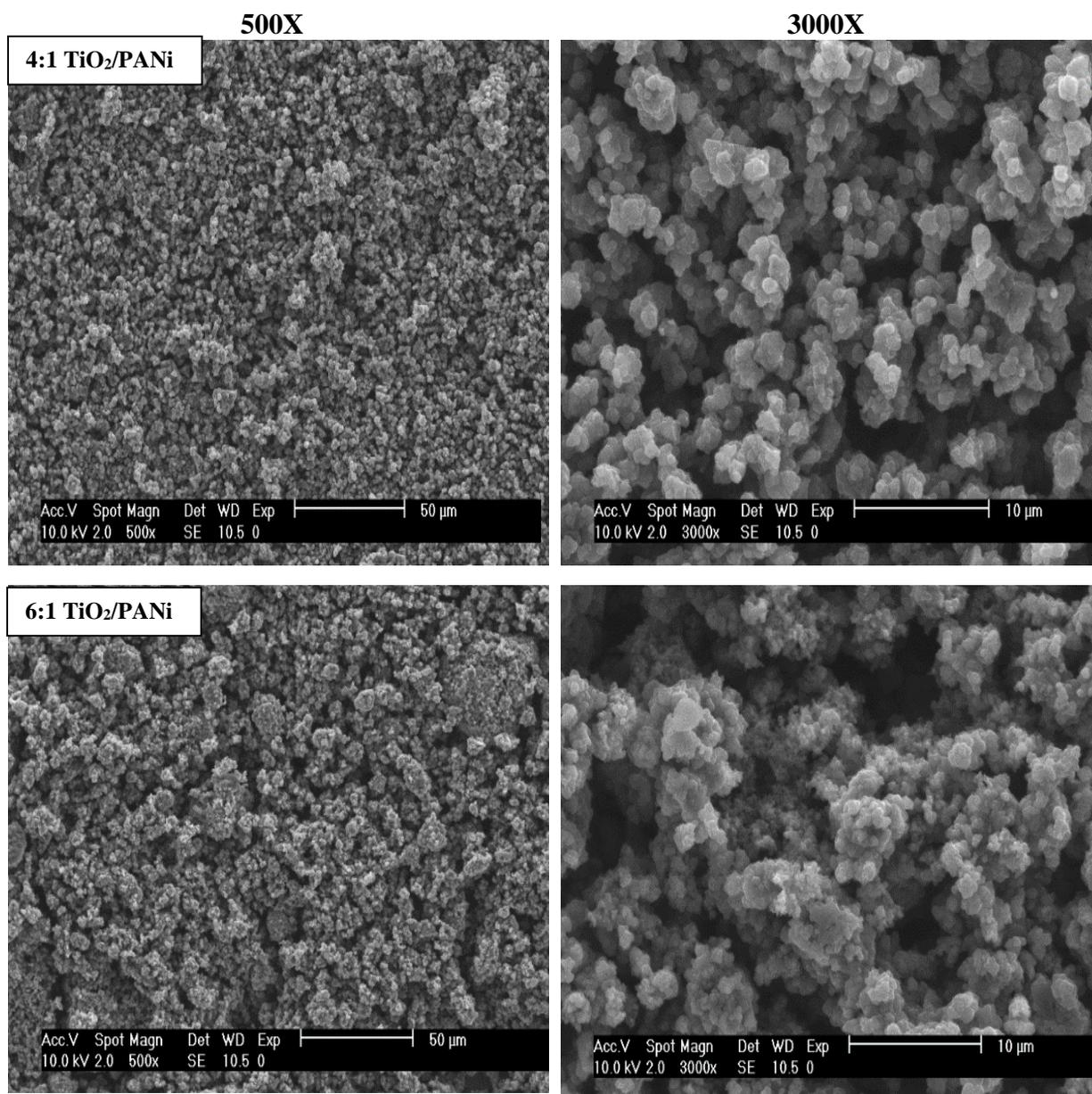


Figura 3. 13 Micrografías SEM de materiales TiO₂/PANi sobre FTO sintetizados por cronoamperometría.

3.4 Caracterización química

3.4.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR)

En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran los espectros FTIR de los materiales sintetizados por la técnica de voltametría cíclica y cronoamperometría sobre sustratos de FTO respectivamente, con diferentes relaciones molares TiO₂/PANi. En ambas figuras se identifican las señales características de la PANi semejantes a las reportadas por S. G. Pawar, Nur Aziera Bt Jumat y cols. (45, 46).

Las señales presentes en la región de 1565 y 1481 cm^{-1} se atribuyen al modo de estiramiento vibracional de los enlaces C=N y C=C que corresponden a las unidades quinonoides y benzenoides de la polianilina. En tanto que las señales a 1292 y 1239 cm^{-1} son asignadas al modo de estiramiento de C-N del anillo benzenoide. Las señales en la región de 1051-1119 cm^{-1} se deben a la flexión en el plano vibracional del modo C-H. La señal presente a 1239 cm^{-1} asociada al estiramiento C-N es característica de la forma protonada de conducción de la polianilina ⁽⁴⁷⁾.

Se observa que la intensidad de algunas bandas disminuye, esto se asocia a la cantidad de material presente en la muestra en donde se tomó el análisis, debido a que por medio de esta técnica el material presentaba problemas de adherencia en el sustrato.

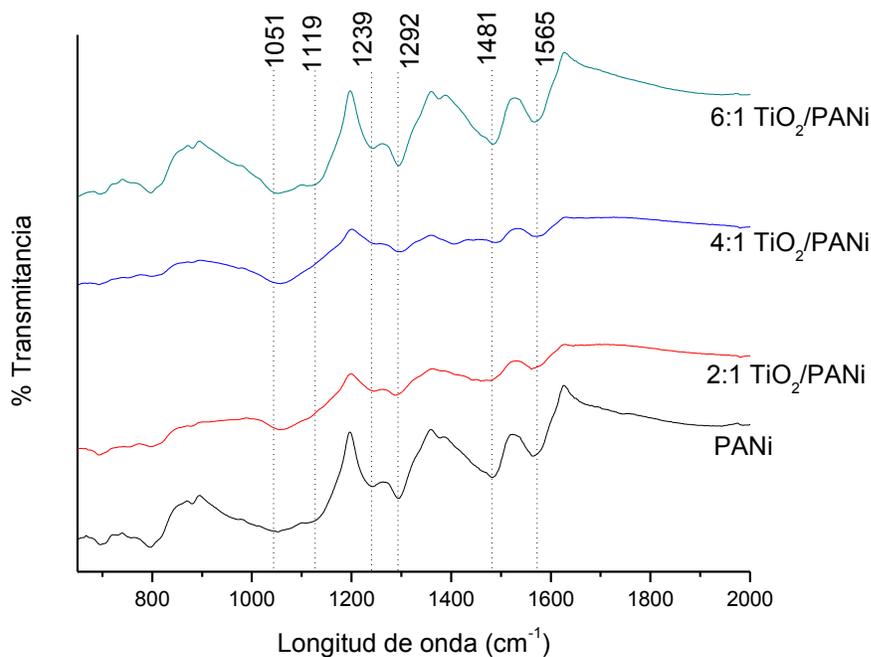


Figura 3. 14 Espectros FTIR de los materiales TiO₂ /PANi sintetizados sobre FTO por Voltametría cíclica.

La figura 3.15 corresponde a los espectros FTIR de los materiales TiO₂/PANi sintetizados sobre FTO por la técnica de cronoamperometría. Los espectros presentan las señales características de la polianilina y, además, se identifican señales características al TiO₂ a 789 cm^{-1} asignadas al modo antisimétrico del óxido de titanio Ti-O-Ti ^(45, 46).

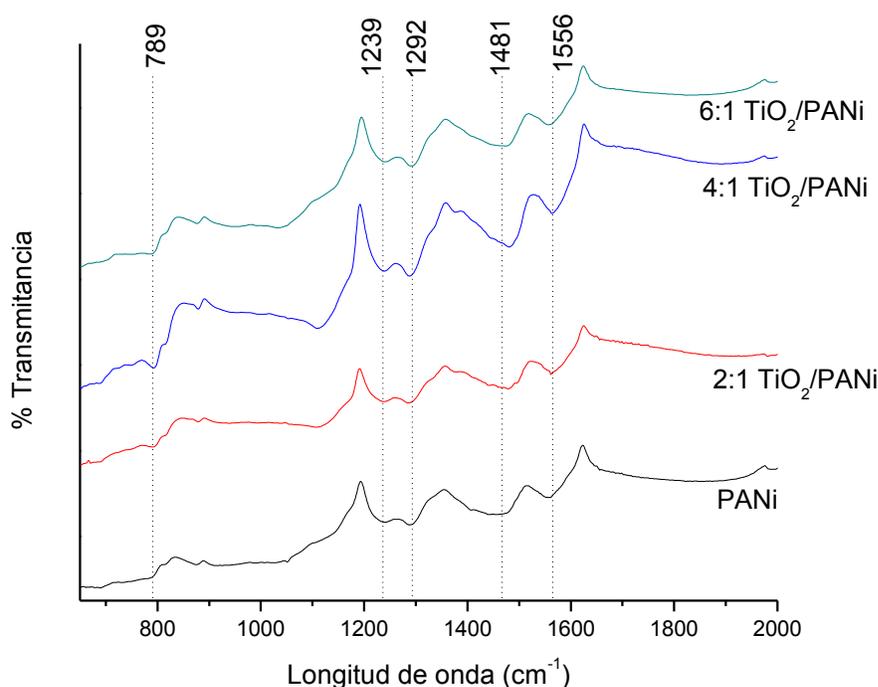


Figura 3. 15 Espectros FTIR de los materiales a diferentes relaciones molares TiO₂ /PANi sintetizados sobre FTO por cronoamperometría.

Las señales mostradas a 789 y 1239 cm⁻¹ confirman la presencia del TiO₂ en los materiales y la obtención de la polianilina en su forma conductora, respectivamente. Sin embargo, los espectros FTIR, de forma general, de los materiales TiO₂/PANi muestran una superposición de los espectros individuales de sus componentes, debido a esto, se descarta una posible interacción química entre el TiO₂ y la polianilina.

3.4.2 Espectroscopía RAMAN

En las figuras 3.16 y 3.17 se muestran los espectros Raman de los materiales con diferentes relaciones molares de TiO₂/PANi, sintetizados por las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría sobre FTO respectivamente. Se utilizó el láser de línea roja (HeNe), que corresponde a una longitud de onda de excitación de 633nm.

Se presentan tres de las cuatro señales características del TiO₂ en fase anatasa, aunque estas señales son débiles se observan a 412, 522 y 653 cm⁻¹ y son asignados a los modos de la anatasa A_{1g}, B_{1g} y E_g respectivamente ^(46,48). Debido a que los materiales se prepararon utilizando como medio

electrolito ácido sulfúrico la señal a 653 cm^{-1} también se relaciona con las vibraciones del anión sulfato ⁽⁴⁹⁾.

La presencia de la polianilina se confirma con la aparición de señales características como lo es la señal en 1167 que corresponde a la vibración de flexión C-H de los anillos semi quinoides. La señal observada a 1333 cm^{-1} proporciona información sobre la vibración C-N⁺ de las estructuras polarónicas deslocalizadas. El pico observado a 1378 corresponde a la vibración de estiramiento C-C de los anillos bencenoides, la señal de intensidad media en 1596 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento de las unidades quinoides C=N, las señales registradas a 568 y 608 cm^{-1} son asociados a la deformación de los anillos fuera de plano ^(46,48).

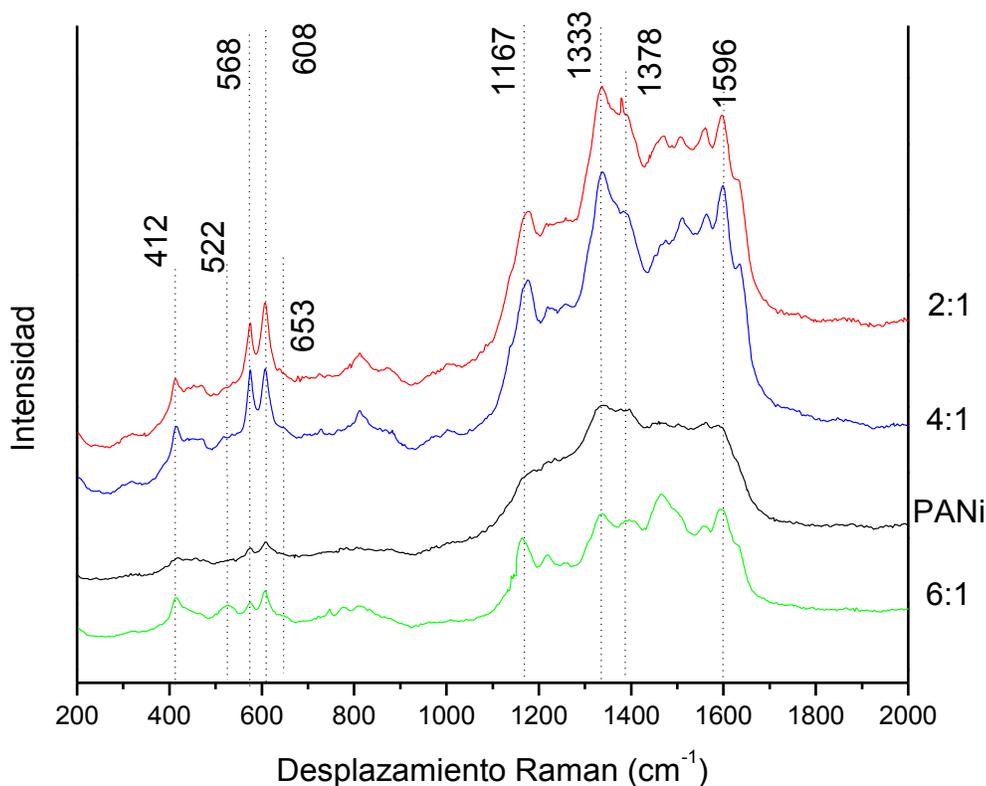


Figura 3. 16 Raman de materiales TiO₂/PANi sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica.

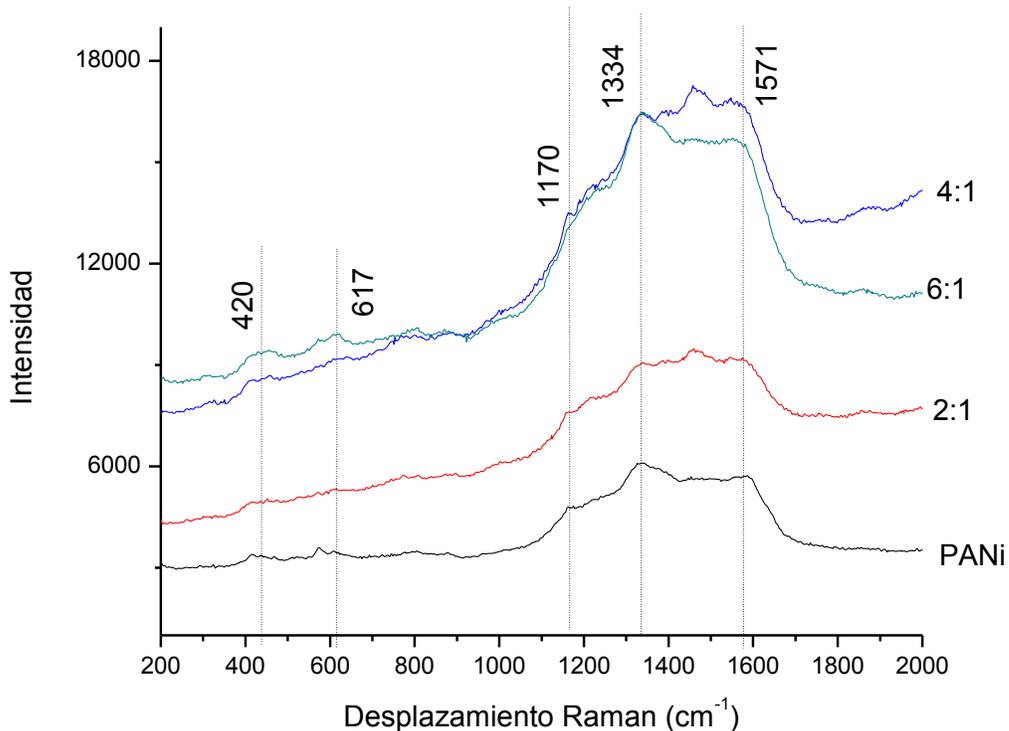


Figura 3. 17 Raman de materiales TiO₂/PANI sintetizados sobre FTO por cronoamperometría.

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran los resultados Raman para los materiales TiO₂/PANI sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica y cronoamperometría respectivamente. En este análisis se utilizó el láser de línea verde con longitud de onda de excitación de 514 nm. Estas condiciones favorecen a que se observen, principalmente, las señales características de las vibraciones del anillo quinoide ⁽⁴⁸⁾.

Se observan las señales características que indican la presencia de la PANi de acuerdo a Lijuan Zhang ⁽⁴⁸⁾. La señal intensa ubicada en 1188 corresponde a la vibración de flexión de los enlaces C-H del bencenoide o los anillos quinoide. La señal alrededor de 1500cm⁻¹ es asignada al modo de estiramiento de los enlaces N-H. La vibración de estiramiento en los enlaces C-C en el bencenoide se observa a 1601 cm⁻¹ y la señal observada en 1410cm⁻¹ se relaciona con la vibración de estiramiento C-C de los anillos quinoide ⁽⁴⁸⁾.

Otras señales presentes en 518 y 609cm^{-1} se asocian con la torsión en el enlace C-N-C y a la deformación de la amina respectivamente ^(48, 48).

Las señales que confirman la presencia del TiO_2 son débiles y coinciden con las señales características de la PANi a 412 , 518 y 609cm^{-1} éstas corresponden a los modos asignados como B_{1g} , A_{1g} y E_g de la forma anatasa respectivamente ⁽⁴⁹⁾.

No se observaron desplazamientos en las señales características de la PANi debido a esto y lo observado en FTIR se descarta una interacción química entre los componentes de los materiales TiO_2/PANi .

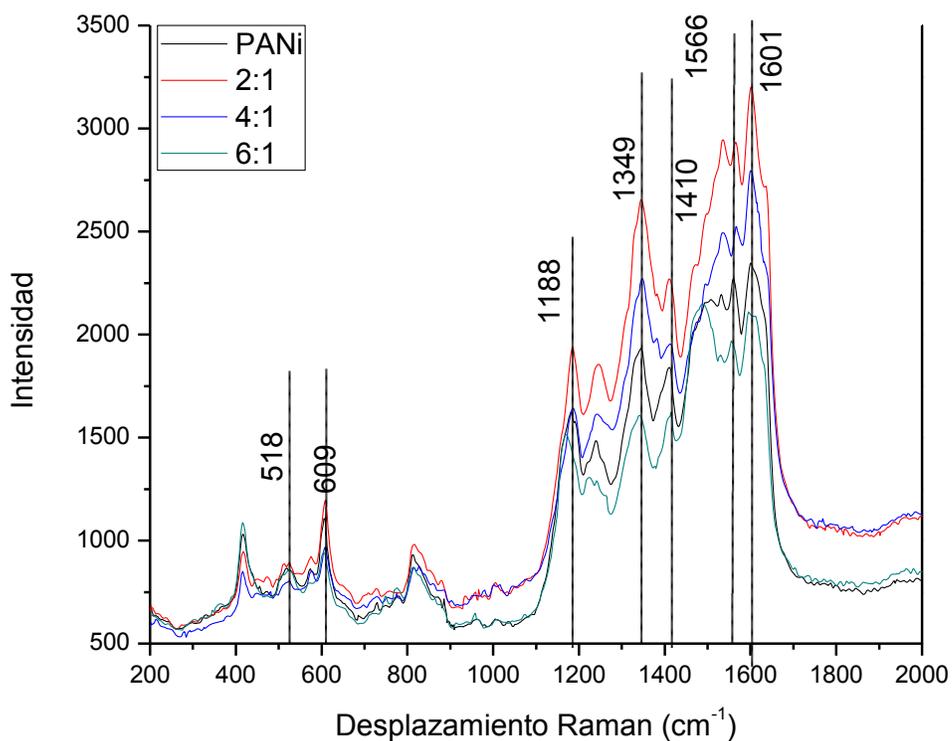


Figura 3. 18 Espectros Raman de materiales TiO_2/PANi sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica.

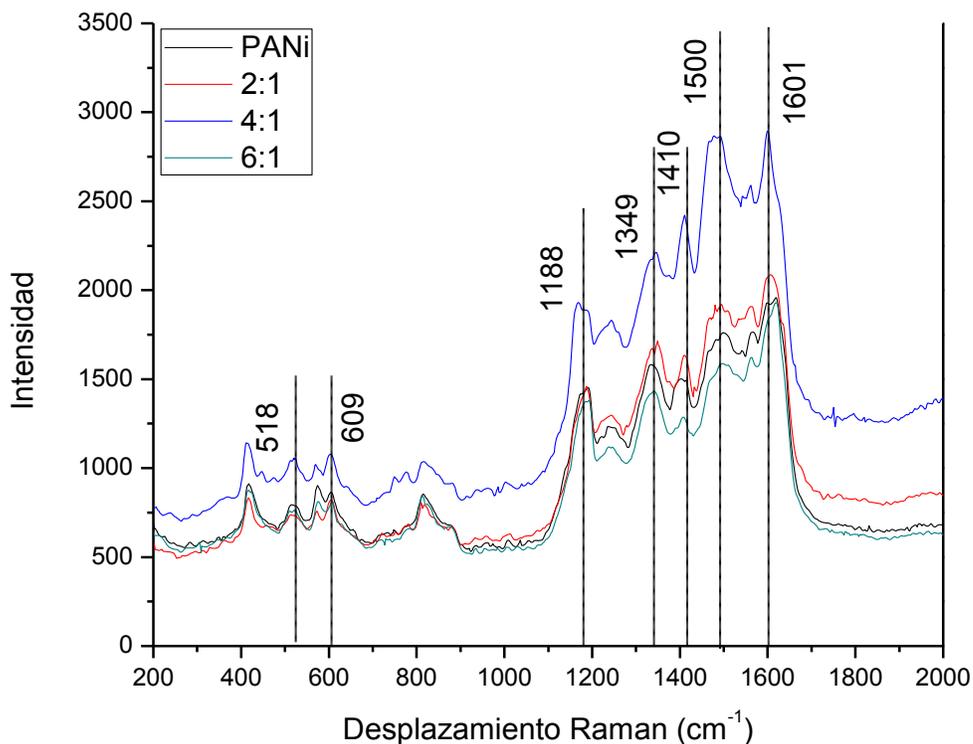


Figura 3. 19 Espectros Raman de materiales TiO₂/PANi sintetizados por cronoamperometría.

3.4.3 Difracción de rayos X

Las figuras 3.20 y 3.21 muestran los difractogramas de los materiales de PANi pura y TiO₂/PANi sintetizados sobre FTO por voltametría cíclica y cronoamperometría respectivamente.

Los difractogramas muestran solamente picos característicos del sustrato de FTO, debido a que el espesor del material no fue suficiente para que los análisis de DRX, en la configuración a la cual se realizaron, determinara los picos característicos de los materiales TiO₂/PANi.

Sin embargo, en el material sintetizado por cronoamperometría se observa un pico alrededor de los 26° correspondiente al plano (1 1 0) de la polianilina. Como se mostró en las caracterizaciones anteriores los materiales sintetizados por esta técnica obtuvieron una mayor cantidad de moles depositados, debido a esto el espesor de la película fue suficiente para detectar esta señal.

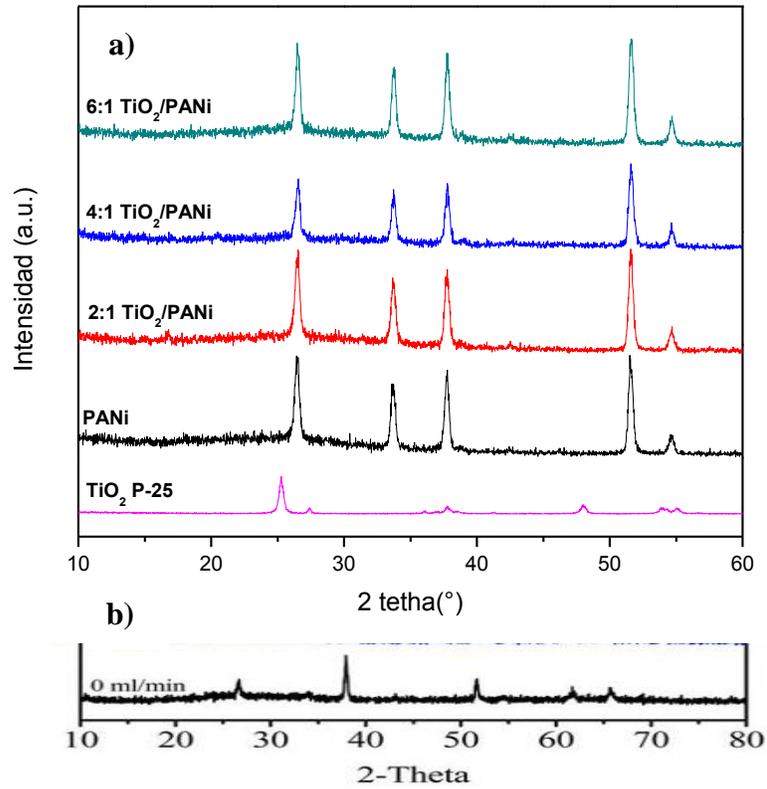


Figura 3. 20 XRD de a) materiales TiO₂/PANI sintetizados por voltametría cíclica b) sustrato de FTO ⁽⁵²⁾

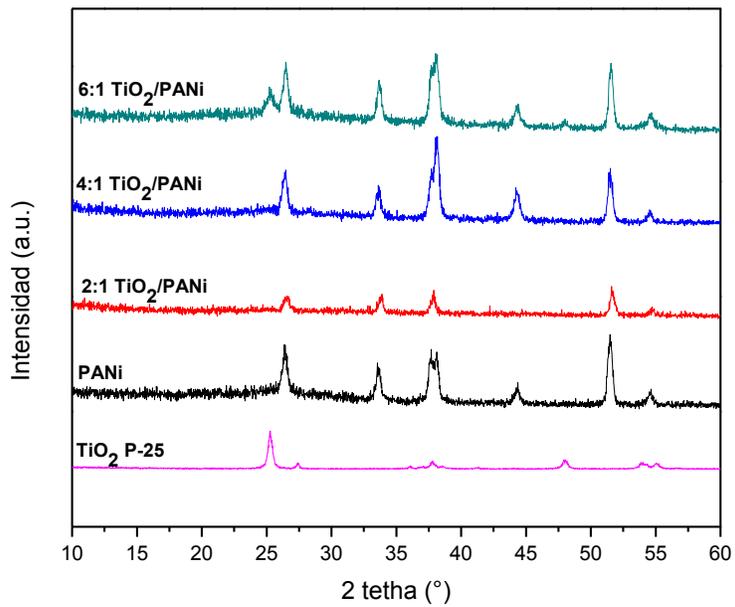


Figura 3. 21 XRD de materiales TiO₂/PANI sintetizados por cronoamperometría.

3.5 Caracterización electroquímica

3.5.1 Materiales TiO₂/PANi en sustratos de cobre

En la figura 3.22, se muestra el efecto de los diferentes potenciales durante el proceso del depósito de TiO₂/PANi en sustratos de cobre, se observa que la película electropolimerizada a un potencial de 0.85 V presenta mayor intensidad de corriente respecto a los potenciales 0.80 y 0.90 V, esto se atribuye a que en ese potencial se logró depositar una mayor cantidad de moles, como se presentó en la tabla 3.1, lo que proporciona una mayor conductividad a las películas.

Sin embargo, las micrografías mostradas en las figuras 3.7 y 3.8 indican que éste aumento en el valor del voltaje provocó un mayor daño al sustrato de cobre, y los electrodepósitos en estos sustratos generan material indeseado que limita el área efectiva para el depósito de TiO₂/PANi. Debido a esto el estudio posterior se basó en los depósitos realizados en sustratos de FTO.

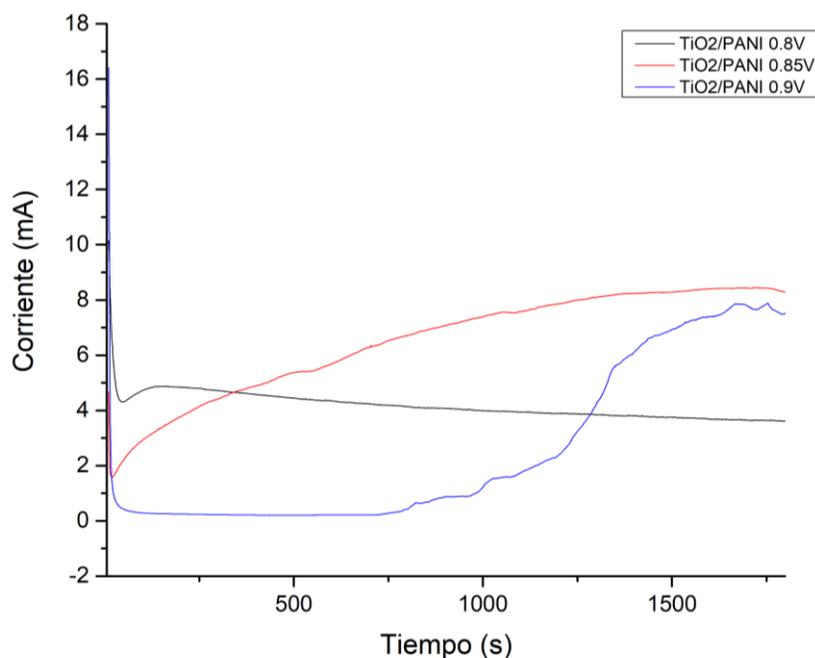


Figura 3. 22 Efecto del potencial en el proceso del depósito

3.6 Implementación de los materiales de TiO₂/PANi en sustratos de FTO

Debido a que los materiales depositados por voltametría cíclica presentaron hasta un 95% menos de masa depositada en el sustrato y con base en los resultados de las diferentes técnicas de caracterización, se implementaron solamente los electrodos de TiO₂/PANi en sustrato de FTO electrosintetizados por cronoamperometría para la eliminación del colorante rojo congo.

3.6.1 Adsorción

La figura 3.23 muestra el cambio en los espectros UV visibles del colorante rojo congo al realizar el tratamiento de adsorción durante 90 minutos.

Se presentan los resultados obtenidos con el material 6:1 TiO₂/PANi debido a que por medio de este se obtuvo un cambio más significativo en la degradación del colorante en comparación con los materiales 2:1 y 4:1 TiO₂/PANi. El material 6:1 TiO₂/PANi alcanzó la eliminación del 1.18% del colorante rojo congo.

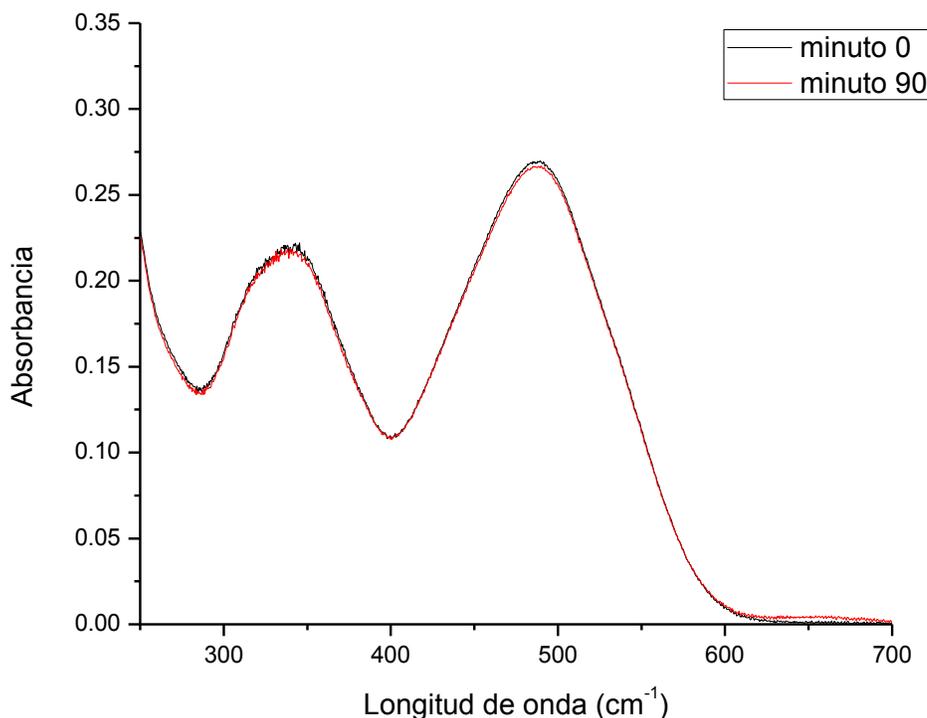


Figura 3. 23 Espectros UV visibles del colorante rojo congo a un tiempo cero y 90 minutos después de la adsorción con el material 6:1 TiO₂/PANi.

3.6.1 Fotocatálisis

La figura 3.24 presenta la remoción acuosa del colorante rojo congo en una concentración de 10ppm en función del tiempo, utilizando los materiales electrosintetizados como catalizadores y haciendo uso de una lámpara de luz UV de 365nm.

En todos los casos se presenta un aumento en el porcentaje de remoción del colorante con el tiempo. Esto indica que los materiales presentan propiedades fotocatalíticas. Como se observa en la figura el material a una relación molar de 6:1 TiO_2/PANi alcanza el mayor porcentaje de remoción del colorante modelo, alcanzando un 11% respecto a la concentración inicial, debido posiblemente a que este material presenta una mayor proporción de TiO_2 .

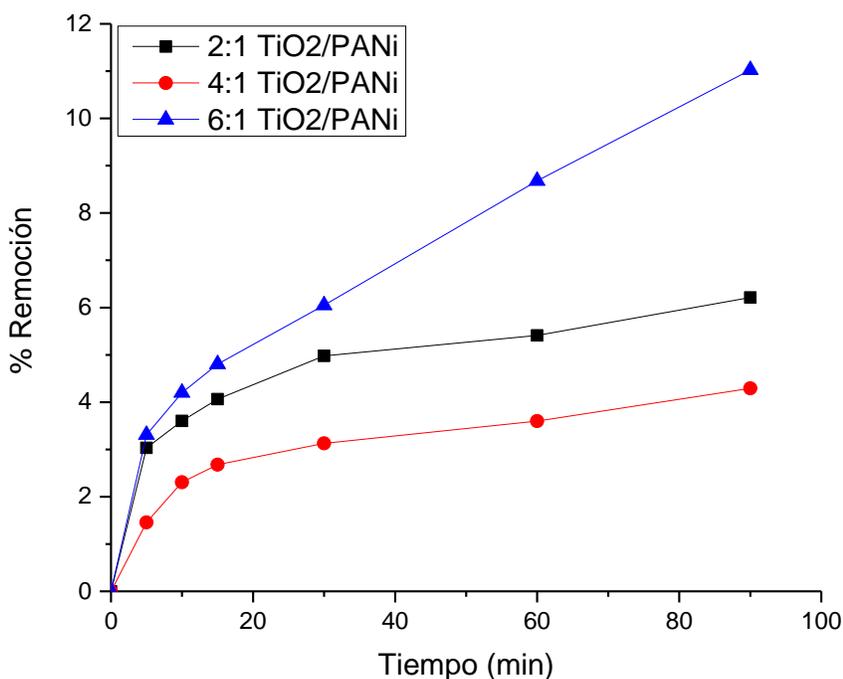


Figura 3. 24 Porcentaje de remoción del colorante rojo congo en los diferentes materiales electrosintetizados.

A partir de los datos de remoción se estimó el orden de la cinética de reacción, considerando un mecanismo de pseudo-primer orden. el coeficiente de correlación para este orden utilizando el material 6:1 es de 0.9105 mientras que para los materiales 2:1 y 4:1 TiO_2/PANi es de 0.6529 y 0.7277 respectivamente.

3.6.2 Electrocatálisis

La figura 3.26 presenta la remoción del colorante rojo congo por cronoamperometría utilizando los materiales electrosintetizados como electrodos de trabajo y el sustrato de FTO sin depósito con fines comparativos.

En todos los casos se observa un aumento en el porcentaje de remoción del colorante con el tiempo. Además, se observa que durante los primeros minutos ocurre la eliminación más significativa del colorante.

Se observa claramente la diferencia entre el % de remoción al utilizar los materiales electrosintetizados y el sustrato de FTO sin depósito, siendo el porcentaje de este último inferior a los de los depósitos.

El material con relación molar 2:1 TiO_2/PANi alcanza más del 50% de eliminación del colorante, este material es el que contiene la menor cantidad de TiO_2 . Conforme se incrementa la cantidad de TiO_2 se observa un efecto negativo en el % de remoción del colorante, esto podría atribuirse a que el TiO_2 al no ser un material conductor disminuye la conductividad efectiva de la PANi, limitando el transporte de especies.

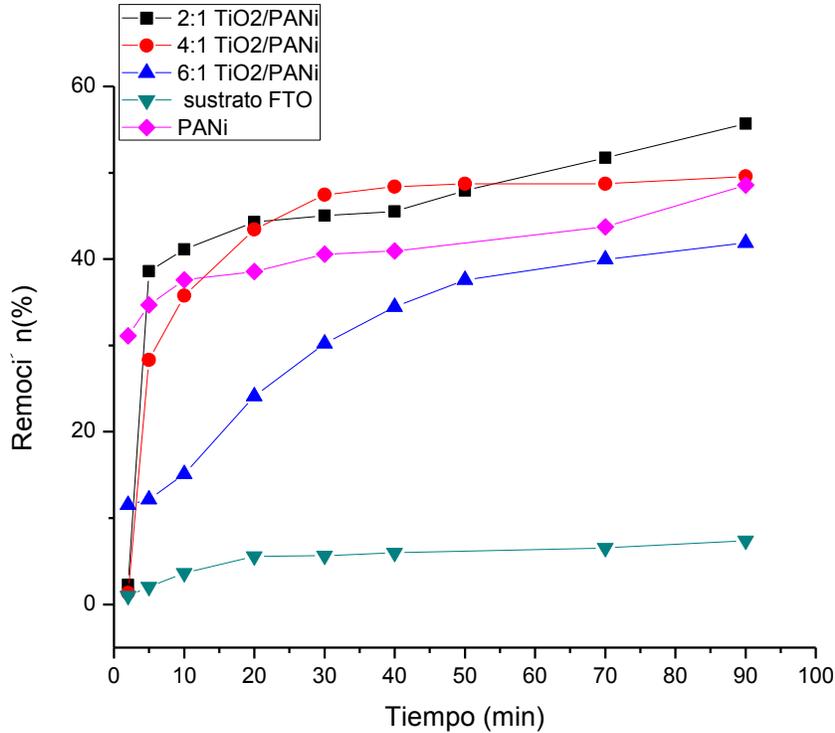


Figura 3. 25 % Remoción del colorante rojo congo con los diferentes materiales TiO₂/PANi.

3.7 Simulación con el software FlexPDE

A continuación, se definen algunos de los términos y ecuaciones que se utilizaron en la programación para la simulación del sistema.

La conducción eléctrica es un fenómeno de transporte en donde la propiedad transportada se define como carga eléctrica, q , esta carga se presenta en forma de electrones o iones que se mueven en el sistema debido a una fuerza impulsora conocida como gradiente de energía potencial $\vec{\nabla}V$.

$$F = -\vec{\nabla}V \dots (2)$$

El campo eléctrico se define como la fuerza por unidad de carga:

$$E = \frac{F}{q} \dots (3)$$

Y el potencial eléctrico, Φ , es la energía potencial por unidad de carga.

$$\Phi = \frac{V}{q} \dots (4)$$

Por medio de las ecuaciones anteriores se relaciona el campo eléctrico con el gradiente de potencial por medio de la siguiente expresión:

$$E = -\vec{\nabla} \phi \dots (5)$$

La densidad de corriente eléctrica, J , es la unidad de carga que circula por un material conductor por unidad de área y tiempo. Y se relaciona con el gradiente de potencial eléctrico por la siguiente ecuación:

$$J = -\sigma \vec{\nabla} \phi \dots (6)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica.

Haciendo uso de la ecuación de Laplace para la distribución de campo eléctrico a través del espacio se llega a la siguiente ecuación:

$$\nabla^2 \phi = 0 \dots (7)$$

Esto es en un espacio libre de cargas, es decir, cada anión se encuentra balanceado con un catión.

En la tabla 3.5 se muestran las dimensiones y parámetros que se utilizaron para la simulación del sistema.

Tabla 3. 4 Dimensiones y parámetros de la celda electroquímica.

Ancho del electrodo de trabajo, cm.	0.7
Altura del electrodo de trabajo, cm.	0.7
Radio del reactor (celda electroquímica), cm.	5
Distancia entre los electrodos, cm.	1
Radio del contraelectrodo, cm.	0.1
Resistencia eléctrica, ohm.	92.92

3.7.1 Distribución de corriente primaria

En la distribución de corriente primaria se muestra principalmente el efecto de la geometría del reactor y de los electrodos sobre la corriente. No se considera la cinética de reacción ni el transporte de especies por difusión, únicamente el movimiento de especies cargadas por migración. Esto último se relaciona a la conductividad iónica de la solución. Uno de los objetivos de determinar la distribución de corriente primaria es maximizar la corriente sobre el electrodo de trabajo en función de la configuración del reactor y lograr uniformizarla sobre toda la superficie del electrodo.

A continuación, se presenta el código de programación para la simulación de la distribución de corriente primaria en el reactor electroquímico.

En la primera sección se da el nombre al programa y en “COORDINATES” se especifica que se trabaja en un sistema cartesiano de dos dimensiones, en dónde la variable es el potencial eléctrico. Después en “DEFINITIONS” se definen las características del reactor electroquímico las cuales se mostraron en la tabla 3.5.

Dentro de los parámetros definidos se encuentra la resistencia eléctrica, la cual se determinó con el potencióstato/galvanostato utilizando la técnica de potencial de circuito abierto. A partir de esta y haciendo uso de las siguientes ecuaciones, se calculó la resistividad y conductividad iónica.

$$\rho = R * \frac{A}{L} \dots (8)$$

$$s = \frac{1}{\rho} \dots (9)$$

Dónde:

ρ es la resistividad, R = resistencia eléctrica, A es el área del electrodo de trabajo, L es la distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. s es la conductividad iónica y está dada por el inverso de la resistividad.

En esta sección también se introducen los potenciales utilizados durante la oxidación del colorante los cuales se describen a continuación:

- Potencial de equilibrio entre ánodo y solución (Va): es el potencial de circuito abierto, calculado en el potencióstato/galvanostato, para el electrodo de trabajo en solución con rojo congo, es decir, el potencial para la oxidación del rojo congo vs. el electrodo de referencia de Ag/AgCl.
- Potencial de equilibrio entre cátodo y solución (Vc): Es el potencial para el contraelectrodo de platino en solución rojo congo, determinado a partir de tablas de potencial estándar, es decir, es la reducción del agua vs. el electrodo de Ag/AgCl.
- Vaact: es el potencial aplicado entre el ánodo (electrodo de trabajo) y electrodo de referencia Ag/AgCl, este potencial se introduce directamente en el potencióstato/galvanostato.

- V_{act} : potencial entre cátodo y electrodo de referencia: es el potencial total en el contraelectrodo, calculado a partir de la diferencia de potencial entre el contraelectrodo y electrodo de referencia más el potencial de reducción del agua.
- Potencial de equilibrio de la celda electroquímica: es la resta de potencial de equilibrio entre ánodo y solución y cátodo y solución.

Después de esta sección se especifican las ecuaciones a resolver, una para cada variable. En este caso se trabaja con la ecuación de LaPlace (ecuación 7).

En la sección de “BOUNDARIES” se define el dominio del sistema y las regiones que lo conforman. La región 1 corresponde a la geometría del reactor y dentro de esta se encuentran los “EXCLUDE” 1 y 2, éstos definen las geometrías del electrodo de trabajo y contraelectrodo respectivamente.

Finalmente se encuentra la sección en dónde se especifican las gráficas que mostrará la simulación y los reportes que se deseen obtener. En este caso es de interés conocer la intensidad de corriente al variar diferentes configuraciones es por eso que se pide el reporte de la integral de la intensidad de corriente sobre la superficie del electrodo.

```

TITLE 'reactor'
COORDINATES cartesian2
SELECT
  erlim=1E-4
VARIABLES
  V      { potencial eléctrico Volts }
DEFINITIONS
b= 0.7      { ancho del electrodo, cm }
h= 0.7      { altura del electrodo, cm }
A=b *h      { área del electrodo, cm2}
radio=5     { radio reactor,cm }
dist= 2     { distancia entre electrodo de trabajo y contraelectrodo, cm}
disti=1     { distancia entre electrodo de referencia y electrodo izquierdo de trabajo, cm}
distd=dist-disti { distancia entre electrodo de referencia y contraelectrodo derecho, cm}
R=92.92    { Resistencia eléctrica, ohm}
rho= R *A/1 { Resistividad, ohm*cm}
S= 1/rho   { conductividad, S/cm}
EF=- GRAD (V) { campo eléctrico, V/cm }
Ie =S*GRAD(V) { corriente eléctrica, A/cm2 }
RADIO1=0.1 { radio del contraelectrodo de platino, cm}
CENTRO=1   { ubicación del contraelectrodo en el plano}

```

esp=0.2 {espesor placa electrodo trabajo, cm}

 Va=0.2796 {potencial de equilibrio entre ánodo y solución, Eo anódica}
 Vc=-0.209 {potencial de equilibrio entre cátodo y solución, Eo catódica}
 Vaact=0.85 {potencial aplicado entre ánodo y electrodo referencia, V}
 Vcact=-0.7794 {potencial aplicado entre cátodo y electrodo referencia, V}
 Vmin=Va-Vc {potencial de equilibrio de la celda ELECTROQUIMICA}
 Vact= Vaact - Vcact {potencial actual de la celda}

 Vanod=Va+Ie*disti/S {sobrepotencial de caída óhmica, V}
 Vcatod=-Vc+Ie*distd/S {sobrepotencial de caída óhmica,V}
 Vohm=Vact-Vmin {sobrepotencial de caída óhmica,V}

EQUATIONS

div(grad(V))=0 { LaPlace }

BOUNDARIES

REGION 1 { reactor }
 START(radius,0)
 NATURAL (V)=0
 ARC(CENTER =0,0) ANGLE = 360

EXCLUDE 1
 START(-dist/2+esp,-0.35)
 VALUE (V)= Vaact-Va
 LINE TO (-dist/2+esp,0.35)
 NATURAL (V)=0
 LINE TO (-dist/2, 0.35)
 NATURAL (V)=0
 LINE TO (-dist/2, -0.35)
 NATURAL (V)=0
 LINE TO CLOSE

EXCLUDE 2
 START 'contra' (dist/2+radio1,0)
 VALUE (V)=Vcact-Vc
 ARC(CENTER =dist/2,0) ANGLE = 360

FEATURE 1 'CARA 1'
 START (-dist/2+esp,-0.35)
 LINE TO(-dist/2+esp, 0.35)

FEATURE 2 'eref'
 START (-dist/2+esp+disti+radio1,0)
 ARC(CENTER =-dist/2+esp+disti,0) ANGLE = 360

MONITORS

CONTOUR (V) AS 'POTENCIAL, V'

PLOTS

```

CONTOUR(V) AS 'POTENCIAL SOLUCIÓN, V'
VECTOR (EF) NORM AS 'CAMPO ELÉCTRICO SOLUCIÓN, V/CM'
VECTOR (EF) AS 'CAMPO ELÉCTRICO SOLUCIÓN, V/CM'
VECTOR (Ie) AS 'DENSIDAD CORRIENTE ELÉCTRICA SOLUCIÓN, A/CM2'
VECTOR (Ie) ZOOM (-2,-1,4,2) AS 'DENSIDAD CORRIENTE ELÉCTRICA SOLUCIÓN, A/CM2'

ELEVATION(XCOMP(Ie)) FROM (-dist/2+esp,-0.35) TO (-dist/2+esp,0.35) AS 'NORMAL DENSIDAD
CORRIENTE ELECTRICA SOLUCIÓN, A/CM2' export file 'datos' format '#y #B #1 #B'
ELEVATION(NORMAL(Ie)) ON 'contra' AS 'NORMAL DENSIDAD CORRIENTE ELECTRICA SOLUCIÓN, A/CM2'
ELEVATION(V) FROM (-dist/2+esp,0) TO (dist/2-radio1,0) AS 'POTENCIAL SOLUCIÓN, V'
ELEVATION(V) FROM (-dist/2+esp,0) TO (disti,0) AS 'POTENCIAL SOLUCIÓN, V'

SUMMARY
REPORT LINE_INTEGRAL(NORMAL(IE),'CARA 1') AS 'CORRIENTE ELECTRICA POR UNIDAD DE ALTO
ELECTRODO, A/CM'
REPORT Vaact-Va-VAL(V,disti,0) AS 'DIFERENCIA POTENCIAL ENTRE WE Y REF, V'

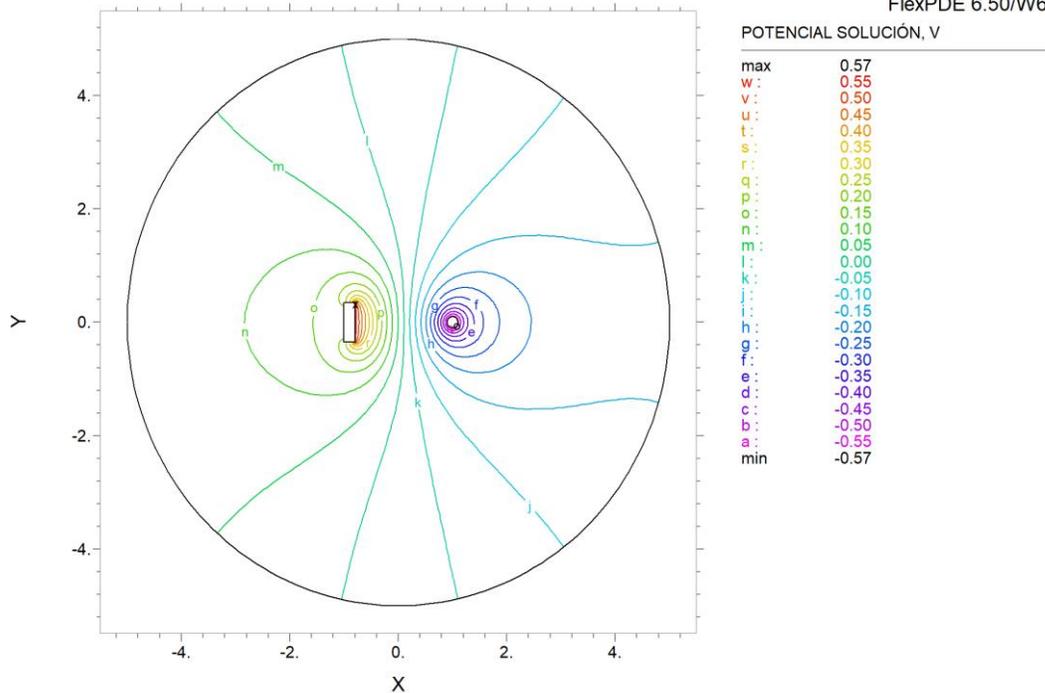
END

```

En la figura 3.27 se muestran los resultados correspondientes a la simulación del potencial en la celda electroquímica. El potencial más positivo se presenta en la cara del electrodo donde se encuentra el material TiO_2/PANi , las líneas de equipotencial del electrodo de trabajo y del contraelectrodo se ven un poco distorsionadas ya que no muestran simetría y toman una mayor curvatura conforme se acercan a los electrodos, esto se debe a las geometrías rectangular y circular de éstos, a la distancia entre éstos y a la forma del reactor electroquímico.

reactor

13:58:25 11/13/18
FlexPDE 6.50/W64



distancia 2cm: Grid#5 P2 Nodes=5513 Cells=2706 RMS Err= 9.9e-5
Integral= -2.172303

Figura 3. 26 Distribución de potencial eléctrico en la celda electroquímica

En la figura 3.28 se observan las líneas de distribución de la densidad de corriente eléctrica en el reactor electroquímico, y la figura 3.29 muestra un aumento en la región cerca de los electrodos para una mejor apreciación. Las esquinas del electrodo de trabajo presentan una mayor densidad de corriente, sin embargo, experimentalmente no se tienen esquinas tan cerradas como se muestran en la figura, debido a esto son considerados artefactos productos de la simulación.

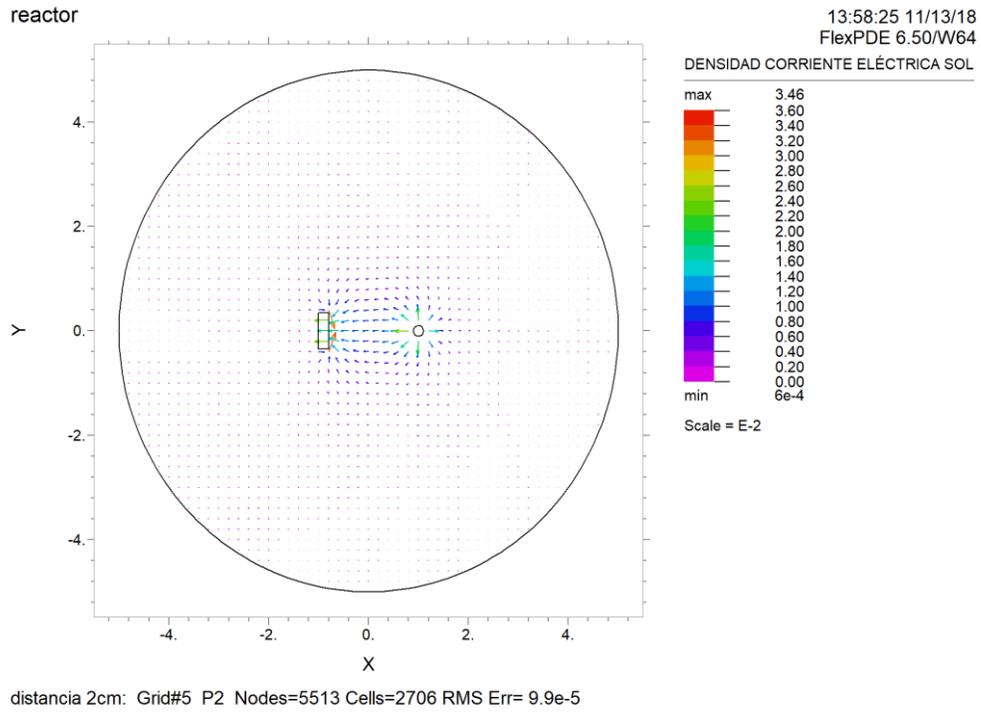


Figura 3. 27 Distribución de corriente primaria (densidad de corriente eléctrica).

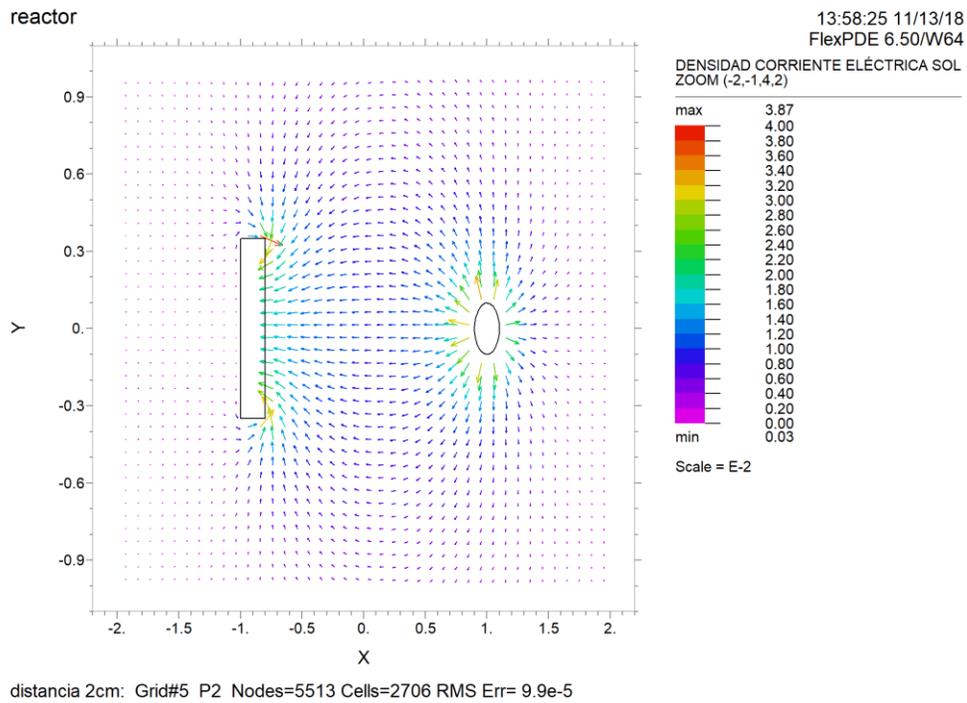


Figura 3. 28 Distribución de corriente primaria (densidad de corriente eléctrica) con acercamiento en la región de los electrodos.

La figura 3.30 presenta la normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo, desde el punto 1 (esquina inferior) al punto 2 (esquina superior). Presenta una curvatura suave en donde se observa que la normal de la densidad de corriente eléctrica aumenta del centro hacia las orillas del electrodo. Esto se debe a la curvatura de las líneas de equipotencial y al espaciamiento mayor de estas en la zona central del electrodo, más que en la zona de las orillas. Esto nos indica que si se efectuara un depósito en estas condiciones el espesor de la película en las orillas del sustrato sería mayor que en el centro.

Se observa también en la esquina del punto 2 el aumento en la normal de la densidad de corriente eléctrica provocada por el artefacto producto de la simulación.

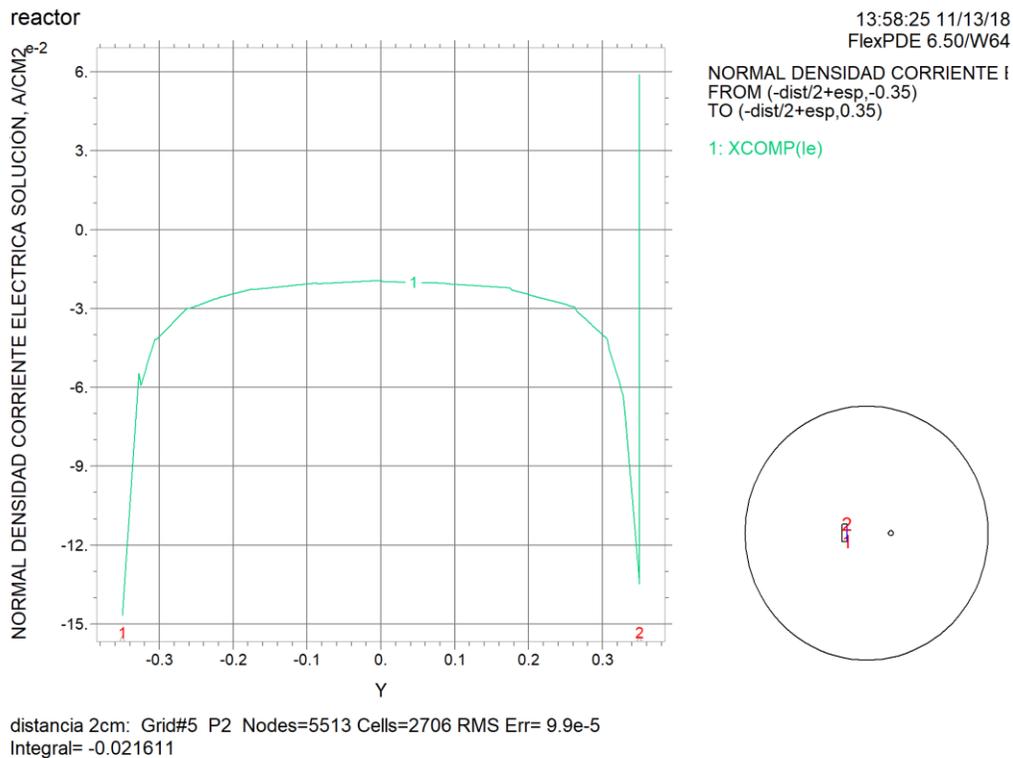


Figura 3. 29 Normal de la densidad de corriente en el electrodo de trabajo

En las figuras 3.31, 3.32 y 3.33 se muestran las comparativas de la normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar el diámetro del contraelectrodo

de platino, la geometría y tamaño del contraelectrodo de platino y la distancia entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo respectivamente.

En la figura 3.31 se observa que conforme disminuye el diámetro se eliminan los artefactos de las orillas y se obtiene una distribución más homogénea en la superficie del electrodo. Esto se debe a que disminuye el espaciamiento de las líneas de equipotencial y la superficie del electrodo.

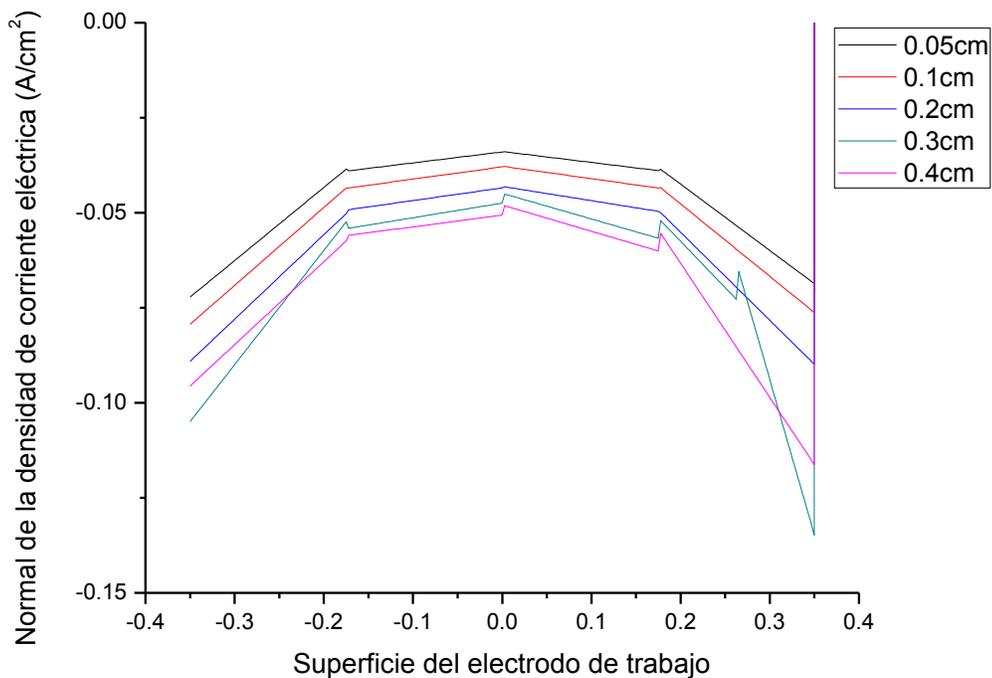


Figura 3. 30 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo a diferentes diámetros del contraelectrodo de platino.

En la figura 3.32 se observa que cuando el contraelectrodo es una placa rectangular con un área más pequeña se presenta una distribución más homogénea en la superficie del electrodo de trabajo.

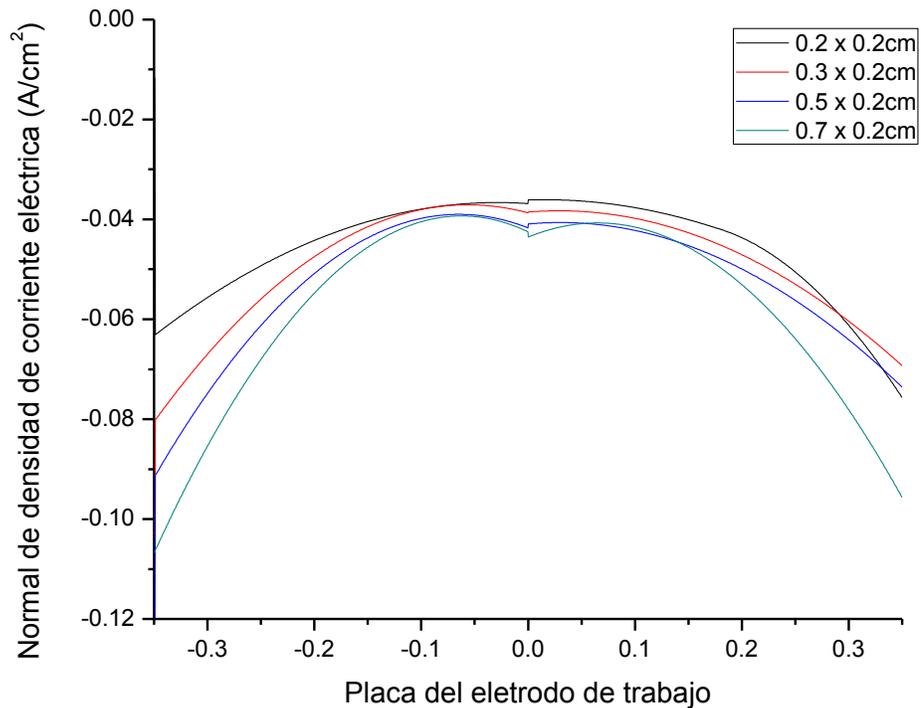


Figura 3. 31 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo cambiando la geometría del contraelectrodo de platino a una forma rectangular de diferentes tamaños.

En la figura 3.33 se observa que la normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo para las distintas variaciones presenta una curvatura similar a la de la simulación de la celda electroquímica aplicada en el proyecto (Figura 3.30). Se observa que conforme incrementa la distancia entre los electrodos se presenta una distribución más homogénea en la superficie del electrodo.

Una comparación entre las figuras 3.31, 3.32 y 3.33 muestra que la variación en la distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo presenta una distribución más homogénea comparada con la que se presenta al variar el diámetro y forma geométrica del contraelectrodo. Es decir, la configuración de la celda electroquímica indicada, para obtener una distribución de la normal de la densidad de corriente más homogénea en la superficie del electrodo de trabajo, es mantener el contraelectrodo en forma de alambre y con las dimensiones mencionadas en la tabla 3.5 y con una distancia entre los electrodos de 0.05cm.

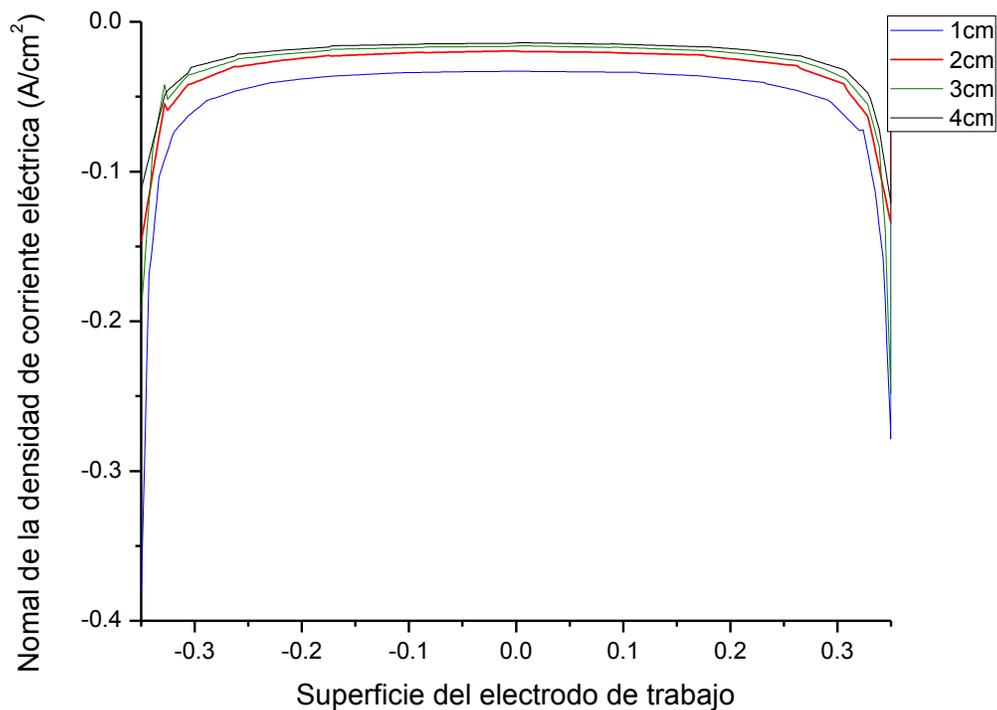


Figura 3. 32 Normal de la densidad de corriente eléctrica en la superficie del electrodo a diferentes distancias entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Como se mencionó anteriormente se calculó la integral de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo. Las figuras 3.34, 3.35 y 3.36 presentan el comportamiento de ésta al variar el radio del contraelectrodo de platino, el tamaño y forma geométrica del contraelectrodo y la distancia entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino.

La figura 3.34 y 3.35 muestran un incremento en la corriente eléctrica al aumentar el radio del contraelectrodo en forma circular y el área del mismo en forma rectangular. Es decir, al aumentar el tamaño del contraelectrodo en cualquiera de las dos formas geométricas aumenta la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo, esto indica que se obtiene mayor número de especies que se mueven en el sistema.

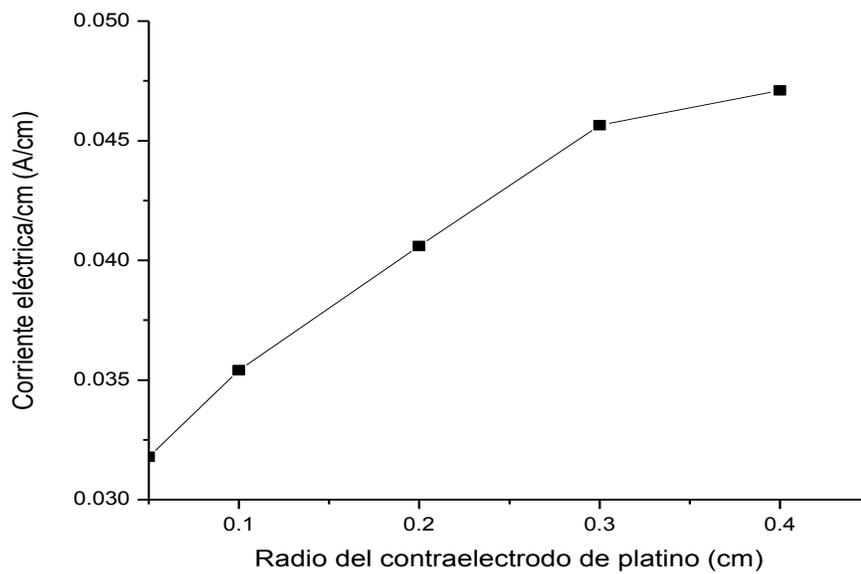


Figura 3. 33 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar el radio del contraelectrodo de platino.

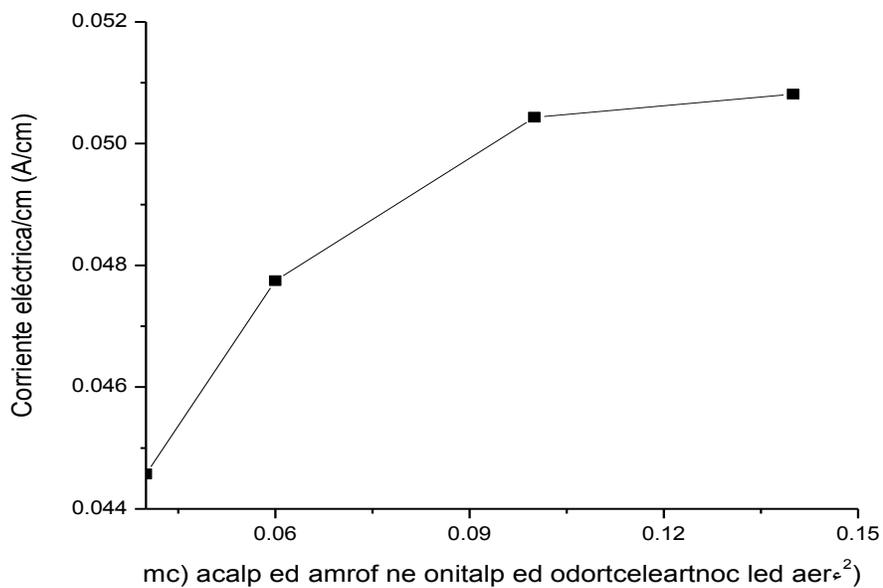


Figura 3. 34 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar el área del contraelectrodo de platino en forma rectangular.

La figura 3.36 muestra el comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar la distancia entre éste y el contraelectrodo de platino.

Al disminuir la distancia entre los electrodos se reduce la resistencia por lo tanto aumenta la corriente eléctrica como se observa en la figura.

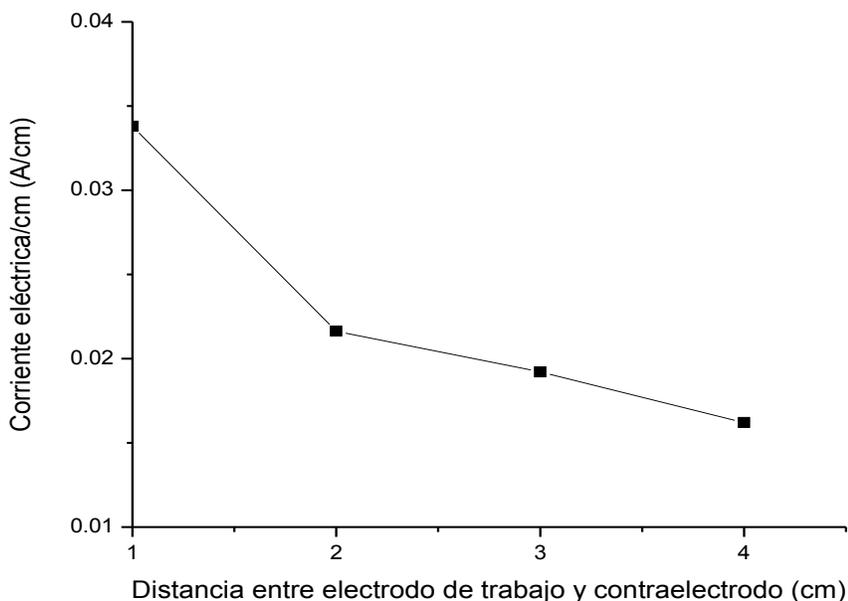


Figura 3. 35 Comportamiento de la corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo al variar la distancia entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino.

La variación del radio y del área en una forma rectangular en el contraelectrodo de platino afecta de manera similar el comportamiento de la normal de la densidad de corriente eléctrica, disminuyendo la homogeneidad conforme se aumenta el tamaño del contraelectrodo. Sin embargo, la corriente eléctrica disminuye en ambos casos. Es decir, bajo estas configuraciones se tiene que elegir entre una distribución más homogénea o la obtención de una mayor corriente eléctrica en la superficie del electrodo.

Por otro lado, al variar la distancia entre los electrodos se observa que a menor distancia se obtiene una distribución más homogénea y una mayor corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo. Por lo tanto, esta configuración es la adecuada para el sistema en la celda electroquímica.

Conclusiones

Por medio de la caracterización química se confirmó la elaboración satisfactoria de los materiales TiO₂/PANi. Las señales mostradas por espectroscopia infrarrojo confirman la presencia del TiO₂ y de la PANi en su forma conductora. Debido a que no se observan alteraciones en las señales características de la PANi por espectroscopia infrarrojo se descarta alguna interacción química entre el TiO₂ y la PANi.

Las micrografías obtenidas por SEM indican que las partículas de TiO₂ se encuentran recubiertas por la PANi.

El espesor de los materiales no fue suficiente para obtener señales de TiO₂/PANi por medio difracción de rayos X. Debido a esto se mostraron solamente señales del sustrato de FTO.

El método de síntesis por cronoamperometría es el apropiado para la obtención de materiales TiO₂/PANi. Los materiales sintetizados por esta técnica presentan mayor adherencia y homogeneidad en el sustrato.

La presencia del TiO₂ en los materiales proporcionó propiedades fotocatalíticas que permitieron la remoción de más del 10% del colorante rojo congo.

Los materiales TiO₂/PANi presentan propiedades como electrocatalizadores ya que se logró la remoción de más del 50% del colorante rojo congo por medio de electrocatálisis.

La simulación con el software FlexPDE determinó la configuración adecuada del reactor electroquímico para la obtención de una distribución de la normal de corriente con mayor homogeneidad y mayor corriente eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo.

Bibliografía

1. Gabriela E. Moeller Chávez, Informe final, coordinación de tratamiento y calidad del agua, Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil, SEMARNAT, 2013.
2. Klages F. Tratado de química orgánica, Ed. Reverté 1968.
3. Marcano, D. Introducción a la Química de los Colorantes, Ed. Reverté 1990.
4. Mancilla H, Gutarra A. Tratamiento de residuos de la industria de celulosa y textil, ResearchGate, 2001.
5. Documento/manual de química, Afirm Group, 2012.
6. Lalnunhlimi S., Krishnaswamy V., Decolorization of azo dyes (direct blue 151 and direct red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium, Elsevier, 2015.
7. Murcia M.D., Gomez M., Ortega S., Hidalgo A. M., Gomez E., Gómez J.L., Degradación de rojo congo en un fotorreactor tubular de tecnología excimer. Estudio cinético, AFINIDAD LXXII, 2015.
8. Zhou Q, 2001. Chemical pollution and transport of organic dyes in water–soil–crop systems of the chinese coast. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 784–793, 2001.
9. Cortazar A., Coronel O. C., Escalante L. A., Gonzalez R. Contaminación generada por colorantes de la industria textil, Ed. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, 2014.
10. .Ríos tóxicos; Lerma y Atoyac. Greenpeace, 2013.
11. Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994
12. Cortazar M. A., González R. C. A., Coronel O. C., Escalante J. A., Castro R. J., Villagómez I. JR., Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. Universidad y ciencia, Vol.28. 2012.
13. Aplicación de procesos de oxidación avanzada al tratamiento de efluentes de diferentes sectores industriales, Urkiaga Guinea, A., Gómez Resa, L., Gutiérrez Ruiz, M. y de las Fuentes Intxausti, 2000, Tecnología del agua.
14. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
15. Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Carlos Eduardo Barrera Díaz, Editorial Reverté 2014.

16. Elena Flores B, Voltametría cíclica: la espectroscopia electroquímica, Revista de Química, Vol. 9 no.2 1995.
17. William D. Callister, J. R., Ciencia e ingeniería de los materiales, Ed. Reverté, Vol. 1, 2002.
18. Toribio Fernández Otero, Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas, Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 4,2003.
19. Alejandro Baeza. (2012). Polímeros Conductores Inteligentes. Facultad de química, Departamento de química analítica: UNAM
20. Ramakrishnan, S., *Conducting polymers: From a laboratory curiosity to the market place*. Resonance, 2011. **16**(12).
21. Vanesa Alzate Restrepo, Diego Andrés Vasco, Javier González, influencia de los métodos de activación del crecimiento y ña velocidad de barrido del potencial eléctrico sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de películas de polianilina, Revista Facultad de ingeniería, N°. 34, pp 9-22, 2005.
22. Hector Restrepo, Jesus Geoffrey, Bibian Alonso, síntesis de polianilina por oxidación electroquímica, Dyna Nro. 147, pp. 57 - 63, 2005.
23. Molapo, K.M., et al., *Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(12)
24. P.G de Gennes, Polymer Solution near an Interface. 1. Adsorption and Depletion Layers, Collége de France, 1981.
25. E.M. GENIES and C. TSINTAVIS, Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, J. Electroana.l. Chem, 195 (1985) 109-128.
26. Development and study of anodic Ti/TiO₂ electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors, Aikaterini G. Mantzila 1, Mamas I. Prodromidis 2006.
27. Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method, Yanting Li a, Xiuguo Sun a, Huiwan Li b, Shaohui Wang a, YuWei 2009.
28. Ulrike Diebold, The surface of titanium dioxide, Surface Science Reports 48, Ed. Elsevier 2003.

29. Y. Ochoa, Y. Ortégón, M. Vargas, J.E. Rodríguez, Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método de pechini, Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, SI (3) 931-937, 2009.
30. Erika G. Tuesta, Abel Gutarra, aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio, revciuni 8 (2), 2004.
31. K. Villamil, M. Cortés, C. Arredondo, V. Sarria, C. Quiñones, “Síntesis, caracterización y evaluación de una película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de TiO₂. Para utilización en procesos de oxidación avanzada”, Vol. 5, No. 2, 2007.
32. S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, P. Jayamurugan, “Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method”, Elsevier, 2013.
33. F. Wang, S. Xiong, “TiO₂/polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light”, Elsevier, 2007
34. Seidel, A., characterization and analysis of polymers. 2008: wiley.
35. M. Cruz, E. Rivero, F. Rodríguez, R. Domínguez, “Experimental study mathematical modelling of the electrochemical degradation of dyeing wastewaters in presence of chloride ion with dimensional stable anodes”, Electroquímica Acta, 2017.
36. Harold A. Acosta et al. 2006
37. R. Cordova, M.A. de1 Valle, A. Arratia, H. Gomez and R. Schrebler, effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline, journal of electroanalytical chemistry, 377 (1994) 75-83.
38. H. Cortes, P. Martinez, H. Valencia, “Fundamentos de cristalografía”, Ed. Elizcom, 2006.
39. A. Skoog, J. Holler, R. Stanley, “Principios de análisis instrumental”, Ed. Cengage, 2008.
40. Hongjun Yang and Allen J. Bard, The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions, L Electroanal. Chem., 339 (1992) 423-449
41. Wu-Song Huang, Brian D. Humphrey and Alan G. MacDiarmid, Polyaniline, a Novel Conducting Polymer Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes, J. Chem. SOC., Faraday Trans. 1, 1986,82, 2385-2400.

42. E. García, J. Uruchurtu, J. Genescá, “Respuesta electroquímica del cobre durante el fenómeno de corrosión por picaduras en soluciones con iones cloruro”, *Rev. Metalurgia*, 1995.
43. Fengbin Li and W. John Albery, a novel mechanism of electrochemical deposition of conducting polymers: two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth observed for poly (thiophene-3-acetic acid, *electrochimica acta*, vol. 37, no. 3. pp. 393401, 1992.
44. X. Li, W. Chen, Ch. Bian, J. He, N. Xu, G. Xue, “Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline”, Elsevier 2003.
45. S. G. Pawar, S. L. Patil, M. A. Chougule, A. T. Mane, D. M. Jundale, V. B. Patil, “Synthesis and Characterization of Polyaniline:TiO₂ Nanocomposites”, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2010.
46. N. Azlera, W. J. Baslrun, J. Ch. Juan, “Synthesis of Polyaniline-TiO₂ Nanocomposites and their Application in Photocatalytic Degradation”, *Polymers and polymer composites*, 2017.
47. P. Rajakani, C. Vedh, “Electrocatalytic properties of polyaniline-TiO₂ nanocomposites” *Int J Ind Chem*, 2015.
48. Toshiaki Ohsaka, Fujio Izumi and Yoshinori Fujiki, “Raman Spectrum of Anatase, TiO₂”, *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, VOL. 7, N° 6, 1978.
49. I. Sedenková, M. Trchová, J. Stejskal, “Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies”, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008.
50. G. Fos, R. García, J. Moreno, “Introducción a la Fisicoquímica” 2ª ed. Universitat de València, 2011.
51. K. Aoki, Y. Tezuka, “Chronoamperometric response to potentiostatic doping at polypyrrole-coated microdisk electrodes”, Elsevier Sequoia, 1989.
52. J. Tao, X. Lei, W. Liu, X. Zhong, J. Wang, L. Pyrah, K. Sanderson, “Influence of preferred orientation on the electrical conductivity of fluorine-doped tin oxide films”, *Scientific reports*, 2014.