

Recubrimientos de Al₂O₃/TiO₂ depositados en sustratos de acero inoxidable y galvanizado para aplicaciones fotocatalíticas

Coatings of Al₂O₃/TiO₂ deposited on stainless and galvanized steel substrates for photocatalytic applications

M.A. Camacho-González ^{a,*}, A. Garrido-Hernández ^a, R. Ruiz-Guerrero ^b, C.U. Lozano-Monroy ^a

^a Universidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México-Pachuca Km. 37.5 Predio Sierra Hermosa, Tecámac, Edo. de México. C.P. 55740. México.

^b CIITEC-IPN. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Cda. de Cecati s/n, Santa Catarina, Azcapotzalco, 02250 Azcapotzalco, CDMX. México

Resumen

El diseño de un fotocatalizador con propiedades fisicoquímicas que garanticen una elevada actividad fotocatalítica es más valioso si además puede ser utilizado repetidamente sin pérdida apreciable de su eficiencia cuando se deposita sobre sustratos metálicos que le confieren una alta resistencia mecánica. En este trabajo, se depositaron soles de Al₂O₃/TiO₂ con una relación Al/Ti de 1,5 sobre sustratos de acero inoxidable 304 y acero galvanizado mediante el método dip-coating. Por espectroscopia infrarroja, se identificaron en los recubrimientos las bandas del enlace Al-O en 500-750 cm⁻¹ y las bandas del enlace Ti-O en 493-639 cm⁻¹; por espectroscopia UV-Vis, se observó una baja intensidad de absorción de radiación visible (420 a 650 nm) de solo el 30% en comparación la absorción máxima en el espectro UV (220-230 nm). El análisis metalográfico mostró que los recubrimientos depositados sobre acero galvanizado mostraron una baja adherencia, heterogeneidad y presencia de fracturas en comparación con la homogeneidad y buena adherencia del recubrimiento depositado sobre acero inoxidable.

Palabras Clave: Fotocatalizador, Al₂O₃, TiO₂, recubrimiento, adherencia.

Abstract

The design of a photocatalyst with physicochemical properties such as to ensure high photocatalysis is more valuable if it can be used repeatedly without appreciable loss of its efficiency when deposited on metallic substrates that give it high mechanical strength for a higher number of operating cycles. In this work, soles of Al₂O₃/TiO₂ in an Al/Ti ratio of 1.5 were deposited on 304 stainless steel and galvanized steel substrates by the dip-coating method. By infrared spectroscopy were identified the Al-O bond bands in 500-750 cm⁻¹ and Ti-O bond bands in 493-639 cm⁻¹ in the coatings by UV-Vis spectroscopy coating absorb a low intensity of visible radiation (420 to 650 nm) compared to the absorption maximum in the UV spectrum (220-230 nm). The coatings deposited on galvanized steel showed poor adhesion, heterogeneity, and presence of fractures compared to the homogeneity and absence of fractures of the coating on stainless steel.

Keywords: Photocatalyst, Al₂O₃, TiO₂, coating, adhesion.

1. Introducción

La preparación de nuevos materiales con microestructura controlada a escala cuasi-atómica ha dado lugar a un nuevo campo de investigación multidisciplinario donde concurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y en algunos casos, la biología. La nanotecnología es un nuevo planteamiento centrado en la comprensión y el dominio de las

propiedades de la materia a escala nanométrica donde la materia ofrece propiedades diferentes y, muchas veces, sorprendentes; se considera que la nanotecnología puede hacer una aportación esencial a la solución de problemas medioambientales de carácter mundial, el desarrollo de productos y procesos más ajustados a usos específicos, el ahorro de recursos, y la disminución de residuos (Schulenburg, 2004).

*Autor para la correspondencia: acamachog@uttecamac.edu.mx

Correo electrónico: acamachog@uttecamac.edu.mx (M.A. Camacho-González), agarridoh@uttecamac.edu.mx (Aristeo Garrido-Hernández), maurizg@ipn.mx (Rosario Ruiz-Guerrero), chrismonroy63@gmail.com (Christopher U. Lozano-Monroy)

A lo largo de los últimos años se han desarrollado diferentes tecnologías para la remediación y detoxificación de aguas contaminadas. La remoción por tratamiento químico aplicando procesos avanzados de oxidación (PAO's), favorecen la disminución de la toxicidad y/o la separación de los efluentes contaminados, y en algunos casos, hasta su gradual mineralización (Pérez, 2008). Estos procesos pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo aplicarse también a contaminantes de aire y suelos (Zapata, 2011).

La fotocatalisis heterogénea, es un proceso avanzado de oxidación fotoquímica. Se basa en la absorción de fotones de luz (visible o UV) con energía suficiente, igual o superior a la energía de banda prohibida de un material fotocatalizador (receptor de energía), que promueve la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, desencadenando con ello la formación de pares hueco-electrón (h^+e^-) responsables del fenómeno de fotocatalisis (Pavas, 2002). La formación del par hueco desencadena la producción de radicales hidroxilo reactivos (OH^\bullet) y superóxido ($\bullet O_2^{-1}$) con potenciales de oxidación de 2.80 V y 0.695 V respectivamente, favoreciendo el proceso de fotodegradación de contaminantes orgánicos por reacciones sucesivas de óxido-reducción (redox) (Jaramillo-Páez & Taborda-Ocampo, 2006).

El TiO_2 es el fotocatalizador mayormente conocido y el más utilizado debido a su elevada estabilidad térmica, propiedades físicas y químicas deseables, bajo costo y disponibilidad. La red meso porosa del TiO_2 mejora la accesibilidad y difusión de moléculas objetivo como hidrocarburos, colorantes, medicamentos y bacterias. Su fase anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica en el rango UV debido a su valor de energía de banda prohibida ($E_g=3.2\pm 0.15$ eV) sin embargo, la presencia de un porcentaje moderado de fase rutilo ($E_g=3.0\pm 0.1$ eV), puede elevar su actividad fotocatalítica en el espectro visible (Chan, Wu, Juan, & Teh, 2011; CM. Gómez, 2016).

Debido a que el TiO_2 solo se activa bajo radiación UV (4% de todo el espectro electromagnético), se han realizado esfuerzos considerables para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 , por el dopaje como con óxidos metálicos como: ZnO, WO_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 (óxidos sencillos), y CdS, ZnS (sulfuros), hasta mezclas de óxidos $BiVO_4$, Bi_2WO_6 , $BiTaO_4$, y $AgVO_3$ (Pérez, 2008)

La alúmina, Al_2O_3 , es un material bastante atractivo para aplicaciones catalíticas, su elevada área superficial favorece la dispersión de los dominios fotocatalíticos del TiO_2 al reducir la brecha de su energía prohibida, haciendo posible el empleo de luz solar y la creación de sitios de almacenamiento adicionales para productos de oxidación (Soylua, Polat, Erdogana, & Saya, 2014). Además, el empleo de Al_2O_3 , puede mejorar las propiedades del TiO_2 debido a su excelente estabilidad térmica y química, elevada área superficial, su elevada dureza mecánica, resistencia a la humedad y a la corrosión y su bajo costo (Z.S Sadeq, 2019; L. Xu, 2012).

El uso del fotocatalizador en polvo tiene algunas desventajas, entre ellas, mantener la agitación de las soluciones para su dispersión homogénea durante la reacción, la separación del catalizador de la solución por filtración y/o centrifugación y lavado para ser reutilizado (R.S. Sonawane, 2004). Se ha demostrado que la eficiencia fotocatalítica de los polvos y las películas es comparable, pero derivado de la pérdida de área superficial efectiva durante la inmovilización,

la reacción toma más tiempo (Mohsen Behpour, 2012). La aplicación del catalizador en una película delgada, superará los inconvenientes de emplear polvos (Falk, 2017).

La inmovilización de materiales fotocatalizadores como el TiO_2 solo o dopado con otro óxido metálico en un sustrato es atractiva debido a su sencilla recuperación (Zaleska-Medynska, 2018). Para trabajar en un entorno acuoso, como es el tratamiento de aguas, considera el empleo de sustratos metálicos; los aceros inoxidable son ampliamente utilizados como sustratos apropiados en todos los entornos (Tian, 2014) ya que son materiales versátiles, de bajo costo, propiedades mecánicas adaptables, flexibilidad para la fabricación y alta resistencia a la corrosión/oxidación. Adicionalmente es fundamental que sea un sustrato ideal para la deposición de recubrimientos de TiO_2 debido a la alta tasa de crecimiento, la alta rugosidad de la superficie y la baja incidencia de impurezas (C.-S. Lee, 2009).

En este trabajo se presenta la obtención y caracterización de un recubrimiento de óxidos binarios de Al_2O_3/TiO_2 , sintetizado por el método Sol-Gel, en una proporción en masa de $Al/Ti=0.6$, sobre sustratos de acero inoxidable 304 y galvanizado, controlando eficientemente las condiciones de síntesis y la deposición del gel sobre el sustrato para lograr recubrimientos homogéneos por tratamiento térmico. La efectividad fotocatalítica de este recubrimiento se estudió por la reducción del azul de metileno.

2. Metodología experimental

2.1. Obtención de recubrimientos.

Los recubrimientos se obtuvieron por el método Sol Gel, empleando como precursores sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ (Kemira Al-C 2-5, 90%) y Butóxido de Titanio $Ti[(CH_2)_3CH_3]_4$; (Sigma Aldrich, 97%), como solvente el etanol absoluto (Sigma Aldrich, 99.9%) y el ácido nítrico (Meyer, 65%) se empleó como catalizador para iniciar el proceso de polimerización y favorecer así, la disolución de los metales. El hidróxido de sodio, NaOH se utilizó como agente de ajuste de pH para favorecer los cambios en la estructura y propiedades del fotocatalizador.

Preparación del Sol. Se preparó una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ (50 ml) y se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética a 70°C; se adicionó por goteo 1 M de NaOH (100 ml) hasta tener un valor de pH de 10 medido con un potenciómetro. La temperatura se mantuvo a 70 °C durante 24 h para favorecer la formación de complejos hidroxilados de aluminio y la obtención de un precipitado. La suspensión coloidal obtenida por el proceso de precipitación controlada se lavó por triplicado con una mezcla etanol-agua 50% v/v, para eliminar los productos secundarios. El sólido húmedo resultante se empleó en la siguiente fase.

Se preparó una solución de butóxido de Titanio en etanol 1.5:8.5 V/V (50 ml); a la cual se adicionó por goteo 20 ml de una solución 0.3 M de HNO_3 y se mantuvo en agitación por 30 min. Posteriormente se adicionó el sólido húmedo del complejo de aluminio obtenido en la primera fase y se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 h a temperatura ambiente, la suspensión coloidal lechosa así obtenida, se empleó como solución de inmersión de sustrato para obtener las películas.

Obtención de recubrimientos. Para obtener los recubrimientos se empleó la metodología de inmersión. Las láminas rectangulares (3.0 cm x 1.7 cm x 0.3 cm) de los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y galvanizado, se lavaron con detergente y se trataron con acetona seguido de etanol en un baño ultrasónico durante 20 minutos; posterior a un almacenamiento por 1 h en alcohol isopropílico, los sustratos se sumergieron a una velocidad de inmersión controlada de 60 mm/min en la suspensión coloidal lechosa obtenida en el procedimiento anterior; posteriormente, se secaron a una temperatura de 80 °C por 1 h, el proceso de depósito se repitió 5 veces para finalmente someter los recubrimientos a tratamiento térmico a 180 °C durante una hora y a recocido a 700 °C durante cinco horas.

2.2. Evaluación de la eficiencia fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica se realizó por triplicado para cada sustrato. En una cámara oscura, se colocó un vaso de precipitados de 600 ml con 500 ml de una solución 3 ppm de azul de metileno, AM; en dicha solución se sumergieron 4 sustratos con los recubrimientos (paralelos a las paredes del vaso), se suministró un flujo de aire (velocidad media 2.5 cm/s), a través de un difusor en la parte inferior interna del vaso; las burbujas en ascenso lineal, mantuvieron el sistema homogeneizado para favorecer la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador (Figura 1). Con la cámara cerrada, en completa oscuridad, se mantuvo la solución de AM en agitación constante durante 30 minutos con la finalidad de establecer el equilibrio adsorción-desorción del contaminante sobre la superficie del sustrato; en este momento se tomó una alícuota de 3 ml, para cuantificar la concentración inicial del AM en el sistema por espectroscopia UV-Vis a 668 nm (máxima absorción del AM). Posterior a este tiempo, tres lámparas Phillips MR16 (LED, 4 W, 400 lúmenes, rango de emisión 410–760 nm) se encendieron y cada hora se tomó una alícuota de 3 ml, para cuantificar la concentración remanente de azul de metileno en el sistema de reacción, hasta completar un periodo de estudio de 6 h; la temperatura del medio fue de 30±0,5 °C. Finalmente los sustratos son retirados y lavados por duplicado, en un baño ultrasónico, en agua destilada para remover el analito adsorbido, secándose a 80°C por 1 h. El seguimiento del porcentaje de degradación de AM en el periodo de estudio se cuantificó empleando la ecuación 1.

$$\% \text{ degradation} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Dónde: C_o = concentración inicial de AM
 C = concentración residual de AM en el sistema

En ambos casos, se realizó la evaluación de la degradación fotocatalítica del AM bajo las mismas condiciones, con sustratos vírgenes de acero galvanizado e inoxidable (sin recubrir), sometidos al mismo tratamiento térmico: 180 °C durante una hora y recocido a 700 °C durante cinco horas.

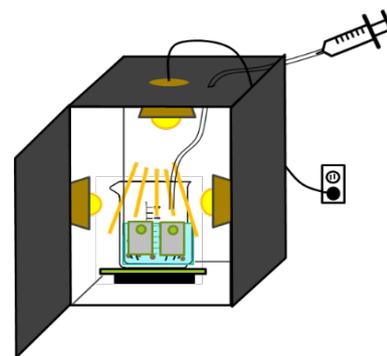


Figura 1. Cámara para ensayo de fotocatalisis

2.3. Métodos de caracterización

Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, EIR-TF; con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum Two, por barrido en el rango de 4000-500 cm^{-1} . Se realizó el análisis del rango de absorción de los recubrimientos con un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 35 en el rango de longitudes de onda de 200 a 700 nm. La homogeneidad de los recubrimientos se realizó con un microscopio óptico, MOTIC, modelo DMTT-52-LED con aumentos a 40X y 100X.

La energía de banda prohibida se calculó usando el Modelo de Transición Indirecta. En la ecuación (2), α es la absorbancia, en unidades arbitrarias; $h\nu$ es la energía del fotón, eV; A_i es un parámetro independiente de la energía del fotón para las respectivas transiciones, eV; E_g es la energía de banda prohibida, eV.

$$(\alpha E)^{1/2} = A_i(E - E_g) \quad (2)$$

La energía del fotón, se determinó empleando la ecuación (3), donde E es la energía del fotón, eV; h es la constante de Planck, 4.136×10^{-15} eVs; c es la velocidad de la luz en el vacío, 2.998×10^{17} nm/s y λ es la longitud de onda, nm.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

En la gráfica $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E , la energía de banda prohibida, E_g puede conocerse como el valor de la energía de la intersección de la recta tangente de la región aparentemente lineal de la curva, y el eje $(\alpha E)^{1/2} = 0$.

Resultados y Discusión

Microscopia óptica. Los recubrimientos sobre acero inoxidable se observan homogéneos en toda la superficie del sustrato. No se observan fracturas, ni espacios sin recubrir, lo que permite inferir una buena adherencia del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, además de observarse una coloración azul-verdosa con puntos cobrizos en la superficie depositada (Figura 2a). Trindade y su equipo (C. de M. da Trindade, 2018), analizaron, por espectroscopia Raman láser, películas de TiO_2 depositadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 identificando señales características para partículas de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y sus espinelas de hierro, manganeso y cromo (Fe_3O_4 ,

$\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ y/o $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$) estas estructuras son el resultado del transporte de Fe, Cr y Mn a la superficie del acero a altas temperaturas de calcinación y tiempos prolongados de tratamiento térmico (N. Karimi, 2008). En consecuencia, se decidió someter un sustrato de acero inoxidable sin recubrimiento (Figura 2b), a las mismas condiciones de tratamiento térmico a las que fueron sometidos los sustratos con recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 700 °C por 5 horas, observando en la figura 2c la presencia de cambios en la coloración y rugosidad en la superficie.

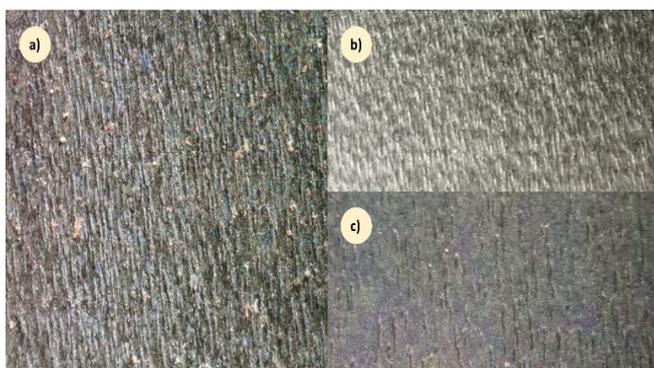


Figura 2. Micrografías de acero inoxidable a 40X. (a) Recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ tratado 700 °C, 5 horas, (b) sin recubrimiento y sin tratamiento térmico y (c) sin recubrimiento y con tratamiento térmico.

En la figura 3a pueden observarse las diferencias de los recubrimientos sobre acero galvanizado a la izquierda, y acero inoxidable a la derecha; en el primero, se observa un depósito blanco heterogéneo con pequeñas áreas sin cubrir, en contraste, el depósito sobre acero inoxidable se observa traslúcido, en tonos rojo-verde-azulado. Al microscopio, los recubrimientos en acero galvanizado se observan heterogéneos en la superficie del sustrato, así mismo se observan fracturas, y pequeños espacios sin recubrir (Figura 3b). Los óxidos de Fe, Cr y Mn formados en la superficie del acero inoxidable, pueden formar enlaces covalentes Fe-O-Al, Fe-O-Ti, Cr-O-Al y Cr-O-Ti que garantizan una buena adherencia (Tian, 2014). En el caso del acero galvanizado no se ve favorecida la adhesión de los óxidos de aluminio y titanio sobre el recubrimiento de Zn (Figura 3b). En la tabla 1, se observa la comparación de las propiedades fisicoquímicas del acero inoxidable y el acero galvanizado (Valeria, 2019).

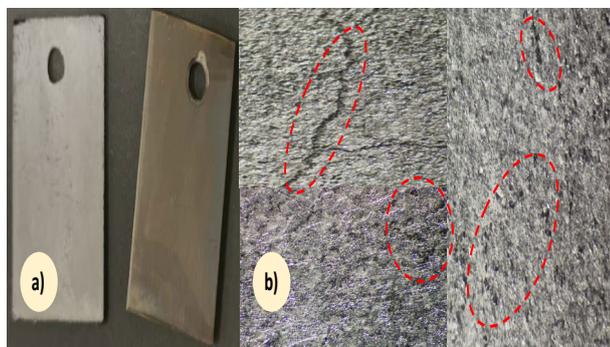


Figura 3. a) Imagen de recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ tratados a 700 °C, 5 horas en acero galvanizado a la izquierda y acero inoxidable a la derecha; b) Micrografías de recubrimientos en acero galvanizado donde se observan fracturas y heterogeneidad de los recubrimientos sobre acero galvanizado posterior al recocido a 700 °C por 5 h.

Tabla 1. Comparación de propiedades, usos y precio entre el acero inoxidable y galvanizado (Valeria, 2019).

	Acero inoxidable	Acero galvanizado
Composición	Aleación con un 10% o más de Cr y otros elementos	Recubrimiento de Zn en la superficie para evitar la oxidación
Ambiente corrosivo	Resistente por pasivación	Resistente hasta la pérdida del recubrimiento
Facilidad de trabajo	Fácil y seguro para soldar y cortar	Produce humos altamente tóxicos cuando se suelda o se corta
Precio x kg	5 - 10 veces mayor (depende uso)	1

Espectroscopia Infrarroja. En la figura 4 se observan los espectros de transmisión infrarroja con transformada de Fourier en modo reflectancia total atenuada, para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero inoxidable y galvanizado en el rango de 800 a 500 cm^{-1} . Se observan las vibraciones de estiramiento octaédricamente coordinadas debido a las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O en el rango de 500-750 cm^{-1} (Sultan Akhtar, 2018). Las vibraciones de los enlaces Ti-O basadas en los espectros IR de la anatasa pura y del rutilo puro aparecen respectivamente en los rangos 493-579 cm^{-1} y 594-639 cm^{-1} (N. Switzner, 2018). Es observable también que, la intensidad de todas estas bandas es mayor en los recubrimientos depositados en acero inoxidable. Esto puede ser resultado de una mayor cantidad de recubrimiento debido a la buena adherencia del sistema de óxidos de Al/Ti sobre la superficie del acero inoxidable comparada con la menor adherencia de los mismos sobre acero galvanizado.

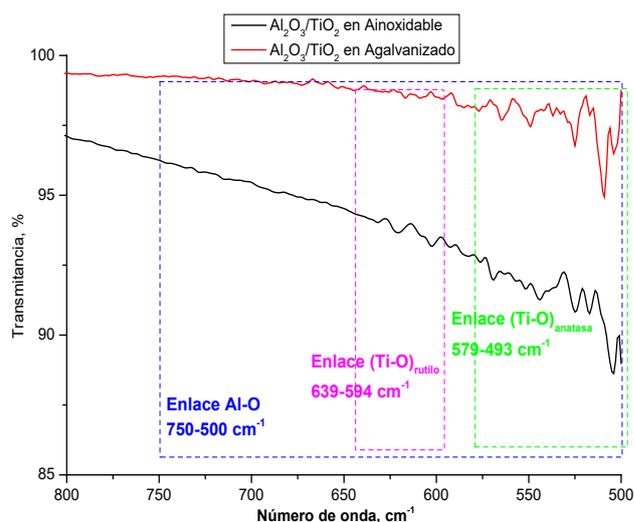


Figura 4. Espectrograma de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero galvanizado (línea roja) y en acero inoxidable (línea negra).

Espectroscopia UV-Visible. En la figura 5a se observan los espectros de absorción en el espectro UV-Visible para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero inoxidable y en acero galvanizado. Se pueden observar en los recubrimientos en acero inoxidable, dos bandas de máxima absorción en el

espectro UV debido a la influencia de las partículas de TiO_2 a 250 y a 350 nm, que no son observables en los recubrimientos en acero galvanizado. Martínez-Gómez y su equipo de trabajo (Martínez-Gómez, 2022), determinaron que estas bandas son resultado de la transferencia de carga del O^{2-} al Ti^{4+} , que corresponde a la excitación de los electrones de la banda de valencia (O, 2p) a la banda de conducción (Ti, 3d) la cual es característica de la fase anatasa, aunado a que pueden presentarse otro tipo de transferencias de carga del O^{2-} al $\text{Fe}^{2+,3+}$, Cr^{2+} y Mn^{2+} . Esto provoca además del ensanchamiento de esta banda, un aumento en la absorción de energía y un incremento de absorción en el espectro visible de 420 a 680 nm. En el trabajo de A.A. Ismail et.al. (Ismail, 2015), se observó que un incremento en el contenido de Al_2O_3 de 0.5 a 1 % en peso, aumentan la reflectancia difusa del fotocatalizador para longitudes de onda mayores a 400 nm. Los fenómenos de absorción y dispersión analizados por dicha técnica permite inferir que los materiales depositados en la superficie del sustrato son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente, esto es, la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda, lo que determinará la efectividad del recubrimiento fotocatalizador.

Las Figuras 5b y 5c muestran las curvas $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ depositados en acero galvanizado e inoxidable. Como puede observarse, en ambos casos, hay dos valores de energía de banda prohibida, una en el espectro visible y la otra cercana al espectro UV (Tabla 2). Se sabe que la fase anatasa y rutilo del TiO_2 presentan mayor actividad fotocatalítica en el rango UV, ($E_g=3.2\pm 0.15$ y $E_g=3.0\pm 0.1$ eV respectivamente). Por lo que se puede suponer la presencia de ambas fases en los recubrimientos depositados en el acero galvanizado ($E_g=3.04$ eV); adicionalmente, la energía de banda de 1.8 eV determina la absorción en el rango rojo del espectro visible (652 nm), energía de vibración electrónica pero no de transición por lo cual no es útil para este ejercicio. Por otro lado, los recubrimientos depositados en acero inoxidable muestran una reducción de la Energía de banda prohibida a 2.52 eV (492 nm), resultado de la presencia no solo del Al_2O_3 , sino posiblemente un efecto sinérgico de los óxidos de hierro, cromo y manganeso presentes en el acero inoxidable, lo que determina su fotoactivación en la región azul del espectro visible (Barajas-Ledesma, y otros, 2010). La energía de banda prohibida del recubrimiento de TiO_2 en acero inoxidable, que sirvió como referencia para este estudio, presentó una $E_g=3.12$ eV.

Tabla 2. Valores de Energía de Banda prohibida calculados por el Método de Transición Indirecta.

Recubrimiento/Sustrato	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	3.04	1.9
acero galvanizado	(408 nm)	(652 nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	2.52	1.65
acero inoxidable	(492 nm)	(751 nm)
TiO_2	3.12	1.8
acero inoxidable	(397 nm)	(689 nm)

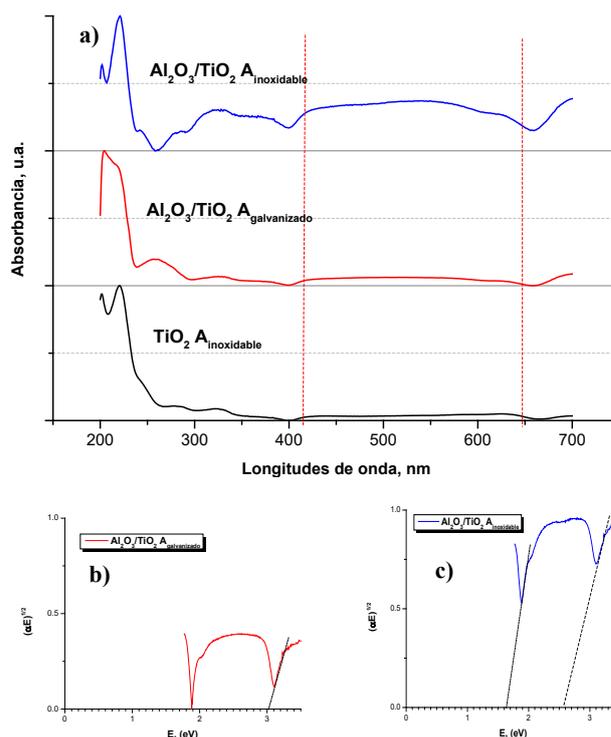


Figura 5. (a) Espectrograma de absorción de radiación UV-Vis para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero inoxidable y galvanizado. Determinación de la energía de banda prohibida por el Modelo de Transición Indirecta para (b) recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero galvanizado y (c) recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero inoxidable.

Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos. El empleo de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ depositados en acero galvanizado para degradar AM (Figura 6a), muestra una baja eficiencia de degradación del AM en sus primeros dos ensayos (21 y 26% respectivamente), es hasta el tercer ensayo, donde la eficiencia de degradación aumenta casi en un 50%, esto puede deberse a que el posible desprendimiento del recubrimiento (turbidez de la solución) y que un cierto porcentaje del fotocatalizador actuó en suspensión (Figura 7a). Para validar esta suposición, se empleó microscopía óptica, para observar la superficie del recubrimiento posterior al lavado y secado de las placas; en la figura 7b, no se observó una diferencia notoria entre los recubrimientos antes (Figura 3b) y después de la experimentación, por ello se supone que la turbiedad fue resultado de un desprendimiento mínimo o éste se dio en las últimas capas depositadas.

La eficiencia obtenida con los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ depositados en acero inoxidable, figura 6b); es menor (28%, 24% y 22% respectivamente), a la observada en los recubrimientos de acero galvanizado, pero se puede apreciar que la pérdida de efectividad es mínima. En éste ejercicio, se observó una característica cinética de pseudoprimer orden de degradación del AM en todos los ensayos, con una constante de velocidad promedio de $k=0.0412$ h^{-1} comparablemente similar con la constante de la cinética de los recubrimientos en acero galvanizado ($k=0.0426$ h^{-1}). Zhao, et. al., (Zhao, y otros, 2008), evaluaron el desempeño fotocatalítico en la degradación de diferentes pigmentos, bajo irradiación visible (lámpara de halógeno, 500 W, 450-700 nm) y agitación magnética empleando un fotocatalizador en polvo de TiO_2 con una proporción atómica

de 0.1 de Al (Al_2O_3), la eficiencia de degradación promedio para cada pigmento no superó el 35% a excepción de la rodamina B que fue del 89.25%; esto es indicativo de que los pigmentos al tener estructuras químicas muy estables (débil intercambio electrónico), son contaminantes recalcitrantes difíciles de degradar.

En ambos casos, se realizó la evaluación de la degradación fotocatalítica del AM bajo las mismas condiciones de estudio, así como cambios de concentración de AM por efecto de la saturación del gas (aire) con respecto del tiempo. Se emplearon sustratos vírgenes de acero galvanizado e inoxidable (sin recubrir), sometidos al mismo tratamiento térmico: 180°C durante una hora y recocido a 700°C durante cinco horas. El porcentaje de AM degradado, fue de 2.5% y 2.3% para los sustratos de acero galvanizado e inoxidable respectivamente, lo que representa menos del 8% de AM degradado respecto a la máxima degradación por efecto de la presencia de iluminación, la temperatura o por la saturación del gas; el tiempo de residencia de las burbujas fue de 0.8 a 1 segundo, los cambios en la concentración del AM por el rompimiento de las burbujas en la superficie representaron una pérdida menor.

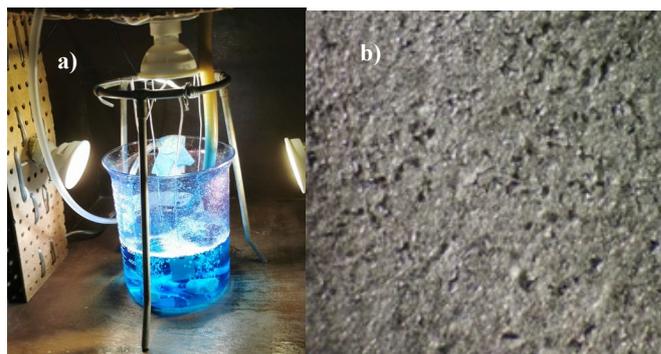


Figura 7. a) Dispositivo de fotocatalisis, b) micrografia del recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero galvanizado posterior al estudio de fotocatalisis.

4. Conclusiones

Es de suma importancia indicar que los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ empleados en este trabajo, presentan actividad fotocatalítica similar en ambos sustratos, aunque baja efectividad para la degradación del colorante azul de metileno, un contaminante recalcitrante de agua. La buena adherencia del recubrimiento en acero inoxidable, comparada con la baja adherencia en el acero galvanizado, lo hace un sustrato adecuado para la inmovilización de diferentes fotocatalizadores principalmente con aquellos con los que pueda establecer fuertes interacciones en su superficie y reducir con ello, el empleo de fotocatalizadores en suspensión que requieran operaciones adicionales para su recuperación.

Se considera en un trabajo posterior, realizar un estudio de difracción de rayos X (Técnica de haz rasante), para caracterizar a detalle las interacciones fisicoquímicas entre el recubrimiento $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y la superficie del acero inoxidable que proporcione información precisa para el diseño de recubrimientos inmovilizados de elevada efectividad fotocatalítica. Adicionalmente realizar un cambio en el diseño del dispositivo que proporcione mejores condiciones para elevar la actividad fotocatalítica del material de estudio.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica de Tecámac y al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, por el uso de las instalaciones y equipos de caracterización.

6. Referencias

- (Arango-Parrado, A. (2006). Elaboración de películas de TiO_2 por sedimentación para el post-tratamiento de un efluente anaeróbico generado en un relleno sanitario. *Superficies y vacío*, 22(2), 10-16.
- Barajas-Ledesma, E., García-Benjume, M., Espitia-cabrebra, I., Martínez-Gutiérrez, M., Espinoza-Beltrán, F. M., & Contreras-García, M. (2010). Determination of the banda gap of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ films as a function of processing parameters. *Materials Science and Engineering B*, 71-73. doi:10.1016/j.mseb.2010.05.001
- C. de M. da Trindade, S. d. (2018). Synthesis and characterization of TiO_2 films onto AISI 304 metallic meshes and their application in the decomposition of the endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. *Applied Surface Science*, 457, 644-654. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.287.
- C.-S. Lee, J. K.-H. (2009). Plasma-Enhanced ALD of TiO_2 Thin Films on SUS 304 Stainless Steel for Photocatalytic Application. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(5), D188-D192.
- Castrillón García, M. (2012). *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas*. Zaragoza, España: Universidad de Zaragoza.

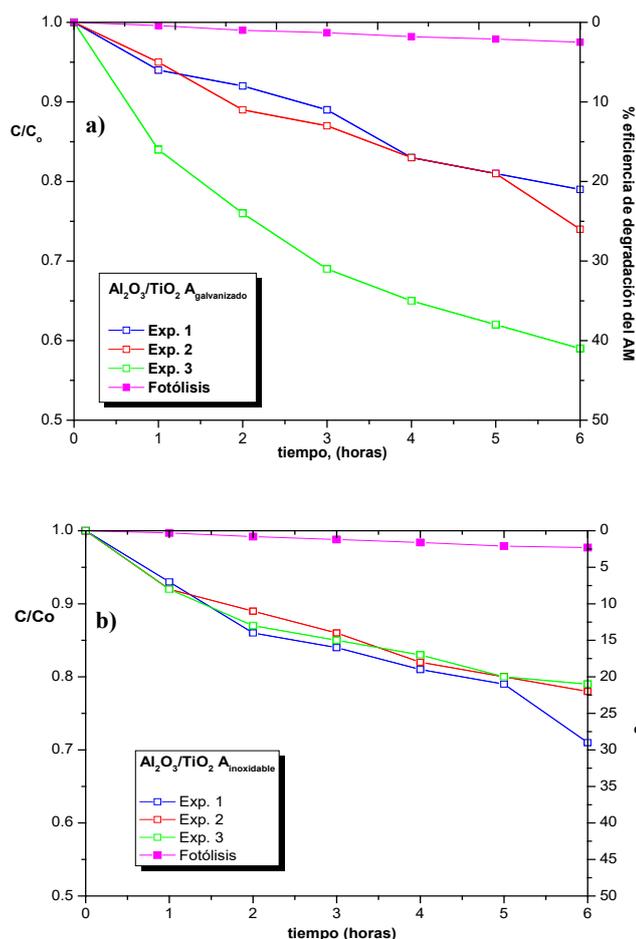


Figura 6. Ensayos de degradación fotocatalítica del azul de metileno ($\text{C}_0=3$ ppm de AM, 500 ml) empleando a) recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ depositados en acero galvanizado y b) recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en acero inoxidable.

- Chan, S., Wu, T., Juan, J., & Teh, C. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*(86), 1130-1158.
- CM. Gómez, G. D.-R.-V.-S. (2016). Alumina coating with TiO₂ and its effect on catalytic photodegradation of phenol and p-cresol. *Journal of Chemical Technology y Biochemi*<, 2211-2221. doi:10.1002/jctb.5025
- Falk, G. B.-M. (2017). Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. *Journal of Materials Research*, 32(17), 3271-3278.
- Ismail, A. A.-S. (2015). Ismail, A. A., Abdelfattah, I., Atitar, M. F., Robben, L., Bouzid, H., Al-Sayari, S. A., & Bahnemann, D. W. (2015). Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites. *Separation and Purification Technology*, 145, 147-153. doi:10.1016/j.seppur.2015.03.012
- Jaramillo-Páez, C., & Taborda-Ocampo, G. (2006). La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales para una buena remoción de Contaminantes. *Universidad de Caldas*, 26(1-2), 71-88.
- Jiang W, M. H. (2009). Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. *Environmental & Pollution*(157), 1619-1625.
- Jin T, S. D. (2009). Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis* and *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Food and Science*, 74, 46-52.
- L. Xu, H. S. (2012). Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol-gel strategy. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 1071-1076. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.069
- Liu Y, H. L. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Applications Microbiological*, 107, 1193-1201.
- Majid, F. (2013). Synthesis and Characterization of Sol-Gel deposited Aluminum oxide at Low temperatures. *World Congress on Advanced in Nano, Biomechanics, Robotics and Energy Research*. Seoul, Korea.
- Martinez-Gómez, C. R.-V.-C.-R.-L. (2022). Photodegradation and Mineralization of Phenol Using TiO₂Coated γ -Al₂O₃: Effect of Thermic Treatment. *Processes*, 10(1186), 1-15. doi:10.3390/pr10061186
- Mboula, V., Héquet, V., Gru, Y., Colim, R., & Andres, Y. (2012). Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation. *Journal of Hazardous materials*(209-210), 355-364. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.032
- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C., Luna, R., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic Degradation of Paracetamol: Intermediates and Total Reaction Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*(243), 130-138. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010
- Mohsen Behpour, V. A. (2012). Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science*, 258(17), 6595-6601. doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.085
- N. Karimi, F. R. (2008). Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Applied Surface Science*, 254(8), 2292-2299. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.018
- N. Switzer, H. Q. (2018). Si-bronze to 304 stainless steel GTA weld fusion zone microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 709, 55-64. doi:10.1016/j.msea.2017.09.025
- ONU), O. d. (s.f.). *El agua, fuente de vida 2005-2015*. Recuperado el 14 de 09 de 2016. http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/quality.shtml
- Organización de las Naciones Unidas (ONU) para la Educación, I. C. (s.f.). *Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP)*. Recuperado el 14 de 09 de 2016, de http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution
- Pavas, E. (2002). Fotocatálisis: Una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. *Universidad EAFIT*, 1(127), 59-64.
- Pérez, L. (2008). Degradación Fotoquímica de Contaminantes Emergentes mediante Procesos Solares. Evaluación Analítica. Almería, Almería, España: Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Almería.
- R.S. Sonawane, B. K. (2004). "Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry Physics*, 85, 52-57. doi:10.1016/j.matchemphys.2003.12.007
- Schulenburg, C. (23 de 04 de 2004). *Nanotecnología: Innovaciones para el día de mañana*. (C. E. Investigación, Ed.). https://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_brochure_es.pdf
- Soylua, A., Polat, M., Erdogana, D., & Saya, Z. (2014). TiO₂-Al₂O₃ binary mixed oxide surfaces for photocatalytic. *Journal of Applied Surface Science*(1), 27281 (1-8). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.065
- Sultan Akhtar, A. M. (2018). Enhancement of anticorrosion property of 304 stainless steel using silane coatings. *Applied Surface Science*, 440, 1286-1297. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.203.
- Tang, W., & An, H. (1995). UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 31(9), 4157-4170.
- Templeton, M., & Butler, D. (2011). *An Introduction to Wastewater Treatment*. (http://www2.aku.edu.tr/~icaga/kitaplar/introduction-to-wastewater-treatment.pdf, Ed.) bookboon.com. doi:ISBN 978-87-7681-843-2
- Tian, L. Q. (2014). Preparation of Sn⁴⁺-Doped Titanium Dioxide Photocatalytic Films on 304 Stainless Steel by Duplex Treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 1790-1798. doi:10.1007/s11665-014-0919-6
- Ullah, R., Sun, H., Ang, H., Tade, M., & Wang, S. (2012). Visible light photocatalytic degradation of organics on nanoparticles of bi-metallic oxides. *Journal of Separation and Purification Technology*(89), 98-106.
- Valeria, H. (4 de octubre de 2019). *Láminas y Aceros*. Obtenido de https://blog.laminasyaceros.com/
- Vargas-Reus, M., Memarzadeh, K., Huang, J., Ren, G., & Allaker, R. (2012). Antimicrobial Activity of Nanoparticulate Metal Oxides against Peri-implantitis Pathogens. *International Journal of Antimicrobial Agents*(40), 135-139.
- Z.S Sadeq, Z. M. (2019). Low cost, fast and powerful performance interfacial charge transfer nanostructured Al₂O₃ capturing of light photocatalyst eco-friendly system using hydrothermal method. *Material Letters*, 254, 120-124. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.050
- Zaleska-Medynska, A. K. (2018). *Metal oxide-based photocatalysis : fundamentals and prospects for application*. Amsterdam, Netherlands: Ghenadii Korotcenkov.
- Zapata, A. (2011). Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. Almería, Almería, España: Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química.
- Zhao, D., Chen, C., Wang, Y., Ma, W., Zhao, J., Rajh, T., & Zang, L. (2008). Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants Under Visible Irradiation on Al (III)-Modified TiO₂: Structure, Interaction and Interfacial Electron Transfer. *Environmental Science and Technology*, 42(1), 308-314. doi:10.1021/es071770e_12
- Zhao, D., Chen, C., wang, Y., Ma, W., Zhao, J., Rajh, T., & Zang, L. (2008). Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO₂: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer. *Journal of Environmental Science and Technology*, 42(1), 308-314. doi: 10.1021/es071770e