

## ENCAPSULAMIENTO DE ANATASA COMERCIAL EN PELICULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub> DEPOSITADAS SOBRE MICRO-RODILLOS DE VIDRIO PARA LA FOTODEGRADACION DEL FENOL

### TiO<sub>2</sub> THIN FILMS ENCAPSULATING COMMERCIAL ANATASE PARTICLES DEPOSITED ON GLASS MICRORODS FOR PHOTODEGRADATION OF PHENOL

J. Medina-Valtierra<sup>1,2\*</sup>, J. García-Servín<sup>1</sup>, C. Frausto-Reyes<sup>2</sup> y S. Calixto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos No. 182 Ote. Fracc. Bonagens, C. P. 20256, Aguascalientes, Ags., México.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Unidad Aguascalientes. Constitución 607, Reserva de Loma Bonita, C. P. 20200, Aguascalientes, Ags., México.

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Loma del Bosque No. 115, col. Lomas del Campestre, C. P. 20200, León, Gto., México.

Recibido 22 Octubre 2004; Aceptado 18 Julio 2005

#### Resumen

El TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P-25 fue encapsulado en películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, las cuales fueron preparadas utilizando el método sol-gel. Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>-anatasa fueron depositadas sobre un sustrato de fibra de vidrio y posteriormente molidas para obtener los micro-rodillos con película compuesta de TiO<sub>2</sub>. La estructura de la película fue caracterizada mediante espectroscopia Raman, espectrofotometría de absorción atómica y de UV-visible y microscopia de fuerza atómica, la foto-actividad de las películas calcinadas a 450°C fue monitoreada con cromatografía de gases con el fin de estudiar la foto degradación del fenol en solución acuosa (150 ppm) bajo una irradiación de 365 nm. Se encontró que la película con 15 % peso de TiO<sub>2</sub> P-25 fue la que dio mayor actividad (se removieron 54 ppm de fenol en 6 h de iluminación).

*Palabras clave:* Degussa P-25, películas de dióxido de titanio, foto catálisis, foto degradación del fenol.

#### Abstract

TiO<sub>2</sub> thin films (< 200 nm in thickness) encapsulating Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> were prepared by sol-gel method. TiO<sub>2</sub>-anatase thin films were deposited on a fiberglass substrate and then ground to obtain glass microrods containing the composite films. The film structure was characterized using Raman spectroscopy, atomic absorption and UV-visible spectrophotometry, and atomic force microscopy. The photoactivity of the films, calcined at 450°C, and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> was assessed using gas chromatography to study the photodegradation of phenol, an industrial pollutant, in water under 365 nm irradiation. The film with 15.0 wt. % of P-25 TiO<sub>2</sub> was found to be more photoactive (54 ppm of degraded phenol at 6 h of illumination) as an equivalent dispersion of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>.

*Keywords:* Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>, titanium dioxide films, photocatalysis, phenol photodegradation.

## 1. Introducción

Las aplicaciones sobre el uso del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como un foto catalizador para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua (Mele y col., 2002) y aire (Kim y col., 2002) han ido incrementándose. Sin embargo, el polvo convencional de TiO<sub>2</sub> tiene importantes desventajas, una es que se necesita un proceso de separación del polvo utilizado en

agua, otra importante desventaja es que se presenta una caída de presión si se utilizan lechos grandes de foto catalizador en un reactor donde se tiene un efluente gaseoso (Mele y col., 2002). Estos y otros problemas se pueden solucionar cuando las micro partículas de TiO<sub>2</sub> se inmovilizan como películas sobre sustratos sólidos (Yu y col., 2002, Langlet y col., 2002).

Usando métodos convencionales las películas de TiO<sub>2</sub> pueden ser preparadas por

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [jormeval@yahoo.com](mailto:jormeval@yahoo.com)  
Tel.: (44) 99105002, Fax: (44) 99700423.

varias técnicas: películas amorfas delgadas de titania preparadas por evaporación reactiva, películas epitaxiales depositadas por la técnica de deposición con láser-pulsado (Yamamoto y col., 2001), deposición química de vapor de precursores tales como tetra-isopropóxido de titanio sublimado usando plasma (Nakamura y col., 2001), la utilización del láser KFR (Watanabe y col., 2002) y radiación UV (Kaliwoh y col., 2002). Recientemente, se han estado usando nuevos métodos para obtener películas delgadas de anatasa sobre diferentes sustratos:  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre tubos de vidrio de las lámparas de UV por métodos hidro-térmicos (Lee y col., 2002),  $\text{TiO}_2$  amorfo depositado sobre lechos de vidrio usando un reactor de plasma-CVD (Karches y col., 2002),  $\text{TiO}_2$  soportado en la zeolita ZSM-5 por el método sol-gel (Chen y col., 2002),  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en fibra de vidrio flexible utilizando diferentes procedimientos (Horikoshi y col., 2002), y películas transparentes depositadas sobre sustratos poliméricos con la cristalización de películas de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel a bajas temperaturas (Langlet y col., 2003). Muchos estudios han inmovilizado las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica sol-gel (Yu y col., 2000, Arabatzis y col., 2002) y de la mayoría de estos sistemas se ha aprovechado su actividad foto-catalítica para abatir la contaminación del agua (Zeman y col., 2002, Rachel y col., 2002).

Sin embargo, la forma de  $\text{TiO}_2$  depositado es anatasa, la cual es menos foto-activa que aquella que conforma el  $\text{TiO}_2$  P-25. No está claro el porque al utilizar cualquiera de los métodos para hacer películas de  $\text{TiO}_2$  no dan una foto-actividad comparable a las formas más foto-activas de  $\text{TiO}_2$ . Es por ello que estamos interesados en determinar si al incorporar partículas de  $\text{TiO}_2$  P-25 dentro de películas de  $\text{TiO}_2$ , encapsuladas por el método sol-gel, resulta ser un medio más eficiente.

La fibra de vidrio es un buen material para soportar especies catalíticas, ya que esta es económica, flexible, resistente a la corrosión y de fácil manejo. En consecuencia, las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre fibras inorgánicas han sido utilizadas como degradantes foto-catalíticos (Horikoshi y col., 2002, Rachel y col., 2002). La preparación de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sobre fibra de vidrio no es completamente nueva. Robert (Robert y col., 1999) reportó una efectiva destoxificación de benzamida utilizando  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre fibra de vidrio. Sin embargo, una gran cantidad de foto-catalizador fue utilizada en tales pruebas. A pesar de que solo se tenía un 10% de  $\text{TiO}_2$ , con respecto a la fibra inorgánica.

Este trabajo se enfoca en la preparación y caracterización de las películas delgadas de dióxido de titanio en combinación con partículas de  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25. Por otro lado la fácil preparación de micro-rodillos de fibra de vidrio con  $\text{TiO}_2$ -anatasa será descrita más adelante.

Este nuevo material catalítico puede acabar con algunos problemas inherentes asociados a la inmovilización del  $\text{TiO}_2$ , como: reducción de la superficie activa, una desigual distribución de la luz UV en el foto-reactor, y limitaciones en la transferencia de masa que en consecuencia provocan una disminución de la superficie activa. También, el  $\text{TiO}_2$  inmovilizado como película transparente o semitransparente sobre micro rodillos de vidrio evita el problema del decremento de la disponibilidad de luz debido a la alta transmisión de luz UV en este sistema foto-catalítico.

En este trabajo se examinan los aspectos cuantitativos de la degradación del fenol dentro de un pequeño reactor que contiene películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ /P-25, comparando los resultados con los obtenidos con el polvo de  $\text{TiO}_2$  P-25. La dependencia del tiempo de irradiación y el efecto de la cantidad de P-25 en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  son también examinadas

## 2. Detalles experimentales

### 2.1. Materiales

Para la síntesis de las películas se utilizó, tetra-isopropoxido de titanio (IV) (TIPOT, 98% Aldrich), dióxido de titanio P-25 (Degussa), etanol absoluto (J. T. Baker) y HNO<sub>3</sub> (J. T. Baker) diluido en agua desionizada (1 > pH > 2). El fenol se obtuvo de Aldrich.

### 2.2. Preparación de las películas con anatasa encapsulada

La anatasa comercial TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, con un área superficial de 55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y un tamaño de partícula de 80 nm fue utilizada como referencia foto-catalítica sin ningún tratamiento. Las sustancias químicas utilizadas son grado reactivo y no recibieron ningún tratamiento de purificación. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

Para la deposición de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre fibra de vidrio, se utilizó un procedimiento que describe la deposición de películas de anatasa sobre sustratos de vidrio por inmersión-revestimiento en una solución de sol-gel.

Se utilizó fibra de vidrio de 8 μm como sustrato. Esta fue lavada en un baño de ultrasonido con isopropanol y secada en una corriente de aire caliente, antes de ser sometida al proceso de deposición.

El proceso de preparación de las películas de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel se presenta a continuación: se disuelven 2.97 mL de tetra-isopropoxido de titanio (IV) (TIPOT) (Aldrich) en 30 mL de etanol (J. T. Baker) y se agitan por 1 h. Posteriormente se añaden 0.5 mL de HNO<sub>3</sub> diluido (1/16) (J. T. Baker) y 12 mL de etanol, esto para inducir la hidrólisis en la solución resultante. En casi todos los casos el TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 se adicionó a la solución precursora. La mezcla resultante se agitó por 30 minutos. La cantidad de polvo P-25 fue entre 5 y 20 % en

peso con respecto al TiO<sub>2</sub> de la película de titania obtenida por el método sol-gel. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por inmersión-revestimiento en la solución de sol-gel a condiciones ambiente.

La fibra de vidrio con película fue lavada con agua desionizada a temperatura ambiente y secada en una mufla eléctrica a 110°C por 1 h. Después las muestras fueron calcinadas en aire estático a 450°C por 3 horas. El horno se calentó a una velocidad de 5°C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura de calcinación. Finalmente la fibra calcinada fue molida en un mortero de ágata para obtener los micro-rodillos con apariencia macroscópica de polvo.

De esta manera se obtuvieron diferentes muestras de películas de TiO<sub>2</sub>-anatasa con este proceso de preparación y los lotes se nombraron como F-P25/i. Donde *i* representa el porcentaje de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 en la película de TiO<sub>2</sub>. La eficiencia del TiO<sub>2</sub> y las películas en la foto-degradación del fenol, medida ésta como ppm de fenol degradado respecto al tiempo de iluminación, fue comparada con la que se obtuvo del polvo de TiO<sub>2</sub> P-25.

### 2.3. Técnicas de caracterización superficial

Los espectros Raman de las muestras de TiO<sub>2</sub> fueron obtenidos mediante un equipo ensamblado de doble espejo (Jobin Yvon). El cual tiene un láser de He-Ne (632.8 nm) que se operó a 10 mW. Los picos característicos de la fase anatasa fueron determinados por comparación de la posición relativa y la intensidad, con los valores reportados en la literatura (Watanabe y col., 2002). Se usó un espectrofotómetro de UV-Visible marca Perkin-Elmer Lambda 12 con una resolución de 0.1 nm para medir el espectro de transmitancia óptica.

Se empleó un microscopio óptico Leica modelo DM-LM con mira trilocular (objetivos 5x, 20x, 50x), para observar la superficie de la película de cada muestra

depositada sobre los portaobjetos. Una cámara de video fue acoplada al microscopio para tomar imágenes de las muestras. Se utilizó también microscopia de fuerza atómica (AFM) usando un equipo Digital Instruments modelo Nanoscopio III para observar la topología de las películas de  $\text{TiO}_2$ , medir la rugosidad y calcular el grosor de las películas. El contenido de Ti (o  $\text{TiO}_2$ ) de las fibras calcinadas fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica por medio de un equipo Perkin Elmer operado con flama de acetileno- $\text{N}_2\text{O}$ . Para el análisis de cada muestra se disolvieron 0.1 g de fibra calcinada en una mezcla de 5 mL de HCL (Aldrich) y 5 mL de agua desionizada a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  por 30 min, para disolver completamente el  $\text{TiO}_2$ . La solución final fue enfriada, filtrada y transferida a un matraz volumétrico de 50 mL y diluida a ese volumen con agua desionizada. Los análisis del fenol fueron hechos por cromatografía de gases usando un equipo HP 6890 con detector de ionización de flama y una columna de metil (5%) fenil-silicona. En la colección de datos se usaron dos réplicas para cada análisis cromatográfico. Bajo las condiciones experimentales señaladas, la diferencia entre cada réplica fue de  $\leq 5\%$ .

#### 2.4. Foto-reactor y mediciones foto-catalíticas

El equipo experimental usado para la evaluación foto-catalítica consiste principalmente de un reactor intermitente (100 mL) equipado con un ventilador para mantener una baja temperatura (Fig. 1). Tres lámparas de mercurio de 15 W (Cole-Palmer) distribuidas equidistantemente alrededor del reactor fueron usadas como fuente de luz UV. El pico principal de su espectro ocurre a 365 nm de longitud de onda, tal pico es cercano al rango de absorción para el tipo de anatasa del  $\text{TiO}_2$  utilizado en este estudio. Cada experimento fue llevado a cabo a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  con un burbujeo de oxígeno de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Para cada experimento se pesaron 500 mg de catalizador y se mezclaron con 100 mL de una solución acuosa de fenol de 150 ppm, que corresponden a  $5 \text{ g L}^{-1}$  suspendidos mediante agitación magnética. Pequeñas alícuotas de solución fueron tomadas cada hora, durante seis horas de reacción, para medir la concentración del fenol como una función del tiempo. Para medir la cantidad de fenol se utilizó un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector FID y una columna de metil, fenil-silicona al 5%.

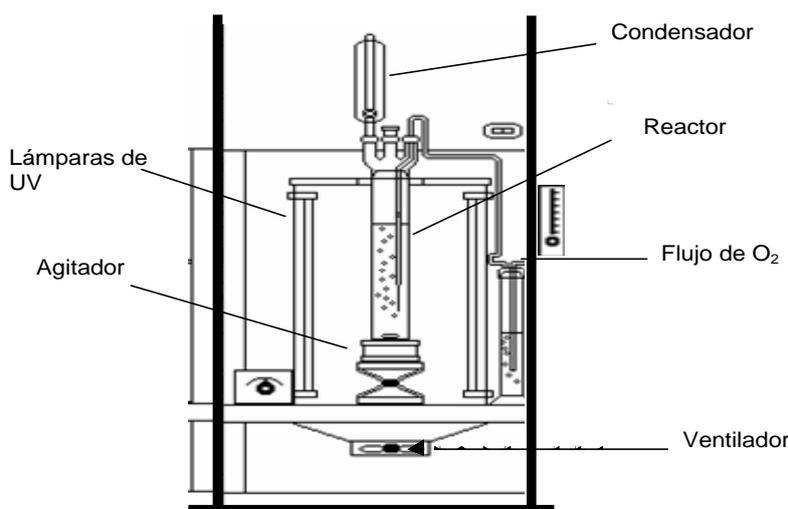


Fig. 1. Diagrama del sistema foto-catalítico para la degradación del fenol.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de los foto-catalizadores

La presencia de la fase anatasa en las muestras fue establecida por espectroscopia Raman. El TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 da los picos característicos en la región de 100-800 cm<sup>-1</sup> (Fig. 2). Los picos a 140, 395, 516 y 640 cm<sup>-1</sup> son atribuidos a los cristales de anatasa, mientras que el pico a 446 cm<sup>-1</sup> corresponde a la fase rutilo. Dos muestras de películas con y sin TiO<sub>2</sub> P-25 preparadas por el método sol-gel fueron analizadas mediante Raman. La muestra con TiO<sub>2</sub> P-25 muestra una porción del pico más intenso a aproximadamente 140 cm<sup>-1</sup>, en cambio para la muestra sin TiO<sub>2</sub> P-25 el pico no fue observado. También se tomaron espectros a las muestras que fueron calcinadas para obtener los cristales de anatasa. Es sabido que cuando la película de gel compuesta por un precursor de titanio se calcina, se forma la película de TiO<sub>2</sub> (Djaoued y col., 2002), y de este modo se encapsula el TiO<sub>2</sub> P-25. Como se puede observar en la Fig. 3, la película calcinada sin TiO<sub>2</sub> P-25 da picos menos intensos que las películas que si tienen TiO<sub>2</sub> P-25.

Se tomaron imágenes ópticas de las películas depositadas sobre portaobjetos. La Fig. 4 es una imagen de la muestra con 15 % peso de TiO<sub>2</sub> P-25, que se tomó con un objetivo de 5X. En esta película denominada como F-P25/15, las partículas de TiO<sub>2</sub> P-25 pueden ser observadas claramente como puntos oscuros. En películas que contienen una gran cantidad de Degussa P-25 se esperaría que tuvieran más foto-actividad ya que este material es la forma más foto-activa del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, al agregarse altas cantidades de anatasa comercial se producen amontonamientos que reducen el área superficial disponible (Yu y col., 2000).

La imagen AFM de superficie de la película con 15 % peso de P-25 después de calcinarla se muestra en la Fig. 5. Observaciones de AFM mas detalladas confirman el aumento en el numero de cristales de TiO<sub>2</sub> P-25. Estas partículas forman un agrupamiento sobre la superficie, en cambio, la superficie de las películas de TiO<sub>2</sub> sin P-25 es más uniforme y el tamaño de las características superficiales es literalmente bajo.

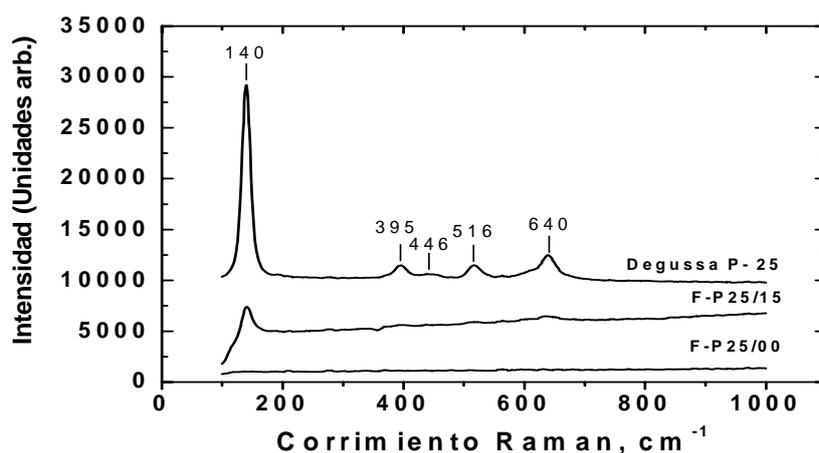


Fig. 2. Espectro Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico y el polvo de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

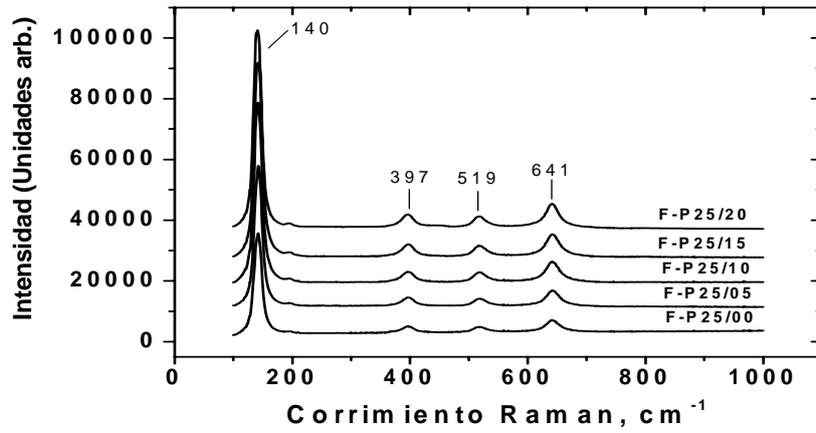


Fig. 3. Espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> con diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

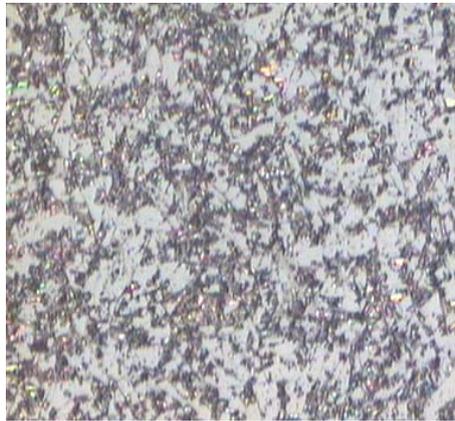


Fig. 4. Imagen microscópica de la película delgada de TiO<sub>2</sub> con 15 % peso de Degussa P-25 (F-P25/15).  
\*La imagen es mostrada con un objetivo de 5x.

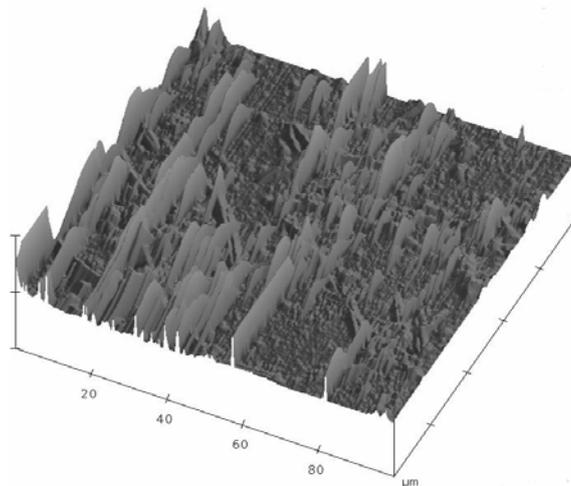


Fig. 5. Imagen AFM de la película delgada de TiO<sub>2</sub> con 15 % peso de Degussa P-25 (F-P25/15). El área observada es de 100x100 μm<sup>2</sup>.

### 3.2. Fotodegradación del fenol usando películas delgadas F-P25

La foto-actividad de las películas F-P25 fue evaluada examinando la descomposición del fenol con respecto al tiempo, cabe mencionar que el volumen inicial de la solución fue de 100 mL con una concentración de 150 ppm. La técnica de cromatografía de gases fue utilizada para determinar la concentración del fenol. La

cantidad de fenol remanente como una función del tiempo de radiación es mostrada en la Fig. 6. Después de 6 h de radiación, se removieron entre 30 y 55 ppm de fenol. La película sin TiO<sub>2</sub> P-25 (F-P25/00) solo muestra un porcentaje de degradación del fenol cercano al 21%. Esto es debido a que la película delgada de TiO<sub>2</sub> en los micro-rodillos también esta compuesta de la fase anatasa.

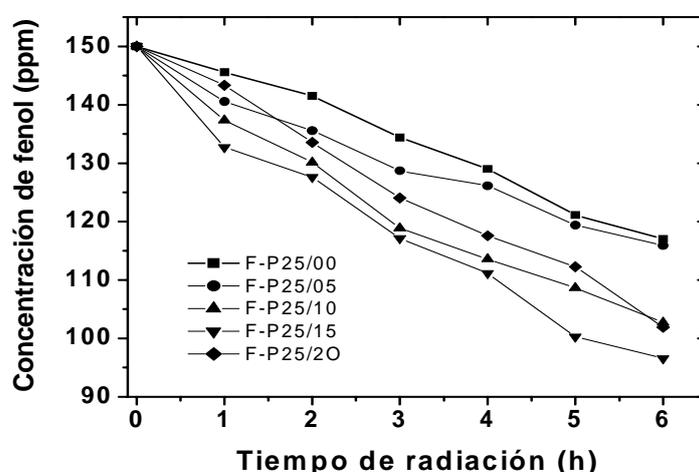


Fig. 6. Degradación foto-catalítica de fenol en las películas F-P25.

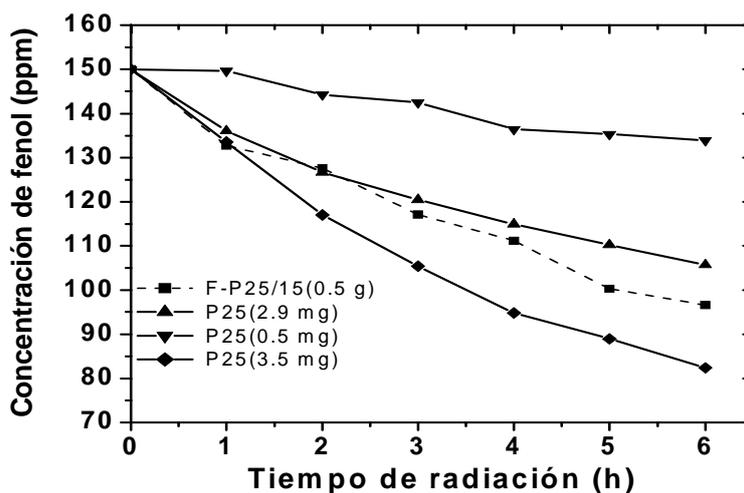


Fig. 7. Degradación foto-catalítica de fenol usando: (■) 0.5 g de F-P25/15, (▲) 2.9 mg de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, (▼) 0.5 mg de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 y (◆) 3.5 mg de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

### 3.3 Efecto de la cantidad de $\text{TiO}_2$ P-25 en las películas delgadas F-P25

Los efectos de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  P-25 pueden también observarse en la Fig. 6. El porcentaje en peso final presente en las películas fue de 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 % Peso, donde el balance porcentual se hace con respecto a la película de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados de la prueba de degradación del fenol con el catalizador que contiene un 5 % peso de Degussa P-25 indican que la concentración de fenol disminuyó hasta 116 ppm después de 6 h de reacción. En la muestra que tiene un 10 % peso aparentemente se aumenta la degradación del fenol, ya que se detectaron 103 ppm de este compuesto. El análisis de las muestras de reacción por GC indican la presencia de otros picos que corresponden a otros compuestos orgánicos generados en el transcurso del experimento. Los resultados para la muestra con 15 % peso muestran una alta degradación del fenol, 96 ppm después de 6 h de irradiación. Sin embargo, para la muestra con 20 % Peso la velocidad de remoción fue tan baja como la observada en la muestra de 10 % Peso. La degradación final de fenol para las muestras F-P25/10 y F-P25/20 fue muy similar. La muestra de 20 % Peso es una película opaca, por consiguiente, esta podría absorber una pequeña cantidad de luz extra y solo incrementa la foto-degradación modestamente comparándose su actividad con la muestra que contiene 10 % peso.

### 3.4. Foto-degradación de las películas delgadas contra la foto-degradación de las dispersiones

El resultado de la foto-actividad para la película delgada con 15 % Peso y los resultados de las dispersiones fueron comparadas y mostradas en la Fig. 7. Las dispersiones consisten de 0.5 y 2.9 mg de  $\text{TiO}_2$  P-25 mezclados con una solución de

150 ppm de fenol. Estas cantidades de  $\text{TiO}_2$  fueron aproximadamente las mismas cantidades de  $\text{TiO}_2$  P-25 y  $\text{TiO}_2$  P-25+ $\text{TiO}_2$  presentes en 0.5 g de micro-rodillos de vidrio con película de la muestra con 15 % Peso. Los análisis de GC de las dispersiones muestran solo 16 y 44 ppm de fenol degradado después de 6 h de irradiación, para 0.5 mg y 2.9 mg de  $\text{TiO}_2$  P-25 disperso. Mientras que 0.5 g de la película delgada F-P25/15 muestra una degradación de 54 ppm en el mismo tiempo.

Esto indica que el sistema de la película delgada fue capaz de degradar el fenol tan rápido como el sistema de la dispersión. El efecto de una mayor cantidad de polvo  $\text{TiO}_2$  P-25 (3.5 mg) puede apreciarse también en la Fig. 7. Esta dispersión de  $\text{TiO}_2$  P-25 muestra una concentración de fenol de 82.4 ppm después de 6 h de irradiación. No se continuaron los experimentos hasta agotar todo el fenol debido a que en algunos casos se necesitarían muchas horas o inclusive días.

Con respecto a la pequeña diferencia de polvo P-25 entre las últimas dispersiones, podemos darnos cuenta que la geometría y la absorbancia, así como la cantidad, son muy importantes y pueden diferir algo entre las dispersiones y las películas. De hecho, las muestras de polvo podrían absorber más luz que las muestras de películas porque estas no han sido optimizadas en términos de grosor, porosidad y densidad. Sin embargo, nosotros no hemos llevado a cabo un análisis de los productos de la degradación, pero si estos productos son diferentes en las películas y las dispersiones, entonces esto podría permitir una optimización de este proceso propuesto. Además, películas rugosas y porosas de  $\text{TiO}_2$  con cierta selectividad de tamaño de poro podrían tener ventajas en la descomposición de componentes indeseables de la mezcla. Con la encapsulación de  $\text{TiO}_2$  P-25 dentro de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ , podría ser posible la optimización de los dos componentes de la película compuesta al adicionar más partículas activas de  $\text{TiO}_2$

(Djaoued y col., 2002). Hemos comprobado que al incorporar anatasa comercial dentro de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, se tienen ventajas en la foto-descomposición con TiO<sub>2</sub>, ya que se elimina una etapa de filtrado en el proceso, lo que permite hacerlo más eficiente. Por otro lado, los mecanismos de foto-degradación del fenol y otros compuestos similares son conocidos en la literatura (William y col., 2004, Peiró y col., 2001, Santos y col., 2002), y la información podría ser aplicada a la caracterización de los posibles intermediarios de esta foto-reacción química.

### Conclusiones

Se confirmó por espectroscopia Raman y microscopia AFM, la preparación de películas de TiO<sub>2</sub> con un contenido variable del material TiO<sub>2</sub> P-25. Se ha demostrado que al calcinar las muestras a 450°C fue suficiente para lograr la fase anatasa y activar todo el material foto-catalítico sobre la película. Con el uso de micro rodillos de vidrio con película delgada que contienen 15 % Peso de TiO<sub>2</sub> P-25 se logró una alta degradación en 6 h de irradiación. La formación de productos de la degradación fue evidente dentro de este tiempo. Esto también indica que tales productos pueden experimentar una cierta fotólisis. Después de 2 h de irradiación, el nivel de degradación de la película delgada F-P25/15 fue alta comparado con el nivel de degradación obtenido con la dispersión de 2.9 mg de TiO<sub>2</sub>. Este trabajo continúa con la optimización de las películas compuestas y el estudio de la cinética de la foto-degradación. En suma, la diferenciación entre rugosidad y grosor de las películas podría ser explorada para determinar los parámetros óptimos, eficientando así la foto-degradación de compuestos orgánicos.

### Referencias

- Adams, W. A., Bakker, M., Macias, T. y Jefcoat, A. I. (2004). Synthesis and characterization of mesoporous silica films encapsulating titanium dioxide particles in the photodegradation of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Hazardous Materials B112*, 253-259.
- Arabatzis, I. M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, Mc. y Falaras, P. (2002). Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 149, 237-245.
- Chen, J., Eberlein, L. y Langford, C.H. (2002). Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO<sub>2</sub> supported on a zeolite. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 148, 183-189.
- Djaoued, Y., Badilescu, S., Ashirt, P.V., Bersani, D., Lottici, P.P. y Bruning, R. (2002). Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 24, 247-254.
- Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H. y Serpone, N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 117-129.
- Kaliwoh, N., Zhang, J. y Boyd, I. W. (2002). Characterization of TiO<sub>2</sub> deposited by photo-induced chemical vapour deposition. *Applied Surface Science* 186, 241-245.
- Karches, M., Morstein, M., Von Rohr, P. R., Pozzo, R. L., Giombi, J. L. y Baltanás, M.A. (2002). Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. *Catalysis Today* 72, 267-279.
- Kim, S. B. y Hong, S.C. (2002). Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 35, 305-315.

- Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. y Hermann, J.M. (2003). Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols. *Thin Solid Films* 429, 13-21.
- Langlet, M., Kim, A., Audier, M. y Herrmann, J.M. (2002). Sol-Gel Preparation of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films on Polymer Substrates. *Journal of Sol-Gel Science & Technology* 25, 223-234.
- Lee, J., Kim, M. y Kim, B. (2002). Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass-tubes of UV lamps. *Water Research* 36, 1776-1782.
- Mele, G., Ciccarella, G., Vasapollo, G., García-López, E., Palmesano, L. y Schiavello, M. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> samples impregnated with Cu(II)-phthalocyanine. *Applied Catalysis B: Environmental* 38, 309-319.
- Mergel, D., Buschendorf, D., Eggert, S., Grammes, R. y Samsel, B. (2000). Density and refractive index of TiO<sub>2</sub> films prepared by reactive evaporation. *Thin Solid Films* 371, 218-224.
- Nakamura, M., Kato, S., Aoki, T., Sirghi, L. y Hatanaka, Y. (2001). Formation mechanism for TiO<sub>x</sub> thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixture gas plasma. *Thin Solid Films* 401, 138-144.
- Peiró, A. M., Ayllón, J. A., Peral, J. y Doménech, X. (2001). TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 359-373.
- Rachel, A., Subrahmanyam, M. y Boule, P. (2002). Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 301-308.
- Robert, D., Piscopo, A., Heintz, O. y Weber, J.V. (1999). Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fiber by using artificial and natural light. *Catalysis Today* 54, 291-296.
- San, N., Hatipoglu, A., Kocturk, G. y Cinar, Z. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 146, 189-197.
- Santos, A., Yustos, P., Rodríguez, S. y García-Ochoa, F. (2002). Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 97-113.
- Watanabe, A., Tsuchiya, T., e Imai, Y. (2002). Selective deposition of anatase and rutile films by KrF laser chemical vapor deposition from titanium isopropoxide. *Thin Solid Films* 406, 132-137.
- Wu, Ch., Tzeng, L., Kuo, Y. y Shu, Ch. H. (2002). Enhancement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film via surface modification of the substrate. *Applied Catalysis A: General* 226, 199 - 211.
- Yamamoto, S., Sumita, T., Miyashita, A. y Naramoto, H. (2001). Preparation of epitaxial TiO<sub>2</sub> films by pulsed laser deposition technique. *Thin Solid Films* 401, 88-93.
- Yu, J. C., Yu, J. y Zhao, J. (2002). Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 3143.
- Yu, J., Zaho, X. y Zaho, Q. (2000). Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Material Science Letters* 19, 1015-1017.
- Yu, J., Zhao, X. y Zhao, Q. (2000). Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* 379, 7-14.
- Zeman, P. y Takabayashi, S. (2002). Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films sputtered on unheated substrate. *Surface and Coating Technology* 153, 93-99.