

IMPLEMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO PARA LA PREVENCIÓN
DEL DESLUSTRADO EN PIEZAS DE ORO EXPUESTAS A CONTAMINACIÓN CON H₂S

LAURA LILIANA PORTELA GÓNGORA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2016

IMPLEMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO PARA LA PREVENCIÓN
DEL DESLUSTRADO EN PIEZAS DE ORO EXPUESTAS A CONTAMINACIÓN CON H₂S

LAURA LILIANA PORTELA GÓNGORA

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR
Dr. Sc. Cesar Quiñones
Docente Investigador Universidad de América

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2016

Nota de Aceptación (Dirección de Investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá D.C., Septiembre de 2016

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora.

Dedico este trabajo de grado, a Dios y a la Virgencita por hacer posible que la maravillosa fuerza de su amor me acompañe siempre.

A mi mamá, por ser el ángel que guarda la fe que tengo en todos mis sueños, a ella, mujer extraordinaria que se lo merece todo.

A mi papá por coserme fuertemente alas grandes y guiarme en el vuelo, regalo de un gran hombre, a quien siempre voy a estar agradecida.

A mi abuelita por su dedicada intervención con el cielo para que todo encuentre la mejor manera de darse. Tenerla es tener un tesoro en mi vida.

Y a ti amor mío por tomarme de la mano y recorrer junto a mí el comienzo de un camino que espero sea muy largo y exitoso a tu lado.

Con todo mi amor, Laura Portela

AGRADECIMIENTOS

A mi tía y madrina María Portela, una mujer poderosa que desde mi nacimiento me ha cuidado y llenado de amor; que desde el cielo ha estado siempre ahí, vigilando mis sueños y recordándome lo importante que es no darse por vencida y saber combinar la valentía y la compasión para hacer de mí la mujer que ella siempre quiso que fuera.

A mi maestro y director, el Dr. Sc. Cesar Quiñones quien con su guía siempre en excelencia, hizo posible el desarrollo y culminación de un trabajo de grado que me llena de orgullo y satisfacción. Gracias por siempre contar con las herramientas necesarias y la palabra justa en momentos de dificultad, gracias por creen en mí y en mis capacidades y gracias por implantar en mi mente el amor y el respeto que se le debe tener a la ciencia. Mi eterna admiración por su manera de ver la vida y de influir en la mía dando como resultado mi crecimiento personal y profesional.

A mi profesor, MSc. Andrés Loaiza por ser actor fundamental en el desarrollo de éste proyecto, ya que contribuyó con su tiempo, disposición, dedicación y experiencia para darle el toque especial del que goza el trabajo y que sin él no hubiera sido posible. Ha sido un placer trabajar con tan linda e inteligente persona.

A mi amigo y mentor, el Dr. Gabriel Navas; porque sin reparos me dio su voto de confianza y apostó por mí y mi carrera de todas las formas, incentivándome en todo momento a dar la mejor versión de mí y a tener el entusiasmo suficiente para llevar a cabo todo lo que me propongo. Gracias por ser ejemplo y fuente de cariño.

Al corazón desinteresado de Magnolia Ospina, quien me extendió su mano en el momento de mi carrera en que más lo necesitaba, a su sonrisa tierna y al apoyo incondicional que ella y su esposo me han brindado, haciéndome sentir siempre como si estuviera en mi casa.

A mis padres, a mis abuelos, a mis tíos y a mi primitos; personas a quien amo con todo mi corazón y agradezco todos los días por ser partícipes en mi formación, por hacerme sentir importante y valiosa, como ellos lo son para mí. Gracias a ellos por ser el motor que me impulsa en todo lo que hago y deseo. Soy un conjunto de las cosas que ellos me han regalado.

A mi gran amiga Natalia Zuluaga, infinitas gracias por la escucha, las palabras, los consejos, la alegría, la música, las risas, los abrazos, los nervios, (...), por TODA la amistad. Porque gracias a cosas que solo ella y yo sabemos, la siento como la hermana que no tuve.

Al Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos, porque gracias a que me dieron la oportunidad de pertenecer a este gran equipo de trabajo, aprendí lo que es la investigación y las recompensas que ésta trae si se hace en excelencia, responsablemente y con un cariño especial; acompañado de personas que eventualmente se convierten en una segunda familia.

Especialmente agradezco a mi querida compañera, Ivonne Valero, por su ayuda y colaboración en este proceso. Deseo sinceramente que la vida le devuelva con creces todas las buenas intenciones con las que desinteresadamente ha ido abriendo puertas a los demás.

Infinitas gracias a Blanca Segura y a Fabio Quiñones; hermosos seres que me han ayudado de todas las formas y que me han abrigado siempre en buenos deseos, oraciones, consejos y palabras de aliento que siempre llevaré guardadas en el corazón.

Tengo el corazón lleno de agradecimientos al cielo y a la vida que me han consentido a lo largo de estos 22 años dándome tantas bendiciones que hoy puedo atesorar con la esperanza de que siga siendo así hasta el día que se decida.

Por último, quiero agradecer al destino y a la coincidencia por poner a mi alcance cosas por las que naturalmente siento pasión; en este caso por darme la posibilidad de unir la Ingeniería Química con la conservación de piezas de arte precolombinas, que nos unen con el mundo de nuestros antepasados, un mundo lleno de mística y asombro, con el que particularmente siento una conexión especial; y del cual quiero hacer parte contribuyendo al trabajo que se realiza para que su huella no sea olvidada.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	19
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	20
1.1.1 Fotocatálisis Heterogénea en fase gaseosa	22
1.1.2 Dióxido de Titanio	23
1.2 SULFURO DE HIDRÓGENO	24
1.3 SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS	25
1.3.1 Sensor	25
1.3.2 Dispositivo DAQ	25
1.3.3 PC y Software	26
1.3.3.1 LabVIEW	26
1.4 PELICULAS DE ORO Y PLATA	27
1.4.1 Evaporación al vacío	27
1.4.2 Pulverización Catódica (Sputtering)	28
1.5 CORROSIÓN	29
1.5.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	30
1.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	31
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE ORO Y PLATA	33
2.1.1 Elaboración de películas de plata	33
2.1.2 Elaboración de películas de oro por evaporación al vacío	34
2.2 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE CÁMARA DE CORROSIÓN	36
2.2.1 Diseño de la cámara de corrosión	36
2.2.2 Construcción de la cámara de corrosión	37
2.3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO	38
2.3.1 Diseño del dispositivo fotocatalítico	38
2.3.2 Construcción del dispositivo fotocatalítico	39
2.3.2.1 Elaboración de películas de TiO ₂	40
2.3.2.2 Prueba de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO ₂	40
2.4 PRUEBAS DE CORROSIÓN	42
2.4.1 Obtención de sulfuro de hidrogeno (H ₂ S)	42
2.4.2 Realización de las pruebas de corrosión	44
2.5 ADECUACIÓN DE SISTEMA DE ALARMA	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1 PELICULAS DE ORO Y PLATA OBTENIDAS	47

3.2 PELICULAS DE TiO ₂ OBTENIDAS	47
3.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN	49
3.3.1 Fuente de H ₂ S	49
3.3.2 Sistema de alarma	49
3.3.3 Estudio de corrosión por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	50
3.3.4 Caracterización morfológica por Microscopía de Fuerza Atómica	57
4. CONCLUSIONES	59
5. RECOMENDACIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	71

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en el TiO_2 .	21
Figura 2. Partes de un sistema DAQ.	25
Figura 3. Principio del sputtering.	28
Figura 4. Principio del AFM.	30
Figura 5. Ejemplo de diagrama de Nyquist.	32
Figura 6. Sputter utilizado en la elaboración de películas de Ag.	33
Figura 7. Curva de corriente vs tiempo durante el proceso de deposición de películas de Au por evaporación al vacío.	35
Figura 8. Cámara de corrosión.	37
Figura 9. Dispositivo fotocatalítico.	39
Figura 10. Reactor utilizado en fotodegradación.	41
Figura 11. Prueba de corrosión sin dispositivo fotocatalítico.	44
Figura 12. Prueba de corrosión con dispositivo fotocatalítico.	44
Figura 13. Panel frontal del sistema de alarma.	45
Figura 13. Películas de oro y plata.	47
Figura 14. Película de TiO_2 .	49
Figura 15. Zonas claras y brillantes de la película de oro expuesta a corrosión por 4 horas sin dispositivo.	52
Figura 16. Circuito RC equivalente.	53
Figura 17. Imágenes AFM de las películas de oro expuesta a corrosión con y sin dispositivo.	58

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Curva de calibración para el azul de metileno.	48
Gráfica 2. Fotodegradación de azul de metileno.	48
Gráfica 3. Espectros de impedancia tomados a películas de plata.	50
Gráfica 4. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a corrosión con H ₂ S sin dispositivo.	51
Gráfica 5. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 1 hora de corrosión con H ₂ S con y sin dispositivo.	53
Gráfica 6. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 2 horas de corrosión con H ₂ S con y sin dispositivo.	53
Gráfica 7. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 4 horas de corrosión con H ₂ S en la zona clara con y sin dispositivo.	54
Gráfica 8. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 4 horas de corrosión con H ₂ S en la zona opaca con y sin dispositivo.	54
Gráfica 9. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 6 horas de corrosión con H ₂ S con y sin dispositivo.	55

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Características del alto vacío previo a la deposición.	34
Tabla 2. Parámetros para la elaboración de películas de Ag.	34
Tabla 3. Características de la evaporación al vacío para la elaboración de películas de Au.	35
Tabla 4. Dimensiones de la cámara de corrosión.	36
Tabla 5. Materiales utilizados para la construcción de la cámara de corrosión.	37
Tabla 6. Dimensiones del dispositivo fotocatalítico.	38
Tabla 7. Componentes del dispositivo fotocatalítico.	39
Tabla 8. Composición de la suspensión de TiO ₂ .	40
Tabla 9. Parámetros deposición de películas de TiO ₂ .	40
Tabla 10. Datos de la curva de calibración de azul de metileno.	41
Tabla 11. Datos para la obtención de H ₂ S.	42
Tabla 12. Parámetros de las pruebas de corrosión.	45
Tabla 13. Obtención de H ₂ S.	49
Tabla 14. Valores de resistencia de las medidas de EIS a las películas de plata expuestas a contaminación sin dispositivo.	56
Tabla 15. Valores de resistencia de las medidas de EIS a las películas de oro expuestas a contaminación con H ₂ S.	56
Tabla 16. Porcentajes de disminución de las resistencias en las películas de oro.	56

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Volumen.	41
Ecuación 2. Densidad.	41
Ecuación 3. Partes por millón.	42
Ecuación 4. Molaridad.	42

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de limpieza del sustrato.	72
Anexo B. Planos de la cámara de corrosión.	73
Anexo C. Planos del dispositivo fotocatalítico.	74
Anexo D. Circuito eléctrico del dispositivo fotocatalítico.	75
Anexo E. Preparación de suspensión de TiO ₂ .	76
Anexo F. Realización de películas de TiO ₂ .	77
Anexo G. Fotodegradación de azul de metileno.	78
Anexo H. Diagrama de bloques del sistema de alarma.	79
Anexo I. Hoja técnica sensor MQ136-sainsmart.	80
Anexo J. Tabla de distribución t-Student.	82

GLOSARIO

CORRIENTE ALTERNA (AC): corriente eléctrica en la que la magnitud y el sentido varían cíclicamente. La forma de oscilación más comúnmente utilizada es la oscilación senoidal con la que se consigue una transmisión más eficiente de la energía.

CRISTALINIDAD: orden estructural de los átomos de un sólido; tiene una gran influencia en la dureza, la densidad, la transparencia y difusión del material.

DESLUSTRADO: tipo de corrosión que se forma en la capa más externa de los metales como una fina película que opaca su brillo natural, no necesariamente al estar en contacto con el oxígeno, sino con otros contaminantes como los compuestos de azufre.

FRECUENCIA: magnitud que mide el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier fenómeno o suceso periódico. Para calcular la frecuencia de un suceso, se contabilizan un número de ocurrencias de este teniendo en cuenta un intervalo temporal, luego estas repeticiones se dividen por el tiempo transcurrido. La frecuencia se mide en Hertz (Hz).

HUMEDAD RELATIVA: relación entre el volumen de aire y la cantidad de vapor de agua que éste contiene a una determinada temperatura. La humedad relativa es inversamente proporcional a la temperatura y es ésta última la que determina cuánta cantidad de vapor puede contener el aire.

RADIACIÓN ULTRAVIOLETA: radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Esta radiación es parte integrante de los rayos solares y es por excelencia la radiación utilizada en procesos de fotocátalisis heterogénea.

RESISTENCIA ELÉCTRICA: medida de la dificultad para el paso de portadores de carga (Corriente eléctrica) a través de un material conductor. La cantidad inversa es la conductancia eléctrica. La unidad del Sistema Internacional de resistencia eléctrica es el Ohmio (Ω).

SUSTRATO: material físico sobre el que se aplica un dispositivo semiconductor.

SUSPENSIÓN: mezcla heterogénea formada por un sólido en polvo o por pequeñas partículas no solubles que se dispersan en un medio líquido.

RESUMEN

Se implementó un dispositivo fotocatalítico de diseño versátil y de fácil operación con el fin de disminuir la concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S) presente en una cámara de corrosión donde se sometieron a pruebas de corrosión películas de oro y plata realizadas en el laboratorio.

Se experimentó con películas de oro obtenidas por evaporación al vacío con una resistencia de hoja de 5 Ohm y además, con películas de plata obtenidas por Sputtering con una resistencia de hoja de 0,7 Ohm. Dichas películas, fueron sometidas a corrosión en una atmosfera de H_2S , el cual se obtuvo a partir de una sal de sulfuro de sodio nona hidratada ($Na_2S \cdot 9H_2O$) y ácido clorhídrico (HCl) concentrado. Estas pruebas de corrosión se llevaron a cabo en una cámara de corrosión que contaba con un sistema de alarma exterior para fugas de H_2S equipado con un sensor de referencia MQ-136 conectado a un sistema de adquisición de datos que contaba con hardware y software de la compañía National Instruments.

Para la degradación del gas y por lo tanto, para la disminución de la corrosión en las películas se implementó el dispositivo con un arreglo fotocatalítico que cuenta con el dióxido de titanio (TiO_2) soportado en vidrio, LEDs de radiación UV y un ventilador de 9 V y 1in de área. Finalmente, se evaluó la efectividad del dispositivo alcanzando para las películas de oro sometidas a corrosión a 1 hora, 2 horas, 4 horas en zona clara, 4 horas en zona opaca y 6 horas sin y con dispositivo, disminuciones de las resistencias de 24,8%, 46,9%, 38,6%, 45,3% y 76,1% respectivamente; los valores de resistencia fueron medidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Además, para corroborar los anteriores resultados se realizó un estudio morfológico por medio de medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) verificando la disminución del cambio superficial en las películas entre las pruebas de corrosión sin y con dispositivo.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea en fase gaseosa, sulfuro de hidrógeno, evaporación al vacío, Sputtering, deslustrado, metales prehispánicos, AFM, EIS.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, gran parte de las actividades desarrolladas por los museos que cuentan con exposiciones de piezas precolombinas y/o prehispánicas están enfocadas a la conservación y preservación de las mismas. Estas piezas, según el material del que están hechas, sufren diferentes tipos de deterioro. Por ejemplo, las piezas hechas de metales como el oro o la plata, sufren procesos de corrosión que además de desembocar en el daño de las mismas, causan que la pieza en exposición pierda las propiedades que la hacen bella y digna de admiración.

Los profesionales a cargo de que dichos objetos sigan conservando sus propiedades optan por intervenir manualmente en ellas con drásticos y costosos tratamientos. La manipulación directa de los metales hace que éstos estén en mayor riesgo de sufrir un desgaste temprano ya que su estructura física y química se ha debilitado debido a la exposición a los contaminantes y condiciones del ambiente desde el siglo XV antes de Cristo, pues su manufactura se remonta a la época prehispánica resaltando un importante legado orfebre.

El proteger, conservar y restaurar los bienes de interés cultural que hacen parte del patrimonio cultural de un país, es una tarea de fundamental importancia que resalta y preserva la identidad cultural de la humanidad. Estas piezas hacen posible estudiar, describir e interpretar los objetos que nos han legado las civilizaciones antiguas que habitaron nuestro territorio, mostrando de una forma tangible cuales eran sus costumbres, creencias, vestuarios, su manera de relacionarse con su entorno y todo lo que tiene que ver con una sociedad que habitó nuestro país cientos de años atrás y que merece que su magia no sea olvidada.

Con el fin de cumplir con el propósito moral del proyecto, es necesario el manejo de temas como la fotocatalisis, la construcción de dispositivos de manejo del aire, técnicas electroquímicas, caracterización, instrumentación, desarrollo de software, corrosión, síntesis de películas y por último creación de fuentes de gas tóxico y manejo del mismo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Implementar un dispositivo fotocatalítico para prevenir el deslustrado en piezas de oro expuestas a contaminación con H₂S.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Elaborar películas de oro por medio de Sputtering para su utilización como muestras en las pruebas de deslustrado.
2. Diseñar una cámara de corrosión con un ambiente de H₂S para llevar a cabo las pruebas de deslustrado.
3. Fabricar un dispositivo que por medio de la fotocatalisis degrade H₂S en la cámara de corrosión.
4. Determinar el avance del deslustrado de las películas de oro por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación (PAOs)¹²³, que se basa en la generación de especies de alto poder oxidante en condiciones suaves⁴ cuando un semiconductor es irradiado con fotones de la longitud de onda adecuada, cuya energía es igual o mayor a la de su ancho de banda⁵. Al haber una absorción de estos fotones, se da la creación dentro del semiconductor de los pares electrón- hueco, los cuales se disocian en electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia⁶, los responsables de que por procesos redox en el fluido externo al semiconductor se produzcan dichas especies oxidantes, en las que se destaca el radical hidroxilo (OH•)⁷. Estas especies son capaces de romper los enlaces de formación de moléculas mucho más grandes, por ejemplo contaminantes orgánicos y/o inorgánicos⁸.

La fotocatalisis se basa en la doble aptitud del catalizador para absorber simultáneamente reactivos y fotones eficientemente⁹. Como en la catálisis heterogénea, la fotocatalisis heterogénea sigue los 5 pasos que se muestran a continuación. La única diferencia reside en el paso 3, en el que en lugar de activación por calor, la fotocatalisis implica la activación del sólido por partículas de energía electromagnética (fotones)¹⁰.

¹ PROUSEK, Josef. Advanced oxidation processes for water treatment. *Photochemical Processes. Chemical Processes*. En: *Chemické Listy*. Junio, 1996, vol. 90, p. 229-237.

² DEMEESTERE, Kristof; DEWULF, Jo y VAN LANGENHOVE, Herman. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic. En: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Septiembre, 2007, vol. 37, p. 489-538.

³ LELARIO, Filomena, *et al.* Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrim in water. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Mayo, 2016, vol. 321, p. 187-201.

⁴ GAYA, Umar Ibrahim y ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Marzo, 2008, vol. 9, p. 1-12.

⁵ OHTANI, Bunsho. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Diciembre, 2010, vol. 11, p. 157-178.

⁶ HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. En: *Catalysis Today*. Junio, 1995, vol. 24, p. 157-164.

⁷ GAYA, Umar Ibrahim. Principles of heterogeneous photocatalysis. En: *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Países Bajos: Springer, 2014. p. 1-34.

⁸ *Ibid.*, p. 19.

⁹ HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Junio, 2010, vol. 99, p. 461-468.

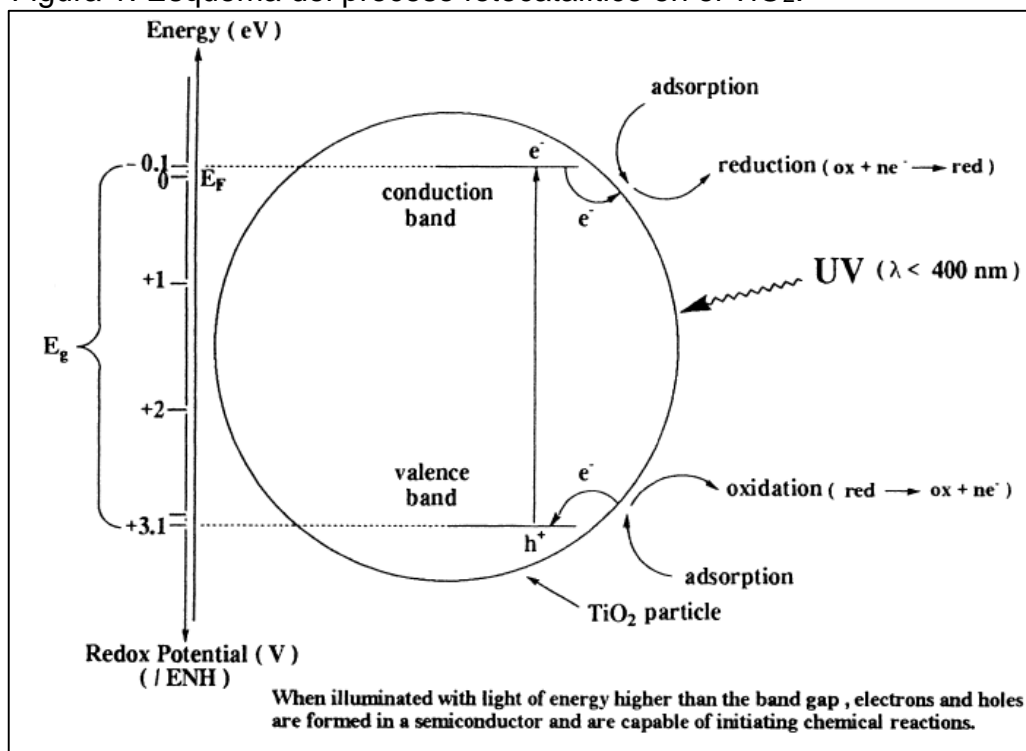
¹⁰ HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Julio, 2010, vol. 216, p. 85-93.

Etapas de un proceso fotocatalítico heterogéneo:

1. Transferencia de los reactivos (fotones) desde el fluido exterior.
1. Adsorción de los reactivos (fotones) en la superficie del catalizador.
1. Reacción en la fase de adsorción
 - 1.1 Absorción de los fotones por el sólido.
 - 1.2 Creación fotoinducida de los pares electrón-hueco.
 - 1.3 Reacciones de transferencia electrónica (neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones de superficie, ...)
1. Desorción de productos finales.
2. Eliminación de los productos finales en el fluido exterior.

El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea ha sido abordado en gran variedad de estudios; la figura 1 muestra uno de los esquemas tradicionales que se emplean para la explicación del proceso fotocatalítico en el semiconductor utilizado por excelencia en la fotocatalisis heterogénea, el dióxido de titanio (TiO_2)¹¹.

Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en el TiO_2 .



Fuente: HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *En: Catalysis Today*. Octubre, 1999, vol. 53, p. 115-129.

¹¹ GAYA, Umar Ibrahim y ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Marzo, 2008, vol. 9, p. 1-12.

1.1.1 Fotocatálisis Heterogénea en fase gaseosa. La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en varios medios: en fase gaseosa, en líquidos orgánicos puros, en soluciones acuosas¹² y hasta en el tratamiento de aguas residuales¹³, lo que la hace capaz de presentar un comportamiento eficiente en el campo de la química verde o química sostenible¹⁴. Particularmente, la fotocatalisis heterogénea en fase gaseosa se ha ido consolidando en las últimas décadas como una tecnología seria para el tratamiento de aire contaminado de diverso origen^{15,16}; por ejemplo, se ha demostrado que es posible degradar gases que hacen parte de la contaminación actual con procesos fotocatalíticos^{17,18}, incluso en bajas concentraciones¹⁹ y en condiciones de ambientes interiores^{20,21,22}, haciendo uso de dispositivos purificadores de aire cuyo diseño está basado en principios de ingeniería y fenómenos de transporte^{23,24,25}.

¹² HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. En: *Catalysis Today*. Octubre, 1999, vol. 53, p. 115-129.

¹³ REDDY P. Anil Kumar, *et al.* Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. En: *Environment International*. Febrero, 2016, vol. 91, p. 94-103.

¹⁴ HERRMANN, Jean-Marie, *et al.* Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. En: *Journal of Hazardous Materials*. Abril, 2007, vol. 146, p. 624-629.

¹⁵ SANCHEZ, Benigno, *et al.* Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Buenos Aires: Red CYTED, 2001, p. 27-47.

¹⁶ TURCHI, Craig S.; WOLFRUM, Edward J. y MILLER, Richard A. Gas-phase photocatalytic oxidation: Cost comparison with other air pollution control technologies. En: *Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*. Noviembre, 1994, p. 1-4.

¹⁷ DE RICHTER, Renaud y CAILLOL, Sylvain. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Mayo, 2011, vol. 12, p. 1-19.

¹⁸ ANGELO, Joana, *et al.* An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. En: *Journal of Environmental Management*. Septiembre, 2013, vol. 129, p. 522-539.

¹⁹ LYU, Jinze; ZHU, Lizhong y BURDA, Clemens. Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂. En: *Catalysis Today*. Enero, 2014, vol. 225, p. 24-33.

²⁰ DESTAILLATS, Hugo, *et al.* Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Abril, 2012, vol. 128, p. 159-170.

²¹ MO, Jinhan, *et al.* Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. En: *Atmospheric Environment*. Enero, 2009, vol. 43, p. 2229-2246.

²² WANG, Shaobin; ANG H.M. y TADE, Moses O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. En: *Environment International*. Marzo, 2007, vol. 33, p. 694-705.

²³ PAZ, Yaron. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Mayo, 2010, vol. 99, p. 448-460.

²⁴ ZHONG, Lexuan y HAGHIGHAT, Fariborz. Photocatalytic air cleaners and materials technologies- Abilities and limitations. En: *Building and Environment*. Abril, 2015, vol. 45, p. 1-13.

²⁵ OLA, Oluwafunmilola y MAROTO-VALER, M. Mercedes. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Junio, 2015, vol. 24, p. 16-42.

El H₂S es un contaminante gaseoso que por su toxicidad y poder corrosivo²⁶, se ha sometido a degradación por medio de fotocatalisis heterogénea²⁷²⁸, la cual ha arrojado buenos resultados en la disminución de la concentración del H₂S cumpliendo con los niveles regulados y aceptados por normativas²⁹.

1.1.2 Dióxido de Titanio. El semiconductor por excelencia para llevar a cabo el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio (TiO₂)³⁰³¹³². Este material tiene un alto poder oxidante, estabilidad química, no es tóxico, es barato y es de fácil accesibilidad³³. El TiO₂ es un semiconductor de amplio band gap que requiere de excitación por una longitud de onda menor a 400nm³⁴, lo que hace posible que se dé la formación de pares electrón-hueco por radiación UV³⁵; así al disponer de este tipo de radiación de forma artificial se abre paso al uso de diferentes diseños donde se puede hacer uso del TiO₂ en varios tipos de soporte³⁶ para una gran diversidad de aplicaciones ambientales y energéticas³⁷; como la degradación de contaminantes gaseosos³⁸, incluido el H₂S³⁹.

²⁶ CANELA, Maria C.; ALBERICI, Rosana M. y JARDIM, Wilson F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Enero, 1998, vol. 112, p. 73-80.

²⁷ ALONSO-TELLEZ, Angela, *et al.* A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H₂S over TiO₂. En: Applied Catalysis B: Environmental. Abril, 2012, vol. 115-116, p. 209-218.

²⁸ KATAOKA, Sho, *et al.* Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on Surface of TiO₂. En: Applied Catalysis B: Environmental. Junio, 2005, vol. 61, p. 159-163.

²⁹ PORTELA, Raquel, *et al.* Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. En: Catalysis Today. Abril, 2010, vol. 151, p. 64-70.

³⁰ FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong y TRYK, Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface Science Reports. Octubre, 2008, vol. 63, p. 515-582.

³¹ FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. y TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Marzo, 2000, vol. 1, p. 1-21.

³² FUJISHIMA, Akira y ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. En: C. R. Chimie. Octubre, 2005, vol. 9, p. 750-760.

³³ NAKATA, Kazuya, *et al.* Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. En: Electrochimica Acta. Marzo, 2012, vol. 84, p. 103-111.

³⁴ PARK, Hyunwoong, *et al.* Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Junio, 2013, vol. 15, p. 1-20.

³⁵ OCHIAI, Tsuyoshi y FUJISHIMA, Akira. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Julio, 2012, vol. 13, p. 247-262.

³⁶ HENDERSON, Michael A. A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. En: Surface Science Reports. Junio, 2011, vol. 66, p. 185-297.

³⁷ NAKATA, Kazuya y FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Junio, 2012, vol. 13, p. 169-189.

³⁸ VERBRUGGEN, Sammy W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Julio, 2015, vol. 24, p. 64-82.

³⁹ PORTELA, Raquel, *et al.* Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. En: Catalysis Today. Septiembre, 2007, vol. 129, p. 223-230.

1.2 SULFURO DE HIDRÓGENO

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro e inflamable a temperatura y presión ambiente⁴⁰. Se percibe a bajas concentraciones con un olor a huevos podridos⁴¹ y a altas concentraciones es muy tóxico⁴².

Además de producirse por procesos naturales como en gases volcánicos, gas natural, crudo, aguas termales y descomposición de materia orgánica⁴³; el sulfuro de hidrógeno también es producido por actividades humanas⁴⁴, por ejemplo en los gases producidos por los combustibles de transporte como el diésel, la gasolina y los combustibles para avión⁴⁵. Otra manera de contribuir a las concentraciones de H₂S en el ambiente es por medio de la industria y usualmente es un producto no deseado⁴⁶. Las concentraciones en áreas urbanas ocasionalmente pueden llegar a 0,033 ppm con tiempos de residencia de 30 min a 1 hora⁴⁷.

Una de las características de este gas, es que puede producirse bajo condiciones con deficiencia de oxígeno⁴⁸ para efectos experimentales.

Por otro lado, se ha comprobado que el H₂S tiene propiedades corrosivas⁴⁹ y al encontrarse en la atmósfera es capaz de estar en ciertas concentraciones en el ambiente de un museo y ser el responsable de la corrosión o deslustrado de piezas metálicas que se encuentren en exposición dentro de los mismos^{50,51}.

⁴⁰ PATNAIK, Pradyot. Hydrogen Sulfide. En: Handbook of Inorganic Chemicals. Nueva York, McGraw-Hill, 2003, p. 379-428.

⁴¹ EPA, Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Hydrogen Sulfide. (CAS No. 7783-06-4). Washington, DC, 2003, p. 2.

⁴² AGENCY OF TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide. Atlanta, Georgia, 2004, p. 1.

⁴³ PUBCHEM. Hydrogen Sulfide. [en línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hydrogen_sulfide> [citado el 6 de abril de 2016]

⁴⁴ AGENCY OF TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Hydrogen Sulfide-ToxFAQs. (CAS No.7783-06-4). Atlanta, Georgia, 2014, p. 1-2.

⁴⁵ FELLAH, Mehmet Ferdi. Adsorption of hydrogen sulfide as initial step of H₂S removal: A DFT study on metal exchanged ZSM-12 clusters. En: Fuel Processing Technology. Enero, 2016, vol. 144, p. 191-196.

⁴⁶ Environmental Health Criteria: Hydrogen Sulfide. World Health Organization. Ginebra, 1981, vol. 3, no. 19. ISBN 92-4-154079-6.

⁴⁷ Ibid., p. 6.

⁴⁸ Air Quality Guidelines for Europe; second edition. World Health Organization. Copenhagen, 2000, vol. 1, no. 91. ISBN 92-890 1358-3.

⁴⁹ SUN, Wei y NESIC Srdjan. A mechanistic model of H₂S corrosion of mild Steel. En: Corrosion Conference & Expo (11-15, marzo: Nashville, Tennessee). Paper No. 07655. Texas, USA. 2007.

⁵⁰ SCOTT, David A. y BOTERO, Clara Isabel. El deterioro de aleaciones de oro y algunos aspectos sobre su conservación. En: Boletín Museo del Oro. Julio-Septiembre, 1990, no. 28, p. 55-73.

⁵¹ INGO, G.M., *et al.* Indoor environmental corrosion of Ag-based alloys in the Egyptian Museum (Cairo, Egypt). En: Applied Surface Science. Enero, 2015, vol. 326, p. 222-235.

1.3 SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Un sistema de adquisición de datos consta de sensores, un dispositivo DAQ o tarjeta de adquisición de datos y un PC con software programable (Figura 2.). Este sistema de medida permite aprovechar las características de los computadores personales en términos de capacidad de almacenamiento, análisis y transmisión de datos, proporcionando una solución de medidas más potente, flexible y rentable⁵².

Los ingenieros y científicos usan la adquisición de datos a nivel industrial y de laboratorio para en la validación y verificación un prototipo de diseño, el diagnóstico y reparación de una máquina, el control, la automatización, el monitoreo; y el análisis de datos⁵³

Figura 2. Partes de un sistema DAQ.



Fuente: NATIONAL INSTRUMENTS. What is Data Acquisition. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/data-acquisition/what-is/esa/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

1.3.1 Sensor. Un sensor, también llamado un transductor, convierte un fenómeno físico en una señal eléctrica que se puede medir. Dependiendo del tipo de sensor, su salida eléctrica puede ser de voltaje, corriente, resistencia u otro atributo eléctrico que varía con el tiempo; pueden requerir componentes adicionales para producir correctamente una señal que puede ser leída con precisión y con toda seguridad por un dispositivo DAQ⁵⁴.

1.3.2 Dispositivo DAQ. El hardware DAQ funciona como un dispositivo que digitaliza señales analógicas entrantes para que un PC pueda interpretarlas. Tiene tres componentes clave, el primero es el circuito de acondicionamiento de señales que manipula una señal para que sea apropiada al entrar al Convertidor Analógico

⁵² NATIONAL INSTRUMENTS. What is Data Acquisition. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/data-acquisition/what-is/esa/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵³ NATIONAL INSTRUMENTS. How People Use NI Data Acquisition. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/data-acquisition/applications/#>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵⁴ NATIONAL INSTRUMENTS. How-To Guide for Most Common Measurements. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/7136/en/#>> [citado el 6 de Abril de 2016]

Digital (ADC); éste puede incluir amplificación, atenuación, filtrado y aislamiento. Existe acondicionamiento de señales integrado a los dispositivos para tipos específicos de sensores⁵⁵. El segundo, un ADC, es un chip que proporciona una representación digital de una señal analógica. Esta señal digital es transferida a un PC a través del tercer componente: un bus, que sirve como la interfaz de comunicación entre el dispositivo DAQ y el PC para pasar instrucciones y datos medidos, el bus de PC más común es el USB. Hay varios tipos de buses y cada uno de ellos ofrece diferentes ventajas para diferentes tipos de aplicaciones⁵⁶.

1.3.3 PC y Software. Un PC con software programable controla la operación del dispositivo DAQ y es usado para procesar, visualizar y almacenar datos de medida⁵⁷. Por otro lado, el software controlador ofrece al software de aplicación la habilidad de interactuar con un dispositivo DAQ⁵⁸. El software de aplicación facilita la interacción entre el PC y el usuario para adquirir, analizar y presentar datos de medidas, puede ser pre-construido o un entorno de programación personalizado que generalmente es usado para automatizar múltiples funciones de un dispositivo DAQ, realizar algoritmos de procesamiento de señales y mostrar interfaces de usuario personalizadas⁵⁹.

1.3.3.1 LabVIEW. Es un entorno de programación gráfico que se utiliza para crear rápida y eficientemente aplicaciones con interfaces de usuario profesionales haciendo uso de iconos y cables intuitivos. Además, ofrece integración con miles de dispositivos y facilita cientos de librerías integradas para análisis avanzados y visualización de datos para crear instrumentos virtuales que se pueden personalizar de acuerdo a las necesidades, se llaman así ya que LabVIEW imita la apariencia y operación de instrumentos físicos. A diferencia de lenguajes de programación basados en texto, LabVIEW hace uso de iconos en vez de líneas de texto y del flujo de datos gráfico; los datos fluyen a través de nodos y eso determina el orden de ejecución⁶⁰.

⁵⁵ NATIONAL INSTRUMENTS. What is Signal Conditioning? [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/10630/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵⁶ NATIONAL INSTRUMENTS. Learn How to Choose the Right Bus for Your Application [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/9401/es/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵⁷ NATIONAL INSTRUMENTS. How to Choose the Right Computer for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13660/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵⁸ NATIONAL INSTRUMENTS. How to Choose the Right Driver Software for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13657/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁵⁹ NATIONAL INSTRUMENTS. How to Choose the Right Application Software for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13656/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

⁶⁰ NATIONAL INSTRUMENTS. LabVIEW™ Core 1 Course Manual. En: Course Software Version 2012. Agosto, 2012, USA.

1.4 PELICULAS DE ORO Y PLATA

Las colecciones de arte prehispánico que están expuestas en museos, se construyeron a partir de metales que hoy se consideran antiguos e históricos⁶¹⁶². Entre estos metales se encuentran el oro y la plata, materiales que fueron ampliamente utilizados por las comunidades indígenas en sus técnicas de orfebrería y objetos de uso cotidiano⁶³⁶⁴.

Para el estudio de estos metales es posible hacer uso de técnicas para elaboración de películas delgadas de los mismos y así utilizarlas como muestras; dichas técnicas reciben el nombre de Métodos de Deposición Física al Vacío (PVD), los cuales se clasifican en procesos soportados en plasma (Pulverización Catódica) y los que no (Evaporación al vacío)⁶⁵.

1.4.1 Evaporación al vacío. Es una de las técnicas de PVD más simples. Básicamente, un material sólido puesto en un crisol, es calentado dentro de una cámara de vacío produciendo presión de vapor hasta que sus átomos alcanzan la energía suficiente para dejar la superficie⁶⁶ y así, dicho vapor del material se condensa en forma de película fina sobre un sustrato frío⁶⁷. El espesor de dicha película se da en un rango de angstroms a micras, y pueden ser de materiales de elementos puros incluidos metales y no metales⁶⁸. La evaporación al vacío es una técnica establecida para la preparación de películas uniformes con buena cristalinidad⁶⁹, su velocidad de deposición es alta, es eficiente en la utilización del material y los costos de operación son bajos respecto a las otras técnicas⁷⁰.

⁶¹ SCOTT, David A. Metallography and ancient metals. En: Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals. Singapur: The J. Paul Getty Trust, 1991. p. 82-85.

⁶² ODDY, Andrew. Gold foil, strip, and wire in the iron age of southern africa. En: Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research. Singapur: The J. Paul Getty Trust, 1994. p. 183-196.

⁶³ PEREA, Alicia, *et al.* Pre-hispanic goldwork technology. The Quimbaya Treasure, Colombia. En: Journal of Archaeological Science. Abril, 2013, vol. 40, p. 2326-2334.

⁶⁴ CESAREO, R, *et al.* Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán; energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment. En: Applied Radiation and Isotopes. Abril-Mayo, 2010, vol. 68, p. 525-528.

⁶⁵ FREY, Hartmut. Vacuum Evaporation. En: Handbook of Thin Films. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2015, p. 13-16.

⁶⁶ AJA INTERNATIONAL, INC. What is thermal evaporation? [en línea] Disponible en < <http://www.ajaint.com/what-is-thermal-evaporation.html>> [citado el 8 de Abril de 2016]

⁶⁷ INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID. Vacuum thermal evaporation [en línea] Disponible en < <http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion.html>> [citado el 8 de Abril de 2016]

⁶⁸ HARDY, Norm. Thin film deposition by thermal evaporation: Essential basics. En: Process Engineer-Semicore Equipment, Inc. Septiembre, 2013.

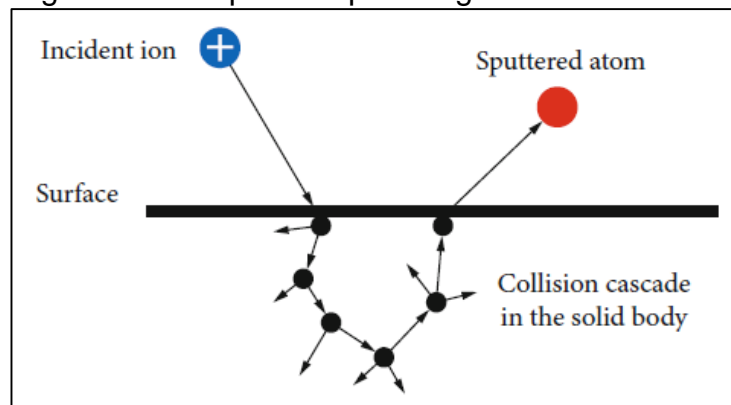
⁶⁹ TOMAKIN, Murat, *et al.* Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature. En: Thin Solid Films. Enero, 2012, vol. 520, p. 2532-2536.

⁷⁰ CHANDER, Subhash y DHAKA, M.S. Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications. En: Physica E. Enero, 2016, vol. 80, p. 62-68.

1.4.2 Pulverización Catódica (Sputtering). Al igual que la evaporación al vacío, el sputtering es una técnica PVD usada para depositar películas muy finas sobre un sustrato, utilizadas en variedad de aplicaciones comerciales y científicas⁷¹⁷².

El proceso empieza cuando dentro de una cámara de vacío que contiene un gas inerte -por lo general argón- se coloca el sustrato y el “target”, material objetivo que recubrirá el sustrato⁷³ y al que se le aplica una carga negativa haciendo que el plasma dentro de la cámara se ilumine⁷⁴⁷⁵. A nivel atómico, electrones libres fluyen desde el target cargado negativamente chocando con la capa electrónica exterior de los átomos de argón haciendo que estos se carguen positivamente convirtiéndose en iones que son atraídos por el target a una alta velocidad y con la energía cinética suficiente para desprender partículas de tamaño atómico del mismo, como se ve en la figura 3⁷⁶⁷⁷. Estas partículas atraviesan la cámara de vacío y se depositan como una película delgada de material en la superficie del sustrato⁷⁸.

Figura 3. Principio del sputtering.



Fuente: FREY, Hartmut. Cathode Sputtering. En: Handbook of Thin Films. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2015, p. 133.

⁷¹ ONO, Tadayoshi; KENMOTSU, Takahiro y MURAMOTO, Tetsuya. Simulation of the Sputtering Process. En: Reactive Sputter Deposition. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 1-39.

⁷² DEPLA, Diederik; MAHIEU, Stijn y GREENE, J.E. Sputter Deposition Processes. En: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 3 ed, Nueva York, William Andrew, 2010, p. 253-296.

⁷³ BERG, S. y NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. En: Thin Solid Films. Abril, 2005, vol. 476, p. 215-230.

⁷⁴ HOFSSÄSS, Hans y ZHANG, Kun. Fundamentals of surfactant sputtering. En: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Mayo, 2009, vol. 267, p. 2731-2734

⁷⁵ MURTHY, M.V. Ramana. Sputtering: the material erosion tool. En: Surface Science. Marzo, 2002, vol. 500, p. 523-544.

⁷⁶ HUGHES, Matt. What is sputtering? En: Process Engineer-Semicon Equipment, Inc. Septiembre, 2013.

⁷⁷ SPROUL, William D.; CHRISTIE, D.J. Y CARTER, D.C. Control of reactive sputtering processes. En: Thin Solid Films. Noviembre, 2005, vol. 491, p. 1.17.

⁷⁸ SMENTKOWSKI, Vincent S. Trends in sputtering. En: Progress in Surface Science. Mayo, 2000, vol. 64, p. 1-58.

1.5 CORROSIÓN

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacciones químicas y electroquímicas limitadas por las condiciones de la atmosfera en la que se dan⁷⁹. Desde un punto de vista estrictamente ingenieril, para los estudios de corrosión se necesita identificar el tipo de ataque que ocurre en la superficie y caracterizar la velocidad de corrosión⁸⁰.

Para el estudio, el monitoreo, la predicción y la prevención de la corrosión en los metales es necesario hacer uso de temas como la termodinámica, la electroquímica y la cinética de corrosión; siendo ésta última la mezcla de los factores que influyen en la velocidad de corrosión y el mecanismo de la misma, en otras palabras el estudio de la dinámica de una reacción química⁸¹.

La corrosión atmosférica es el tipo de corrosión más visible y generalmente es definida como la corrosión de materiales expuestos al aire y sus contaminantes, en lugar de a un medio acuoso⁸²; en algunos casos la atmosfera a la que están expuestos no es necesariamente exterior, sino que también se dan procesos corrosivos en interiores⁸³.

A pesar de que el oro y la plata son metales con resistencia a la corrosión, no están del todo exentos a sufrir el fenómeno⁸⁴ y son objeto del deslustrado cuando están expuestos a atmosferas de alta humedad y compuestos de azufre⁸⁵, la formación de estas finas capas en la superficie producen una coloración café antiestética para el caso del oro⁸⁶⁸⁷ y capas oscuras y opacas para el caso de la plata⁸⁸⁸⁹.

⁷⁹ SCHWEITZER, Philip P. Corrosion of Metallic Materials. En: Metallic Materials. Nueva York, Marcel Dekker, Inc., 2003, p. 11-20.

⁸⁰ PYUN, Su-II y LEE, Jong-Won. Corrosion Studies. En: Progress in Corrosion Science and Engineering II. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2012, p. 80-88.

⁸¹ GROYSMAN, Alec. Corrosion Mechanism and Corrosion Factors. En: Corrosion for Everybody. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 6-10.

⁸² ROBERGE, Pierre R. Environments. En: Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill Professional, 2000, p. 55-85.

⁸³ ROBERGE, Pierre R. Atmospheric Corrosion. En: Corrosion Engineering. McGraw-Hill Professional, 2008, p. 329-390.

⁸⁴ EISENBART, Miriam, *et al.* On the abnormal room temperature tarnishing of an 18 karat gold bulk metallic glass alloy. En: Journal of Alloys and Compounds. Enero, 2014, vol. 615, p. S118-S122.

⁸⁵ MARQUIS, Emmanuelle A., *et al.* Exposing the sub-surface of historical daguerreotypes and the effects of sulfur-induced corrosion. En: Corrosion Science. Febrero, 2015, vol. 94, p. 438-444.

⁸⁶ BASTIDAS, Daniel M., *et al.* An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture. En: Corrosion Science. Abril, 2008, vol. 50, p. 1785-1788.

⁸⁷ MAYERHOFER, K.E., *et al.* Investigations of corrosion phenomena on gold coins with SIMS. En: Applied Surface Science. Septiembre, 2005, vol. 252, p. 133-138.

⁸⁸ HALLETT, K., *et al.* Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum. En: Applied Surface Science. Enero, 2003, vol. 203-204, p. 789-792.

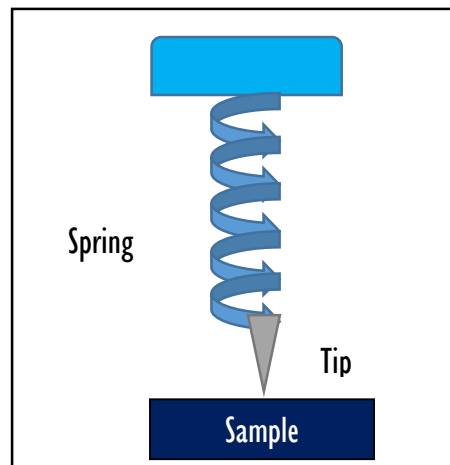
⁸⁹ FREY, T. y KÖGEL, K. Tarnish protection of silver jewels by plasmopolymer coatings. En: Surface and Coatings Technology. Septiembre-Octubre, vol.173-173, p. 902-904.

Existen varias técnicas para el estudio de la corrosión, algunas están enfocadas en el cambio de morfología de la superficie del material atacado como la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y otras enfocadas en principios electroquímicos como la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.5.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los análisis por AFM proveen información valiosa sobre la topografía de los materiales a escala nanométrica⁹⁰, mediante la medición de fuerzas entre una sonda aguda y la superficie a muy corta distancia⁹¹. La sonda está soportada sobre un voladizo flexible⁹². La punta del AFM “suavemente” toca la superficie y registra la pequeña fuerza entre la sonda y la superficie de la muestra⁹³, produciendo una imagen a nivel atómico de la superficie del material⁹⁴.

La medida de la fuerza entre la sonda y la muestra depende de la constante del resorte (stiffness) del voladizo (spring) y la distancia entre la sonda hecha de silicón (tip) y la superficie de la muestra (sample)⁹⁵ como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Principio del AFM.



⁹⁰ BELEC , Lénaïk y JOLIFF, Yoann. Mechanically affected zone in AFM force measurements — Focus on actual probe tip geometry. En: Materials and Design. Mayo, 2016, vol. 104, p. 217-226.

⁹¹ OYARZÚN, Diego P., *et al.* Atomic force microscopy (AFM) and 3D confocal microscopy as alternative techniques for the morphological characterization of anodic TiO₂ nanoporous layers. En: Materials Letters. Febrero, 2016, vol. 165, p. 67-70.

⁹² FU, Weng; VAUGHAN, James y GILLESPIE, Alistair. In situ AFM investigation of gibbsite growth in high ionic strength, highly alkaline, aqueous media. En: Hydrometallurgy. Enero, 2016, vol. 161, p. 71-76.

⁹³ BINNING, G; QUATE, C.F. y GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. En: Physical Review Letters. Marzo, 1986, vol. 56

⁹⁴ BONYÁR, Attila. AFM characterization of the shape of surface structures with localization factor. En: Micron. Mayo, 2016, vol. 87, p. 1-9.

⁹⁵ KOOPS, Richard; VAN VEGHEL, Marijn y VAN DE NES, Arthur. A virtual lateral standard for AFM calibration. En: Microelectronic Engineering. Enero, 2016, vol. 153, p. 29-36.

1.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión⁹⁶, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y midiendo la respuesta correspondiente⁹⁷.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias⁹⁸.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos se analizan mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc⁹⁹, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos; estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”¹⁰⁰.

La impedancia es la expresión equivalente en CA a la resistencia en corriente directa (CD), de igual forma con unidades de Ohms. Sin embargo, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal¹⁰¹.

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de la corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”¹⁰². El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario¹⁰³.

⁹⁶ BOSCH, Rik-Wouter. Electrochemical impedance spectroscopy for the detection of stress corrosion cracks in aqueous corrosion systems at ambient and high temperatura. En: Corrosion Science. Enero, 2005, vol. 47, p. 125-143.

⁹⁷ MACDONALD, Digby D.; SIKORA, Elzbieta y ENGELHARDT, George. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. En: Electrochimica Acta. Diciembre, 1998, vol. 43, p. 87-107.

⁹⁸ OSKUIE, A.A., *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline Steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution. En: Corrosion Science. Abril, 2012, vol. 61, p. 111-122.

⁹⁹ PARK, Su-Moon y YOO, Jung-Suk. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. En: Analytical Chemistry. Noviembre, 2003, vol. 455.

¹⁰⁰ COTTIS, Robert y TURGOOSE, Stephen. Corrosion Testing Made Easy. En: Electrochemical Impedance and Noise. NACE International, USA, 1999.

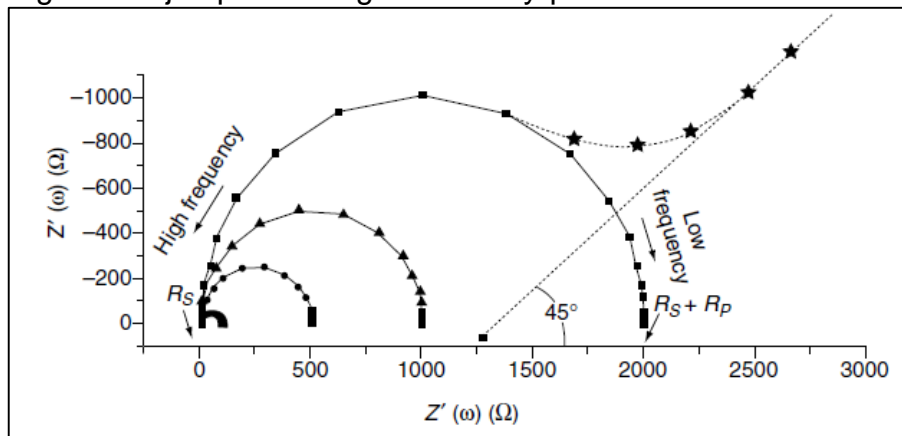
¹⁰¹ LASIA, Andrzej. Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits. En: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 7-8.

¹⁰² ASTM. Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. USA, 1999.

¹⁰³ COGGER, N.D. Y EVANS N.J. An Introduction to Electrochemical Impedance Measurements. En: Technical Report No. 006., Solartron Instruments, USA, 1996.

Generalmente, los datos obtenidos en los ensayos de EIS son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas, la más común es la relación del componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z''), obteniendo un diagrama de Nyquist como se muestra en la figura 5¹⁰⁴.

Figura 5. Ejemplo de diagrama de Nyquist.



Fuente: WANG, Joseph. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. En: Analytical Electrochemistry, 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2006, p. 58-60.

La región del semicírculo (alta frecuencia) corresponde al proceso de transferencia limitada de electrones, mientras que la línea recta (baja frecuencia) representa el proceso de difusión limitada¹⁰⁵.

¹⁰⁴ BARD, Allen J. y FAULKNER, Larry R. Electrochemical Instrumentation. En: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Singapur, John Wiley and Sons, 1980.

¹⁰⁵ WANG, Joseph. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. En: Analytical Electrochemistry, 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2006, p. 58-60.

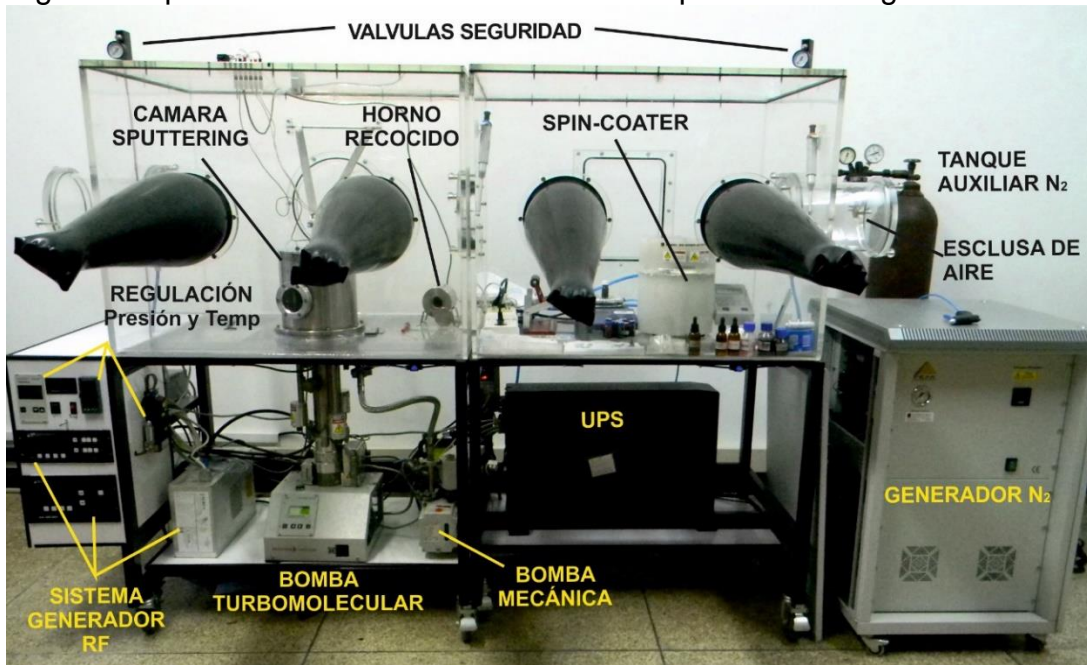
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La implementación del dispositivo fotocatalítico se realizó en varias etapas correspondientes al orden de los objetivos específicos: se comenzó elaborando las películas de oro y plata que sirvieron como muestras en pruebas de corrosión posteriormente desarrolladas; a continuación, se hizo el diseño y se construyó la cámara de corrosión donde se llevaron a cabo las pruebas anteriormente mencionadas; posteriormente se diseñó y construyó el dispositivo fotocatalítico y por último, se realizaron las pruebas de corrosión con los análisis correspondientes.

2.1 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE ORO Y PLATA

2.1.1 Elaboración de películas de plata. Para depositar películas de plata se utilizó la técnica de sputtering, en la que se generó un plasma de argón. Los iones positivos de argón impactaron en la superficie de un target de plata, haciendo que sus partículas salieran proyectadas en todas las direcciones, incluyendo el sustrato, en este caso vidrio, donde se depositó la película. Previo al proceso de deposición, se realizó alto vacío para remover humedad, aire e impurezas; las características usadas se muestran en la tabla 1. Además, para llevar a cabo el proceso anteriormente descrito, se usó el sputter que se muestra en la figura 6.

Figura 6. Sputter utilizado en la elaboración de películas de Ag.



Fuente: Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Tabla 1. Características del alto vacío previo a la deposición.

Característica	Valor
Equipo	Bomba Turbomolecular
Referencia	PFEIFFER VACCUM D-35614 Asstar No PM Z01 300
Presión (mbar)	5,00 x10 ⁻⁵

Para establecer los parámetros de deposición de las películas de plata, se realizaron los ensayos mostrados en la tabla 2. Después del primer ensayo, se disminuyó el tiempo de deposición evidenciando que no se presentó un cambio medible en la resistencia; en el tercer ensayo se disminuyó la potencia con el fin de reducir el consumo energético, sin embargo se deterioró notablemente la conductividad eléctrica de la película, razón por la cual en el cuarto ensayo se aumentó la potencia. Para esto, se requirió aumentar ligeramente la presión de argón a medida que se trabajaba a menores potencias para lograr mantener el plasma estable.

Por utilizar la potencia óptima y un tiempo corto de deposición para obtener el valor de resistencia deseado, se escogieron los parámetros del ensayo 4 para elaborar todas las películas que se utilizaron en las pruebas de corrosión.

Tabla 2. Parámetros para la elaboración de películas de Ag.

Ensayo	1	2	3	4
Presión (mbar)	5,0x10 ⁻³	5,0x10 ⁻³	5,6x10 ⁻³	6,5x10 ⁻³
Potencia (w)	50	50	20	30
Tiempo (min)	20	3	3	3
Resistencia (ohm)	0,7	0,7	4,4	0,7

2.1.2 Elaboración de películas de oro por evaporación al vacío. La elaboración de las películas de oro se hizo por la técnica de deposición por evaporación al vacío y se hizo uso de la cámara del Sputter que se muestra en la figura 6.

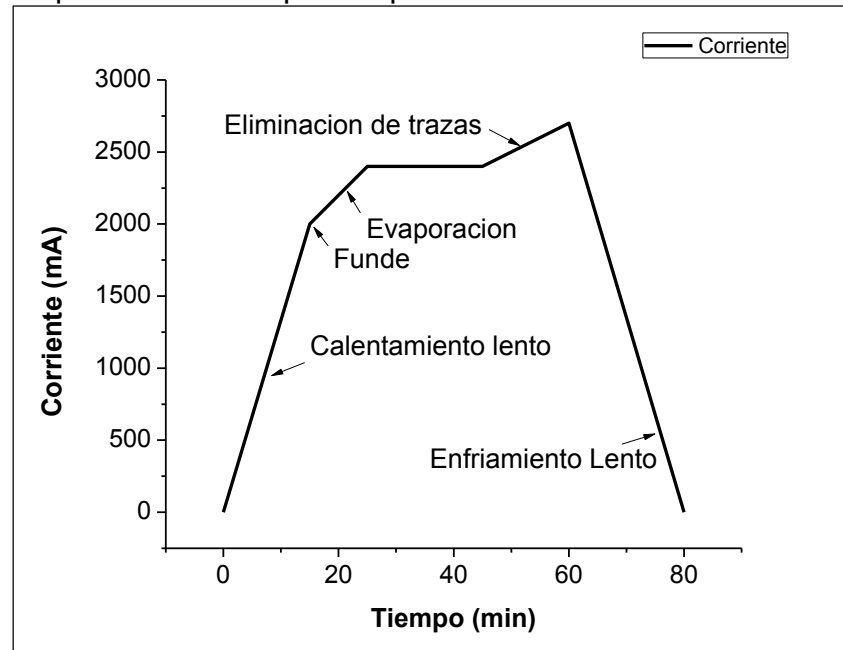
Se dio inicio al proceso disponiendo de una cantidad de oro en un crisol adaptado a un sistema de electrodos, a continuación se alcanzó alto vacío y se empezó a calentar lentamente el crisol empleando el efecto Joule (producto del paso de corriente a través del sistema de electrodos y el crisol) hasta fundir el metal; y aún más lentamente hasta que su presión de vapor alcanzó la presión de alto vacío y se evaporó.

Se mantuvo constante la corriente durante el tiempo mostrado en la tabla 3, hasta que el vapor del metal se depositó en todas las paredes de la cámara y en el sustrato de vidrio. Posteriormente se aumentó nuevamente la temperatura, a través de un aumento de corriente, para eliminar residuos del metal en el crisol y finalmente se disminuyó la corriente lentamente. El proceso anteriormente descrito se encuentra representado en la figura 7.

Tabla 3. Características de la evaporación al vacío para la elaboración de películas de Au.

Característica	Valor
Cantidad de oro	0,35 g
Material del crisol	Tántalo
Presión	$5,00 \times 10^{-5}$ bar
Tiempo de deposición	15 min

Figura 7. Curva de corriente vs tiempo durante el proceso de deposición de películas de Au por evaporación al vacío.



Se debía tener cuidado con el aumento y disminución de corriente en todo el proceso, puesto que los cambios bruscos de temperatura podían quebrar los crisoles.

Los vidrios utilizados como sustrato tanto en la técnica del Sputtering como en la de la evaporación al vacío, fueron sometidos a una cuidadosa limpieza con solventes aplicados en orden de su polaridad (de la más baja a la más alta) y sometiéndolos ultrasonido una vez estuvieron sumergidos en los mismos. (Ver Anexo A).

Esto se hizo con el fin de eliminar cualquier traza de contaminantes y huellas de grasa que puedan interferir en los procesos de deposición a los que van a estar sometidos los vidrios.

2.2 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE CÁMARA DE CORROSIÓN

Para las pruebas de corrosión a las que fueron sometidas las películas de oro y plata, fue necesario contar con una unidad que permitiera llevarlas a cabo de una manera efectiva, práctica y segura. Para esto se diseñó y construyó una cámara de corrosión con las características descritas a continuación:

2.2.1 Diseño de la cámara de corrosión. Para definir el diseño de la cámara de corrosión se pusieron a consideración aspectos importantes para las pruebas de corrosión¹⁰⁶¹⁰⁷¹⁰⁸, los cuales son:

- Tamaño que permita movilidad y transporte.
- Material que facilite la visibilidad al interior.
- Material de bajo costo.
- De fácil apertura para optimizar la instalación de ensayos.
- Sellado hermético.
- Facilidad en operación limpia.
- Robusta, con larga vida útil.
- Resistencia al contacto con gases ácidos.

Teniendo en cuenta los puntos anteriores, como primer paso se determinaron las dimensiones para una cámara cúbica las cuales se muestran en la tabla 4, se escogieron estas medidas para cumplir con el requisito de movilidad y transporte.

Tabla 4. Dimensiones de la cámara de corrosión.

Dimensión	Valor
Alto (cm)	15
Ancho (cm)	20
Profundo (cm)	15

Una vez establecidas las dimensiones y consideraciones como que la accesibilidad a la cámara se daría por una tapa sobresaliente en la parte superior y que sería asegurada por una serie de tornillos puestos en pestañas; se obtuvo el diseño definitivo de la cámara de corrosión (Ver Anexo B), listo para proseguir a su construcción.

¹⁰⁶ Q-LAB. Considerations for Relative Humidity and Temperature Control in Atmospheric Corrosion Test Standards. [en línea] Disponible en <<http://www.q-lab.com/resources/technical-articles.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

¹⁰⁷ Q-LAB. The New Era in Corrosion Testing. [en línea] Disponible en <<http://www.q-lab.com/resources/technical-articles.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

¹⁰⁸ NACL. Salt Spray Corrosion Test Chambers. [en línea] Disponible en <<http://www.nacltesting.com/introduction.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

2.2.2 Construcción de la cámara de corrosión. La cámara se construyó en acrílico (Polimetilmetacrilato) transparente de 3 mm para cumplir los requisitos de visibilidad, material de bajo costo, larga vida útil y resistencia. Al unir todas las partes de acrílico para obtener la forma de la cámara se utilizó un cemento epóxico para que éstas quedaran fuertemente selladas.

Enseguida, se le incorporó caucho de silicona suave en forma de empaque a la parte donde por pestañas la tapa se une al resto de la cámara para cumplir con el requisito de hermeticidad.

Por último, en la tapa, también hecha en acrílico y en las pestañas de la cámara, se perforaron seis agujeros de diámetro de 3 mm, tres a cada lado horizontal; esto con el fin de hacer del cierre lo más fuerte posible por medio de tornillos y arandelas de acero para así asegurarse de que no haya ningún tipo de escape desde el interior de la cámara.

El esquema de la cámara terminada descrito anteriormente y que sirvió de base durante todo el proceso de fabricación se puede ver en la figura 8; además en la tabla 5, se encuentra un resumen de los materiales utilizados y su respectiva función.

Figura 8. Cámara de corrosión.

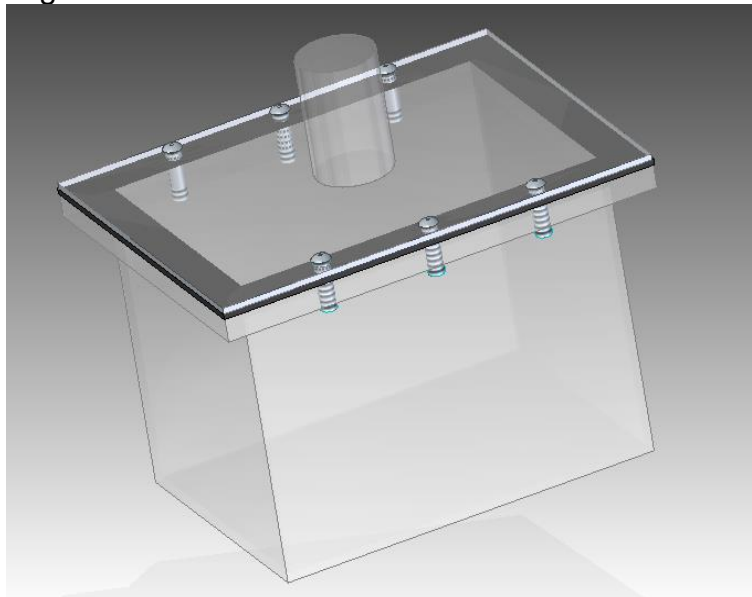


Tabla 5. Materiales utilizados para la construcción de la cámara de corrosión.

Material	Función
Acrílico (3mm)	Paredes de la cámara
Caucho de silicona	Empaque hermético
Tornillos y arandelas de acero	Refuerzo del sello

2.3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO

El dispositivo fotocatalítico jugó un papel muy importante en el desarrollo del trabajo de grado, pues no solo puso el punto de comparación clave para las pruebas de corrosión sino que gracias a él fue posible realizar los procesos fotocatalíticos vitales para cumplir el objetivo fundamental del trabajo.

2.3.1 Diseño del dispositivo fotocatalítico. De la misma manera que se escogió para definir el diseño de la cámara de corrosión, se establecieron las características importantes a tener en cuenta para el diseño del dispositivo:

- Fácil operación.
- Tamaño pequeño
- Distribución práctica de los componentes.
- Arreglo fotocatalítico.
- Sistema de iluminación con radiación ultravioleta.
- Material que proteja al exterior de la radiación ultravioleta.
- Bajo consumo energético.
- Funcionamiento constante.
- Sistema de flujo de aire.
- Materiales resistentes a gases ácidos.

Como primer paso, se obtienen los planos guía para empezar con la construcción del dispositivo (Anexo C) con sus respectivas medidas, mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Dimensiones del dispositivo fotocatalítico.

Dimensión	Valor
Alto (cm)	3
Ancho (cm)	6
Profundo (cm)	5

Era necesario que para el arreglo fotocatalítico además de contar con la iluminación LED de radiación ultravioleta, se estableciera un lugar para disponer el TiO_2 . Además, era fundamental definir un sistema en el que fuera posible tener acceso al cambio del semiconductor una vez se necesitara después de cumplir con los procesos fotocatalíticos; así que por los anteriores motivos se decidió que era importante que el dispositivo dispusiera de una parte móvil.

Para una optimización del espacio y cumplir con el requisito de fácil operación se estableció que el arreglo eléctrico del sistema de flujo de aire y de iluminación se dispondría en la parte móvil del dispositivo; y el lugar destinado para el TiO_2 fue la base estática.

2.3.2 Construcción del dispositivo fotocatalítico. El dispositivo se construyó en polipropileno negro, ya que es un material que permite un diseño robusto y que al mismo tiempo es accesible a transformaciones, además tiene la capacidad de no dejar filtrar la radiación UV.

Con respecto a la parte móvil, el sistema de flujo de aire se desarrolló por medio de un ventilador de 9 V y 1 in de área, este se ubicó en un extremo lateral del dispositivo succionando aire a razón de 1,8 m³/h con una velocidad de 6000 rpm del otro extremo por agujeros de 8 mm de diámetro, para que sea posible la succión del aire sin escape de la radiación UV que se encuentra dentro. Por otro lado, se ubicaron tres LEDs UV conectados en serie en la parte superior habilitando una conexión en paralelo con el ventilador, este circuito eléctrico es alimentado por una fuente de 9 V de corriente alterna. (Anexo D).

En cuanto a la parte estática, se colocaron allí dos películas de TiO₂ ubicando la parte depositada del semiconductor de modo paralelo al flujo de aire y justo debajo de la radiación de los LEDs.

El esquema del dispositivo fotocatalítico se muestra en la figura 9, de igual forma, en la tabla 7, se explican los componentes del dispositivo y sus respectivas funciones.

Figura 9. Dispositivo fotocatalítico.

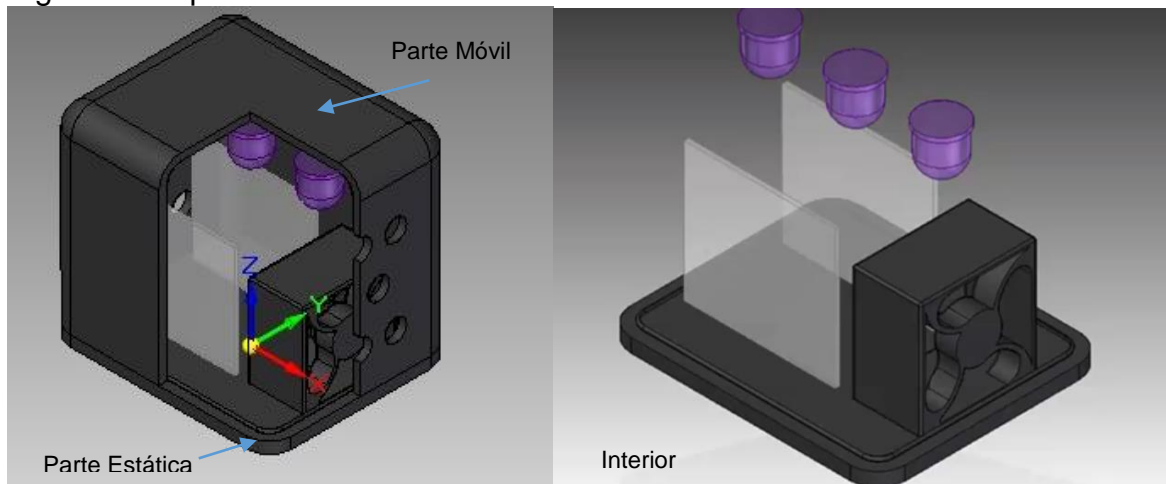


Tabla 7. Componentes del dispositivo fotocatalítico.

Componente	Función
Ventilador	Flujo de aire
LEDs	Radiación UV
Películas de TiO ₂	Soporte del semiconductor

2.3.2.1 Elaboración de películas de TiO₂. Para la elaboración de películas de TiO₂ se hizo uso del mismo sustrato utilizado en la elaboración de películas del numeral 2.1., y por lo tanto el mismo protocolo de limpieza (Ver Anexo A).

Ya que el TiO₂ se encuentra de manera sólida, fue necesario realizar una suspensión del mismo para su posterior deposición. La formulación escogida (Ver Anexo E), se eligió a partir de una comparación hecha a partir de la base de datos del Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos, fue escogida ya que por medio del estudio de sus antecedentes, fue la que presentó mejor actividad fotocatalítica¹⁰⁹.

La deposición de las películas se hizo por Spin Coating¹¹⁰ (Ver Anexo F), esta técnica se escogió de la misma forma en la que se eligió la formulación anterior¹¹¹. En las tablas 8 y 9 se describen la composición de la suspensión y los parámetros de la deposición respectivamente.

Tabla 8. Composición de la suspensión de TiO₂.

Reactivo	Cantidad
Dióxido de Titanio Hombitan (TiO ₂)	5 g
Polietilenglicol	2 g
Isopropanol	15 mL

Tabla 9. Parámetros deposición de películas de TiO₂.

Parámetro	Valor
Cantidad de suspensión	20 gotas
Revoluciones del Spin Coating	3000 rpm
Tiempo del Spin Coating	20 s
Temperatura de calcinación	600 °C
Tiempo de calcinación	90min

2.3.2.2 Prueba de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂. La actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ se evaluó mediante una fotodegradación de azul de metileno (Ver Anexo G), se utiliza el azul de metileno como contaminante de referencia ya que los estudios de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ han tenido una remarcable tendencia a ser evaluados por medio de la

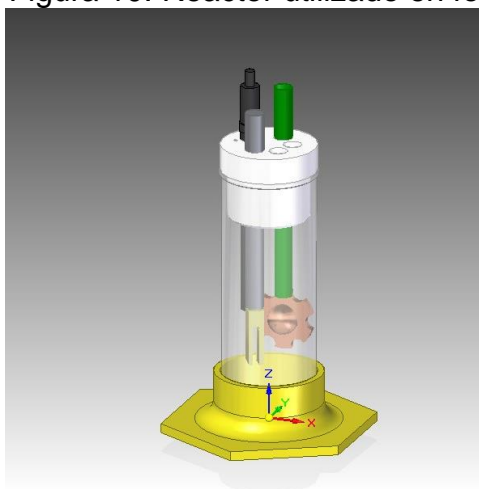
¹⁰⁹ VALERO, Ivonne. Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica de cinco marcas de dióxido de titanio comerciales en la degradación de azul de metileno en presencia de radiación UV. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de Ingeniería Química, 2016, p. 31.

¹¹⁰ TYONA, M.D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. En: Advances in Material Research. Diciembre, 2013, vol. 2, no. 4, p.182.

¹¹¹ VALERO, Op Cit., p. 34.

degradación de colorantes¹¹², por lo tanto si se confirma la actividad fotocatalítica de la películas por medio de dicha fotodegradación, se puede tener confianza en su uso en la degradación de H₂S. Dicha fotodegradación se realizó en el reactor mostrado en la figura 10, el cual cuenta con un LED de radiación UV, un portapelículas, una manguera para inyección de oxígeno y un agujero en la parte superior para muestreo de alícuotas.

Figura 10. Reactor utilizado en fotodegradación.



Para hacer posible el conocimiento de la concentración de las alícuotas que se tomaron en intervalos de tiempo definidos durante la fotodegradación, éstas se sometieron a lectura de absorbancia por espectrofotometría; dichos valores se relacionan con la ecuación perteneciente a una curva de calibración de azul de metileno obtenida a partir de los datos de la tabla 10, esto es para obtener la concentración en partes por millón (ppm) de azul de metileno de la alícuota respecto al valor de absorbancia obtenido en cada muestra.

Tabla 10. Datos de la curva de calibración de azul de metileno.

Concentración (ppm)	Absorbancia (A)
1	0,246
2	0,476
3	0,678
4	0,871
5	1,115
6	1,314
7	1,482
8	1,694

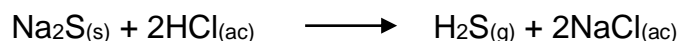
¹¹² ARBUJ, Sudhir S., *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation. *En: Material Science and Engineering B*. Abril, 2010, vol. 168, p. 90-94.

Los valores de absorbancia de la tabla y de las muestras tomadas durante la fotodegradación se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro marca MERCK de referencia Spectroquant® Prove 600 ajustado en todas las mediciones a una longitud de onda de 663 nm.

2.4 PRUEBAS DE CORROSIÓN

Para todas las pruebas de corrosión se hizo uso de la cámara construida en el numeral 2.2. En general, las pruebas consistieron en tomar dos de las películas obtenidas en el numeral 2.1., una de oro y una de plata, y exponerlas a una atmosfera con una concentración de H₂S gaseoso establecida. Las pruebas se realizaron a temperatura y humedad relativa ambiente.

2.4.1 Obtención de sulfuro de hidrogeno (H₂S). El H₂S se obtuvo a partir de sulfuro de sodio nona hidratado (Na₂S.9H₂O) y ácido clorhídrico (HCl) concentrado, reacción que además de producir H₂S gaseoso, produce NaCl, el cual tiene muy baja toxicidad y al precipitarse no reacciona con el H₂S:



A partir de la reacción balanceada, se realizaron una serie de cálculos para definir las cantidades de Na₂S y de HCl necesarias para producir la concentración establecida del gas H₂S; para esto se tuvo en cuenta los datos de la tabla 11.

Tabla 11. Datos para la obtención de H₂S¹¹³.

Dato	Valor
Peso Molar del Na ₂ S	78,043 g/mol
Peso Molar del H ₂ S	34,080 g/mol
Peso Molar del HCl	36,461 g/mol
Densidad del aire en Bogotá	0,88 g/L

Se produjo una fuente de H₂S a una concentración de 100 ppm. Se estableció esta concentración ya que las cantidades exactas de los reactivos eran posibles de medir experimentalmente, evitando la incertidumbre entre medidas por errores sistemáticos y/o aleatorios; y de este modo fue posible generar fuentes de H₂S de la misma concentración aproximadamente en cada prueba de corrosión.

La serie de cálculos realizados para definir las cantidades de reactivos que se utilizarían en la producción del gas dentro de la cámara de corrosión se muestran a continuación:

¹¹³ MERCK. Tabla periódica [consultada el 14 de Marzo del 2016]

Como primer paso, se halló el volumen de la cámara con las medidas interiores (restando de cada dimensión los 3 mm de espesor del acrílico):

$$\begin{aligned} \text{Volumen: } & \text{alto} \times \text{ancho} \times \text{profundo} & \text{Ec. 1} \\ \text{Volumen: } & 14,5 \text{ cm} \times 19 \text{ cm} \times 13,5 \text{ cm} = 3719,2 \text{ cm}^3 = \mathbf{3,7 \text{ L}} \end{aligned}$$

Una vez se obtuvo el volumen del aire que contiene la cámara, se calculó la masa del mismo:

$$\begin{aligned} \text{Densidad } (\rho): & \frac{\text{Masa } (m)}{\text{Volumen } (V)} & \text{Ec.2} \\ m: \rho \times V & = 0,88 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 3,7 \text{ L} = 3,26 \text{ g} = \mathbf{3,26 \times 10^{-3} \text{ kg de aire}} \end{aligned}$$

A continuación se calculó que cantidad de Na_2S se necesita para que al reaccionar con el HCl en los $3,26 \times 10^{-3} \text{ kg}$ de aire se obtenga una concentración de 100 ppm de H_2S :

$$\text{ppm: } \frac{\text{mg de soluto}}{\text{kg de solvente}} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\begin{aligned} \text{mg de soluto: } & \text{ppm} \times \text{kg de solvente} = \\ 100 \text{ ppm} \times 3,26 \times 10^{-3} \text{ kg de aire} & = 0,3264 \text{ mg } \text{H}_2\text{S} \end{aligned}$$

Por relación estequiométrica:

$$\begin{aligned} 0,3264 \text{ mg } \text{H}_2\text{S} & \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{S}}{34,080 \text{ g } \text{H}_2\text{S}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{S}} \right) \left(\frac{78,043 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}} \right) \left(\frac{100 \text{ g } \text{Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}}{32,5 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}} \right) \\ & = \mathbf{0,0023 \text{ g } \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

El último paso, una vez se obtuvo la cantidad de Na_2S , fue calcular la cantidad de HCl que se necesita para la reacción:

$$M: \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Litro de solvente}} \quad \text{Ec.4}$$

$$M = \frac{1000 \text{ mL} \times 1,2 \times 0,3}{36,461 \text{ g/mol}} = 9,86 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} 0,0023 \text{ g } \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} & \left(\frac{32,5 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}}{100 \text{ g } \text{Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}}{78,043 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } \text{HCl}}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{S}} \right) \\ & = 8,3 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{HCl} \end{aligned}$$

$$\text{Litro: } \frac{\text{moles}}{M} = \frac{8,3 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{HCl}}{9,86 \text{ M}} = 8,4 \times 10^{-5} \text{ L} = \mathbf{0,084 \text{ mL}}$$

2.4.2 Realización de las pruebas de corrosión. Para las pruebas de corrosión se estableció un arreglo fijo de los componentes en absolutamente todos los ensayos: el sistema de inyección de HCl se ubicó en la parte superior del lugar donde se dispuso el vidrio de reloj con la cantidad medida de Na_2S . Tanto la película de oro como la de plata, se ubicaron en la base de la cámara al extremo opuesto de la zona de la reacción conformada por el vidrio de reloj y el sistema de inyección antes mencionada. Por tener que inyectar una cantidad de HCl tan pequeña, se decidió hacerlo mediante una jeringa de inyección de insulina de 1 mL de marca AlfaSafe. El inicio de la reacción se hacía siempre posterior al correcto aseguramiento de la tapa de la cámara. Los únicos parámetros variables de las pruebas fueron los tiempos de exposición y los ensayos con y sin dispositivo fotocatalítico como se muestra en las figuras 11 y 12 y en la tabla 12.

Figura 11. Prueba de corrosión sin dispositivo fotocatalítico.

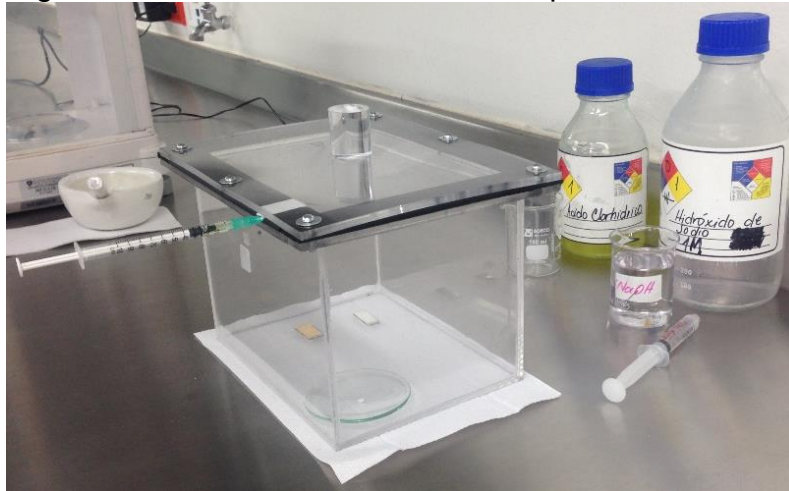


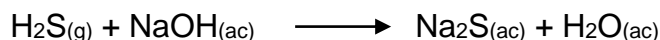
Figura 12. Prueba de corrosión con dispositivo fotocatalítico.



Tabla 12. Parámetros de las pruebas de corrosión.

Muestra	Concentración de H ₂ S		Tiempo (h)
1	100 ppm	Sin Dispositivo Fotocatalítico	1
2			2
3			4
4			6
5		Con Dispositivo Fotocatalítico	1
6			2
7			4
8			6

NOTA: Como sistema de emergencia se dispuso una jeringa siempre llena con hidróxido de sodio líquido (NaOH) cerca de la cámara durante todas pruebas para inyectar en caso de percibir alguna fuga de H₂S. Pues como se muestra a continuación el NaOH por ser una sustancia alcalina es capaz de neutralizar el H₂S.

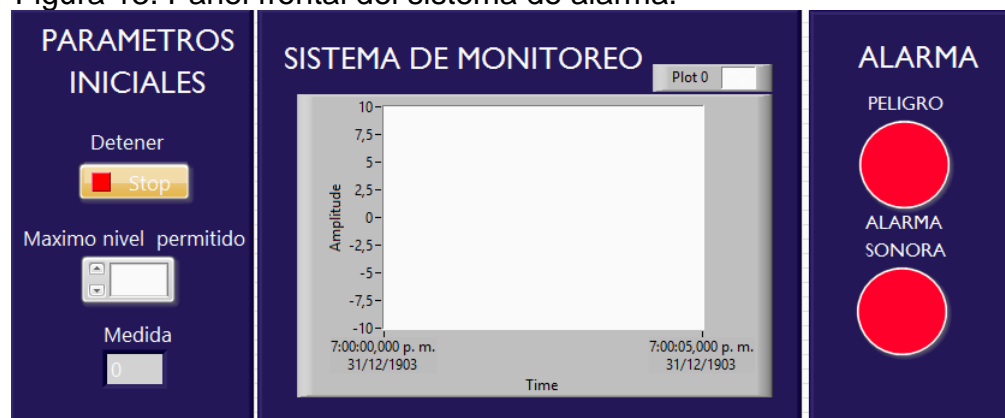


De igual forma, previamente a la abertura de la cámara entre pruebas, se procedía a la inyección de NaOH para eliminar cualquier traza del gas.

2.5 ADECUACIÓN DE SISTEMA DE ALARMA

Como una manera de detectar fugas en la cámara de corrosión se instaló un sistema de adquisición de datos en el exterior de la misma, que activa una alarma cuando detecta presencia de H₂S. El sistema está conformado por un sensor de H₂S de referencia MQ-136 Sainsmart, una tarjeta de adquisición de datos NI myDAQ y el software fabricado por el lenguaje de programación LabVIEW que adquiere, analiza y representa los datos adquiridos, el cual está conformado por el panel frontal que se muestra en la figura 13 y su diagrama de bloques (Ver Anexo H).

Figura 13. Panel frontal del sistema de alarma.



El programa se enciende una vez se comienza con cada prueba de corrosión, acto a seguir se ajusta el nivel de H₂S en el que se puede considerar que existe una fuga; si en algún momento el sistema detecta una concentración por encima del nivel, se enciende el botón de “PELIGRO”, se enciende una alarma sonora y se indica inmediatamente que se detenga la prueba de corrosión.

Para probar el funcionamiento del sistema de adquisición de datos en el sistema de alarma, se realizó un ensayo produciendo H₂S en la cámara de corrosión sin presencia de películas pero con el sensor instalado en el interior. En este ensayo se calibró la primera detección del gas en el interior de la cámara con el valor a mostrar en el programa, en este caso de 100 ppm. Comprobando además, el correcto funcionamiento del sensor selectivo en H₂S (Ver Anexo I).

El sistema de alarma fue vital para llevar a cabo pruebas de corrosión seguras pues el H₂S es un gas muy tóxico y venenoso cuando se inhala durante un tiempo prolongado; y a pesar de que es detectable por un olor a huevos podridos a bajas concentraciones, a altas concentraciones no es posible utilizar el olfato para detectarlo ya que pierde su olor característico¹¹⁴.

Otra aplicación en la que se planteó utilizar la adquisición de datos fue en el registro de la disminución del gas simultáneamente durante las pruebas de corrosión con el dispositivo dentro de la cámara; sin embargo no fue posible ya que los componentes metálicos del sensor compiten por la corrosión con las películas de oro y plata si se dejan en contacto con el gas prolongadamente; por lo tanto las películas no sufrirían un fenómeno de corrosión completo y esto interferiría con los experimentos.

¹¹⁴ REIFFENSTEIN, R.J., HULBERT, William C. y ROTH, Sheldon H. Toxicology of Hydrogen Sulfide. En: Annual Review of Pharmacology and Toxicology. Abril, 1992, vol. 32, p. 109-134.

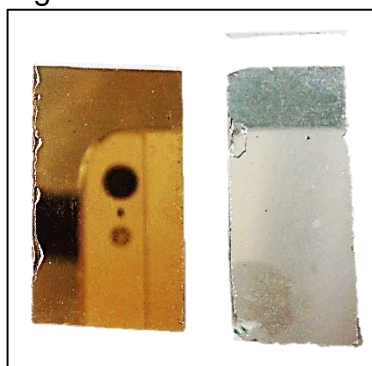
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 PELICULAS DE ORO Y PLATA OBTENIDAS

La técnica de sputtering (pulverización catódica) permitió obtener fácilmente películas de plata de muy baja resistencia de hoja (alrededor de 0,7 Ohm) sin necesidad de hacer un estudio meticuloso de parámetros de deposición. De igual forma, las películas de oro obtenidas mediante la técnica de evaporación al vacío presentaron bajas resistencias de hoja (inferiores a 5 Ohm).

Las películas, presentaron una cobertura homogénea del sustrato como se muestra en la figura 13 y al tener resistencias de hoja bajas se puede decir que poseen una estructura cristalina uniforme. Estas películas fueron utilizadas como muestras en las pruebas de corrosión, algunas no se sometieron al deslustrado por H₂S y se denominaron “blancos”, los cuales representaron medidas de referencia tanto en los estudios de corrosión como en la caracterización morfológica presentados más adelante.

Figura 13. Películas de oro y plata.



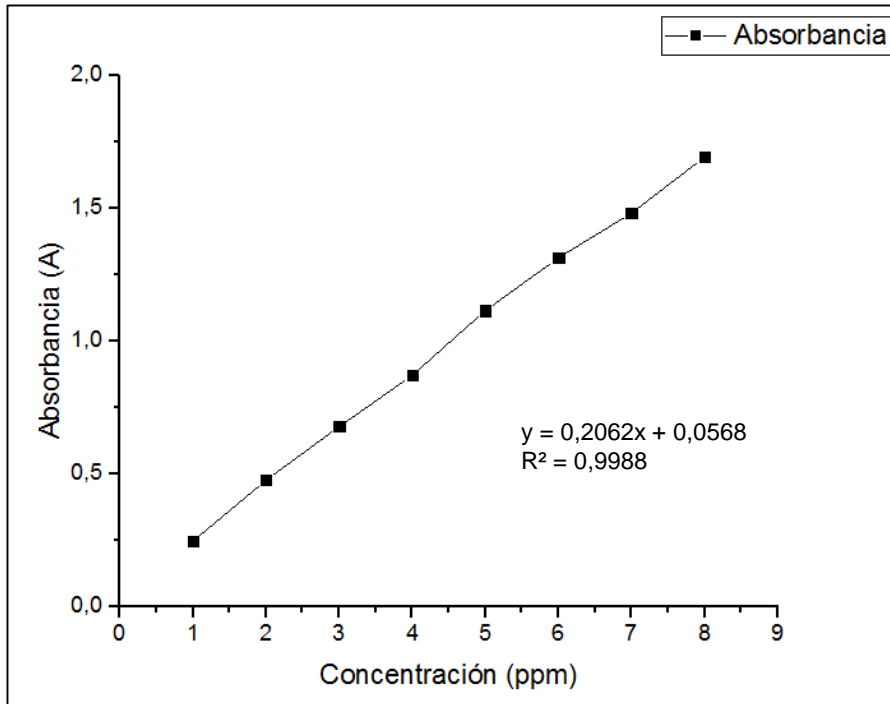
3.2 PELICULAS DE TiO₂ OBTENIDAS

La curva de calibración obtenida para el azul de metileno se muestra en la gráfica 1 en la que se puede evidenciar un coeficiente de correlación lineal (R^2) entre la absorbancia y la concentración muy cercano a 1, lo que demuestra que con la ecuación lineal obtenida a partir de la gráfica es posible hallar una concentración de azul de metileno confiable a partir de los valores de absorbancia obtenidos de cada toma de muestra durante la fotodegradación.

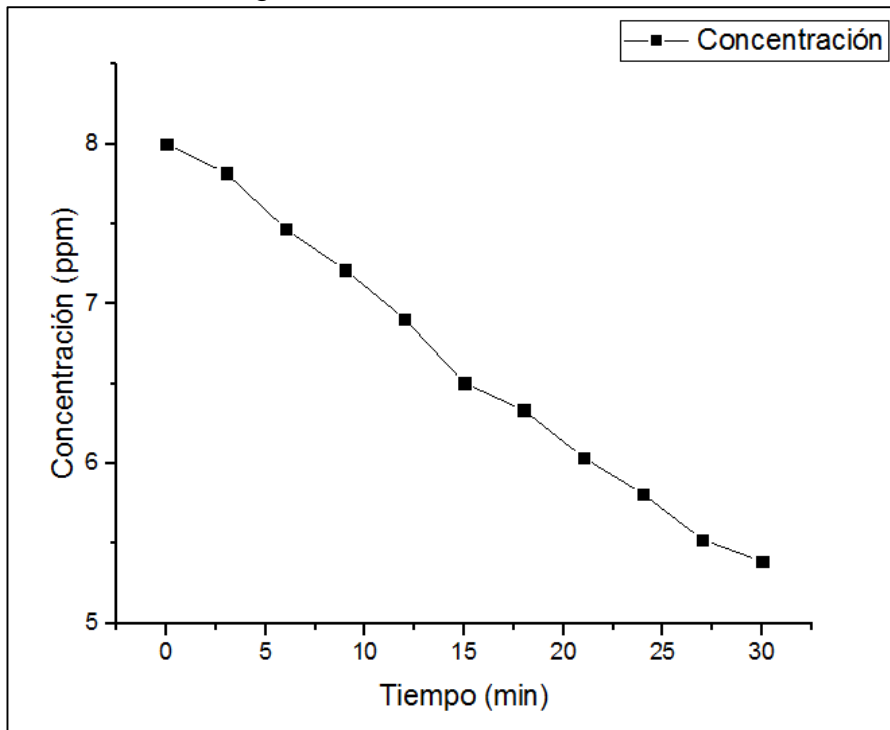
Posteriormente, se realizó la fotodegradación del azul de metileno haciendo uso de las películas de TiO₂ elaboradas, que como se ve en la gráfica 2, degradaron en poco tiempo (30 min) el colorante en un 32,6%, verificándolo mediante la

disminución de los valores de concentración obtenidos a partir de la curva de calibración.

Gráfica 1. Curva de calibración para el azul de metileno.



Gráfica 2. Fotodegradación de azul de metileno.



Gracias a los resultados de la gráfica 2, fue correcto afirmar que las películas de TiO_2 obtenidas y que se muestran la figura 14 son aptas para su utilización en el dispositivo fotocatalítico para degradar el H_2S gaseoso.

Figura 14. Película de TiO_2 .



Para cada prueba de corrosión se hizo el cambio del par de películas de TiO_2 , a pesar de que no presentaron signos de desgaste debido al flujo de aire paralelo a las mismas; presentando una alta resistencia al proceso fotocatalítico del dispositivo.

3.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN

3.3.1 Fuente de H_2S . A partir de los cálculos realizados en el numeral 2.4.1 se obtuvo las cantidades necesarias para producir una fuente de H_2S de una concentración aproximada de 100 ppm, mostradas en la tabla 13.

Tabla 13. Obtención de H_2S .

Reactivo	Cantidad
Sulfuro de sodio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	0,0023 g
Ácido clorhídrico (HCl) concentrado	0,084 mL

3.3.2 Sistema de alarma. Durante las pruebas de corrosión, solo en una ocasión perteneciente a la prueba de 6 horas sin dispositivo se encendió la alarma; registrando una fuga de 100 ppm, aproximadamente a los 20 min de experimentación. Este aviso fue útil para prevenir algún efecto adverso en la salud, ya que inmediatamente se procedió a aplicar el sistema de emergencia con NaOH y a detener la prueba para empezar una nueva desde minuto cero.

3.3.3 Estudio de corrosión por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Se realizaron pruebas de EIS a las muestras de oro y plata provenientes de las pruebas de corrosión hechas, con el fin de comparar la corrosión sufrida por el H₂S con y sin presencia del dispositivo fotocatalítico y así, probar el funcionamiento del mismo.

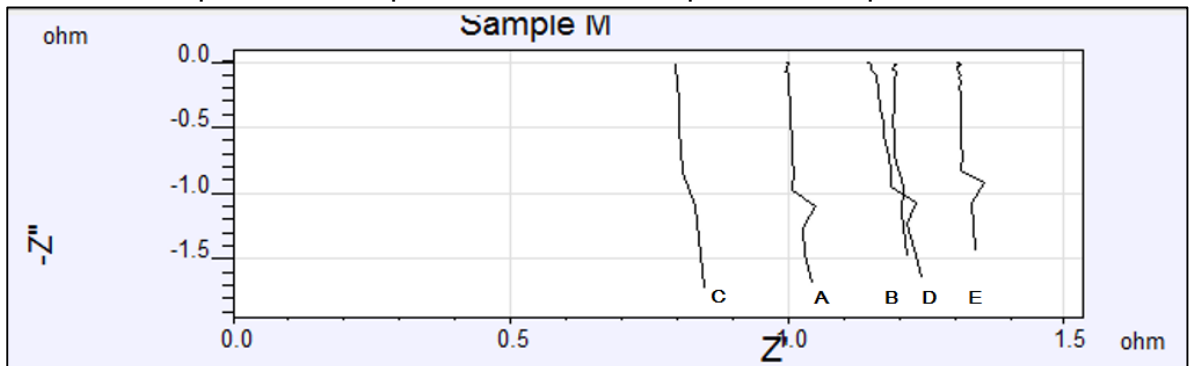
Para tener un valor de referencia, se le hizo una prueba a una película de plata y a una de oro que no hubieran sido sometidas a contaminación, a estas muestras se les llama “Blancos”.

En las gráficas que se muestran a continuación se enseñan los espectros obtenidos:

En la gráfica 3, se observan los espectros de impedancia tomados al blanco de la película de plata y a películas de plata sometidas a corrosión durante 1, 2, 4 y 6 horas. Los valores negativos de impedancia imaginaria indican efectos inductivos por la presencia de ruido electromagnético. Por otra parte los interceptos con el eje x (eje de impedancia real o Z') permiten estimar las resistencias de los dispositivos que varían desde 0,8 Ohm a 1,3 Ohm incluyendo el blanco.

El rango de resistencias observadas indica que no se presentó corrosión de la plata y la diferencia en valor de resistencias es debida a incertidumbre en la fabricación de las películas y en las medidas realizadas.

Gráfica 3. Espectros de impedancia tomados a películas de plata.

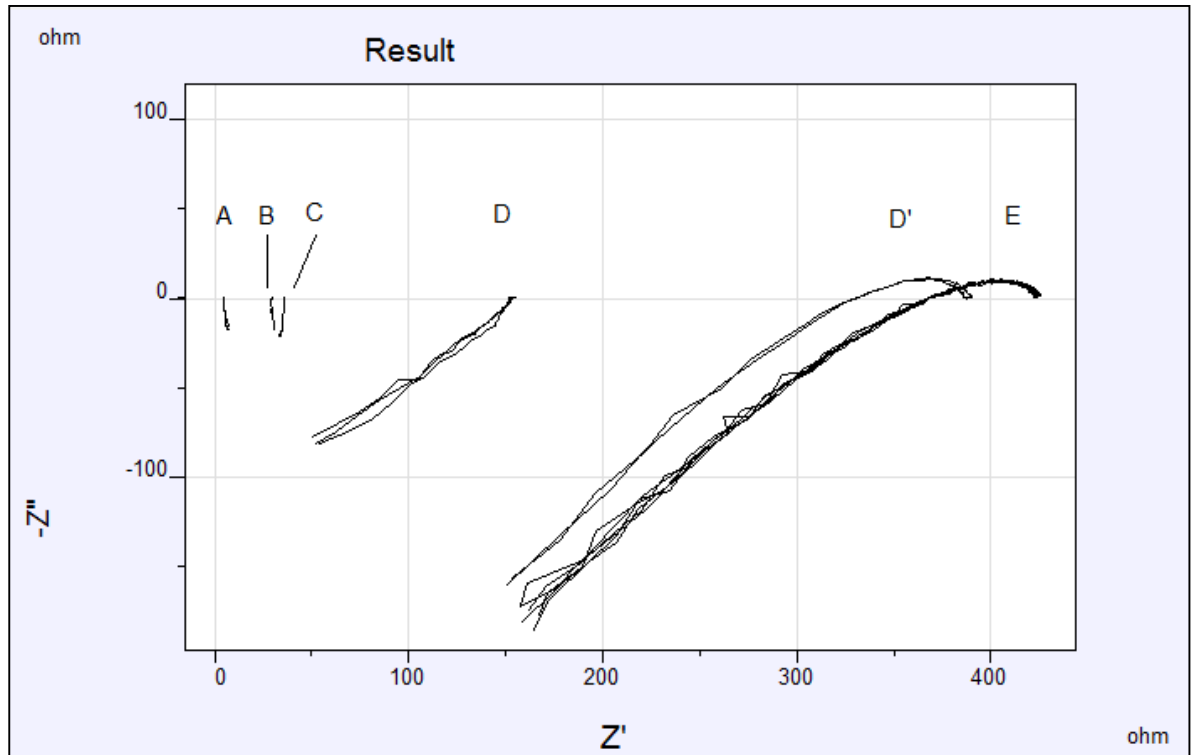


[Blanco (A), corrosión con H₂S durante 1 hora (B), 2 horas (C), 4 horas (D) y 6 horas (E)]

En la gráfica 4, se observan los espectros de impedancia obtenidos para películas de oro sometidas a distintos tiempo de corrosión en sulfuro de hidrógeno sin dispositivo. Por inspección simple de la gráfica, se observa que a medida que aumenta el tiempo de exposición de las películas de oro a sulfuro de hidrógeno, aumenta su resistencia eléctrica. Lo anterior se puede explicar si se considera el

incremento de la densidad de defectos estructurales en la red cristalina del oro, que dificulta el transporte de carga a través del material.

Gráfica 4. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a corrosión con H_2S sin dispositivo.

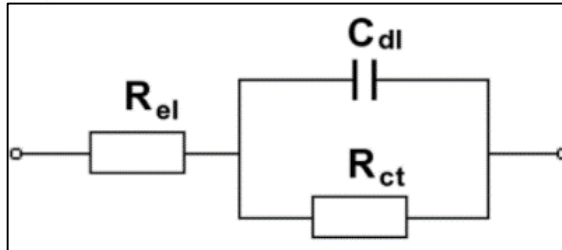


[Blanco (A), corrosión con H_2S durante 1 hora (B), 2 horas (C), 4 horas (D y D') y 6 horas (E)]

La gráfica muestra dos espectros de impedancia distintos medidos en películas de oro sometidas a 4 horas de corrosión, en zonas claras y brillantes (D) y en zonas opacas (D'); esto se debe a fenómenos de corrosión no homogénea que se produjeron a este tiempo de exposición los cuales se ven a simple vista como un cambio de color más oscuro y cobrizo en ciertas zonas amorfas superficiales.

Además del aumento de la resistencia eléctrica de las películas de oro, es interesante observar que a partir de 4 horas aparecen semicírculos en los espectros de impedancia. Los semicírculos en general se asocian a fenómenos de transporte eléctrico que se pueden modelar como un circuito RC como se muestra en la figura 16.

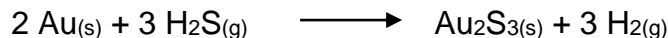
Figura 16. Circuito RC equivalente.



Fuente: ORAZEM, Mark E. Y TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

El circuito está compuesto por una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct} , relacionada con procesos de transporte de carga a través de interfaces) en paralelo con un capacitor de doble capa eléctrica (C_{dl} , relacionado con fenómenos de acumulación de portadores de carga en interfaces de materiales), estos a su vez en serie con una resistencia eléctrica (R_{el} , que permite tener en cuenta la resistencia asociada a la resistencia de los contactos eléctricos metálicos). Estos circuitos RC se han observado en celdas electroquímicas, diodos y en dispositivos donde ocurren interfaces metal/semiconductor¹¹⁵.

Por lo tanto se deduce que el oro reacciona con el sulfuro de hidrógeno para producir sulfuro de oro¹¹⁶, como se muestra a continuación; dando lugar a una interface metal/semiconductor (oro/sulfuro de oro).

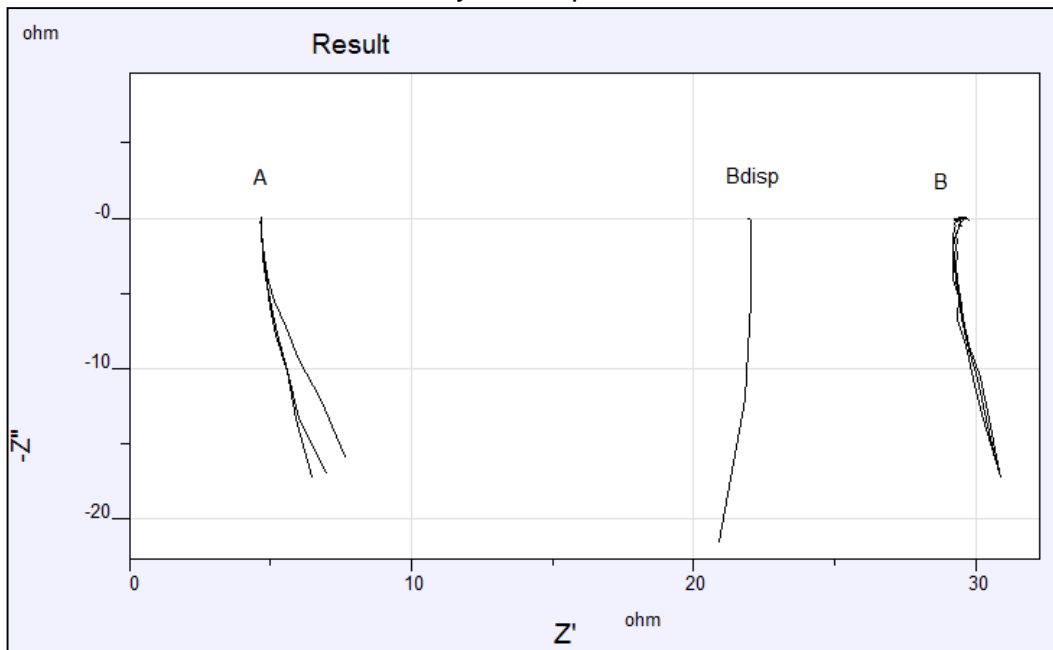


En seguida, de las gráfica 5 a la gráfica 9, se muestran los espectros obtenidos a partir de las medidas realizadas a las películas de oro expuestas a contaminación con H_2S con y sin dispositivos a 1,2, 4 y 6 horas de exposición. Se comparan entre sí y con el blanco, evidenciando que hay una disminución de la resistencia en las películas que sufrieron corrosión con el dispositivo, de lo que se deduce que el dispositivo fotocatalítico sí degrada el H_2S y por lo tanto disminuye los efectos de corrosión en el oro.

¹¹⁵ ZHANG, Weiqi; SHIRONITA, Sayoko y UMEDA, Minoru. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the ionomer degradation modeling of the anode using a porous microelectrode. En: International Journal of Hydrogen Energy. Abril, 2016, vol. 41, p. 6526-6533.

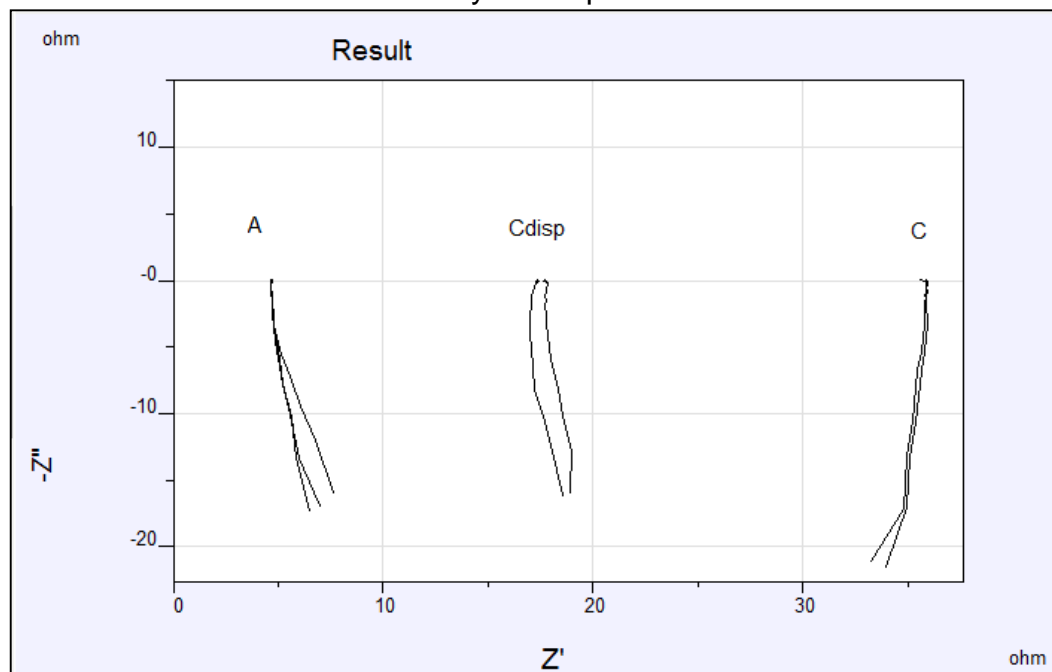
¹¹⁶ ZEZIN, Denis Yu.; MIGDISOV, Artashes A. y WILLIAMS-JONES, Anthony E. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: An experimental study. En: Geochimica et Cosmochimica Acta. Abril, 2007, vol. 71, p. 3070-3081.

Gráfica 5. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 1 hora de corrosión con H₂S con y sin dispositivo.



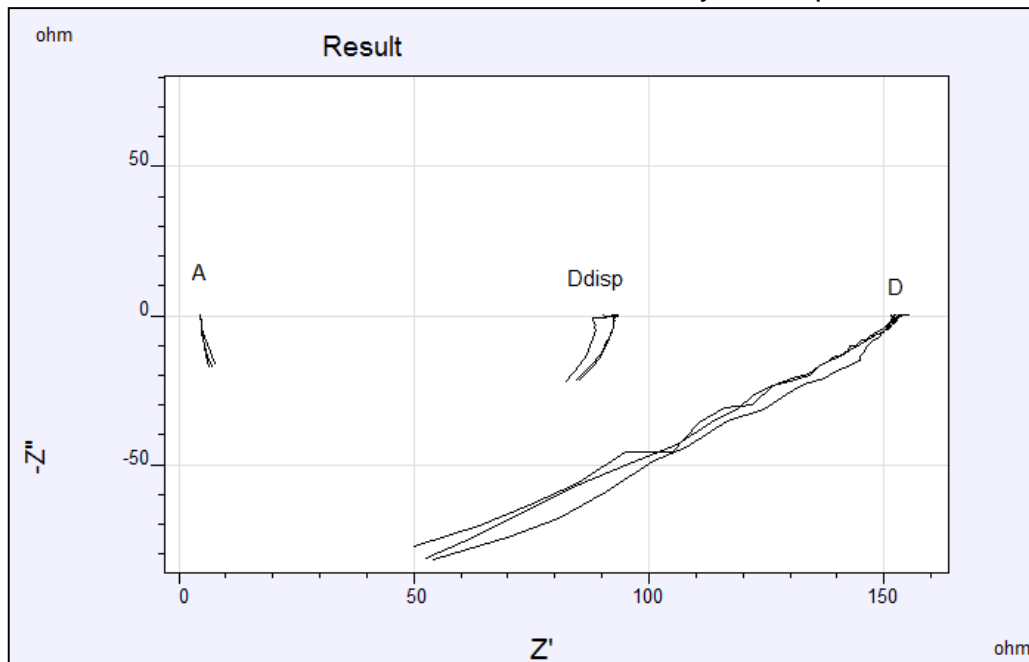
[Blanco (A), corrosión con H₂S durante 1 hora con dispositivo (Bdisp), durante 1 hora sin dispositivo (B)]

Gráfica 6. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 2 horas de corrosión con H₂S con y sin dispositivo.



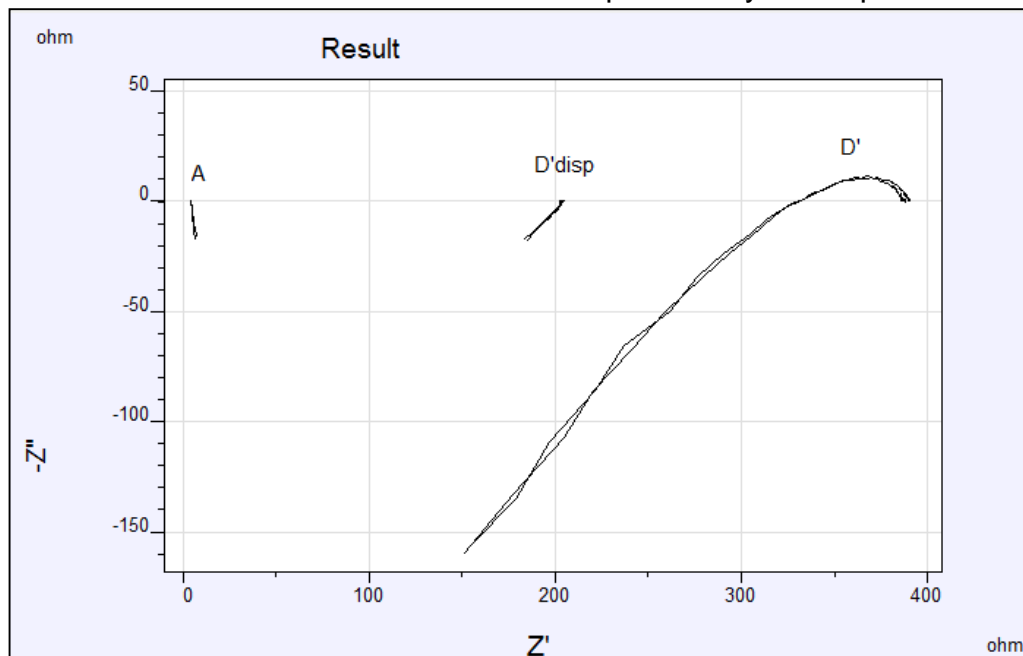
[Blanco (A), corrosión con H₂S durante 2 horas con dispositivo (Cdisp), durante 2 horas sin dispositivo (C)]

Gráfica 7. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 4 horas de corrosión con H_2S en la zona clara con y sin dispositivo.



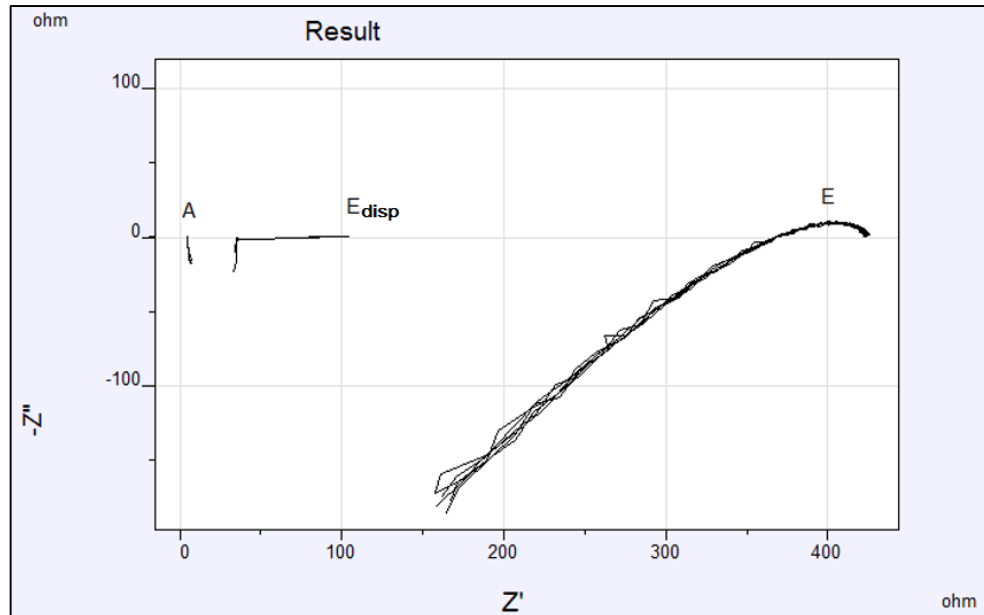
[Blanco (A), corrosión con H_2S durante 4 horas en la zona clara con dispositivo (Ddisp), durante 4 horas en la zona clara sin dispositivo (D)]

Gráfica 8. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 4 horas de corrosión con H_2S en la zona opaca con y sin dispositivo.



[Blanco (A), corrosión con H_2S durante 4 horas en la zona opaca con dispositivo (D'disp), durante 4 horas en la zona opaca sin dispositivo (D')]

Gráfica 9. Espectros de impedancia tomados a películas de oro expuestas a 6 horas de corrosión con H₂S con y sin dispositivo.



[Blanco (A), corrosión con H₂S durante 6 dispositivo (Edisp), durante 6 horas en la dispositivo (E)]

Los valores exactos de resistencias tomados a partir de los espectros de impedancia de todas las películas de plata y oro expuestas a corrosión con y sin dispositivo se muestran en las tablas 14 y 15, respectivamente. Estos valores de resistencia son obtenidos desde de un análisis estadístico hecho por la técnica T-Student, con un porcentaje de confianza de 95%¹¹⁷ (Ver Anexo J). Para cada tiempo de exposición se tomaron 6 medidas o réplicas de resistencia por lo que se utilizó como grados de libertad (n-1): 5, fue necesario el análisis estadístico para registrar un valor definido que se muestran en las tablas, allí se registra el valor definido con su respectivo valor de incertidumbre el cual se muestra después del +/-.

Los valores de resistencia a partir de 6 réplicas y su respectivo análisis se hicieron con el fin de llegar a valores más cercanos a la realidad y disminuir la fluctuación de medidas que existe a la hora de tomar datos experimentales y así dar con confianza, en este caso de un 95%, los valores presentados.

¹¹⁷ BAIRD, D.C. Experimentación, una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos, 2da Ed., Prentice Hall Hispanoamericana S.A., México, 1991.

Tabla 14. Valores de resistencia de las medidas de EIS a las películas de plata expuestas a contaminación sin dispositivo.

Metal	Plata	
Muestra	Tiempo de exposición (h)	Resistencia (Ohm)
1	Blanco	1,00 +/- 0,07
2	1	1,23 +/- 0,07
3	2	0,77 +/- 0,07
4	4	1,14 +/- 0,08
5	6	1,29 +/- 0,04

Tabla 15. Valores de resistencia de las medidas de EIS a las películas de oro expuestas a contaminación con H₂S.

Metal		Oro	
Sin dispositivo		Con dispositivo	
Tiempo de exposición (h)	Resistencia (Ohm)	Tiempo de exposición (h)	Resistencia (Ohm)
Blanco	4,686 +/- 0,006	Blanco	4,686 +/- 0,006
1	29,2 +/- 0,5	1	21,94 +/- 0,05
2	35,82 +/- 0,09	2	19 +/- 2
4 (Zona clara)	150 +/- 10	4 (Zona clara)	92 +/- 2
4 (Zona opaca)	380 +/- 8	4 (Zona opaca)	208 +/- 6
6	423 +/- 1	6	101 +/- 2

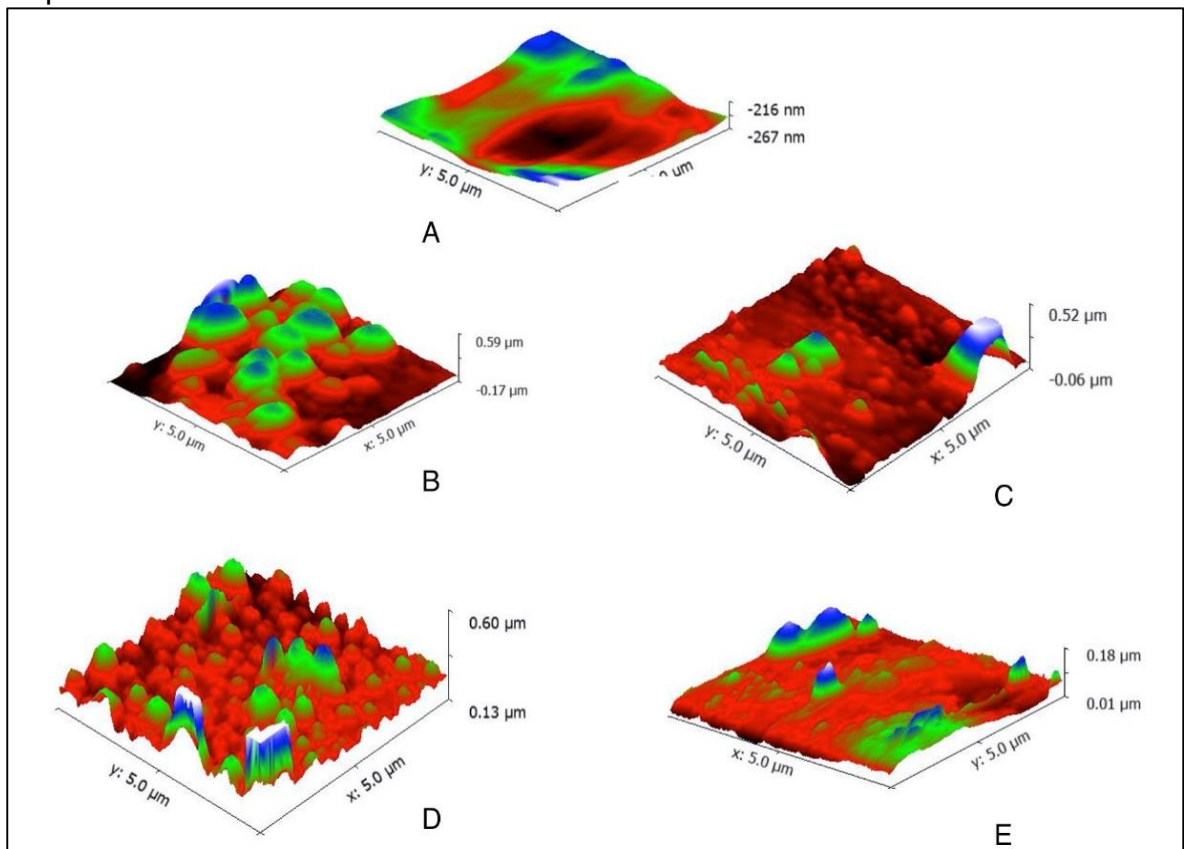
El hecho que las películas de oro expuestas a contaminación con dispositivo presentaran valores de resistencia más bajos en comparación con las que estuvieron expuestas sin dispositivo, demuestra que el dispositivo fotocatalítico funcionó correctamente a la hora de degradar el H₂S ya que este al encontrarse en menores cantidades en función del tiempo, no afectaba a la película por medio de corrosión o deslustrado. Para una mejor representación de estos datos en la tabla 16 se muestran los porcentajes de disminución de las resistencias.

Tabla 16. Porcentajes de disminución de las resistencias en las películas de oro.

Tiempo de exposición (h)	Porcentaje de disminución
1	24,8 %
2	46,9 %
4 (Zona clara)	38,6 %
4 (Zona Opaca)	45,3 %
6	76,1 %

3.3.4 Caracterización morfológica por Microscopía de Fuerza Atómica. Se utilizó Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para la caracterización morfológica de las películas de oro. Las medidas permiten evidenciar la modificación superficial de las mismas debido al proceso de corrosión. En la figura 16 (A), se puede observar como el blanco sin corrosión muestra una superficie aproximadamente plana con ausencia total de granos y una rugosidad muy baja. La figura 16 (B) correspondiente a la película expuesta a corrosión con H₂S por 4 horas sin dispositivo, muestra la aparición de granos muy grandes y un aumento de la rugosidad de la película. La figura 16 (C) correspondiente a la película expuesta a corrosión con H₂S por 4 horas con dispositivo, aunque muestra granos son de menor tamaño tanto en diámetro como en altura; existe un solo grano de tamaño y forma vistos en la figura 16 (B), evidenciando una menor transformación superficial debido al proceso corrosivo. La figura 16 (D) correspondiente a la película expuesta a corrosión con H₂S por 6 horas sin dispositivo, muestra una mayor cantidad de granos que la figura 16 (B) y de diámetro más reducido, en contraste la figura 16 (E) correspondiente a la película expuesta a corrosión con H₂S por 6 horas con dispositivo, muestra una ausencia casi total de granos comprobando una vez más la eficiencia de la inhibición del proceso corrosivo debido al funcionamiento del dispositivo fotocatalítico.

Figura 17. Imágenes AFM de las películas de oro expuesta a corrosión con y sin dispositivo.



Se puede evidenciar que las películas expuestas a corrosión con H_2S por 4 horas presentaron un fenómeno corrosivo diferente al de las demás; esto se puede verificar en la aparición de las zonas claras y opacas mostradas anteriormente, pues solo estas películas presentaron este tipo de corrosión no homogénea en su superficie. Además, en los valores de resistencias obtenidos de los estudios de EIS mostrados en la tabla 15 se puede ver como el valor de la resistencia de la película expuesta a 4 horas de corrosión con dispositivo en la zona opaca es mayor al de la resistencia de la película expuesta a 6 horas de corrosión con dispositivo, lo que va en contra de lo que se esperaría, pues esta última al estar un mayor tiempo expuesta a la fuente de H_2S debería arrojar un valor de resistencia más alto.

Por otro lado, en las imágenes obtenidas por AFM se puede ver como los granos en la superficie de las películas expuestas a corrosión por 4 horas sin y con dispositivo son más grandes en tamaño y cantidad que los granos de las películas expuestas a 6 horas, mostrando un proceso corrosivo más severo. Esto puede deberse a variaciones experimentales tanto en la elaboración de las películas como en la producción de la fuente de H_2S .

A pesar de lo anterior, lo que es verdaderamente importante a resaltar es la disminución presentada tanto de las resistencias en los estudios por EIS como en la presencia de defectos en la caracterización morfológica por AFM de absolutamente todas las películas, entre los experimentos de exposición a H_2S sin y con dispositivo verificando el correcto funcionamiento del mismo a la hora de su implementación en procesos de conservación preventiva de las piezas de oro.

4. CONCLUSIONES

- El Sputtering y la evaporación al vacío son técnicas que permitieron obtener películas delgadas de oro y plata sobre un sustrato de vidrio de muy bajas resistencias de hoja: 5 Ohm para el oro y 7 Ohm para la plata.
- El dispositivo fotocatalítico implementado en este trabajo de grado logró disminuir la corrosión en oro expuesto a contaminación con 100 ppm de H₂S gaseoso; esto lo hace por medio de la degradación del gas por fotocátalisis heterogénea. Esta inhibición se evidencio por medidas de EIS dando disminuciones de resistencias del 24,8%, 46,9%, 38,6%, 45,3% y 76,1% y AFM verificando cambios morfológicos.
- Se obtuvieron películas de TiO₂ a partir de Hombitan AFDC depositadas por la técnica Spincoating que mostraron su actividad fotocatalítica tanto en la degradación de azul de metileno de un 32,6% en 30 min, como de H₂S.
- Se construyó un sistema de monitoreo y alarma con un sensor MQ136-Sainsmart, hardware de la compañía National Instruments y el lenguaje de programación LabVIEW, que permitió aportar seguridad a la hora del manejo del gas tóxico H₂S.
- Se construyó una cámara de corrosión con un diseño robusto, hermético y de fácil manejo que hizo posible realizar pruebas de corrosión con H₂S y películas de oro y plata obtenidas experimentalmente.
- Las medidas realizadas con la técnica electroquímica de EIS evidenciaron un aumento de la resistencia de hoja como resultado del proceso corrosivo y de la misma manera una disminución de la misma como resultado de la utilización del dispositivo fotocatalítico.
- La caracterización morfológica realizada por AFM permitió corroborar el aumento de la rugosidad y la aparición de granos en las películas corroídas así como la disminución de estas apariciones en las películas cuya exposición a la corrosión estuvo acompañada del dispositivo fotocatalítico.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar los ensayos presentados en este trabajo de grado con piezas prehispánicas auténticas y/o con aleaciones de oro, plata y cobre.
- Se recomienda utilizar un sensor para H₂S que no cuente con piezas que compitan con la corrosión de las películas de oro y plata; y así hacer posible un registro de la disminución del gas simultáneamente en el proceso fotocatalítico.
- Se recomienda utilizar otras fuentes de H₂S en las pruebas de corrosión como balas industriales en las que se tenga un mejor manejo de la concentración del gas para disponerla de una manera más precisa.

BIBLIOGRAFÍA

AGENCY OF TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide. Atlanta, Georgia, 2004, p. 1.

_____. Hydrogen Sulfide-ToxFAQs. (CAS No.7783-06-4). Atlanta, Georgia, 2014, p. 1-2.

Air Quality Guidelines for Europe; second edition. World Health Organization. Copenhagen, 2000, vol. 1, no. 91. ISBN 92-890 1358-3.

AJA INTERNATIONAL, INC. What is thermal evaporation? [en línea] Disponible en <<http://www.ajaint.com/what-is-thermal-evaporation.html>> [citado el 8 de Abril de 2016]

ALONSO-TELLEZ, Angela, *et al.* A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H₂S over TiO₂. En: Applied Catalysis B: Environmental. Abril, 2012, vol. 115-116, p. 209-218.

ANGELO, Joana, *et al.* An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. En: Journal of Environmental Management. Septiembre, 2013, vol. 129, p. 522-539.

ARBUJ, Sudhir S., *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation. En: Material Science and Engineering B. Abril, 2010, vol. 168, p. 90-94.

ASTM. Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. USA, 1999.

BAIRD, D.C. Experimentación, una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos, 2da Ed., Prentice Hall Hispanoamericana S.A., México, 1991.

BARD, Allen J. y FAULKNER, Larry R. Electrochemical Instrumentation. En: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Singapur, John Wiley and Sons, 1980.

BASTIDAS, Daniel M., *et al.* An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture. En: Corrosion Science. Abril, 2008, vol. 50, p. 1785-1788.

BELEC, Lénaïk y JOLIFF, Yoann. Mechanically affected zone in AFM force measurements — Focus on actual probe tip geometry. En: Materials and Design. Mayo, 2016, vol. 104, p. 217-226.

BERG, S. y NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. En: Thin Solid Films. Abril, 2005, vol. 476, p. 215-230.

BINNING, G; QUATE, C.F. y GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. En: Physical Review Letters. Marzo, 1986, vol. 56.

BONYÁR, Attila. AFM characterization of the shape of surface structures with localization factor. En: Micron. Mayo, 2016, vol. 87, p. 1-9.

BOSCH, Rik-Wouter. Electrochemical impedance spectroscopy for the detection of stress corrosion cracks in aqueous corrosion systems at ambient and high temperatura. En: Corrosion Science. Enero, 2005, vol. 47, p. 125-143.

CANELA, Maria C.; ALBERICI, Rosana M.; JARDIM, Wilson F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Enero, 1998, vol. 112, p. 73-80.

CESAREO, R, *et al.* Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán; energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment. En: Applied Radiation and Isotopes. Abril-Mayo, 2010, vol. 68, p. 525-528.

CHANDER, Subhash y DHAKA, M.S. Impact of termal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications. En: Physica E. Enero, 2016, vol. 80, p. 62-68.

COGGER, N.D. Y EVANS N.J. An Introduction to Electrochemical Impedance Measurements. En: Technical Report No. 006., Solartron Instruments, USA, 1996.

COTTIS, Robert y TURGOOSE, Stephen. Corrosion Testing Made Easy. En: Electrochemical Impedance and Noise. NACE International, USA, 1999.

DEMEESTERE, Kristof; DEWULF, Jo; VAN LANGENHOVE, Herman. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic. En: Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Septiembre, 2007, vol. 37, p. 489-538.

DEPLA, Diederik; MAHIEU, Stijn y GREENE, J.E. Sputter Deposition Processes. En: [Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings](#), 3 ed, Nueva York, William Andrew, 2010, p. 253-296.

DE RICHTER, Renaud; CAILLOL, Sylvain. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Mayo, 2011, vol. 12, p. 1-19.

DESTAILLATS, Hugo, *et al.* Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions. En: Applied Catalysis B: Environmental. Abril, 2012, vol. 128, p. 159-170.

EISENBART, Miriam, *et al.* On the abnormal room temperature tarnishing of an 18 karat gold bulk metallic glass alloy. En: Journal of Alloys and Compounds. Enero, 2014, vol. 615, p. S118-S122.

Environmental Health Criteria: Hydrogen Sulfide. World Health Organization. Ginebra, 1981, vol. 3, no. 19. ISBN 92-4-154079-6.

EPA, Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Hydrogen Sulfide. (CAS No. 7783-06-4). Washington, DC, 2003, p. 2.

FELLAH, Mehmet Ferdi. Adsorption of hydrogen sulfide as initial step of H₂S removal: A DFT study on metal exchanged ZSM-12 clusters. En: Fuel Processing Technology. Enero, 2016, vol. 144, p. 191-196.

FREY, Hartmut. Vacuum Evaporation. En: Handbook of Thin Films. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2015, p. 13-16.

FREY, T. y KÖGEL, K. Tarnish protection of silver jewels by plasmopolymer coatings. En: Surface and Coatings Technology. Septiembre-Octubre, vol.173-173, p. 902-904.

FU, Weng; VAUGHAN, James y GILLESPIE, Alistair. In situ AFM investigation of gibbsite growth in high ionic strength, highly alkaline, aqueous media. En: Hydrometallurgy. Enero, 2016, vol. 161, p. 71-76.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. En: Surface Science Reports. Octubre, 2008, vol. 63, p. 515-582.

_____; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Marzo, 2000, vol. 1, p. 1-21.

_____; ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. En: C. R. Chimie. Octubre, 2005, vol. 9, p. 750-760.

GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Marzo, 2008, vol. 9, p. 1-12.

_____. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Marzo, 2008, vol. 9, p. 1-12.

_____. Principles of heterogeneous photocatalysis. En: Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. Paises Bajos: Springer, 2014. p. 1-34.

GROYSMAN, Alec. Corrosion Mechanism and Corrosion Factors. En: Corrosion for Everybody. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 6-10.

HALLETT, K., *et al.* Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum. En: Applied Surface Science. Enero, 2003, vol. 203-204, p. 789-792.

HARDY, Norm. Thin film deposition by thermal evaporation: Essential basics. En: Process Engineer-Semicore Equipment, Inc. Septiembre, 2013.

HENDERSON, Michael A. A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. En: Surface Science Reports. Junio, 2011, vol. 66, p. 185-297.

HERRMANN, Jean-Marie, *et al.* Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. En: Journal of Hazardous Materials. Abril, 2007, vol. 146, p. 624-629.

_____. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Julio, 2010, vol. 216, p. 85-93.

_____. Heterogeneous photocatalysis: An emerging discipline involving multiphase systems. En: Catalysis Today. Junio, 1995, vol. 24, p. 157-164.

_____. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. En: Catalysis Today. Octubre, 1999, vol. 53, p. 115-129

_____. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. En: Applied Catalysis B: Environmental. Junio, 2010, vol. 99, p. 461-468.

HOFSSÄSS, Hans y ZHANG, Kun. Fundamentals of surfactant sputtering. En: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Mayo, 2009, vol. 267, p. 2731-2734.

HUGHES, Matt. What is sputtering? En: Process Engineer-Semicore Equipment, Inc. Septiembre, 2013.

INGO, G.M., *et al.* Indoor environmental corrosion of Ag-based alloys in the Egyptian Museum (Cairo, Egypt). En: Applied Surface Science. Enero, 2015, vol. 326, p. 222-235.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización, Bogotá: el Instituto, 2008, p. 1.

_____. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: el Instituto, 2008, p. 12

_____. Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC 4490. Bogotá: el Instituto, 1998, p.12.

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID. Vacuum thermal evaporation [en línea] Disponible en <<http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion.html>> [citado el 8 de Abril de 2016]

KATAOKA, Sho, *et al.* Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on Surface of TiO₂. En: Applied Catalysis B: Environmental. Junio, 2005, vol. 61, p. 159-163.

KOOPS, Richard; VAN VEGHEL, Marijn y VAN DE NES, Arthur. A virtual lateral standard for AFM calibration. En: Microelectronic Engineering. Enero, 2016, vol. 153, p. 29-36.

LASIA, Andrzej. Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits. En: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 7-8.

LELARIO, Filomena, *et al.* Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrin in water. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Mayo, 2016, vol. 321, p. 187-201.

LYU, Jinze; ZHU, Lizhong; BURDA, Clemens. Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂. En: Catalysis Today. Enero, 2014, vol. 225, p. 24-33.

MACDONALD, Digby D.; SIKORA, Elzbieta y ENGELHARDT, George. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. En: Electrochimica Acta. Diciembre, 1998, vol. 43, p. 87-107.

MARQUIS, Emmanuelle A., *et al.* Exposing the sub-surface of historical daguerreotypes and the effects of sulfur-induced corrosion. En: Corrosion Science. Febrero, 2015, vol. 94, p. 438-444.

MAYERHOFER, K.E., *et al.* Investigations of corrosion phenomena on gold coins with SIMS. En: Applied Surface Science. Septiembre, 2005, vol. 252, p. 133-138.

MO, Jinhan, *et al.* Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. En: Atmospheric Environment. Enero, 2009, vol. 43, p. 2229-2246.

MURTHY, M.V. Ramana. Sputtering: the material erosion tool. En: Surface Science. Marzo, 2002, vol. 500, p. 523-544.

NACL. Salt Spray Corrosion Test Chambers. [en línea] Disponible en <<http://www.nacltesting.com/introduction.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

NAKATA, Kazuya, *et al.* Photoenergy conversión with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. En: Electrochimica Acta. Marzo, 2012, vol. 84, p. 103-111.

_____; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Junio, 2012, vol. 13, p. 169-189.

NATIONAL INSTRUMENTS. What is Data Acquisition. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/data-acquisition/what-is/esa/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. How People Use NI Data Acquisition. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/data-acquisition/applications/#>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. How-To Guide for Most Common Measurements. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/7136/en/#>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. What is Signal Conditioning? [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/10630/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. Learn the Basics of Analog Sampling. [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/document/tut-3016>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. Learn How to Choose the Right Bus for Your Application [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/9401/es/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. How to Choose the Right Computer for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13660/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. How to Choose the Right Driver Software for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13657/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. How to Choose the Right Application Software for Your Measurement System [en línea] Disponible en <<http://www.ni.com/white-paper/13656/en/>> [citado el 6 de Abril de 2016]

_____. LabVIEW™ Core 1 Course Manual. En: Course Software Version 2012. Agosto, 2012, USA.

OCHIAI, Tsuyoshi; FUJISHIMA, Akira. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Julio, 2012, vol. 13, p. 247-262.

ODDY, Andrew. Gold foil, strip, and wire in the iron age of southern africa. En: Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research. Singapur: The J. Paul Getty Trust, 1994. p. 183-196.

OHTANI, Bunsho. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Diciembre, 2010, vol. 11, p. 157-178

OLA, Oluwafunmilola; MAROTO-VALER, M.Mercedes. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Junio, 2015, vol. 24, p. 16-42.

ONO, Tadayoshi; KENMOTSU, Takahiro y MURAMOTO, Tetsuya. Simulation of the Sputtering Process. En: Reactive Sputter Deposition. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 1-39.

OSKUIE, A.A., *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline Steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution. En: Corrosion Science. Abril, 2012, vol. 61, p. 111-122.

OYARZÚN, Diego P., *et al.* Atomic force microscopy (AFM) and 3D confocal microscopy as alternative techniques for the morphological characterization of anodic TiO₂ nanoporous layers. En: Materials Letters. Febrero, 2016, vol. 165, p. 67-70.

PARK, Hyunwoong, *et al.* Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Junio, 2013, vol. 15, p. 1-20.

PARK, Su-Moon y YOO, Jung-Suk. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. En: Analytical Chemistry. Noviembre, 2003, vol. 455.

PATNAIK, Pradyot. Hydrogen Sulfide. En: Handbook of Inorganic Chemicals. Nueva York, McGraw-Hill, 2003, p. 379-428.

PAZ, Yaron. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. En: Applied Catalysis B: Environmental. Mayo, 2010, vol. 99, p. 448-460.

PEREA, Alicia, *et al.* Pre-hispanic goldwork technology. The Quimbaya Treasure, Colombia. En: Journal of Archaeological Science. Abril, 2013, vol. 40, p. 2326-2334.

PORTELA, Raquel, *et al.* Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. En: Catalysis Today. Abril, 2010, vol. 151, p. 64-70.

_____. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. En: Catalysis Today. Septiembre, 2007, vol. 129, p. 223-230.

PROUSEK, Josef. Advanced oxidation processes for water treatment. Photochemical Processes. Chemical Processes. En: Chemické Listy. Junio, 1996, vol. 90, p. 229-237.

PUBCHEM. Hydrogen Sulfide. [en línea] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hydrogen_sulfide> [citado el 6 de abril de 2016]

PYUN, Su-Il y LEE, Jong-Won. Corrosion Studies. En: Progress in Corrosion Science and Engineering II. Nueva York, Springer Berlin Heidelberg, 2012, p. 80-88.

Q-LAB. Considerations for Relative Humidity and Temperature Control in Atmospheric Corrosion Test Standards. [en línea] Disponible en <<http://www.q-lab.com/resources/technical-articles.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

_____. The New Era in Corrosion Testing. [en línea] Disponible en <<http://www.q-lab.com/resources/technical-articles.aspx>> [citado el 2 de Marzo de 2016]

REDDY, P. Anil Kumar, *et al.* Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. En: Environment International. Febrero, 2016, vol. 91, p. 94-103.

REIFFENSTEIN, R.J., HULBERT, William C. y ROTH, Sheldon H. Toxicology of Hydrogen Sulfide. En: Annual Review of Pharmacology and Toxicology. Abril, 1992, vol. 32, p. 109-134.

ROBERGE, Pierre R. Environments. En: Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill Professional, 2000, p. 55-85.

_____. Atmospheric Corrosion. En: Corrosion Engineering. McGraw-Hill Professional, 2008, p. 329-390.

SANCHEZ, Benigno, *et al.* Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea. Buenos Aires: Red CYTED, 2001, p. 27-47.

SCHWEITZER, Philip P. Corrosion of Metallic Materials. En: Metallic Materials. Nueva York, Marcel Dekker, Inc., 2003, p. 11-20.

SCOTT, David A. y BOTERO, Clara Isabel. El deterioro de aleaciones de oro y algunos aspectos sobre su conservación. En: Boletín Museo del Oro. Julio-Septiembre, 1990, no. 28, p. 55-73.

_____. Metallography and ancient metals. En: Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals. Singapur: The J. Paul Getty Trust, 1991. p. 82-85.

SMENTKOWSKI, Vincent S. Trends in sputtering. En: Progress in Surface Science. Mayo, 2000, vol. 64, p. 1-58.

SPROUL, William D.; CHRISTIE, D.J. Y CARTER, D.C. Control of reactive sputtering processes. En: Thin Solid Films. Noviembre, 2005, vol. 491, p. 1.17.

SUN, Wei y NESIC Srdjan. A mechanistic model of H₂S corrosion of mild Steel. En: Corrosion Conference & Expo (11-15, marzo: Nashville, Tennessee). Paper No. 07655. Texas, USA. 2007.

TOMAKIN, Murat, *et al.* Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperatura. En: Thin Solid Films. Enero, 2012, vol. 520, p. 2532-2536.

TURCHI, Craig S.; WOLFRUM, Edward J.; MILLER, Richard A. Gas-phase photocatalytic oxidation: Cost comparison with other air pollution control technologies. En: Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. Noviembre, 1994, p. 1-4.

TYONA, M.D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. En: Advances in Material Research. Diciembre, 2013, vol. 2, no. 4, p.182.

VALERO, Ivonne. Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica de cinco marcas de dióxido de titanio comerciales en la degradación de azul de metileno en presencia de radiación UV. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de Ingeniería Química, 2016, p. 31.

VERBRUGGEN, Sammy W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Julio, 2015, vol. 24, p. 64-82.

WANG, Joseph. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. En: Analytical Electrochemistry, 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2006, p. 58-60.

WANG, Shaobin; ANG, H.M.; TADE, Moses O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. En: Environment International. Marzo, 2007, vol. 33, p. 694-705.

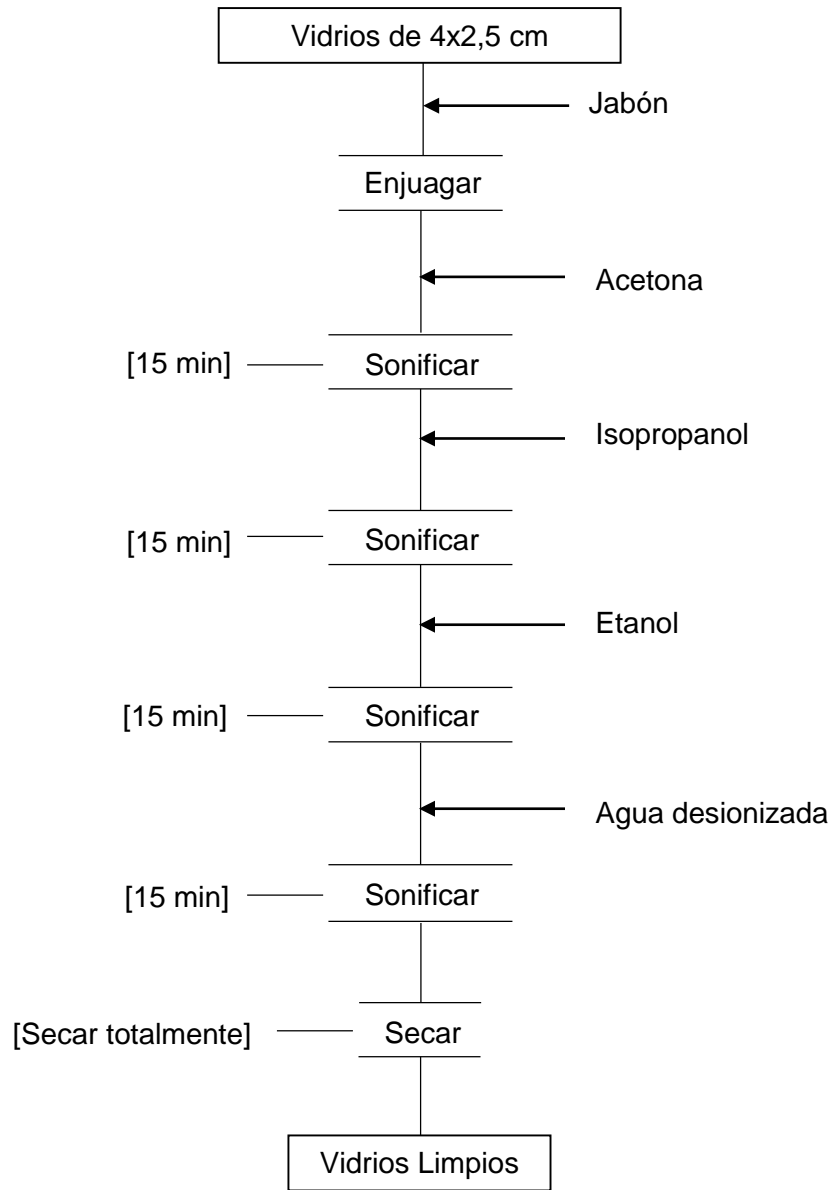
ZEZIN, Denis Yu.; MIGDISOV, Artashes A. y WILLIAMS-JONES, Anthony E. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: An experimental study. En: Geochimica et Cosmochimica Acta. Abril, 2007, vol. 71, p. 3070-3081.

ZHANG, Weiqi; SHIRONITA, Sayoko y UMEDA, Minoru. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the ionomer degradation modeling of the anode using a porous microelectrode. En: International Journal of Hydrogen Energy. Abril, 2016, vol. 41, p. 6526-6533.

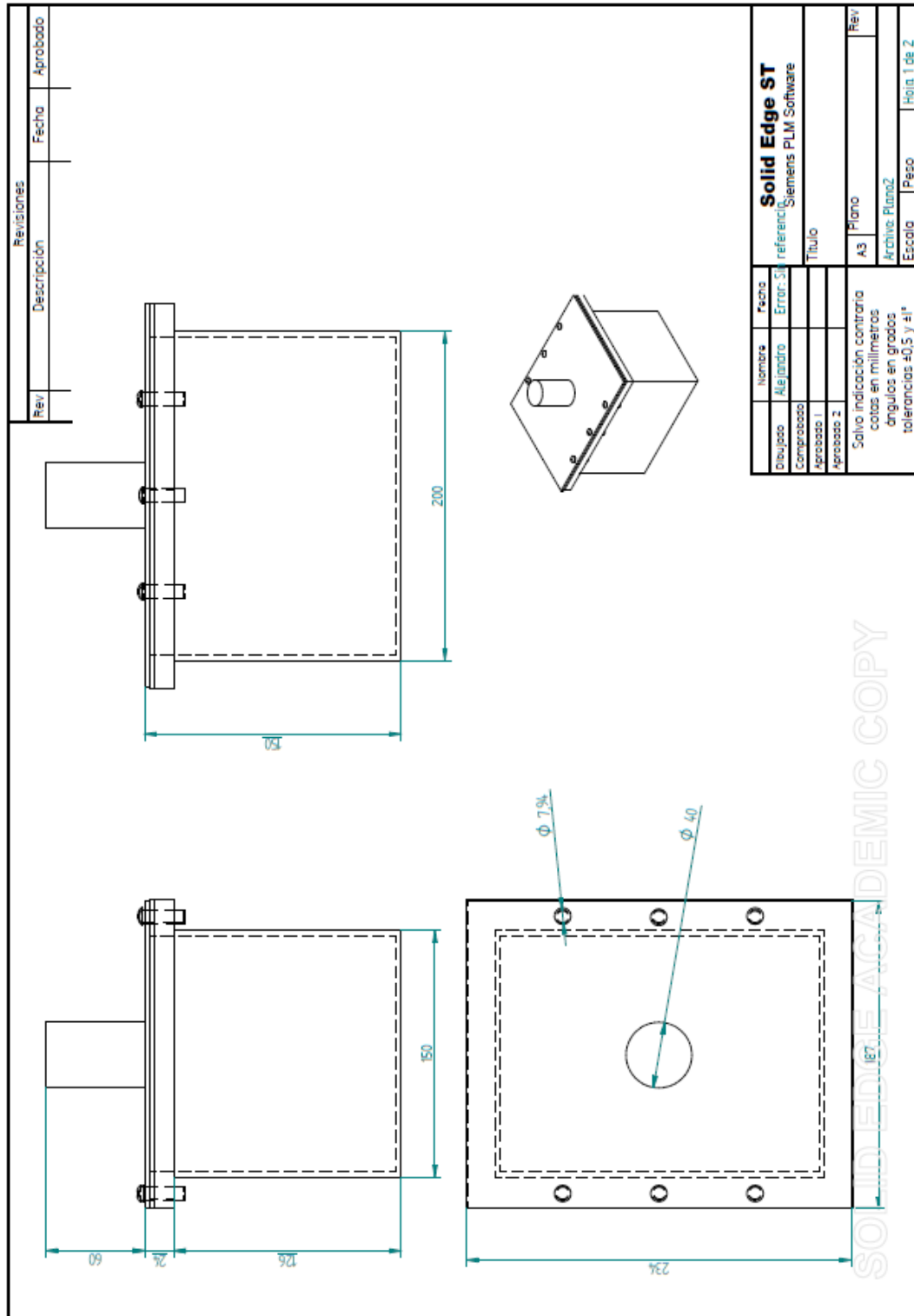
ZHONG, Lexuan; HAGHIGHAT, Fariborz. Photocatalytic air cleaners and materials technologies-Abilities and limitations. En: Building and Environment. Abril, 2015, vol. 45, p. 1-13.

ANEXOS

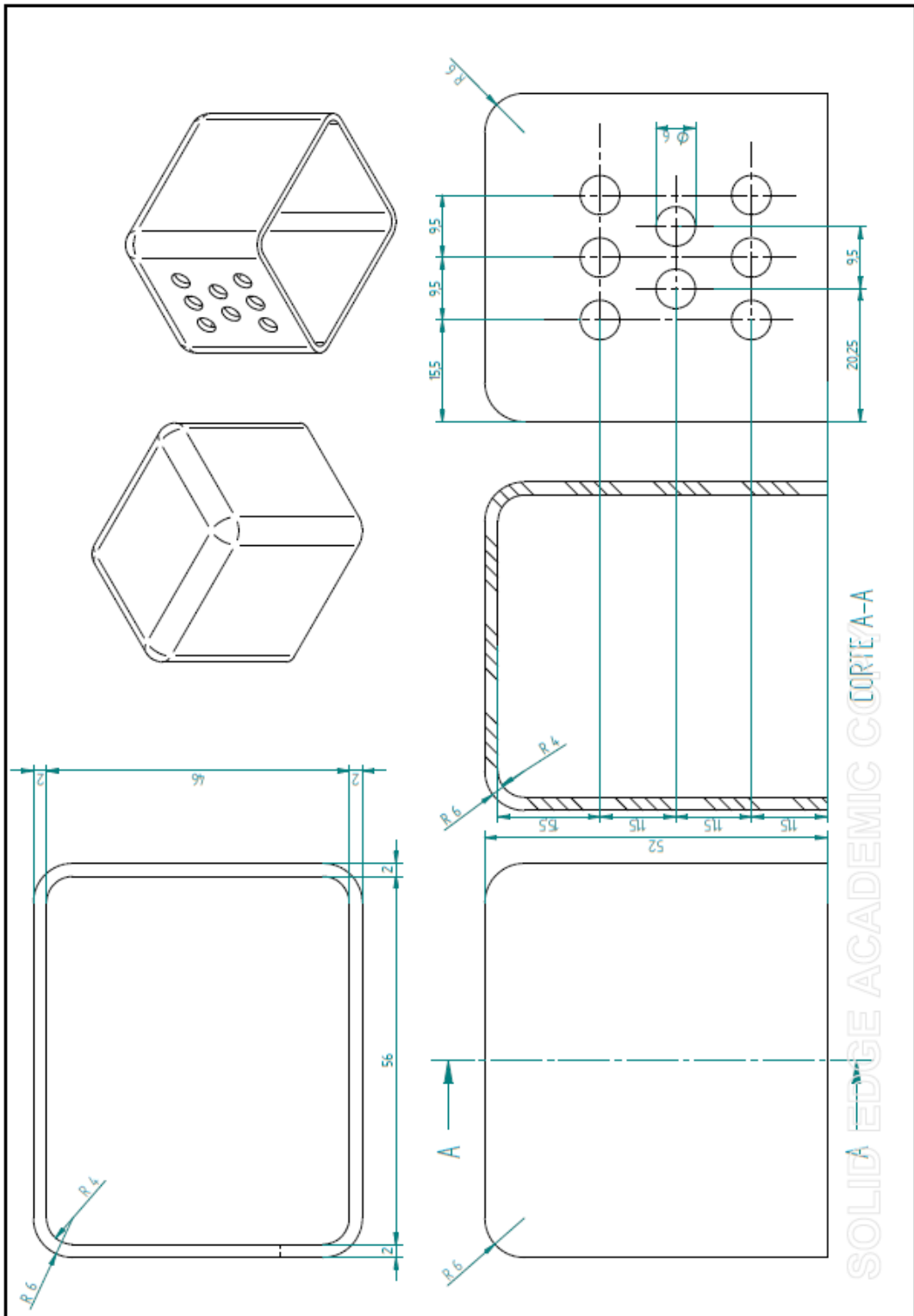
ANEXO A
PROTOCOLO DE LIMPIEZA DEL SUSTRATO



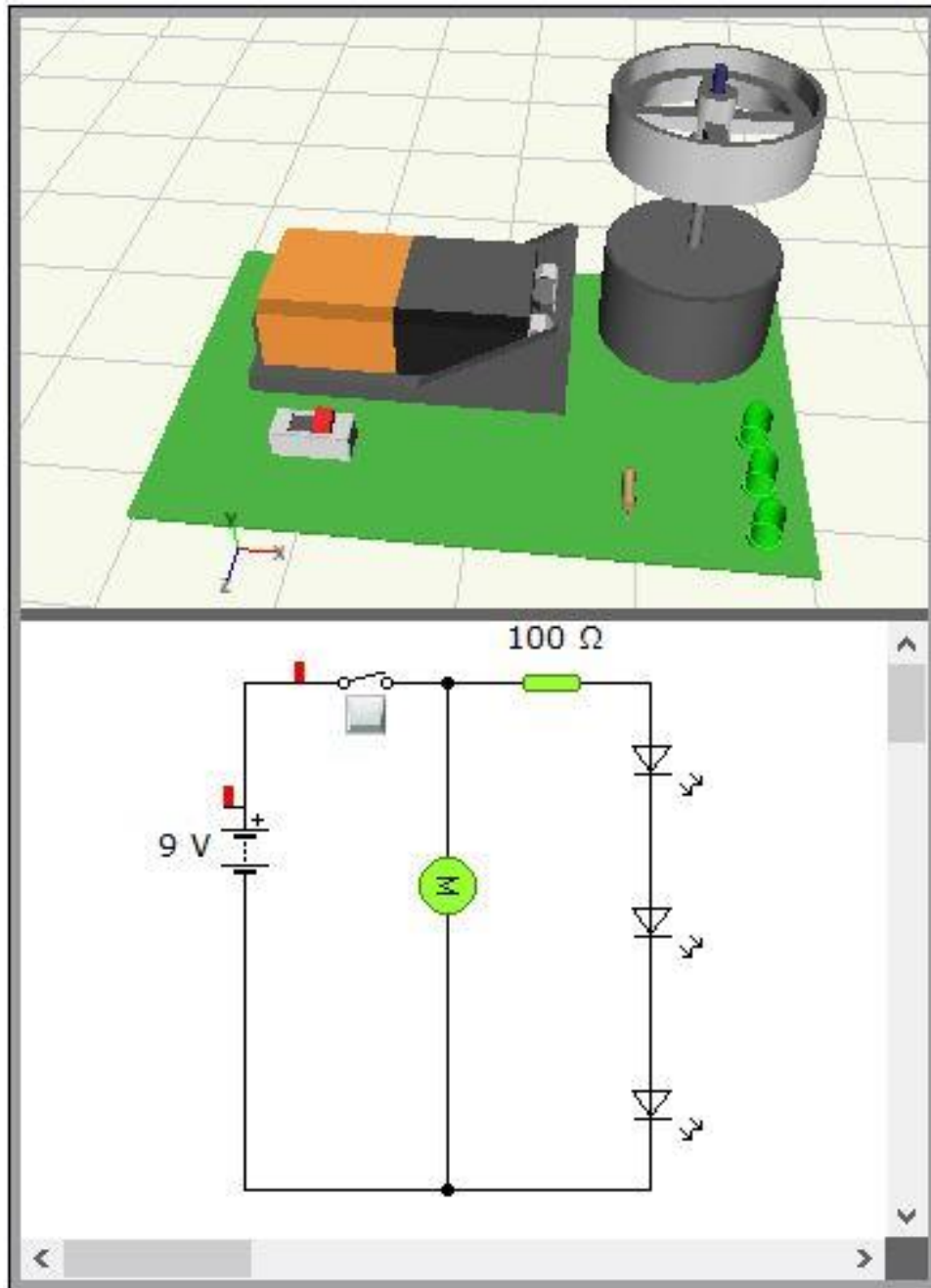
ANEXO B PLANOS DE LA CÁMARA DE CORROSIÓN



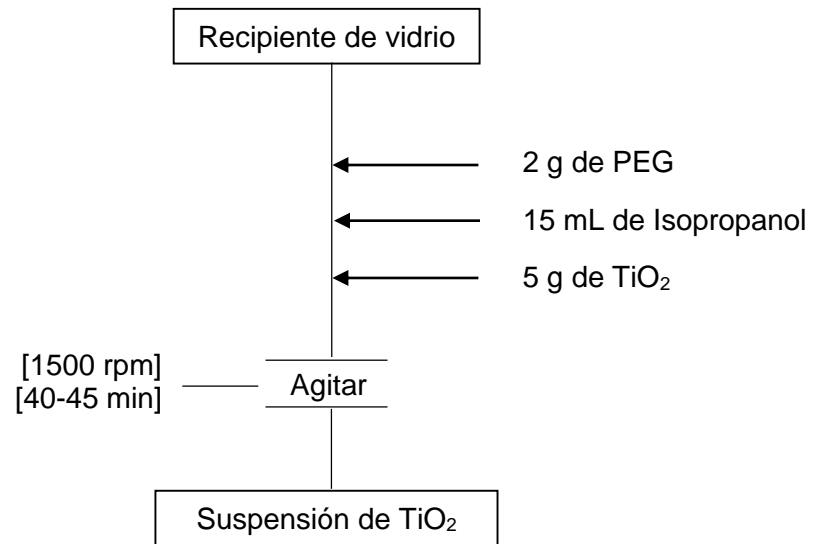
ANEXO C PLANOS DEL DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO



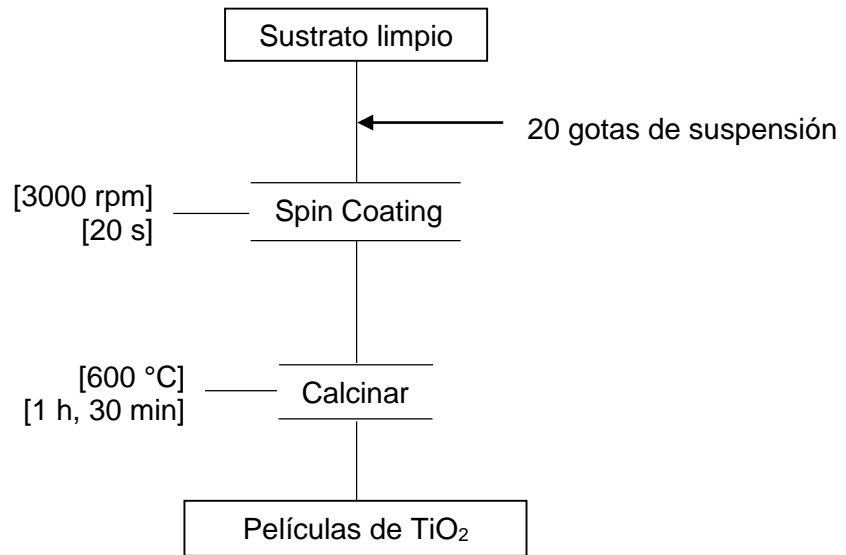
ANEXO D
CIRCUITO ELECTRICO DEL DISPOSITIVO FOTOCATALÍTICO



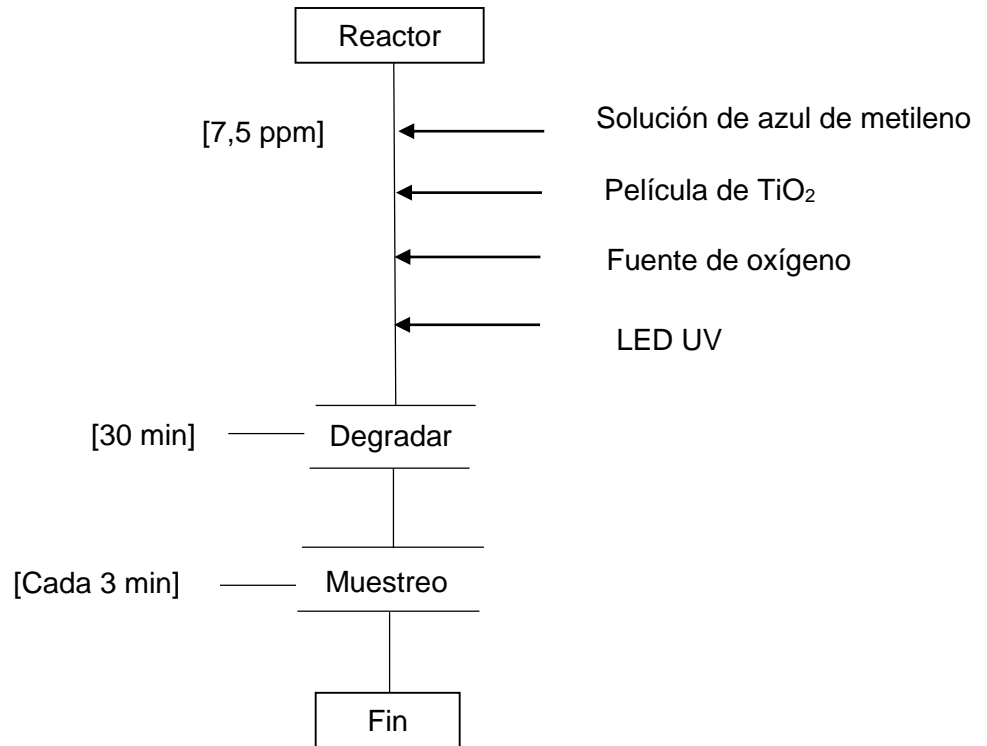
ANEXO E
PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN DE TiO₂



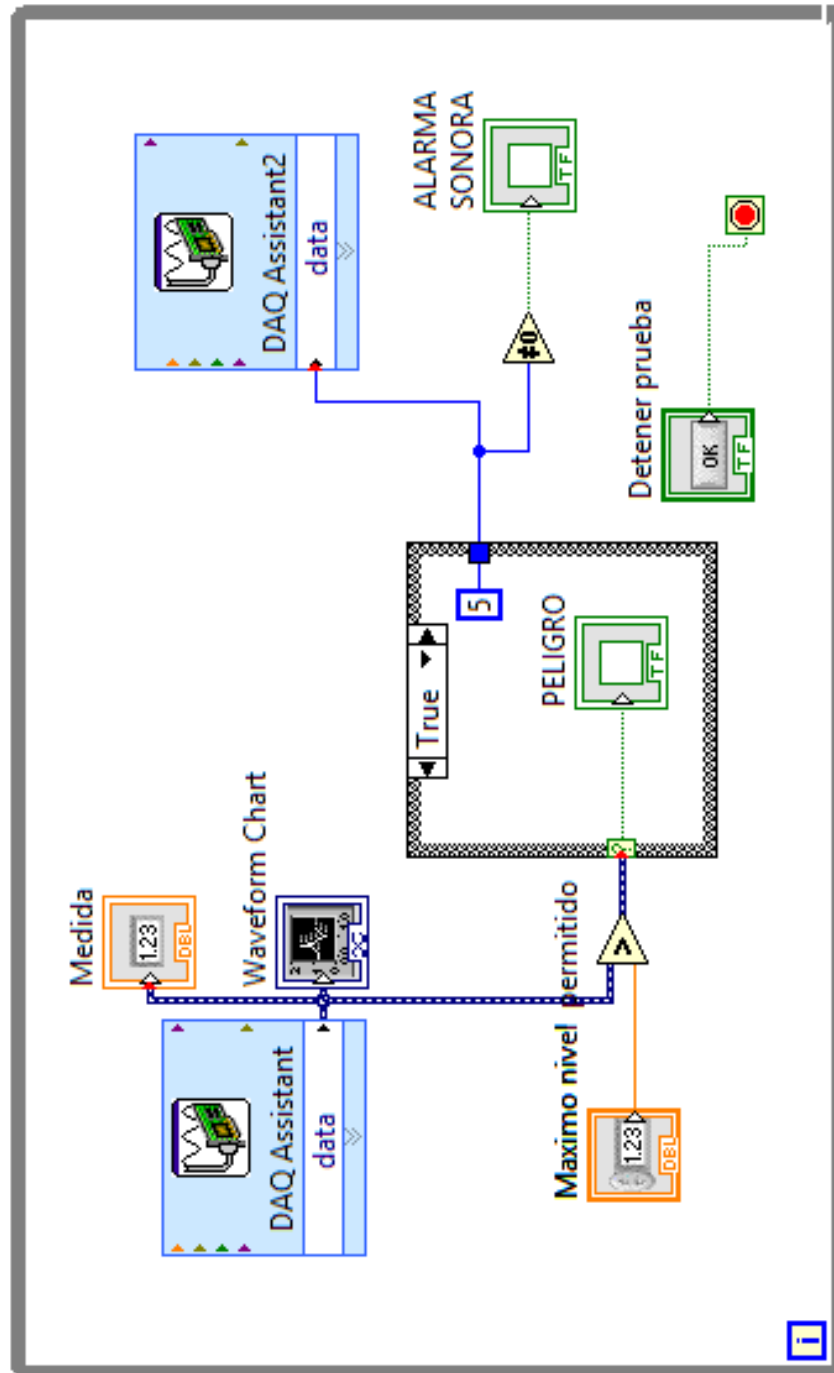
ANEXO F
REALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂



ANEXO G
FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO



ANEXO H DIAGRAMA DE BLOQUES DEL SISTEMA DE ALARMA



ANEXO I

HOJA TÉCNICA SENSOR MQ136-SAINSMART



Click on above image to view full picture



SainSmart MQ136 Gas Sensor Hydrogen For Arduino
Mega2560 UNO R3 Raspberry Pi

SKU:20-011-992

Description:

Sensitive material of MQ136 gas sensor is SnO₂, which with lower conductivity in clean air. When the target Hydrogen sulfide gas exist, the sensor's conductivity is higher along with the Hydrogen sulfide concentration rising. Please use simple electric circuit, Convert change of conductivity to correspond output signal of gas concentration. MQ136 gas sensor has high sensitivity to Hydrogen sulfide, Low sensitivity for other combustible gas. It is with low cost and suitable for different application.

Description:

Sensitive material of MQ136 gas sensor is SnO₂, which with lower conductivity in clean air. When the target Hydrogen sulfide gas exist, the sensor's conductivity is higher along with the Hydrogen sulfide concentration rising. Please use simple electric circuit, Convert change of conductivity to correspond output signal of gas concentration. MQ136 gas sensor has high sensitivity to Hydrogen sulfide, Low sensitivity for other combustible gas. It is with low cost and suitable for different application.

Character:

- Good sensitivity to Hydrogen sulfide
- Long life and low cost
- Simple drive circuit

Application:

1. Domestic Hydrogen sulfide detector
2. Industrial Hydrogen sulfide detector
3. Portable Hydrogen sulfide detector

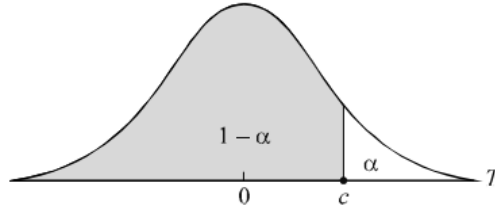
Technical Data:

Model No.	MQ136
Sensor Type	Semiconductor
Standard Encapsulation	Bakelite (Black Bakelite)
Detection Gas	Hydrogen sulfide
Concentration	1-200ppm (Hydrogen sulfide)

Circuit	Loop Voltage	Vc	$\leq 24V$ DC
	Heater Voltage	VH	$5.0V \pm 0.2V$ AC or DC
	Load Resistance	RL	Adjustable
Character	Heater Resistance	RH	$31\Omega \pm 3\Omega$ (Room Tem.)
	Heater consumption	PH	$\leq 900mW$
	Sensing Resistance	Rs	$2K\Omega - 20K\Omega$ (in 50ppm SO ₂)
	Sensitivity	S	$R_s(\text{in air}) / R_s(50\text{ppm NH}_3) \geq 3$
	Slope	α	≤ 0.6 (R100ppm/R50ppm H ₂ S)
Condition	Tem. Humidity		$20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$; $65\% \pm 5\%RH$
	Standard test circuit		Vc: $5.0V \pm 0.1V$; VH: $5.0V \pm 0.1V$
	Preheat time		Over 48 hours

ANEXO J
TABLA DE DISTRIBUCIÓN T-STUDENT

TABLA DE LA DISTRIBUCION t -Student con n grados de libertad



$1-\alpha$

n	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	0.975	0.99	0.995
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704
60	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576