



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

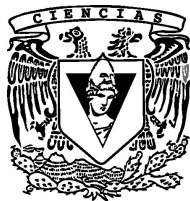
FÍSICA

PRESENTA:

LUCERO ANGELES DE LA CRUZ

DIRECTOR DE TESIS:

M en C. RAFAEL ALMANZA SALGADO





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

II

1.Datos del alumno

Angeles
De la cruz
Lucero
57 18 94 56
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
301304764

2.Datos del asesor

M en C
Almanza
Salgado
Rafael

3.Datos del Sinodal 1

Dr
Cheang
Wong
Juan Carlos

4.Datos del Sinodal 2

Dr
Sato
Berrú
Roberto Yssac

5.Datos del Sinodal 3

Fís
Cruz-Manjarrez
Flores-Alonso
Héctor de Jesús

6.Datos del Sinodal 4

M en C
Pérez
Mazariego
José Luis

7 .Datos de la tesis

Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ porosas para fotocátalisis heterogénea
67 p
2012

Dedicatoria

La amistad es un alma que habita en dos cuerpos; un corazón que habita en dos almas.

Aristóteles



Agradecimientos

A mis asesores M en C Rafael Almanza Salgado y M en I Julio César Morales Mejía por su valiosa aportación a este trabajo y a todo nuestro grupo de investigación en energía solar del Instituto de Ingeniería UNAM.

A mis sinodales: Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Roberto Yssac Sato Berrú, Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, M en C José Luis Pérez Mazariego.

A los proyectos:

- “Desintoxicación solar de aguas contaminadas en la planta solar con diferentes opciones geométricas de catalizadores” (segunda etapa) Proy 0132 01-10-2012 IIUNAM
- “Radiación ultravioleta y sus aplicaciones” 1140 IIUNAM
- “Aplicación de la energía solar ultra-violeta en reactores de concentración-parabólica-compuesta (CPC) para la eliminación fotoquímica nanocatalítica de contaminantes efluentes industriales farmacéuticos” No. 2120

Al Dr. Omar Novelo del Instituto de Investigaciones en materiales, por su colaboración en la obtención de imágenes por medio de SEM.

Resumen

La situación mundial actual demanda de manera inmediata solución a los problemas de contaminación del agua. Es por ello que en las últimas décadas la ciencia ha enfocado su atención a este tema, y ha desarrollado a través de sus investigadores una amplia gama de técnicas especializadas en el tratamiento de aguas.

En este trabajo se sintetizaron películas porosas de TiO_2 por el método sol-gel, para ser utilizadas en fotocátalisis heterogénea. El agente generador de poros fue el PEG 4000. Mismo que al ser oxidado a una temperatura menor que el TiO_2 , permitió la formación de un “esqueleto” de TiO_2 poroso y en consecuencia una mayor área superficial reactiva para la fotocátalisis.

Se obtuvieron 15 muestras a distintas concentraciones de PEG 4000 (0, 0.0009, 0.0012, 0.0015 y 0.0018 M) y a distintas concentraciones de TiO_2 . Cabe resaltar que los líquidos precursores tenían una gran cantidad de solventes, lo que generó una solución de dióxido de titanio muy diluida.

Las muestras fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, una técnica cualitativa de análisis de adherencia “prueba de la cinta adhesiva” y una prueba de degradación de la molécula aromática Azul de metileno.

Al contrario de lo que se pensaba, las películas porosas, mostraron muy buenos resultados en la adherencia. De las 15 muestras, nueve tenían la adherencia suficiente para ser utilizadas con fines fotocatalíticos. Del análisis de difracción de rayos X, se determinó que las películas sin PEG tenían mayor proporción de anatasa (55%) (fase mas activa del TiO_2) que las que tenían PEG 22%, esto posiblemente se debió a que al sinterizar las muestras con PEG, quedaron remanentes, mismos que posiblemente facilitaron el proceso de la transferencia anatasa-rutilo. Por medio de la microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron imágenes de la superficie de las películas, mostrando notoriamente la presencia del PEG. En algunas muestras se pudo calcular el diámetro de poro con respecto a la cantidad de PEG, pero en la mayoría de las muestras la porosidad no mostraba ningún tipo de simetría.

A comparación de los trabajos con películas no porosas, la actividad fotocatalítica de las películas porosas es menor, pues aunque el área superficial es considerablemente mayor, el precursor de las películas porosas tiene un porcentaje muy alto de solventes a comparación del precursor no poroso. Por lo que la cantidad de moles de TiO_2 por cm^2 es pequeña ($4,32 \times 10^{-4}$) y en consecuencia la cantidad de catalizador en la superficie también lo es. Esta disminución en la actividad fotocatalítica también puede deberse a la abundancia de la fase

VIII

anatasa en las películas, pues se reduce en un 33 % en las muestras con PEG.

De la prueba de degradación se observa que existe un aumento, aunque pequeño, en la actividad fotocatalítica las películas porosas, con PEG 4000. Con la muestra sin PEG se pudo degradar el 80 % del azul de metileno, con la película menor cantidad de PEG se obtiene una degradación del 85 %, no pudiéndose superar esta degradación con las muestras más ricas en PEG, pues la muestra con mayor cantidad de PEG también obtiene una degradación del 85 %.

Índice general

1. Antecedentes	1
1.1. Tratamiento de aguas contaminadas.	1
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)	2
1.2.1. Fotocatálisis Heterogénea (FH).	3
1.2.1.1. Fundamentos	3
1.2.1.2. Opciones de Catalizador	5
1.2.1.3. Titanio y Óxidos de Titanio.	5
1.2.1.4. Compuestos susceptibles a oxidación por FH	6
2. PELÍCULAS DE TiO_2	9
2.1. Características de Películas de TiO_2	9
2.2. Películas de SiO_2	10
2.3. Métodos de Síntesis y Sinterizado	10
2.3.1. Depósito de Vapor Químico (CVD Chemical Vapor Deposition)	11
2.3.2. Depósito de Vapor Físico (PVD Physical Vapor Deposition)	13
2.3.3. Método Sol-Gel	16
2.3.3.1. Solución Química	16
2.3.3.2. Envejecimiento (Aging)	18
2.3.3.3. Secado (Drying)	19
2.3.3.4. Calcinado o sinterizado	19
2.4. Sustratos	20
2.5. Propiedades del Polietilenglicol	22
3. CARACTERIZACIÓN	23
3.1. SEM y TEM	23
3.2. Difracción de rayos X	26
3.3. Adherencia	31
4. METODOLOGÍA	35
4.1. Limpieza de los Sustratos	35
4.2. Depósito de películas de SiO_2	36
4.2.1. Depósito de las películas de TiO_2 + PEG4000	36
5. Resultados	39
5.1. Microscopio electrónico de barrido	39
5.2. Adherencia	43
5.3. Difracción de Rayos X	43

5.4. Prueba de Degradación de Azul de Metileno	46
6. CONCLUSIONES	49
Apéndices	
Apéndices	55

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Tratamiento de aguas contaminadas.

El agua es un recurso indispensable para la vida en el planeta y es de gran importancia preservar este recurso tan valioso y no renovable. Al inicio de la revolución industrial, con el cambio en la cantidad y características de las aguas vertidas en ríos y lagos, se confió en la capacidad de auto purificación natural de los cuerpos de aguas. Sin embargo, se ha sobrepasado por mucho esta capacidad y cada vez se cuentan más y más cuerpos de agua contaminados. Es por ello que se han implementado diferentes métodos para su tratamiento, divididos en procesos químicos, físicos y biológicos. A su vez, éstos se clasifican por su impacto en la calidad de las aguas en: pre-tratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario [GG11].

- **Pre-tratamiento:** En esta etapa se elimina la mayor cantidad de materiales que por su naturaleza o tamaño crearían problemas en tratamientos posteriores, tales como botellas, bolsas, maderos, cadáveres de animales, etc.
- **Tratamiento primario:** Es un conjunto de operaciones físicas y/o químicas encaminadas a remover del agua los materiales de mayor tamaño y densidad. Con este nivel de tratamiento se reduce la cantidad de sólidos en suspensión y se preparan las aguas para procesos de tratamiento posteriores. En este nivel de tratamiento se consideran operaciones y procesos como sedimentación primaria, desarenado, neutralización del pH, homogeneización de caudal, coagulación-floculación, etc. La operación más común es la sedimentación, que se encarga de remover compuestos con alta velocidad de asentamiento como arenas, granos de café, materias orgánicas suspendidas, etc. También se remueven sólidos flotables, como aceites, ceras y compuestos insolubles [E.10].
- **Tratamiento secundario:** El tratamiento secundario de aguas residuales está diseñado para eliminar la materia orgánica biodegradable, que puede encontrarse en estado coloidal y disuelto. El tratamiento secundario se efectúa mediante procesos biológicos y consiste básicamente de la acción de microorganismos, principalmente bacterias y hongos, que destruyen y metabolizan las materias orgánicas en soluciones o suspensiones

para reducir los contaminantes a niveles aceptables, dependiendo de su uso posterior. El tratamiento secundario más común es el sistema de lodos activados, en el cual los microorganismos, en un tanque de aeración acoplado a su sedimentador, convierten la materia orgánica de aguas de desecho en biomasa microbiana y en su aporte de energía, generando también CO_2 [RL89],[E.10].

- **Tratamiento terciario:** También conocido como tratamiento avanzado, incrementa la calidad del efluente del tratamiento secundario. Consiste en operaciones y procesos fisicoquímicos encaminados a remover los constituyentes que permanecen tras otros niveles de tratamiento, con el fin de tener agua de reuso o de elevada calidad. Pretende la remoción de compuestos y materiales orgánicos disueltos como ácidos húmicos, sustancias farmacéuticas y hormonas (tanto naturales como sintéticas) en bajas concentraciones, así como metales, sales, etc. [E.10]. Como ejemplos de tratamientos terciarios se puede mencionar:
 - Adsorción en carbón activado.
 - Intercambio iónico.
 - Electrodiálisis
 - Ósmosis inversa
 - Procesos de Oxidación Avanzada [BGJ07].

1.2. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada han estado ganando terreno en el tratamiento de aguas residuales, pues ofrecen una opción para la desintoxicación de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales y municipales que no pueden ser removidos eficientemente con técnicas convencionales.

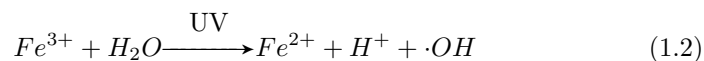
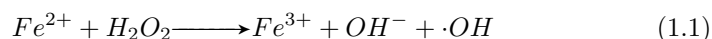
En general los procesos de oxidación avanzada (POA), inducen la generación de radicales hidroxilo con potenciales de oxidación altos (2.8 V), que al ser muy energéticos son capaces de oxidar compuestos orgánicos, generando radicales libres que reaccionan a su vez con otras moléculas, iniciando una serie de reacciones de oxidación que pueden conducir a la completa transformación del carbono del contaminante inicial hasta CO_2 (proceso llamado mineralización). Algunos POA son los siguientes:

- **Ozonización:** El ozono es un poderoso oxidante cuyo potencial de oxidación electroquímico es de 2.07 V, se produce generalmente a partir del oxígeno por una descarga eléctrica en presencia de aire u oxígeno puro. La ozonización de compuestos disueltos en agua por sí misma puede constituir un POA en el que interviene un radical hidroxilo procedente de la descomposición de ozono catalizada por un ion hidroxilo, o bien iniciada por la presencia de trazas de otras sustancias, como cationes de metales de transición [BGJ07].
- **Fotólisis mediante radiación UV:** Los métodos fotolíticos para degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar

energía a los compuestos químicos en forma de radiación para generar estados excitados generando radicales libres el tiempo suficiente para generar reacciones. Estos radicales libres pueden generarse por homólisis o por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica al oxígeno molecular, originándose el radical superóxido (O_2^-) o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se obtienen radicales hidroxilo ($OH\cdot$). Se utiliza la radiación UV por ser la que posee fotones con energía suficiente para atacar moléculas contaminantes. Por lo anterior la fotólisis por sí misma no es un POA, solo lo es cuando está en combinación con el ozono (UV/ O_3), peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2) o con ambos (UV/ H_2O_2/O_3) [BGJ07].

- **Método Fenton y Foto-Fenton:** El reactivo de Fenton consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporcionan una importante fuente de radicales hidroxilo. Bajo condiciones ácidas (pH 2 a 4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Por otra parte la velocidad de degradación de contaminantes aumenta proporcionando radiación UV/visible, a este método se le llama Foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ion Fe^{2+} oxidado en la reacción de Fenton se reduce de nuevo por la acción de la radiación [BGJ07],[Ram97].

Las reacciones 1 y 2 describen de manera simplificada lo anterior.



1.2.1. Fotocatálisis Heterogénea (FH).

1.2.1.1. Fundamentos

La catálisis heterogénea es un proceso en el que se usa una especie química que afecta la velocidad de una reacción química efectuada en una fase diferente. En este proceso, la naturaleza química del catalizador se ve inalterada, aunque durante el mismo, éste puede formar especies intermedias [C.10]. Así, un catalizador es una sustancia que influye en la velocidad de una reacción química, pero que no cambia químicamente hasta el final. La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de si el catalizador forma una fase única con los reactivos o constituye una fase separada [MSH78]. Muchas de las reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores y la mayoría de éstos son metales, óxidos metálicos o ácidos. La mayor parte de los catalizadores metálicos son metales de transición, con orbitales d parcialmente desocupados [N.04].

En las reacciones en fase fluida catalizadas por sólidos, por lo general, hay que considerar las siguientes cinco etapas:

1. Difusión de las moléculas de los reactivos hasta la superficie del sólido.
2. Adsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.

3. Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie.
4. Desorción de los productos de la superficie.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada que requiere de la acción de radiación UV sobre el catalizador para su activación y que puede realizarse en distintos medios. La fotocatalisis se diferencia de la catálisis en el paso (3) del desarrollo anterior, donde la reacción química se activa por medio de fotones con contenido energético suficientemente alto para vencer la energía de banda prohibida “ E_{gap} ”; que es la separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, en vez de ser activada térmicamente [N.04]. Esto se detalla a continuación.

En el paso 3 en fotocatalisis heterogénea, primero se da la absorción de fotones por el catalizador sólido y luego la creación de pares electrón-hueco y reacciones de transferencia de electrones. La creación de pares electrón-hueco se efectúa cuando fotones de luz suficientemente energéticos (de energía igual o mayor que la E_{gap}), inciden sobre el semiconductor (SC) en estado sólido, generando la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. El sistema formado por un electrón excitado en la capa de conducción y el vacío que deja en la de valencia se le denomina par electrón-hueco (e^- , h^+) [Her95].



En las reacciones de transferencia de electrones [Her95] los pares electrón-hueco pueden recombinarse o generar radicales hidroxilo. En caso de generar radicales hidroxilo se dan las siguientes reacciones:



Donde A representa una molécula aceptora de electrones y D representa una molécula donadora de los mismos. La molécula o especie aceptora es un oxidante como el oxígeno y los iones persulfato, que es de gran importancia debido a que, al captar los electrones fotogenerados, evita la recombinación del par hueco –electrón [C.10]. Una especie donadora puede ser el ión OH^- , producto de la disociación ácido-base del agua. Cuando especies donadoras interactúan con el foto-hueco, pueden formar radicales hidroxilo ($OH\cdot$). Si los radicales $OH\cdot$ están en contacto con contaminantes orgánicos, éstos pueden ser oxidados paulatinamente hasta la mineralización. La figura 1.1 esquematiza el proceso.

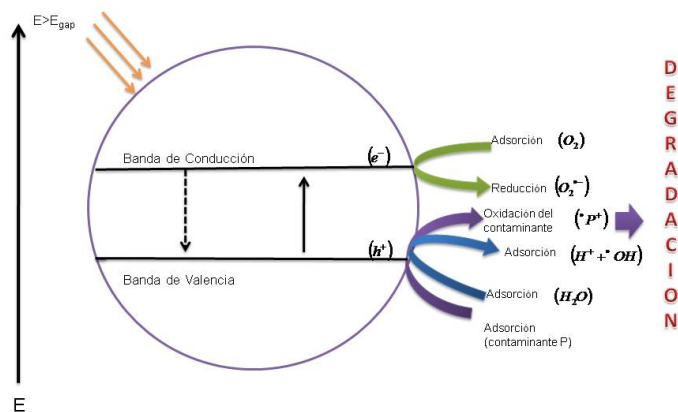


Figura 1.1: Procesos efectuados en la superficie del catalizador en la fotocatalisis (basada en [Her95]).

1.2.1.2. Opciones de Catalizador

El catalizador debe ser un material semiconductor, pues el proceso requiere una brecha energética que genere pares electrón-hueco. Además de ser semiconductor, es necesario que el catalizador tenga una E_{gap} entre 3.1 y 120 eV, para que los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción con radiación UV, debe ser resistente mecánicamente a la compresión y a la abrasión, químicamente estable [MP01], de fácil regeneración, activo en la oxidación, etc. Por las razones anteriores, encontrar el catalizador adecuado no es una tarea fácil.

Los óxidos y sulfuros metálicos representan una extensa clase de materiales semiconductores, capaces de tener aplicaciones fotocatalíticas. Algunos de estos son los mostrados en el cuadro 1.1. En la segunda columna del cuadro se muestra la E_{gap} de cada uno de los compuestos y en la tercera la longitud de onda (λ) correspondiente a la E_{gap} .

De los materiales anteriormente mencionados, el más ampliamente estudiado y con el que se obtienen mejores resultados es el dióxido de titanio (TiO_2) [Her95],[BGJ07].

1.2.1.3. Titanio y Óxidos de Titanio.

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre y forma parte de los llamados metales de transición. Algunas de sus propiedades son mostradas en el cuadro 1.2. En la naturaleza se encuentra mayoritariamente en combinaciones con oxígeno y hierro. En su combinación con oxígeno, tiene múltiples estados estables como óxidos (Ti_3O_2 , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ,

Compuesto	E_{gap} (eV)	λ (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	390
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Cuadro 1.1: Propiedades de algunos compuestos con propiedades fotocatalíticas.

Peso molecular	79.9 uma
Punto de fusión	2103 K
Punto de ebullición	2773 K
Densidad	4.2x10 ³ kg/m ³

Cuadro 1.2: Propiedades del dióxido de Titanio (TiO₂)

Ti₄O₇, Ti₅O₉, TiO₂) [GG11], siendo el más estable el dióxido de titanio (TiO₂). En particular, éste puede encontrarse en tres formas cristalinas distintas: rutilo, anatasa y broquita [RL89]. Las fases rutilo y anatasa tiene propiedades fotocatalíticas cuando se encuentran en presencia de luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) [Her95]. En fase anatasa, el dióxido de titanio tiene una E_{gap} de 3.2 eV, mientras que en fase rutilo es de 3.0 eV [LF07].

El dióxido de titanio tiene aplicaciones industriales en pigmentos, cementos, plásticos, papel, cosméticos y productos textiles; es química y biológicamente inerte, insoluble, foto-estable, altamente estable en medios ácidos y básicos, no es tóxico, es abundante y económico. Por ello es el más utilizado en fotocatalisis [LF07] y aunque únicamente utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro de radiación solar, ha sido empleado exitosamente en la foto-degradación de muchos compuestos, como se detalla en 1.2.1.4.

1.2.1.4. Compuestos Susceptibles de Oxidación por Fotocatalisis Heterogénea

La fotocatalisis ofrece una opción para degradación de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos.

Orgánicos:

Existen varias referencias en las que se degradan contaminantes orgánicos, por ejemplo: los contaminantes que contienen átomos de azufre se mineralizan a iones de sulfato, los plaguicidas órgano fosforados producen iones fosfato [Her95].

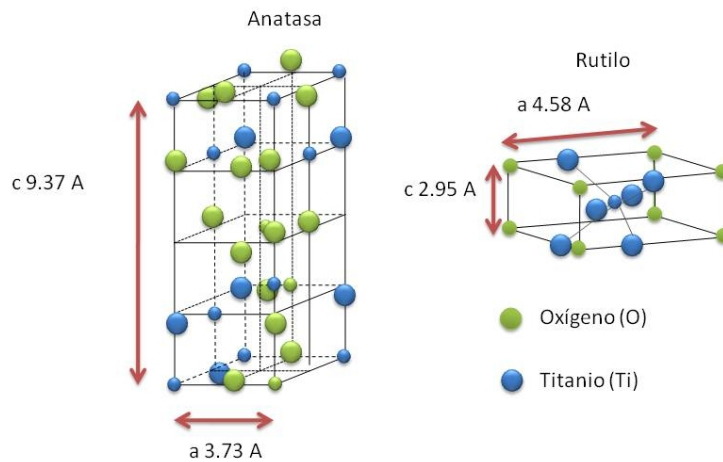


Figura 1.2: Estructura cristalina de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 .

Así mismo, se pueden tratar contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una muestra compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede utilizarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas, también puede utilizarse a altas concentraciones de contaminantes (g/L) y en general para degradar contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil [BGJ11].

Inorgánicos:

Es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando TiO_2 como catalizador. Por ejemplo, el nitrilo se oxida a nitrato, el sulfuro en sulfito y luego a sulfato, y el tiosulfato se convierte en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a un estado de oxidación máximo [Her95].

Algunos ejemplos donde se ha utilizado el TiO_2 como catalizador en la fotocatalisis heterogénea son:

- Tratamiento de aguas subterráneas.
- Purificación de agua para hacerla potable.
- Tratamiento de aguas con Mercurio II y su posterior recuperación como metal.
- Reducción de Cromo IV a Cromo III, con menor toxicidad.
- Degradación de solventes, fenoles y plaguicidas.
- Remoción de bacterias y virus del suministro de agua.
- Remoción de Escherichia Coli del agua para beber [MP01].
- En la reducción de Cromo VI a cromo III [BV07].

Capítulo 2

PELÍCULAS DE TiO_2

2.1. Características importantes de las películas de TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas.

El TiO_2 en forma de película ha sido ampliamente usado en la actualidad: se han implementado en materiales anticorrosivos, en sensores, en la industria de convertidores fotoquímicos, en materiales autolimpiables, en la purificación del medio ambiente, por medio de la fotocatalisis heterogénea, etc. [LF07].

El dióxido de titanio en estado coloidal tiene una buena actividad fotocatalítica, pero el implementarlo en la fotocatalisis heterogénea implica remover el catalizador del agua y recuperarlo una vez realizada la reacción de tratamiento. Para superar este inconveniente se propone la adherencia del catalizador a un sustrato fijo, en forma de película gruesa. Las películas de TiO_2 tienen ventajas como desventajas en el campo de la fotocatalisis heterogénea, comparándolas con el catalizador suspendido (cuadro 2.1). Para minimizar lo más posible las desventajas de trabajar con películas de TiO_2 , se deben optimizar sus propiedades fotocatalíticas, buscando que se cumplan las siguientes condiciones:

- El área superficial (de la película) expuesta a la solución de agua a tratar es mucho menor que en estado coloidal, por lo que se debe garantizar una

Ventajas	Desventajas
El catalizador es reutilizable	Al tener menor área superficial, tiene menor actividad fotocatalítica
No hay que remover el catalizador del agua una vez terminado el proceso de desintoxicación	La transferencia de masa de reactivos y productos entre el líquido y el catalizador es menor que con el TiO_2 suspendido
Se puede hacer tratamiento de compuestos en fase gaseosa.	

Cuadro 2.1: Ventajas y desventajas del TiO_2 depositado en forma de película.

velocidad catalítica razonable.

- Debe conseguirse una buena adherencia, pues no deberían modificarse las propiedades de la película al estar en contacto continuo con el agua.
- Que el sustrato no modifique los mecanismos de la reacción, debe buscarse que la interacción de éste con el catalizador sea benéfica o produzca una disminución mínima en su actividad [RJC12].
- La película debe ser de dióxido de titanio en fase anatasa-rutilo, pues son las únicas fases con actividad fotocatalítica. Existen varias referencias en las que presentan muy buenos resultados en una mezcla de 70-30 %, como la marca comercial Degusa P25.

2.2. Películas de SiO_2

Las propiedades fotocatalíticas de las películas de TiO_2 se ven severamente afectadas por la combinación de iones de sodio, provenientes del sustrato (vidrio sódico-cálcico) cuando son expuestos a altas temperaturas. La difusión de iones de sodio (Na^+) dentro de las capas de TiO_2 puede desencadenar las siguientes reacciones:

- La formación de estructuras cristalinas como Na_2OTiO_2 o $NaTiO_3$.
- Desorden de la cristalinidad del TiO_2 .
- Los iones de sodio (Na^+) pueden actuar como centros de recombinación de los electrones-huecos.

Hay muchas maneras de evitar la difusión de iones alcalinos con las películas de TiO_2 , una de las más usadas es la adición de una capa barrera superficial entre el sustrato y la película de TiO_2 , las más usadas son las películas de SiO_2 o de SiN_x . En este trabajo se utiliza la adición de las capas de SiO_2 [NP10].

2.3. Métodos de Síntesis y Sinterizado más Importantes.

Todos los procesos de depósito de películas comienzan por una nucleación, después de la nucleación pueden ser clasificados en términos generales como depósitos químicos y depósitos físicos; los más importantes métodos de depósito involucran la fase gaseosa y son los llamados CVD (Chemical Vapor Deposition) y PVD (Physical Vapor Deposition) [Ire08].

En la literatura se encuentran varios métodos de depósito de películas de TiO_2 : Rocío pirolítico [Án08], [AHMO02], [Nat98], depósito por laser [LH08], depósito por laser pulsado [YS02], CVD (depósitos químicos de vapor) [LF07], [WKH02], erosión iónica (Sputtering) [AD05], [AK08], [BARB08], sol-gel y sus variantes como el spin-coating [LB02], [SVG01], [BV07], [Án08], etc. Los más utilizados son los últimos tres.

2.3.1. Depósito de Vapor Químico (CVD Chemical Vapor Deposition)

Los procesos CVD consisten en la evaporación de compuestos volátiles que se transfieren (a veces con ayuda de un gas de arrastre) a una cámara de reacción en donde se descomponen en un sustrato a una temperatura elevada, formando una película sólida sobre éste [LF07], [RJC12]]. Las temperaturas elevadas en los procesos CVD (1100-2300 K) causan una gran difusión de la capa dentro del sustrato, lo que implica una buena adherencia [Ire08].

Un sistema CVD consiste de los siguientes componentes:

- Sistema de entrega de gas: Suministra precursores reactivos a la cámara de reacción.
- Cámara de reacción: Recinto donde se lleva a cabo la reacción.
- Energía de activación: Provee la energía requerida sobre el sustrato para facilitar la reacción, ésta puede ser desde energía eléctrica que se obtiene por medio de resistencias eléctricas, hasta energía obtenida por susceptores (absorben la energía electromagnética y la convierten en calor).
- Sistema de vacío: Sistema para mantener una presión de operación baja en la cámara de reacción.
- Sistema de escape: Se encarga de la evacuación de subproductos volátiles de la cámara de reacción, especialmente subproductos tóxicos. Cuando los gases evacuados no pueden liberarse directamente a la atmósfera o pueden dañar el funcionamiento de la bomba mecánica, se extraen de la cámara de reacción y se les da un tratamiento previo, el más conocido en estos casos es el tratamiento por pirólisis [Ire08].

Un método CVD convencional se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se suministran compuestos a la cámara de reacción en forma de vapor.
2. Al estar el sustrato a elevada temperatura se descomponen los compuestos y se depositan sobre él. En la figura 2.1 se muestra que el sustrato obtiene energía por conducción de las paredes.
3. El sistema de escape da un tratamiento previo a los vapores que resultan de la interacción (si es necesario).
4. Finalmente los vapores desprendidos son succionados por la bomba de vacío.

Los parámetros más importantes en un proceso CVD típico son los mostrados en el cuadro 2.2.

La mayor desventaja del método CVD típico es la alta temperatura de trabajo, pues la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato ocasiona que estos se rompan al enfriarse. Es por ello que durante las últimas décadas varios métodos CVD alternativos han sido desarrollados, permitiendo el depósito de películas a bajas temperaturas o en zonas más localizadas [Ire08].

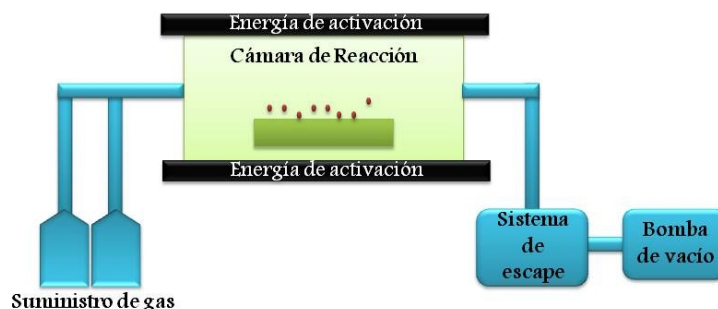


Figura 2.1: Sistema CVD generalizado, de paredes calientes.

Temperatura	1100-2300°K
Presión	<0.1-101300Pa
Precursores	Gases reactivos (halogenuros metálicos). Gases reducidos (H_2). Gases inertes (Ar, N_2). Otros gases (CH_4 , CO_2 , NH_3).

Cuadro 2.2: Los parámetros de operación de un proceso típico CVD [VVDV95].

Se utilizan acrónimos para el método CVD dependiendo de cómo se modifican los parámetros del proceso. Si el calentamiento térmico del sustrato se da a bajas temperaturas es llamado LT-CVD y HT-CVD cuando se da a temperaturas altas. Variando la presión en la cámara de reacción: Si el proceso CVD se da a presión atmosférica es llamado AP-CVD, si el proceso se da a presiones bajas (menores a la atmosférica) es conocido LP-CVD; los procesos a bajas temperaturas dan mayor uniformidad a las películas y facilitan el depósito en áreas grandes. Los procesos CVD más recientemente implementados son [Ire08]:

Metal- Organic CVD (MOCVD)

Esta técnica utiliza como precursores componentes organometálicos, con una baja temperatura de descomposición (<1073 K). Las películas depositadas por este método son muy delgadas (del orden de Ångstroms) y son usualmente epitaxiales. Con este método pueden depositarse películas tanto cristalinas como amorfas y su baja temperatura de descomposición, hace más disponible su depósito en sustratos más sensibles térmicamente, por ejemplo en metales [Ire08].

Plasma-Enhanced CVD (PECVD)

Últimamente el proceso PECVD ha ido ganando importancia, debido a que tiene una baja temperatura de operación y un mejor control en la estequiometría y pureza de los depósitos. En esta técnica, la energía de activación para

la descomposición de los reactivos y su subsecuente depósito en el sustrato, es provista por la gran energía cinética de los electrones en el plasma [Ire08].

El plasma es creado por un campo eléctrico entre dos placas paralelas que ionizan un gas encerrado entre ellas, en un plasma la energía es transferida por las colisiones entre las partículas. Debido a su masa pequeña, la energía de los electrones se incrementa mucho más rápido que la energía de iones pesados. Esto significa que los electrones son los responsables del proceso de ionización y de la formación de los radicales libres. La gran diferencia de energía entre los electrones y los iones, es reflejada en las temperaturas respectivas: la temperatura del electrón en un plasma típico es de 1000 K mientras que la temperatura del gas no sobrepasa los 850 K, a presión baja.

Con el método PECVD se pueden depositar películas de materiales con propiedades muy inusuales, un ejemplo es el depósito de “carbón tipo diamante (DLC)”, usualmente estos depósitos necesitan condiciones extremas de temperatura y presión, pero con el método PECVD, estas películas se depositan a condiciones normales por la descomposición de metano en una mezcla $4H_2 / CH_4$ [Ire08].

Laser CVD (LCVD)

Esta técnica al igual que la anterior es de las más usadas en la actualidad, principalmente en el campo de los dispositivos microelectrónicos. La activación de especies gaseosas, en este caso es causada por un rayo laser en el reactor, lográndose así, mismos resultados que con el método anterior. La principal diferencia es la habilidad del laser para crear electrones de alta energía en una muy estrecha banda de energía, en comparación con la más amplia distribución de energías de los electrones en un plasma. Como resultado da una activación localizada de un volumen de gas, la temperatura de depósito en un proceso LCVD es mucho menor comparada con un método CVD convencional [VVDV95].

Los procesos CVD tienen la ventaja de poder controlar la composición y la estructura de los compuestos depositados, así como también la de depositar películas en sustratos de diferentes formas geométricas y depositar materiales difíciles de evaporar. Además la adherencia es muy buena y por ello los procesos CVD son de las técnicas más utilizadas en el depósito de películas de TiO_2 [WKH02].

Las películas de TiO_2 hechas por el método CVD, se pueden depositar utilizando como precursor tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) en una reacción de oxidación H_2O o isopropóxido de titanio ($C_12H_{28}O_4Ti$) en una reacción de hidrólisis [LF07], [WA94].

2.3.2. Depósito de Vapor Físico (PVD Physical Vapor Deposition)

Los procesos PVD comienzan con un sólido compuesto de determinados átomos o moléculas. Estos átomos o moléculas son entonces removidos de la fase sólida a la fase vapor por un proceso que sobrepasa la energía de enlace. Luego estos compuestos en fase gaseosa son depositados en el sustrato sólido a temperaturas relativamente bajas [Ire08], [VVDV95].

Los procesos PVD consisten en tres pasos [WA94]:

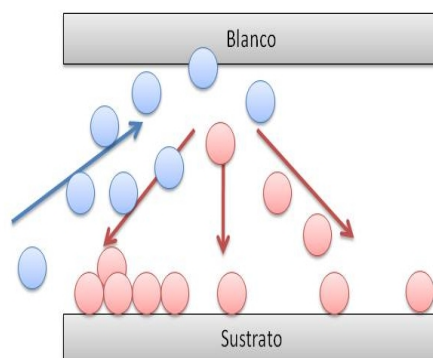


Figura 2.2: Esquema de un proceso Sputtering: Partículas incidentes (azules) “pulverizando” átomos del blanco (rojas) y su consecuente depósito en el sustrato.

- Emisión de partículas de una fuente.
- Transporte a un sustrato.
- Condensación en el sustrato.

Las principales ventajas de las técnicas PVD son [VVDV95]:

- Se pueden hacer depósitos de alta pureza.
- El rango de precursores que pueden depositarse es amplio.
- El proceso se da a bajas temperaturas del sustrato.

Las principales desventajas son [VVDV95]:

- La baja tasa de depósito.
- La complejidad de los procesos y el equipo.

Dependiendo del camino en el que el sólido precursor es volatilizado, los procesos PVD pueden ser discernidos en los siguientes procesos. Sputtering, PVD térmico (evaporación), etc.

Como arriba se mencionó, el PVD más utilizado en la elaboración de películas de TiO_2 para fotocatalisis heterogénea es el proceso de pulverización.

Erosión catódica o pulverización (Sputtering).

Sputtering se le llama al proceso de eyección de partículas de la superficie de un sólido, después de su exposición a un bombardeo con partículas pesadas (usualmente iones). Este proceso se lleva a cabo por medio del intercambio de momento entre las partículas incidentes y las eyectadas. Se realiza al vacío (figura 2.2) [WA94].

Pulverización catódica (DC sputtering)

Voltaje	1-5 kV
Densidad de corriente	1-10 mA cm ⁻²
Área del blanco	10 cm ²
Distancia entre el blanco y el sustrato	10 cm

Cuadro 2.3: Parámetros usualmente usados en un proceso de pulverización catódica.

El método Sputtering más fácil de llevar a cabo es el diode DC Sputtering o pulverización catódica, que se realiza aplicando un potencial estático entre el blanco y el sustrato, que están en forma de placas metálicas, y todo el dispositivo se encuentra dentro de una cámara de vacío. La placa negativa (cátodo) es el blanco y es bombardeado por iones de plasma llevándolo a una fase vapor, que a su vez podría depositarse en la superficie del ánodo (sustrato) o en cualquier otra superficie dentro de la cámara de vacío, formando películas. El plasma es obtenido por la ionización de un gas (usualmente argón) entre las placas, durante la aplicación de un potencial estático. El cuadro 2.3 muestra los parámetros que se utilizan en un proceso de pulverización catódica. Bajo éste método sólo se pueden depositar películas metálicas [WA94],[Ire08].

Pulverización por una Fuente de Radiofrecuencias (RF sputtering)

El método RF Sputtering es necesario cuando se quieren depositar películas de materiales aislantes. Éste método varía del anterior en que la fuente de corriente directa es intercambiada por una fuente de radiofrecuencias (RF) [Ire08].

Sistemas de Pulverización Magnéticamente Asistidos (Magnetron Sputtering)

Si a los métodos arriba descritos se les aplican campos magnético y eléctrico cruzados, se obtienen los métodos de magnetron Sputtering y RF magnetron Sputtering; estos campos magnético y eléctrico se obtienen implementando imanes permanentes o electroimanes [WA94], [Ire08].

Los campos generan el confinamiento del plasma obtenido, lo que incrementa enormemente el número de átomos disponibles para bombardear el blanco y optimiza la tasa de depósito de las películas [WA94].

2.3.3. Método Sol-Gel

El método sol-gel es uno de los métodos más utilizados en el desarrollo de las películas de TiO_2 con fines fotocatalíticos; sus ventajas principales con respecto a otros métodos es que no se necesitan equipos caros, ni procesos difíciles para la preparación de películas.

La técnica sol-gel envuelve primero la formación de un sol, seguido de la formación de un gel, un sólido encapsulando a un solvente. La figura 2.3 esquematiza todos los pasos del método sol-gel.

La formación de un gel se realiza por medio de dos procesos:

- Hidrólisis.
- Condensación.

El líquido encapsulado puede ser removido de un gel por calentamiento evaporativo o secado por extracción supercrítica. Los productos sólidos obtenidos son xerogel y aerogel respectivamente [BJ90].

La característica más importante de los materiales catalíticos elaborados por el método sol-gel es su fácil control, que conduce a las siguientes ventajas:

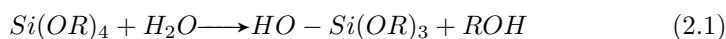
- Habilidad para mantener alta pureza en las muestras (obtenida de la pureza inicial de los reactivos).
- La habilidad de cambiar características físicas como: la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro.
- La habilidad de preparar muestras a bajas temperaturas.
- La habilidad de producir muestras en diferentes formas físicas.

La técnica sol-gel involucra los siguientes procesos: a) solución química, b) envejecimiento (aging), c) secado (drying), d) calcinación o sinterizado.

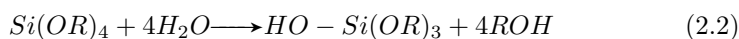
2.3.3.1. Solución Química

Los precursores más utilizados en una solución sol-gel pueden ser una sal metálica o un alcóxido, disuelto en un solvente apropiado o suspensión coloidal estable de soles preformados. Cuando se utiliza agua como solvente, el gel obtenido es llamado aquagel y alcogel cuando el solvente es alcohol.

Los componentes metal-alcóxido son los más populares gracias a su alta actividad con agua. La reacción es llamada hidrólisis, a causa de que el ion hidroxilo (OH^-) se adjunta al átomo metálico como en la siguiente reacción:



Donde R representa un protón u otro ligando (si R es un alquil entonces $\cdot OR$ es un grupo alcóxido) y ROH es un alcohol; el signo (-) indica el enlace químico. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede ser completada (es decir todos los grupos OR son reemplazados por OH):



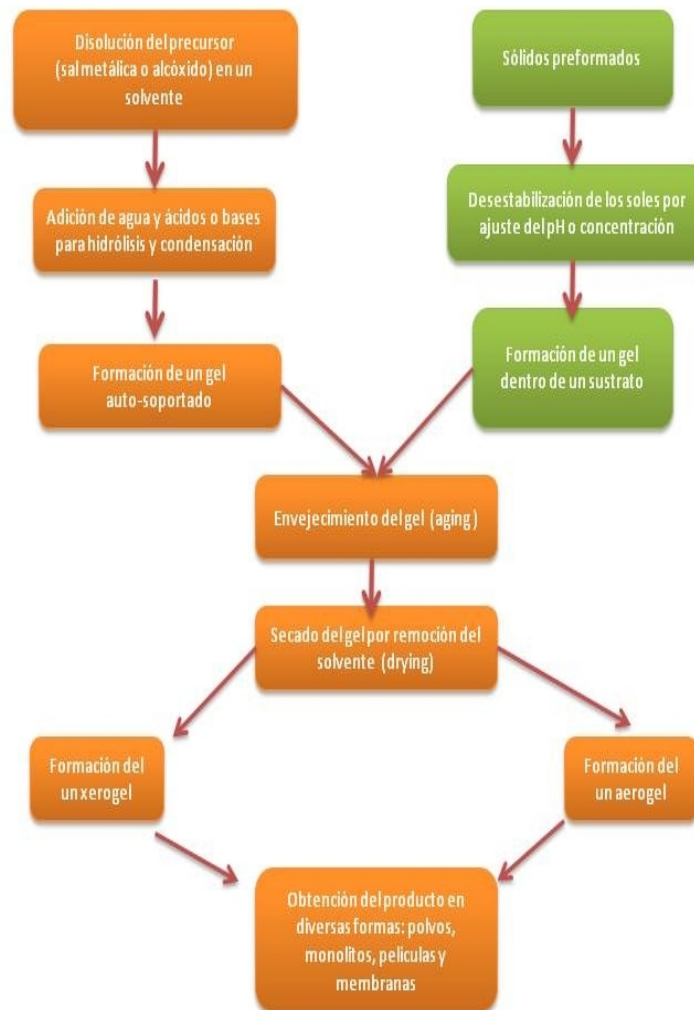
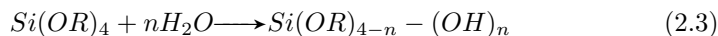
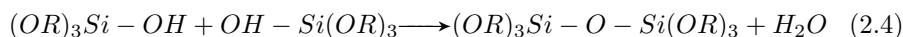


Figura 2.3: Proceso sol-gel [EW97].

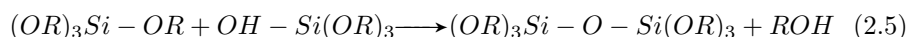
O parcialmente hidrolizado:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ser ligadas juntas en una reacción de condensación:



O para una molécula parcialmente hidrolizada y una sin hidrolizar:



En los últimos términos, (H_2O y ROH) notamos el proceso de condensación. Así estas reacciones pueden seguir hasta la polimerización. Debido a que el silicio (en este caso) es tetravalente (puede formar hasta cuatro enlaces simples), la cadena polimérica puede llegar a generar un proceso de ramificación. Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que pueda formarse. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, se extiende hacia afuera de la solución (pues su ramificación es aleatoria), es decir partículas sólidas “rodean” a un líquido, a esta sustancia le llamamos gel. Así un gel es un esqueleto sólido encerrando a una fase líquida continua.

El tiempo de gelación es una variable importante en el proceso sol-gel pues es el tiempo en el cual el último enlace es formado para completar una molécula de dimensiones macroscópicas, o sea, es el tiempo que toma a la solución transferirse de un estado de líquido viscoso a un gel elástico. Esta fase es importante porque es el génesis de la evolución estructural para los procesos subsecuentes [EW97], [BJ90].

2.3.3.2. Envejecimiento (Aging)

El envejecimiento representa el tiempo entre la formación de un gel y la remoción del solvente. Siempre y cuando el líquido del poro se mantenga en la matriz, un gel no es estático y puede sufrir algunas transformaciones. Para geles derivados de alcóxidos, la condensación entre la superficie de grupos funcionales continua, ocurre después del tiempo de gelación, este proceso puede ser deseable pues lleva a más enlaces en la red, y en consecuencia, hace al gel más fuerte y más fácil de manejar. Sin embargo, la excesiva condensación causa que el gel se encoja en el momento en que el solvente es expulsado, este fenómeno es llamado sinéresis.

La madurez o engrosamiento es un proceso físico dado por las diferencias en solubilidad asociado con superficies que tienen distintos radios de curvatura. La etapa de madurez básicamente envuelve la disolución y precipitación de partículas, resultando en un incremento en el tamaño promedio de poro del gel; lo que implica un decremento en su área superficial específica.

Los parámetros que pueden afectar el proceso de envejecimiento son: la temperatura, el tiempo, y el pH del poro líquido. Para manipular estos parámetros, el gel se lleva a exposición en diferentes humedades (por medio de una

inmersión o lavado con otro líquido), también puede someterse a un calentamiento y a condiciones hidrotérmicas. Aunque estos procesos han demostrado cambiar las características del gel, en la actualidad el entendimiento del proceso de envejecimiento aún es cualitativo. Por esta razón el envejecimiento es con frecuencia omitido en el proceso sol-gel para la preparación de materiales catalíticos [EW97].

2.3.3.3. Secado (Drying)

Como el líquido del poro es evaporado de una red de gel, la presión capilar asociada con la interface líquido-vapor dentro de un poro puede ser muy grande para poros pequeños. Por ejemplo la presión capilar con agua evaporada de un poro con radio de 1 nm es del orden de $1,5 \times 10^8$ Pa. Con una distribución amplia de tamaño de poro en un gel, como es comúnmente el caso, la presión diferencial a través de los poros de diferentes tamaños lleva a un colapso en la estructura del poro. Entonces la estrategia para mantener la integridad de la red del gel es minimizar su presión diferencial o su presión capilar.

Una manera de minimizar la presión capilar es preparar geles con tamaño de poros uniforme, o al menos con un pequeño ancho en la distribución del tamaño de poro. Esto puede ser logrado adicionando componentes orgánicos llamados aditivos químicos de control de secado DCCA (drying control chemical additives) para controlar las tasas de hidrólisis y condensación y a su vez la distribución del tamaño de poro.

Aunque hay otras alternativas para mantener una distribución de tamaño de poro angosta:

- Usar un solvente con una baja tensión superficial o con un ángulo cercano a 90° (debido a que la presión capilar está dada por la ecuación $P = \frac{2\sigma \cos \alpha}{r}$, con P la presión capilar, α ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, σ la tensión superficial y r el tamaño del radio de poro).
- Eliminar la interfaz vapor-líquido totalmente por medio de secado supercrítico o secado por congelación.

2.3.3.4. Calcinado o sinterizado

Después de remover el líquido del poro es necesario un tratamiento térmico para convertir el aerogel o xerogel a una forma catalíticamente útil. Frecuentemente el calcinamiento es hecho en presencia de algún gas reactivo (aire, oxígeno, hidrógeno, etc.) para quemar algunos residuos orgánicos o para oxidar o reducir la muestra. Exponiendo la muestra a altas temperaturas por un largo periodo de tiempo, lleva a sinterizar la muestra y consecuentemente a disminuir su área superficial. El proceso también lleva al material a estructuras cristalinas determinadas. Así, las características físicas de una película dependen de parámetros tales como la temperatura, la tasa de calentamiento, el tiempo y la atmósfera gaseosa [EW97], [BJ90].

Elementos	Sódico-Cálcico	Plomo	Boro-Silicato	Sílice
Sílice	70-75	53-68	73-82	96
Sodio	12-18	5-10	3-10	
Potasio	0-1	1-10	0.4-1	
Calcio	5-14	0-6	0-1	
Plomo		15-40	0-10	
Boro			5-20	3-4
Aluminio	0.5-3	0-2	2-3	
Magnesio	0-4			

Cuadro 2.4: Composición de distintos tipos de vidrios

2.4. Sustratos

Como se mencionó anteriormente, para hacer depósitos de películas de TiO_2 es necesario buscar un lecho fijo en el que se puedan hacer las películas, a éste se le llama sustrato.

Los sustratos más ampliamente estudiados son los elaborados a base de SiO_2 en formas de vidrios de distinta clase; la elección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz.

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el depósito de películas de TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia que se obtiene entre el TiO_2 y el vidrio; esta adherencia se debe a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [RJC12].

Vidrios a base de SiO_2

Los vidrios son sólidos amorfos hechos de la fusión de silicio y de óxidos metálicos. Sus propiedades características son su transparencia, su dureza y rigidez a temperaturas ordinarias y su resistencia al desgaste de productos químicos, excepto al ácido fluorhídrico. Existen varios tipos de vidrios cuyas propiedades dependen de su composición química. Los más utilizados son los mostrados en el cuadro 2.4 [RJC12].

Vidrio Sódico-Cálcico

Está formado por sílice, sodio y calcio principalmente. La sílice es parte de la materia prima básica, el sodio le da cierta facilidad de fusión y el calcio le provee estabilidad química. Este vidrio es el que se funde con mayor facilidad y es el más barato, por ello es el más comúnmente usado en las ventanas, botellas, vasos, etc.

Tiene una moderada resistencia a la corrosión, su expansión térmica es alta y tiene una baja resistencia de choque térmico comparado con otros vidrios [L695].

Vidrio de Plomo

Tiene gran resistencia al choque térmico, es también conocido como cristal templado [L695].

Vidrio de Borosilicato

Contienen óxido de boro, tiene una excelente durabilidad química, resistente al calor y al choque térmico y bajo coeficiente de expansión térmica. El más conocido de estos es el Pyrex (81 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 3.6 % Na_2O , 0.2 % de K_2O , 2.2 % de Al_2O_3) Kimax o Endural. Es comúnmente utilizado en la cocina (por su resistencia a altas temperaturas) y en los instrumentos de laboratorio [L695].

Vidrio de Sílice

Formado por un 90 % de sílice es el más duro y más difícil de trabajar. Soportan temperaturas de hasta 900 °C durante largo tiempo, transmite energía radiante del UV al infrarrojo con la menor pérdida de energía.

Aunque los vidrios son los materiales más utilizados para la deposición de TiO_2 también se han utilizado metales como aluminio, acero inoxidable y titanio, debido a su bajo costo y su versatilidad en la fabricación de reactores [L695]. La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO_2 . La temperatura de transición Anatasa-Rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO_2 está soportado en vidrio, vidrio conductor o acero. La interacción entre el sustrato y la película proviene de al menos dos fenómenos:

- La formación de uniones químicas entre el sustrato y el TiO_2 modifican las propiedades electrónicas en la región interna de la película. Lassaleta y colaboradores [GL95] postulan que la formación de uniones Si-O-Ti en TiO_2 soportado sobre cuarzo, hace disminuir la carga positiva sobre el Ti(IV) y como consecuencia el mayor grado de covalencia de la unión y adquiere un entorno tetraédrico; estos efectos producen una disminución en la movilidad de los electrones y un aumento en la energía de banda prohibida.
- Por otro lado, la migración de iones desde el sustrato hacia la película durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del TiO_2 , ya que cuando se usan sustratos de vidrio blando, el Na^+ migra hacia la película. Lo mismo ocurre con el hierro y con el cromo cuando se usa acero como sustrato. Las especies extrañas presentes en las películas pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO_2 [RJC12].

TiO_2 Modificado

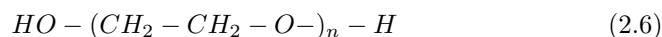
Como se mencionó anteriormente el dióxido de titanio sólo es capaz de utilizar del 3 al 4 % del espectro solar, por esta razón se ha intensificado la búsqueda

por mejorar el aprovechamiento del espectro solar. En esta búsqueda se han implementado varios métodos en la preparación del precursor de TiO_2 , algunos de ellos son:

- Dióxido de titanio dopado con metales: se han adicionado distintos metales al precursor de TiO_2 como: platino, cromo, vanadio, níquel, plata, rubidio, cobalto, cobre, rutenio, hierro, itrio y lantano, así como combinaciones de estos, obteniendo muy buenos resultados con las mezclas; por ejemplo precursores de $Pt-Cr-TiO_2$ y $Cr-V-TiO_2$ que tienen una alta actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno en disoluciones acuosas [CJ10].
- Dióxido de titanio poroso: Con objeto de aumentar la actividad fotocatalítica se ha buscado incrementar el área superficial de las películas de TiO_2 haciéndolas porosas. Esto se puede lograr adicionando al precursor algún polímero que al sinterizar deje poros en la red del catalizador: por ejemplo polietilenglicol (PEG) en la degradación de naranja de metilo [CL11].

2.5. Propiedades del Polietilenglicol

El polietilenglicol es un polímero de óxido de etileno con muchas aplicaciones dentro de la industria de medicamentos. Su nombre generalmente aparece asociado a un número que hace referencia a la masa molecular del polímero u oligómero; por ejemplo PEG con $n = 80$ poseerá una masa molecular media de unos 3500Da ($1Da = 1 \times 10^{-27}$ kg), por lo que será llamado PEG3500. Su estructura química puede representarse como:



También es conocido como óxido de polietileno (PEO) o polioxietileno (POE) en función de su peso molecular y bajo el nombre comercial de carbowax [SBG91].

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN

En la preparación de películas de TiO_2 la caracterización juega un papel muy importante, pues brinda una “tarjeta de identificación” de los recubrimientos, lo que debe indicar información sobre la estructura cristalina, la morfología y otros datos fisicoquímicos de interés en la aplicación de las mismas. Esta información es esencial para la comparación exitosa de películas elaboradas en distintos laboratorios.

En este caso las condiciones importantes a determinar en las películas de TiO_2 porosas son (como se vio en el capítulo 2):

- Área superficial.
- Buena Adherencia.
- La película debe ser de dióxido de titanio en fase anatasa-rutilo.

En este capítulo se describen a grandes rasgos varios procesos de caracterización útiles en las películas de TiO_2 para determinar las características adecuadas y optimizar las condiciones de fotoactividad arriba mencionadas.

3.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Con base en el hecho de que además de tener un carácter ondulatorio, los electrones son partículas cargadas negativamente y en consecuencia son deflecados en la presencia de campos eléctricos y magnéticos. Se puede hacer una analogía con la óptica y hablar de “lentes electrónicas”. Los primeros trabajos en lentes electrónicas fueron hechos por Ernst Ruska en Berlín (1931). El principio en el que se basan los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) es el mismo en el que se basan los microscopios ópticos. En ambos microscopios, se genera radiación electromagnética de un filamento de tungsteno, y esta radiación es dirigida hacia la muestra por medio de lentes condensadoras. La iluminación transmitida a través de la muestra es enfocada en una imagen y amplificada, primero por una lente objetivo y después por las lentes intermedia y proyectora, para que la imagen final sea vista. La figura 6 muestra la analogía

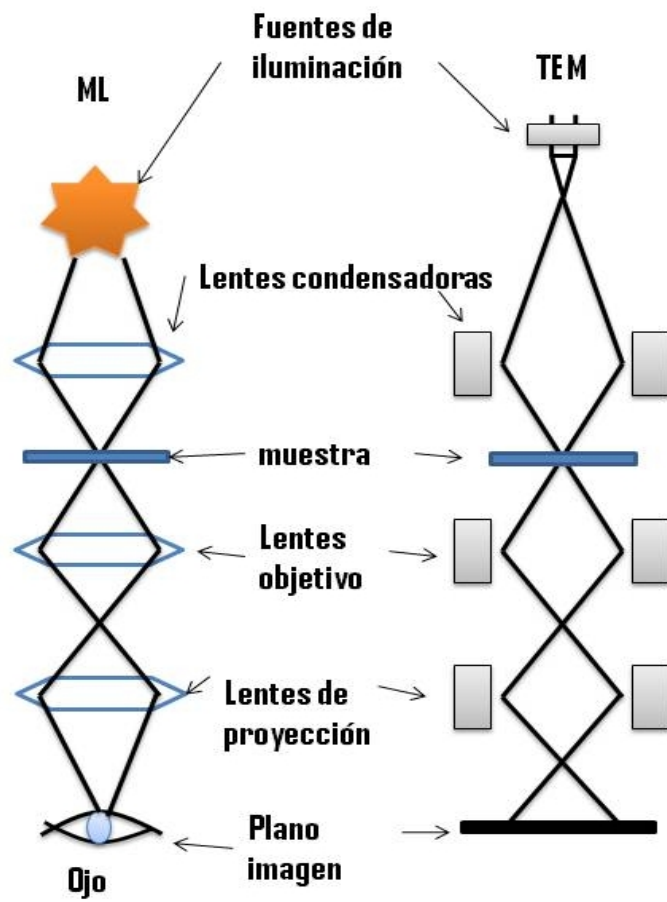


Figura 3.1: Analogía entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión.

entre estos tipos de microscopios. Por otra parte, el principio en el que se basa el SEM es el siguiente: Si se hace incidir un haz de electrones (electrones primarios) en una muestra sólida, estos electrones suministran energía a los electrones de los átomos en la muestra y pueden ser liberados como electrones secundarios. Algunos de estos electrones secundarios son colectados, procesados, y eventualmente trasladados como fuente de un cañón de electrones en un tubo de rayos catódicos con una pantalla de fósforo. Entonces por cada punto donde el cañón electrónico golpea la muestra, ésta genera electrones secundarios que se traducen en un correspondiente pixel proyectado en el monitor. El brillo del pixel es directamente proporcional al número de electrones secundarios generados de la superficie de la muestra. Ya que el haz de electrones barre rápidamente la muestra, los numerosos puntos aparecen continuamente generando una imagen en escala de grises. Así las áreas sombreadas y luminosas dan la impresión de Composición de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Composición de un microscopio electrónico de barrido (SEM):

- **Fuente de Electrones:** La fuente electrónica usada en un SEM puede ser un filamento de Tungsteno, Boro Lantano (LaB6) o un emisor Schottky, que al ser calentado genera electrones termoiónicos que son acelerados a voltajes del orden de 30 kV.
- **Lentes Condensadoras:** Arriba de la muestra hay dos o tres lentes electrónicas (lentes condensadoras) que se encargan de dar un rango de visión apropiado y flexible de la muestra. El número de lentes condensadoras varía de dos a tres dependiendo de la resolución que se requiera. En la primera lente condensadora empieza la desmagnificación de los 50 μm del diámetro de la sección de cruce del haz de electrones hasta un rango de 1-20 μm . Esto se hace incrementando la cantidad de corriente a través de la primera lente condensadora; entonces la longitud focal de las lentes se hace progresivamente más pequeña y así el terreno de enfoque de los electrones disminuye, mientras que la segunda lente condensadora lo agranda. El efecto total de ambas lentes es controlar la cantidad de irradiación electrónica que llega a la superficie de la muestra.
- **Objetivo:** Es la más potente de las lentes condensadoras en el SEM y es usada para enfocar la imagen vista en el tubo de rayos catódicos o pantalla, reduciendo la punta del haz de electrones enfocados.
- **Escáner:** El haz de electrones en un SEM es llamado “sonda electrónica” debido a que no se mantiene estacionaria si no que atraviesa la muestra en la dirección X, y en la dirección perpendicular Y, escaneando la superficie. El escáner-X es relativamente más rápido que el escáner-Y y opera en una línea de frecuencia f_x . Este generador suministra una corriente de escaneo a dos bobinas, conectadas en serie y colocadas a cada lado del eje óptico, arriba de la lente objetivo. Las bobinas generan un campo magnético en la dirección Y, creando una fuerza en el electrón que lo deflecta en la dirección X. El escáner-Y es mucho más lento y es generado por un segundo generador de diente de sierra corriendo a una frecuencia $f_y = f_x/n$, donde n es un entero. Todo el procedimiento es conocido como raster-scanning y causa que el haz secuencialmente cubra un área rectangular de la muestra.

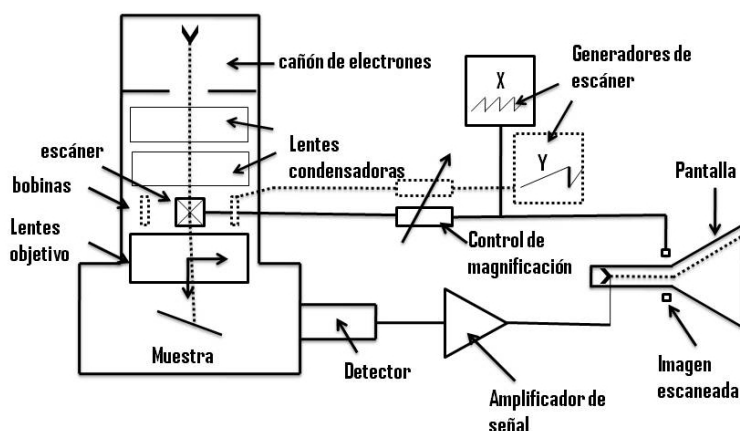


Figura 3.2: Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un tubo de rayos catódicos como pantalla

- Detector:** Después de que el haz de electrones golpea la muestra, los electrones secundarios (al tener carga negativa) pueden ser atraídos por una fuente positiva y en este principio se basan los detectores de electrones secundarios. El detector más altamente usado es el de centelleo-fotomultiplicador.

Los electrones secundarios son atraídos a una jaula de Faraday que es mantenida a 300 V y rodea al detector. Cuando los electrones alcanzan la jaula, los electrones son más fuertemente atraídos al detector, ya que su delgada capa de aluminio es puesta a 12 kV. Los electrones golpean la capa de aluminio (de varios nanómetros de grosor) con tal impacto, que éstos atraviesan la capa de aluminio golpeando un material centelleador fluorescente, y generando una breve explosión de luz, o centelleo, que viaja por la guía de luz de lucita o cuarzo. Esta explosión de luz entonces choca con la superficie del fotocátodo en el extremo del fotomultiplicador, donde se amplifica la señal de entrada y se proyecta en la pantalla [Joh08], [WH10].

3.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas entre 100 eV y 10 MeV, su longitud de onda asociada está dentro del intervalo de 10 hasta 10^{-3} nm. Los rayos X se generan por electrones termoiónicos (flujo de electrones por energía térmica) que son acelerados a un alto voltaje, al incidir en un blanco metálico pueden darse varios procesos: interacciones a baja, mediana y alta energía, como lo muestra la figura 3.3 a).

También pueden generarse rayos X de determinada energía, de los cuales cada elemento de la tabla periódica tiene una intensidad característica. La energía característica puede explicarse de la siguiente manera: cuando un electrón incide en el blanco excita a sus electrones, entonces los electrones de las capas superiores descienden cubriendo el espacio que dejó el electrón excitado emitiendo

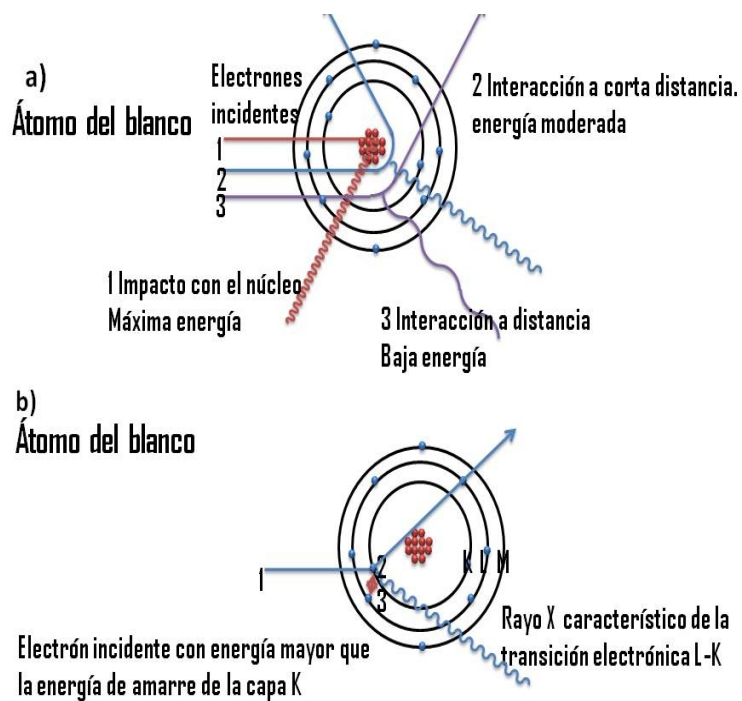


Figura 3.3: a) Interacción de los electrones incidentes con un átomo del blanco, b) Creación de rayos X característicos de la transición electrónica L-K.

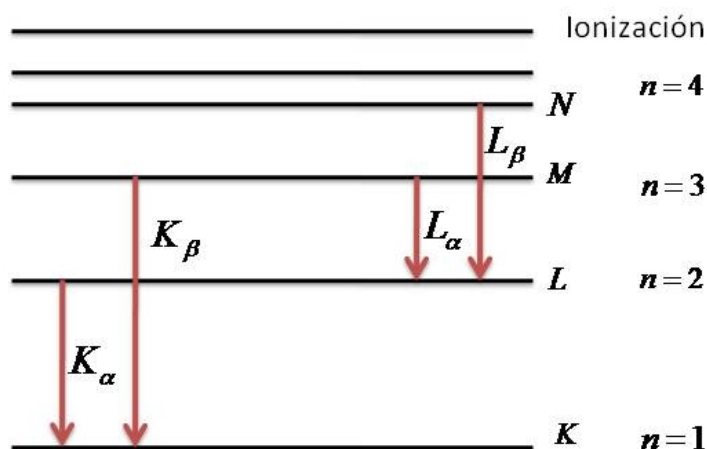


Figura 3.4: Niveles de energía de electrones en cualquier elemento con cuatro capas o más, mostrando el origen de las radiaciones K características.

un rayo de longitud característica. La figura 3.4 muestra la nomenclatura y los niveles de energía característicos para cualquier elemento con cuatro capas o más.

Cuando un átomo es expuesto a radiación electromagnética, parte o el total de los electrones atómicos pueden ser dispersados elásticamente, a la frecuencia de radiación incidente. A longitudes ópticas (5000 \AA), la superposición de ondas dispersadas elásticamente por átomos individuales en un cristal resulta en una refracción ordinaria. Pero cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o más pequeña que la constante de la red, se puede encontrar uno o más rayos difractados en direcciones bastante diferentes de la dirección incidente, este fenómeno ocurre al hacer incidir rayos X a una red cristalina.

Ley de Bragg

W. L. Bragg presenta una simple explicación de los ángulos de los rayos difractados en un cristal. Si se supone que las ondas incidentes son reflejadas por los planos paralelos de átomos en un cristal, con cada plano reflejando una pequeña parte de la radiación incidente, entonces los rayos difractados son encontrados solo cuando las reflexiones de los planos paralelos de los átomos interfieren constructivamente, como en la figura 3.5.

La ley de Bragg se basa en los siguientes supuestos:

1. El ángulo entre un rayo X incidente y la normal del plano de reflexión es igual al ángulo entre la normal y el rayo difractado. El rayo X incidente, el plano normal y el rayo X difractado son siempre coplanares.
2. El ángulo entre el rayo X difractado y el transmitido es siempre 2θ y es llamado el ángulo de difracción.

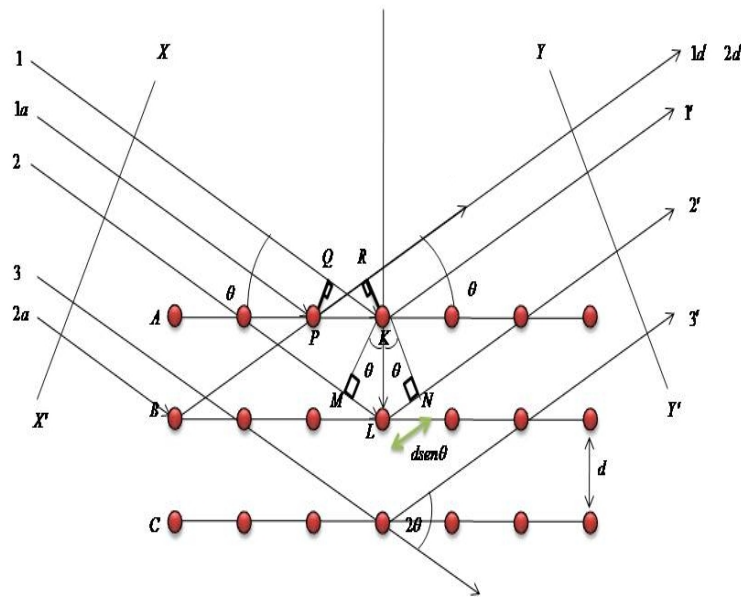


Figura 3.5: Diagrama esquemático de Difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg)

Considerando una serie de planos paralelos equi-espaciados en la red a distancia d , la diferencia de camino óptico para rayos reflejados de planos adyacentes es $2d \sin \theta$. La interferencia constructiva de radiación reflejada de planos sucesivos ocurre cuando esta diferencia de camino óptico es un número entero de longitudes de onda, es decir:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 es conocida como la ley de Bragg.

Se debe observar que aunque la reflexión de cada plano se considera especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones de todos los planos paralelos se adicionarán en fase para dar un fuerte rayo reflejado (rayo difractado).

Si cada plano fuera perfectamente reflejante, entonces sólo el primer plano del conjunto de planos paralelos vería la radiación incidente y alguna longitud de onda sería reflejada. La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad espacial de la red. La ley de Bragg es de gran importancia debido a que gracias a ésta se tiene una explicación sencilla para la difracción de electrones, pero no es la única representación, existen otras, en particular la representación en el espacio recíproco dada por Laue. Un patrón de difracción de un cristal es un mapa de la red recíproca del cristal. Así la expresión de la ley de Bragg en el espacio recíproco es:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2 \quad (3.2)$$

donde \vec{k} es el vector de onda del haz incidente y \vec{G} es un vector del espacio recíproco que está relacionado con el retroceso de la red cristalina para la conservación de momento en el sistema, el cual puede ser construido como combinación lineal de vectores en el espacio recíproco. Los cuales se representan en

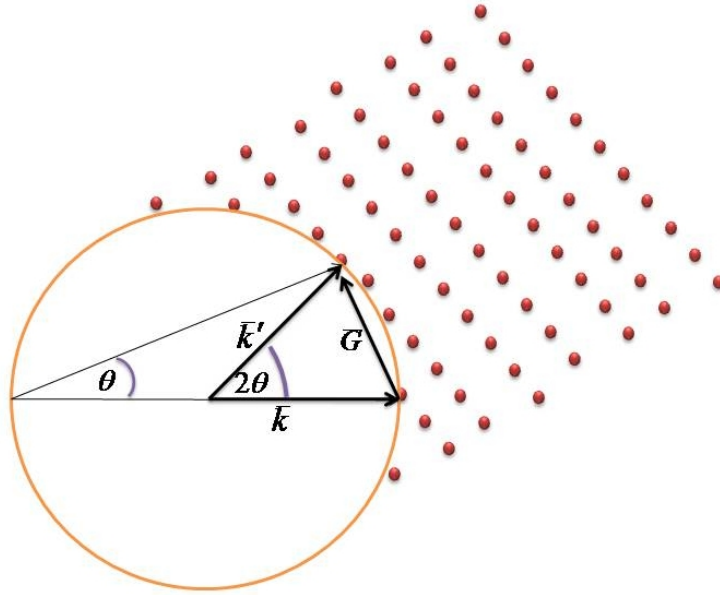


Figura 3.6: Vectores en el espacio recíproco

la figura 3.6.

$$\bar{G} = h\bar{A}_1 + k\bar{A}_2 + l\bar{A}_3 \quad (3.3)$$

$$\bar{A}_i = 2\pi \frac{a_j \times a_k}{V_c} \quad (3.4)$$

donde a_j son los vectores base de la red cristalina y V_c el volumen de la celda unitaria del cristal, h, k, l son los índices de Miller, que se definen como los recíprocos de las distancias interatómicas en las cuales el plano cristalográfico interseca el sistema de referencia de la red cristalina.

También puede definirse el factor de estructura que es la onda resultante de la dispersión provocada por todos los átomos en una dirección, su expresión matemática es dada por la ecuación:

$$S_G = \sum_{j=1}^n e^{-i\bar{G} \cdot \bar{r}_j} f_j \quad (3.5)$$

donde f_j es el factor de forma y \bar{r}_j es la posición del átomo. Sustituyendo las expresiones para \bar{G} y \bar{r} , obtenemos la expresión para el factor de estructura como:

$$S(h, l, k) = \sum f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.6)$$

de donde se nota que el valor de S está muy ligado con la forma de la red cristalina. Así, con la ecuación anterior pueden obtenerse datos de la red cristalina, analizando su patrón de difracción. La figura 3.7 muestra el esquema de un difractómetro de rayos X, que consiste en un generador de rayos X, que hace

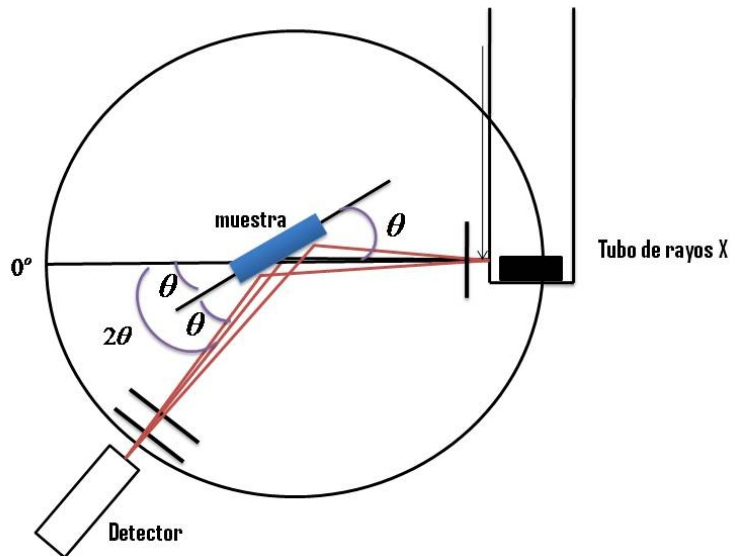


Figura 3.7: Esquema de un difractómetro de rayos X.

incidir los mismos en la muestra, a un barrido de ángulos, detectando el patrón de difracción de los rayos X reflejados. Este origina una gráfica de intensidad de los rayos X reflejados con respecto al ángulo de incidencia. [NP10], [A.03].

La difracción de rayos X da información relevante en la caracterización de materiales; sirve para determinar fases y abundancia de fases cristalina, el tamaño de celda en las muestras, etc.

3.3. Adherencia

Para analizar la adherencia de las películas es muy utilizada la técnica del “scotch- tape” (scotch-tape testing) que es un método para evaluar la adherencia de una cubierta a un sustrato. Se lleva a cabo aplicando y removiendo cinta plegable sensible a presión sobre cortes hechos en la película.

De acuerdo con la norma ASTM D3359-09 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test de la ASTM (American Society for Testing and Materials) [AST12] se han implementado pruebas para medir la adherencia de películas depositadas en sustratos.

Es importante resaltar que estas pruebas no distinguen entre altos niveles de adhesión para los cuales métodos de medición más sofisticados son requeridos. Los aparatos y materiales requeridos para las pruebas de adherencia según esta norma son los siguientes:

- Herramienta de corte: Para hacer los cortes en la película.
- Guía de corte: Es usada para hacer los cortes rectos.
- Regla graduada: es implementada para medir la retícula.

5A	No hay pelado o remoción de película
4A	Hay alguna traza de pelado o remoción de película en la zona de incisión o en su intersección
3A	Hay remoción a lo largo de la zona de incisión o en algún otro lado de más de 1.6 mm
2A	Hay remoción a lo largo de la zona de incisión o en algún otro lado de más de 3.2 mm
1A	Remoción del área X bajo la cinta
0A	Remoción mayor al área de X en la cinta

Cuadro 3.1: Escala de medición de adherencia con el método A.

- Cinta sensible a la presión: Es importante que sea de una marca conocida y de uso estándar (la cinta permacell P99 es de uso común).
- Goma de borrar
- Iluminación: Una fuente de luz ayuda para determinar si los cortes van desde la película hasta el sustrato.
- Lupa: Es usada para examinar los cortes y el área de corte.

La prueba de adherencia se hace buscando un área libre de manchas y de menores imperfecciones en la superficie de la película, puesta en una base firme y bajo iluminación.

Método de Prueba A

Con base en la misma norma [AST12], un corte en X es hecho a través de la película al sustrato, cinta sensible a la presión es aplicada sobre el corte y luego removida y la adhesión es evaluada cualitativamente en escala de 0 a 5.

Los cortes deben hacerse a un ángulo de entre 30° y 45° , debe verificarse que cada corte traspase la película y alcance el sustrato (si esto no es logrado debe hacerse otro corte en otro lugar).

Antes de iniciar la prueba cada día deben retirarse dos vueltas de la cinta sensible a la presión y desecharse. Luego despegar a tasa constante la cinta hasta obtener una pieza de 75mm de largo, después se pone el centro de la cinta en la intersección de la "X", se suaviza la cinta con el dedo y luego se presiona con fuerza con una goma de borrar para asegurar un buen contacto.

Entre $90 \pm 30s$ después de la aplicación se remueve la cinta deslizándose rápidamente a un ángulo lo más cercano a 180° .

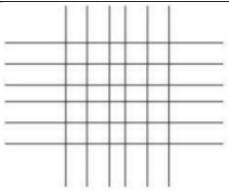
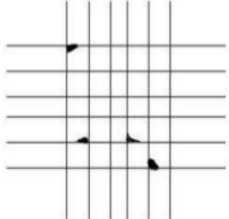
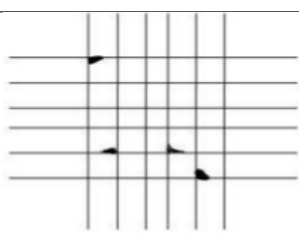
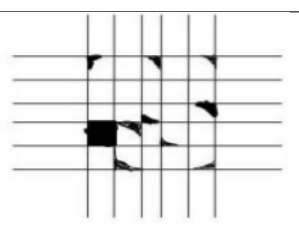
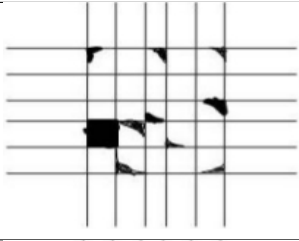
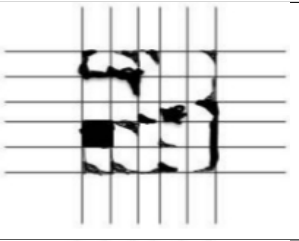
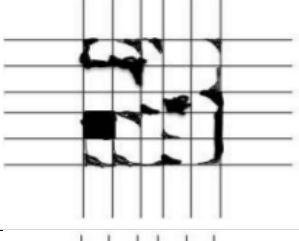
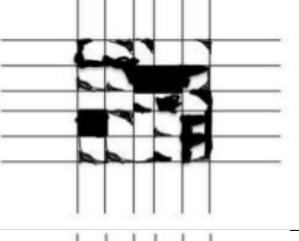
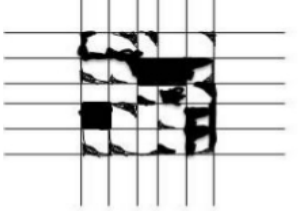
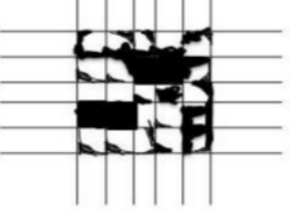
Finalmente se inspecciona el área del corte (X) por remoción de la capa al sustrato y la medición se hace cuantitativa con respecto a la siguiente escala.

Método de Prueba B

Este método no es considerado apto cuando las capas son de grosor mayor a 125 μm .

Un patrón reticular con seis u once cortes en cada dirección es hecho de la película al sustrato, la cinta sensible a la presión es aplicada sobre la red y luego removida y la adhesión es evaluada por comparación con descripciones e ilustraciones.

Las especificaciones de los cortes y la remoción de la cinta son las mismas que en el método A. La clasificación de los resultados se hace por comparación con los datos del cuadro 3.2.

Clasificación	% Área Removida	Remoción de Superficie de película donde ha ocurrido descamación.
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5-15%	 
2B	15-35%	 
1B	35-65%	 
0B	> 65%	 

Cuadro 3.2: Clasificación de resultados de la prueba de adherencia.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

La preparación de las películas de dióxido de titanio porosas se hizo a partir de la implementación de PEG 4000 al precursor de TiO_2 . Removiéndolo luego por calentamiento, de tal forma que se realiza una base porosa de TiO_2 .

Existen varias referencias en las cuales se depositan películas de TiO_2 (no porosas) bajo el método sol-gel, éste trabajo se basa en los trabajos de Morales [C.10]. Inicialmente se proponía tomar el precursor de TiO_2 dado por Morales y adicionarle PEG. Este proceso no pudo ser efectuado por que el PEG 4000 no podía ser disuelto bajo las condiciones de Morales, por ello se tuvieron que explorar otras alternativas. Así, la elaboración del precursor de TiO_2 fue el de Weixin [WH10] modificado a las condiciones del PEG 4000.

Se depositaron 2 capas de TiO_2 sobre 2 capas de SiO_2 en vidrios comerciales, de dimensiones 76x26 mm, por el método sol-gel, los materiales utilizados fueron los mostrados en el cuadro 4.1

El depósito de las películas se hizo a través de los siguientes pasos:

1. Limpieza de los sustratos.
2. Depósito de películas de SiO_2 .
3. Depósito de las películas de TiO_2 + PEG4000.

4.1. Limpieza de los Sustratos

La limpieza de los sustratos es indispensable para optimizar la adherencia de las películas. Para garantizar una buena limpieza es necesario el lavado de los sustratos, con agua corriente y detergente básico de uso en laboratorio, enjuague con agua destilada, posteriormente enjuague con acetona grado HPLC, secado al aire, lavado con ácido clorhídrico (HCl) al 10 % enjuague con agua destilada y secado al aire. Con este proceso se garantiza eliminar de forma adecuada, ácidos grasos, sales y materia orgánica presentes en la superficie del sustrato.

	Compuesto	Fórmula química
Películas de SiO_2	Tetra-etil ortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$
	Ácido clorhídrico	HCl
	Etanol (EtOH)	CH_3CH_2OH
Películas de TiO_2 porosas	Tetrabutyl titanato (Ti-Bu)	$Ti [O(CH_2)_3CH_3]$
	Etanol (EtOH)	CH_3CH_2OH
	Acetil acetona (AcAc)	$C_5H_8O_2$
	Ácido clorhídrico	HCl
	Agua	H_2O
	PEG 4000	$HO(CH_2CH_2O)_nH$

Cuadro 4.1: Compuestos utilizados en el depósito de las películas de TiO_2 porosas.

4.2. Depósito de películas de SiO_2

Con base en los trabajos de Novotna [NP10], se depositaron películas de SiO_2 .

Para la preparación de las películas de SiO_2 . Se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich) como agente precursor, etanol (EtOH) como solvente y ácido clorhídrico (HCl) como catalizador. A razón molar 10 : 1 : 0,1 en $TEOS : EtOH : HCl$.

Los componentes fueron mezclados y sometidos a agitación por 3 horas.

Posteriormente, 0.1 ml de solución de SiO_2 fue aplicada uniformemente sobre cada uno los sustratos mismos que fueron calcinados por 4 horas a $400^\circ C$.

4.2.1. Depósito de las películas de $TiO_2 + PEG4000$

Con base en los trabajos de Weixin y de Morales et al, se prepararon los líquidos precursores de las películas de TiO_2 a 0.5 M.

Para la preparación de las películas de TiO_2 , se utilizó tetrabutóxido de titanio (TiBu, Sigma Aldrich) como agente precursor. Etanol, agua y acetilacetona fueron usados como solventes y ácido clorhídrico se utilizó como catalizador. Los elementos fueron adicionados a razón molar 1 : 62,5 : 0,6 : 8,8 : 0,04 en $BuTi:EtOH:AcAc:H_2O:HCl$. Para obtener varias superficies nano-estructuradas en las muestras, se adicionó $PEG4000$ a la solución de TiO_2 en distintas concentraciones molares; 0, 0,0009, 0,0012, 0,0015, 0,0018 mol/L . Por lo que se obtuvieron 5 líquidos precursores distintos.

Cabe resaltar que el orden en que se adicionan los compuestos es muy importante. Sin un orden adecuado podría no disolverse el $PEG4000$. Así, se debe comenzar poniendo $PEG4000$, seguido de los solventes (H_2O , EtOH, AcAc), ácido clorhídrico y finalmente el precursor TiBu. Todo el proceso es mostrado en la figura 4.1.

Teniendo los precursores líquidos de $TiO_2 + PEG4000$, se procedió a la deposi-

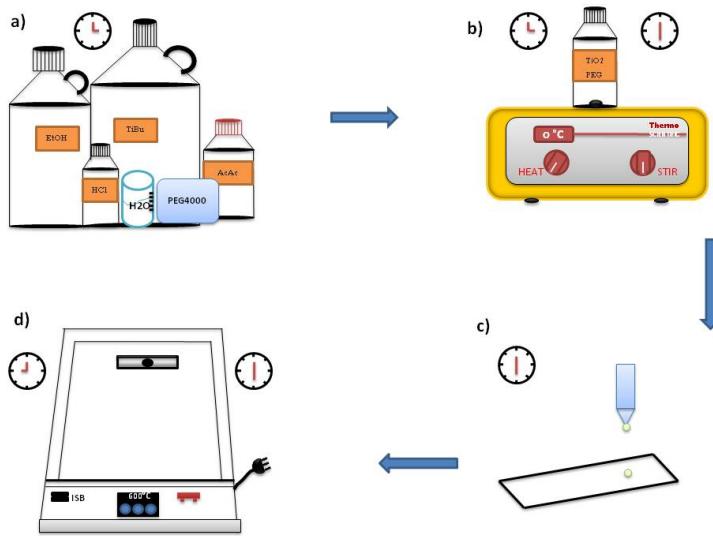


Figura 4.1: Desarrollo experimental: a) mezcla de los compuestos, b) agitación por 3 horas, c) depósito de las películas en el sustrato, d) Sinterizado por dos horas a $605\text{ }^{\circ}\text{C}$.

		TiO_2 ($10^{-4}g/cm^2$)		
		4,32	6,53	8,71
PEG 4000 ($10^{-4}g/cm^2$)	0g	RA	RB	RC
	1,92	A1	B1	C1
	2,56	A2	B2	C2
	3,2	A3	B3	C3
	3,84	A4	B4	C4

Cuadro 4.2: Nombre de la muestra con respecto a sus propiedades

ción en los sustratos, previamente cubiertos con SiO_2 .

En las películas hubieron dos variables: la cantidad de solución depositada y la cantidad de precursor depositado en las películas. Para las muestras "A": RA, A1, A2, A3, A4 se depositan 0.1ml de solución y se varía el precursor usado (a 0, 0.0009, 0.0012, 0.0015, 0.0018mol/L). Para las muestras "B":B1, B2, B3, B4 se depositan 0.15 ml de solución y se varia el precursor. Y finalmente para las muestras "C" se depositan 0.2 ml, de igual manera; con variaciones de precursor. En general se obtienen 15 películas de TiO_2 a 5 concentraciones distintas de $PEG4000$ y a 3 cantidades a distintas cantidades de precursor. Por último, se procedió a calcinamiento de $605\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dos horas. El procedimiento total es el mostrado en la figura 4.1. Para fines prácticos se calcula la cantidad neta de gramos de $PEG4000$ y de TiO_2 depositados por cm^2 en cada una de las películas, como lo muestra el cuadro 4.2.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Microscopio electrónico de barrido

Se obtuvieron imágenes a través del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F, con detector EDS, Oxford INCA X-ACT del IIM-UNAM.

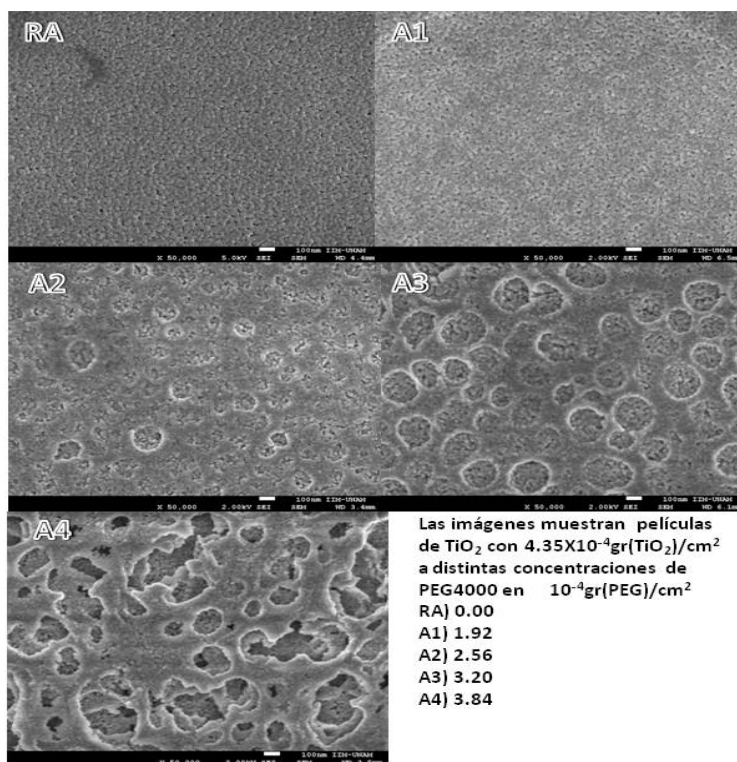


Figura 5.1: Imágenes obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7600F con $4,35 \times 10^{-4} \text{gTiO}_2/\text{cm}^2$.

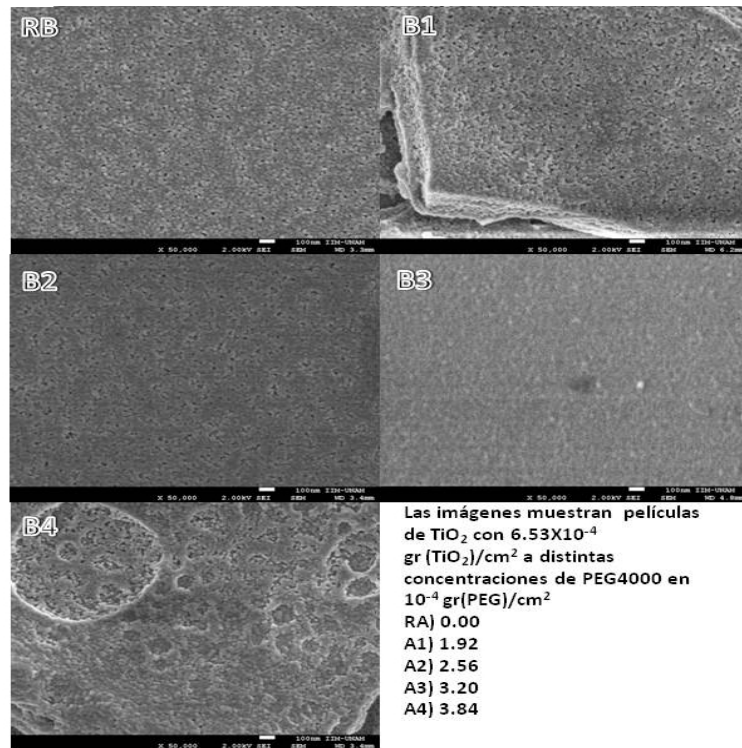


Figura 5.2: Imágenes obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7600F con $6,53 \times 10^{-4} gTiO_2/cm^2$.

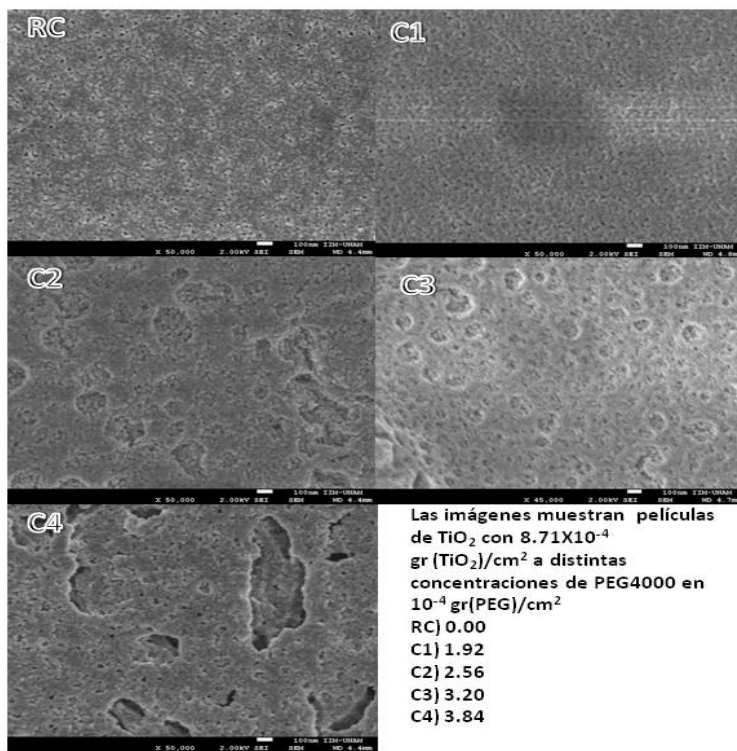


Figura 5.3: Imágenes obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7600F con $8,71 \times 10^{-4} gTiO_2/cm^2$.

Concentración de PEG ($\times 10^{-4} g/cm^2$)	Tamaño promedio de poro (nm)
2.56 (A2)	104 ± 5
3.2(A3)	208 ± 5

Cuadro 5.1: Tamaño de poro con respecto a la concentración de PEG 4000.

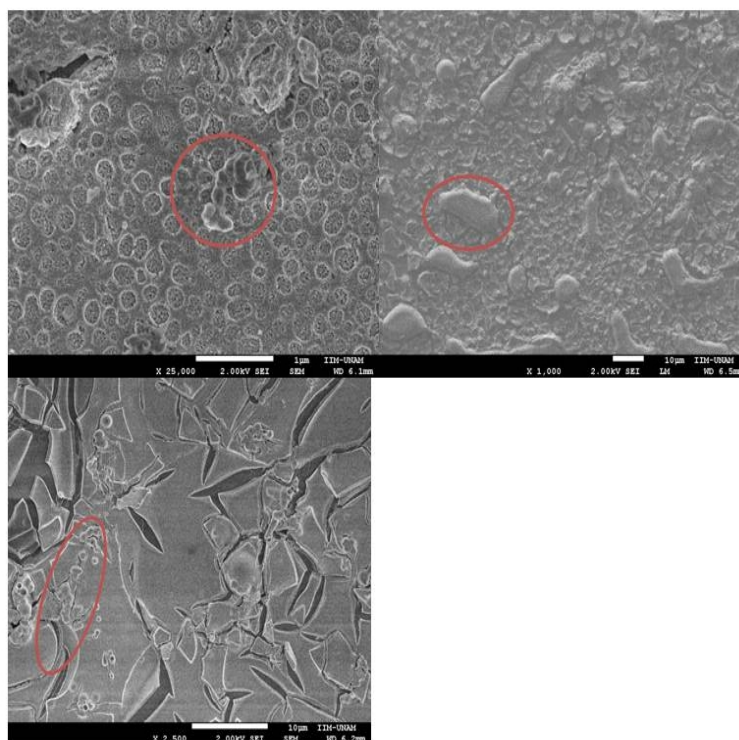


Figura 5.4: Imágenes obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7600F de películas con residuos de PEG4000.

De la figura 5.1 se puede observar que los gránulos de PEG 4000, modificaron notoriamente el área superficial de las películas A1, A2 y A3, dejando sus trazas al oxidarse antes que el TiO_2 .

En la muestra A1 no hay evidencia de porosidad, la superficie es muy parecida a la muestra RA que no tiene PEG.

En las películas A2 y A3 se observa una tendencia de tamaño de poro con respecto a la cantidad de PEG por cm^2 , cuadro 5.1.

En la muestra A4, se han formado canales, posiblemente por la unión de varios poros, lo que indicaría que para esa concentración de PEG 4000 el área de poros generados es mayor que el área de la superficie de TiO_2 . En este caso no se pudo cuantificar el tamaño pues no hay simetría en estos.

En las muestras “B” y “C” de las figuras 5.2 y 5.3 respectivamente, se observa un efecto parecido al de la película A4, en la que se nota una superposición de

poros. Pero a escala macroscópica genera fracturas considerables en las películas, éstas fracturas podrían afectar la actividad fotocatalítica; pues dejarían expuesta la película de SiO_2 que no tiene actividad fotocatalítica.

Además de notar el efecto deseado en las muestras se observó que en algunas regiones hay protuberancias, posiblemente debidas a que parte del PEG 4000 no se oxidó o a que en el polvo de PEG 4000 se tuvieron impurezas oxidadas (figura 5.4).

5.2. Adherencia

De acuerdo con el cuadro 3.2 y la norma internacional ASTM D3359-09 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test de la ASTM (American Society for Testing and Materials) [AST12] las muestras fueron analizadas obteniendo resultados cualitativos (cuadro 5.2).

Muestra	Clasificación con respecto a [AST12]
RA	5B
A1	4B
A2	4B
A3	4B
A4	4B
RB	4B
B1	3B
B2	4B
B3	3B
B4	3B
RC	4B
C1	3B
C2	2B
C3	2B
C4	1B

Cuadro 5.2: Análisis cualitativo de adherencia con respecto a la norma ASTM D3359-09

Para fines de fotocatalisis heterogénea, la clasificación 4B es suficiente. Por lo que las películas C son las únicas que no cumplirían con el propósito establecido.

5.3. Difracción de Rayos X

Como muestran los trabajos de Mendoza et al. [A.03] para que se observe una transición anatasa-rutilo debe haber una ruptura de enlaces. Esto es logrado bajo un tratamiento térmico y se da entre 400 y 1000°C para el TiO_2 , aunque también depende de otras variables como la microestructura de los polvos de

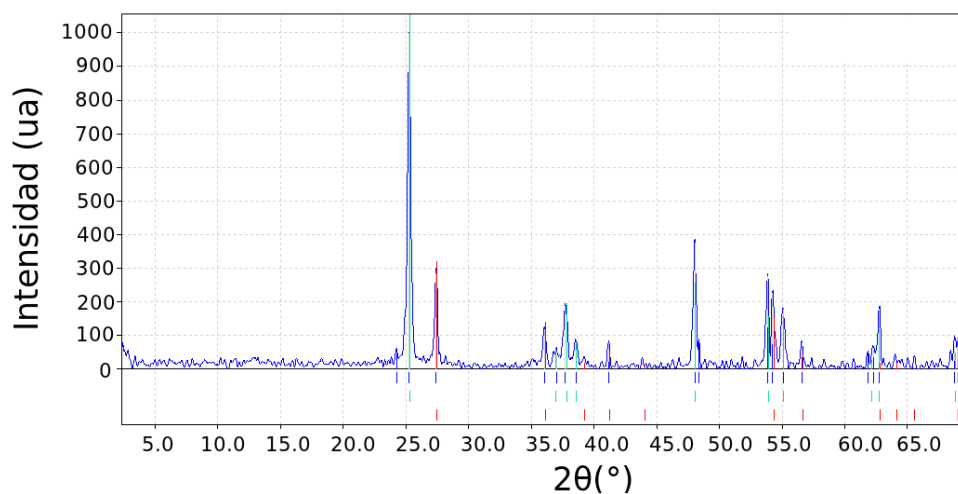


Figura 5.5: Espectro de difracción de rayos X de las muestras de TiO_2 sin PEG.

Fórmula	A: TiO_2 (anatasa)	B: TiO_2 (rutilo)
Número de entrada	00-071-1167	00-076-0318
FoM	0.644138	0.662418
Número total de picos	18	20
Picos en rango	18	20
Picos comparados	9	11
Intensidad del factor de escala	1.06	0.34
Cantidad %	55	45

Cuadro 5.3: Propiedades del análisis XRD de las muestras sin PEG 4000

anatasa, el contenido de impurezas, desviaciones en la estequiometría, área superficial y tamaño de partícula.

En este trabajo se analizaron dos espectros de difracción de rayos X, de polvos sinterizados a 605°C ; uno de las películas de TiO_2 sin PEG 4000 y otro del precursor de TiO_2 con 0.0009M de PEG 4000.

Para la captura de los espectros de rayos X, se utilizó el equipo D5MEAS-program:CAMPO1.DQL, con una corrida de 2.300° a 69.820° y corrección 0.2° , bajo un conteo de 1689 cuentas, a paso de 0.040s, usando una fuente de Cu-K α y con longitud de onda 1.541874 \AA . Las figuras 5.5 y 5.6 muestran los espectros obtenidos.

Por medio software MatchPhase Analysis Report se analizaron los espectros de difracción de rayos X, obteniendo las características mostradas en el cuadro 5.3.

También se encontró un espectro de difracción de rayos X de los polvos del precursor de TiO_2 y 0.0009M de PEG 4000, figura 5.6.

De las figuras 18 y 19 se puede observar que las dos fases; anatasa-rutilo son encontradas en las muestras. La proporción de fases en la muestra sin PEG es

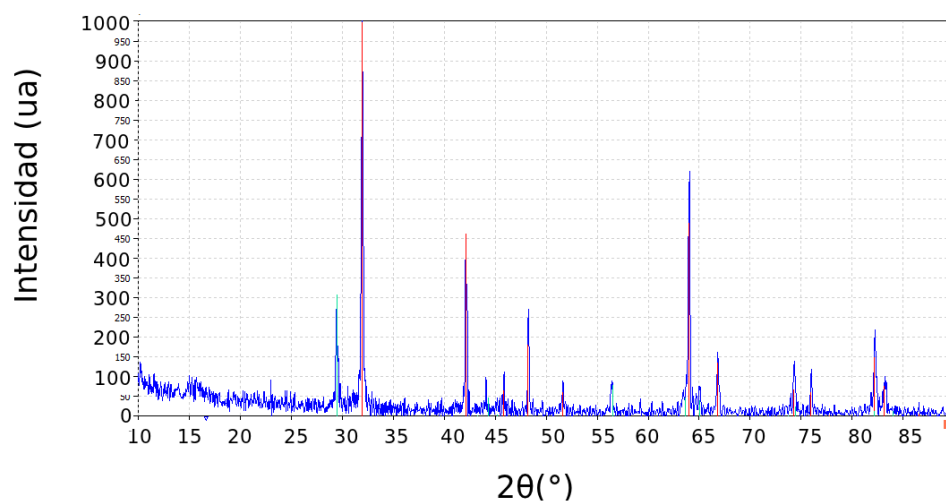


Figura 5.6: Espectro de difracción de rayos X de las muestras de TiO_2 y 0.0009M de PEG 4000.

Fórmula	A: TiO_2 (anatasa)	B: TiO_2 (rutilo)
Número de entrada	00-071-1167	00-076-0318
FoM	0.644138	0.662418
Número total de picos	18	20
Picos en rango	18	20
Picos comparados	9	11
Intensidad del factor de escala	1.06	0.34
Cantidad %	22	78

Cuadro 5.4: Propiedades del análisis XRD de las muestras con 0.0009M PEG 4000

Concetración de PEG(mol/L)	de	Porcentaje de anatasa (%)	de	Porcentaje de Rutilo (%)
0		55		45
0.0009		22		78

Cuadro 5.5: Abundancia de fases cristalinas, con respecto a la cantidad de PEG.

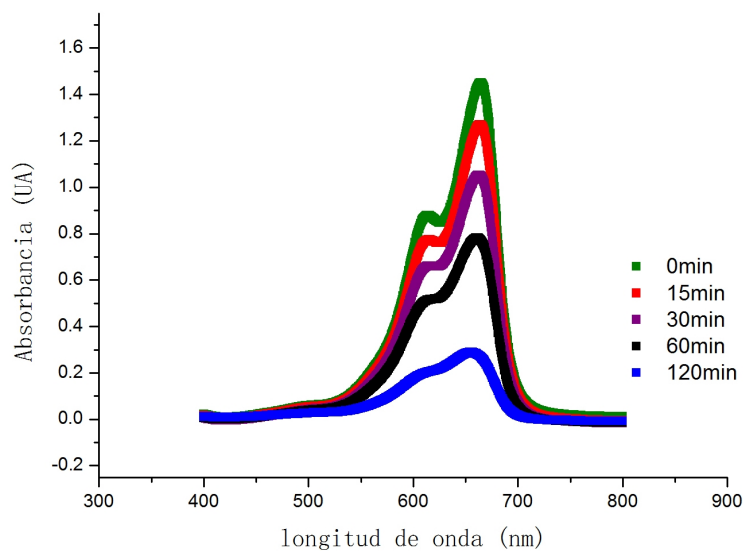


Figura 5.7: Espectro de absorción de AM a distintos tiempos para la película A4.

55-45 %, mientras que para las muestras con PEG es de 22-78 % (cuadro 5.5).

5.4. Prueba de Degradación de Azul de Metileno

Para probar la efectividad de las películas se hizo una prueba de degradación de la molécula aromática azul de metileno. (Apéndice 1)

En cuatro envases de 13 cm de diámetro se colocaron 150 ml de solución de azul de metileno (AM) a 0.0003M. Uno de los envases se colocó sin fotocatalizador (fotólisis), los siguientes 3 se expusieron junto con fotocatalizadores de tipo “RA”, “A1” y “A4”, es decir; con 0 , $1,92 \times 10^{-4}$ y $3,84 \times 10^{-4} gPEG/cm^2$. Los dispositivos fueron expuestos simultáneamente en la cámara solar Sun-Test XLS+ ATLAS, a condiciones de radiación UV (300-400nm) y energía de $30W/m^2$. Posteriormente, con el espectrofotómetro Shimadzu UV 1601, se tomaron mediciones de absorbancia con respecto al tiempo en un barrido de 400-800nm de longitud de onda, figura 5.7. El espectro se repitió para cada una de las películas y se observa que el AM no tuvo subproductos al degradarse.

Después se co-relacionó la absorbancia con la concentración del AM, por me-

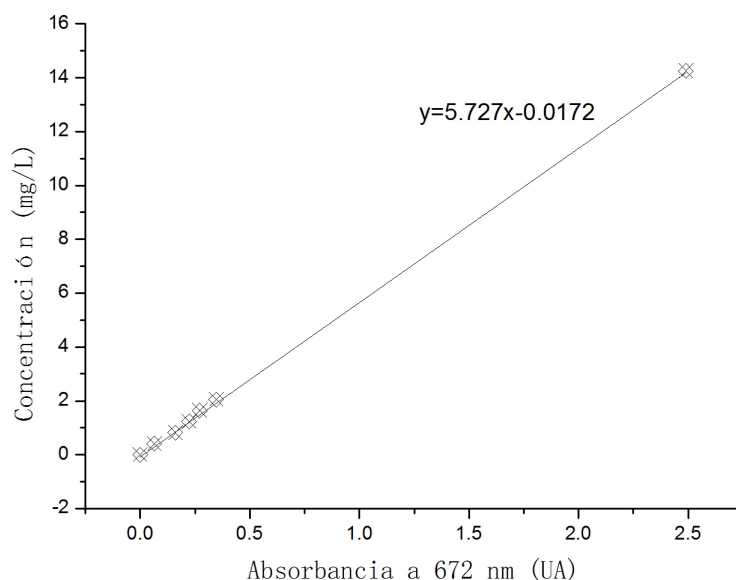


Figura 5.8: Relación entre absorbancia y concentración.

dio de la ley de Lambert-Beer (apéndice 2); que afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración, la figura 5.8 muestra la función que relaciona la absorbancia con la concentración.

Se procedió a medir la concentración de azul de metileno con respecto al tiempo de exposición, a una longitud de onda fija, 672 nm. La figura 5.9 muestra la disminución de la concentración relativa con respecto al tiempo del colorante AM con respecto al tiempo de cada una de las películas.

De la figura 22 se determina que el proceso de fotólisis degrada el 52 % de AM, la película “RA” tiene mayor degradación pues logra degradar hasta un 80 %, la película “A1” llega a tener hasta un 5 % de mayor efectividad de degradación, sin embargo la película “A4” no degrada más que la anterior.

En conclusión, existe un aumento, aunque pequeño, en la actividad fotocatalítica las películas porosas con respecto a la cantidad de PEG en las muestras RA y A1, en la película A4 se obtiene una degradación final del 85 % del azul de metileno, la misma degradación que la obtenida con la película A1 a 120 minutos de reacción.

A comparación de los trabajos de Morales, la actividad fotocatalítica de las películas porosas es menor, podría deberse a que el precursor de las películas porosas tiene un porcentaje muy alto de solventes a comparación del precursor no poroso. Por lo que la cantidad de moles de TiO_2 por cm^2 es pequeña ($4,32 \times 10^{-4}$) y en consecuencia la cantidad de catalizador en la superficie es pequeña.

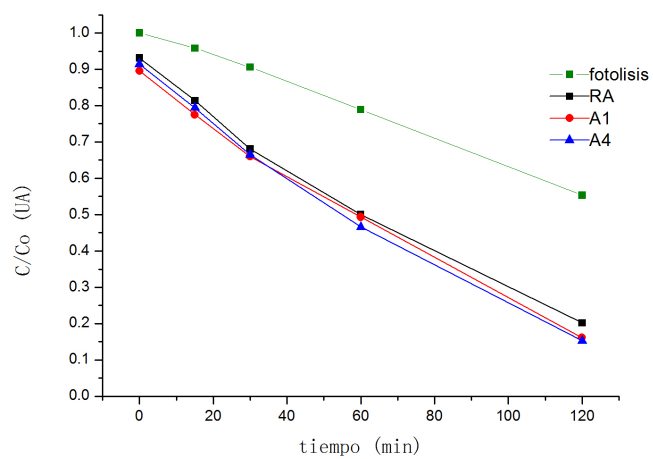


Figura 5.9: Disminución de la degradación del contaminante con respecto al tiempo.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Las películas porosas, al contrario de lo que se creía inicialmente, tienen muy buena adherencia, a excepción de las muestras C, las películas pueden ser usadas para fotocatalisis.

En la muestra A1, con menor cantidad de PEG, no hay un cambio significativo en la porosidad, mientras que en las muestras A2 y A3 hay una tendencia de diámetro de poro: 104 ± 5 nm y 208 ± 5 nm respectivamente. Así mismo, en la muestra A4 hay un aumento en la porosidad, aunque no cuantificable pues hay una superposición de poros que genera una porosidad no simétrica. En las muestras B y C, en cambio, no se visualiza una tendencia en la porosidad, posiblemente por las mismas razones que la película A4. Además de notar el efecto deseado en las muestras se observó que en algunas regiones hay protuberancias, posiblemente debidas a que parte del PEG 4000 no se oxidó o a que en el polvo de PEG 4000 se tuvieron impurezas oxidadas.

Bajo el tratamiento térmico a 605 °C, la muestra arroja una mezcla anatasa-rutilo como fase cristalina, la proporción de fases en la muestra sin PEG es 55-45%, mientras que para las muestras con 0.0009M de PEG es de 22-78%. Debido a que la abundancia de fases depende, de entre otras características, de la cantidad de impurezas en la muestra, la diferencia de fases, en consecuencia, podría ser debida a las impurezas de PEG 4000 que no llegó a oxidarse.

A comparación de los trabajos con películas no porosas, la actividad fotocatalítica de las películas porosas es menor, pues aunque el área superficial es considerablemente mayor, el precursor de las películas porosas tiene un porcentaje muy alto de solventes a comparación del precursor no poroso. Por lo que la cantidad de moles de TiO_2 por cm^2 es pequeña ($4,32 \times 10^{-4}$) y en consecuencia la cantidad de catalizador en la superficie es pequeña. Esta disminución en la actividad fotocatalítica también puede deberse a la abundancia de la fase anatasa en las muestras con PEG, pues se reduce en un 33%. La cantidad de anatasa en las muestras. En conclusión, existe un aumento, aunque pequeño, en la actividad fotocatalítica las películas porosas con respecto a la cantidad de PEG 4000. Con la muestra RA (sin PEG) se pudo degradar el 80% del azul de metileno, con la película A1 (menor cantidad de PEG) se obtiene una degradación del 85%, no pudiéndose superar esta degradación con las muestras más ricas en PEG, pues la muestra A4 (con mayor cantidad de PEG) también obtiene una degradación del 85%.

Se logró la porosidad deseada y sin embargo no se obtuvo un incremento en la actividad fotocatalítica, debido al decremento en la cantidad de anatasa con la implementación de PEG y la baja proporción de TiO_2 que se pueden depositar en las películas. Por lo que se propone, para trabajos posteriores, aumentar la cantidad neta de catalizador, esto podría hacerse en un tratamiento coloidal del TiO_2 previo a las películas y su comparación con marcas comerciales con buena actividad fotocatalítica, por ejemplo la marca comercial, degussa P25. Determinar si se tiene una actividad comparable y en caso de tenerla, trabajar en un precursor mas rico en TiO_2 .

Bibliografía

- [A.03] Mendoza A., *Caracterización microestructural y morfología de tio_2 para aplicaciones termoluminiscentes*, Revista Mexicana de Física Suplemento I, 2003.
- [AD05] Magaña Carlos Acosta Dwight, Martínez Arturo, *Electron an atomic force microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by dc magnetron sputtering*, Rev. Thin Solid Films 490, 2005.
- [AHMO02] Seeber W.T. Abou-Helal M. O., *Preparation of tio_2 thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst*, Rev. Applied Surface Science 195, 2002.
- [AK08] Gardette J. Awitor K., Rivaton A., *Photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films*, Rev. Thin Solid Films 516, 2008.
- [AST12] ASTM, *Standard test methods measuring adhesion by tape test*, ASTM International, 2012.
- [BARB08] McCann Boyd A. R., Duff H. and Meenan B., *Sputter deposition of calcium phosphate/titanium dioxide hybrid thin films*, Rev. Materials Science and Engineering C, 2008.
- [BGJ07] Maldonado R. I. Blanco G. J., Malato R. S., *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicida mediante fotocatalisis solar*, Ed. CIEMAT, México, 2007.
- [BGJ11] Estrada G. C. Blanco G. J., Malato R. S., *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte*, 2011.
- [BJ90] Brinker and Jeffrey, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.
- [BV07] Aida Berenice Berber Villamar, *Reducción fotocatalítica de $\text{cr}(\text{vi})$ mediante películas gruesas de dióxido de titanio*, ESIQUIE IPN, México, 2007.
- [C.10] Morales Mejía J. C., *Uso de colectores solares para la remoción fotocatalítica de disruptores endócrinos presentes en agua contaminada*, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM, México, 2010.

- [CJ10] Hoffman Michael Choi Jina, Park Hyunwoong, *Combinatorial doping of tio_2 with pt, cr, v and ni to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation*, 2010.
- [CL11] Wenjie Zhang Chunling Liu, Ruyuan Li, *Adsorption property and photocatalytic activity of sol-gel prepared porous tio_2 using peg1000 as template*, Applied Mechanics and Materials, Vols. 48-49, 2011.
- [E.10] Manahan Stanley E., *Environmental chemistry*, CRC Prees, 2010.
- [EW97] Knözinger Ertl and Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley Company, 1997.
- [GG11] Sandra Patricia Galván Gil, *Modelo de aprovechamiento de aguas grises*, FA UNAM, México, 2011.
- [GL95] J.P. Espinosa G. Lassaletta, A. Fernandez, *Spectroscopic characterization of quantum-sized tio_2 supported on silica: influence of size and tio_2 - sio_2 interface composition*, The Journal of Physical Chemistry 99, 1995.
- [Her95] J. M. Herrmann, *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea*, SOLAR SAFE WATER, Université Claude Bernard Lyon 1, Francia., 1995.
- [Ire08] Eugene A. Irene, *Surfaces, interfaces and thin films for microelectronics*, Ed. Wiley, 2008.
- [Joh08] Cressler D. John, *Sige and si strained-layer epitaxy for silicon heterostructure devices*, CRC press, 2008.
- [LB02] Bach S. Legrand-Buscema, Malibert C., *Elaboration and characterization of thin films of tio_2 prepared by sol-gel process*, Rev. Thin Solid Films 418, 2002.
- [LF07] Pedro López Fajardo, *Preparación de películas de óxido de titanio por cvd y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas*, ESQUIE IPN, México, 2007.
- [LH08] Chen Aiping Long Hua, Yang guang, *Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile tio_2 films on si substrates*, Rev. Thin Solids Films 517, 2008.
- [L695] Tessy y Martínez Ana López, *El mundo mágico del vidrio*, Fondo de cultura económica, 1995.
- [MP01] Adela Morales Pacheco, *Degradación fotocatalítica de clorofenoles en aguas residuales usando tio_2 y tio_2/fe* , ESIA IPN, México, 2001.
- [MSH78] Lando J. B. Maron S. H., *Fisicoquímica fundamental*, Ed. Limusa, México, 1978.
- [N.04] Levine I. N., *Fisicoquímica*, Ed. Mc Graw Hill, 2004.

- [Nat98] Nogami Natarajana, Fukunaga, *Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution*, Rev. Thin Solid Films 322, 1998.
- [NP10] Maixner J. Novotna P., Krysa J., *Photocatalytic activity of sol-gel TiO_2 thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass pre-coated with a SiO_2 layer*, Surface & Coatings Technology Elsevier, 2010.
- [Ram97] Ramalho, *Introduction to wastewater treatment processes*, Ed. Academic Press, 1997.
- [RJC12] Gerardo Colón Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*, Plataforma Solar de Almeria: www.psa.es, España, 2012.
- [RL89] Miguel Rigola Lapeña, *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*, Ed. Marcombo, 1989.
- [SBG91] R. Clauser Henry S. Brady George, *Materials handbook*, Ed. Mc Graw Hill, 1991.
- [SVG01] Gutierrez M. San Vicente G., Morales A., *Preparation and characterization of sol-gel TiO_2 antireflective coatings for silicon*, Rev. Thin Solid Films 391, 2001.
- [VVDV95] Vrancken Vansat Van Der Voort, *Characterization and chemical modification of the silica surfaces*, Studies in surfaces Science and Catalysis 93, 1995.
- [WA94] Wang Yuming Wagendrisler A., *An introduction to physics and technology of thin films*, World Scientific, 1994.
- [WH10] Hong Huang Weixin Huang, Ming Lei, *Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO_2 films: Porosity-driven superhydrophilicity*, Surface & Coatings Technology, 2010.
- [WKH02] Cgang Chen-Yu Wang Kuo-Hua, Hsieh Yung-Hsu, *The photocatalytic degradation of trichloroethane by chemical vapor deposition method prepared titanium dioxide catalyst*, Rev. Journal of hazardous materials B 95, 2002.
- [YS02] Yamaki T. Yamamoto S., Sumita T., *Characterization of epitaxial TiO_2 films prepared by pulsed laser deposition*, Rev. Journal of Crystal Growth, 2002.
- [Án08] Tapia Rodríguez Miguel Ángel, *Degradación del colorante anaranjado de metilo por la acción fotocatalítica de películas delgadas de dióxido de titanio*, FQ UNAM, México, 2008.

Apéndices

Ficha Técnica del Azul de Metileno

APÉNDICE 1

FICHA TÉCNICA: AZUL DE METILENO

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL BIEN

Denominación del bien	:	AZUL DE METILENO
Denominación técnica	:	CLORURO DE METILTIONINA
Segmento 12/Familia 35/ Clase 22 ONU	:	
Nombre del Bien en el Catalogo ONU	:	
Código ONU	:	
Unidad de medida	:	Litro (l)
Anexos adjuntos	:	
Descripción General	:	Esta sustancia tiene forma de cristales o polvo cristalino y presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es Inodoro y estable al aire. Sus soluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA FICHA

Versión	:	
Estado	:	
Periodo para recibir sugerencias	:	
Fecha de inscripción en el SEACE	:	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL BIEN

Formula Molecular:	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.
Masa Molecular:	319,85 g/mol

Características físicas:

Grado de Pureza:	99,5%
Aspecto físico:	Líquido
Color:	azul-verdoso (en solución)
Olor:	Inodoro
Punto de fusión:	100 - 110° C
Punto de ebullición:	Se descompone
Solubilidad:	Soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol.

Propiedades

- 1.- En Medicina, el azul de metileno se usa como pintura para teñir ciertas partes del cuerpo, antes o durante la cirugía.
- 2.- Su uso principalmente como antiséptico y cicatrizante interno, y muchas veces se usa en las observaciones en el microscopio en las labores en laboratorio.
- 3.- Las soluciones del azul de metileno tanto en agua como en alcohol son de color azul profundo.
- 4.- Estas soluciones pueden combinarse en, agua y cloroformo, también moderadamente en alcohol.

5.- Por ser un colorante de contraste se puede teñir cualquier estructura.

Incompatibilidad (sustancias a evitar)

Agentes oxidantes fuertes, Agentes reductores fuertes, Alcalis, Dicromatos, Yoduros (alcalinos)

Descomposición de componentes peligrosos

Oxidos Nitrosos(NOx), Óxidos de Carbono(COx), Óxidos de Azufre(SOx)

REQUISITOS

No existe normativa legal

CERTIFICACION

Obligatoria

OTRAS ESPECIFICACIONES

Presentación:

Presentación	Gramos (gr)	Mililitros (ml)
Frasco	10	500
Frasco	25	1000
Frasco	50	
Frasco	100	

Rotulado

El rotulado se efectuará de la siguiente manera:

- 1.- Nombre del producto, Grado y Pureza
- 2.- El producto, azul de metileno debe llevar su etiqueta en cada frasco o lata, indicando el contenido.
- 3.- El Nombre del fabricante debe estar en un lugar visible en la etiqueta.
- 4.- El Nombre del Proveedor deberá estar grabado en un lugar visible en la caja o cajón donde se transporte.
- 5.- El número del documento que certifica la inspección del producto.
- 6.- Advertencias de seguridad en el manipuleo
- 7.- Fechas de: fabricación y de vencimiento.
- 8.- En la etiqueta cada frasco o lata debe tener impreso los datos de los componentes del producto.

Usos

Polvo, para uso de Laboratorio, frasco con cierre hermético, no reenvasado, tiempo de expiración no menor de dos años.

Ley de Lambert-Beer.

Absorbancia y Transmitancia.

Cuando un rayo de luz de longitud de determinada longitud de onda de intensidad I_0 , incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente I_a y dejará pasar el resto I_t , de forma que se cumple $I_0 = I_a + I_t$.

La transmitancia T de una sustancia en una solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que atraviesa la muestra I_t y la cantidad de luz que incidió sobre ella I_0 y se representa normalmente en tanto por ciento:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad (6.1)$$

La absorbancia indica la cantidad de luz absorbida por la muestra y se define como:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (6.2)$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales, ($I_0 = I_t$), la transmitancia es 100 % e indica que la muestra no absorbe en determinada longitud de onda y $A=0$.

Ley de Lambert- Beer Esta ley expresa la relación entre la absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de alguna sustancia en solución.

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (6.3)$$

La luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución y la concentración; a mayor concentración, mayor número de moléculas interaccionan con la luz incidente. Y a misma concentración, a mayor distancia más moléculas encontrará. Y por último depende de ϵ , una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de extinción, que es específica de cada sustancia. Como A es adimensional, las dimensiones de ϵ dependen de las de C y l .