



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Degradación del colorante
anaranjado de metilo por la acción
fotocatalítica de películas delgadas
de dióxido de titanio

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MIGUEL ÁNGEL TAPIA RODRÍGUEZ



México D.F.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Luis Miguel Trejo Candela

Vocal: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Secretario: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

1er. Suplente: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

2do. Suplente: Dr. Raul Alejandro Valenzuela Monjaras

Lugar de Realización de Tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales

Nombre y Firma Del Asesor: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

Nombre y Firma Del Sustentante: Miguel Ángel Tapia Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi padre Jesús Tapia Chagoya por haberme apoyado siempre en todo los retos que he emprendido a lo largo de mi vida.

A mi madre Bertha Rodríguez Pelcastre por ser el pilar de mi vida y mi mejor amiga, por haberme enseñado el valor de las cosas y por colocarme en el camino de la verdad y del bien. Porque me inspiró con su fortaleza y rectitud. Por siempre apoyarme y aconsejarme en los momentos difíciles y por reír junto conmigo en los momentos felices.

A mi familia por saber que siempre cuento con ellos para todo.

Agradezco a mi amor Lorena Martínez De La Cruz (PRINCESA) por ayudar a encontrarme a mi mismo, por compartir su vida conmigo, por aprender y crecer junto a mí. Gracias a ella por soportar y aguantar a este simple animal humano, que siempre trata de elevarse más allá del animal para encontrar al humano. Gracias por comprenderme.

Agradezco a mis dos mejores amigos Luis Manuel Galicia González y Luis Marcos Palacios Romero por compartir su tiempo e ideales conmigo, por escuchar y aconsejar a este pobre individuo.

Agradezco a Tatiana Ávalos Rendón, Judith González Alvarado, Karen Álvarez Gayosso, Victoria Mejía Trejo, Arturo Hernández Soto, Ernesto López Sánchez y a todos mis amigos, ya que la vida sería muy aburrida sin ustedes.

Un agradecimiento muy especial a mi tutora Monserrat Bizarro Sordo por su tiempo y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Instituto de Investigación en Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones.

Agradezco al Dr. Armando Ortiz Rebollo y al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por permitirme el uso del laboratorio.

Al IQ. Leticia Baños, M. en C. Omar Novelo Peralta, Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por el uso de los equipos de Difracción de Rayos X, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Espectrofotómetro de UV Visible respectivamente.

A María Luisa Ojeda Martínez por proporcionar las esferas de dióxido de titanio, para realizar este trabajo, así como por su apoyo y ayuda en el mismo.

Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2. Fundamentos.....	4
2.1 Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	4
2.1.1 Producción de TiO ₂	6
2.1.1.1 Proceso por Sulfato.....	8
2.1.1.2 Proceso por Cloruro.....	8
2.1.1.3 Proceso por Cloruro-Ilmenita.....	9
2.1.2 Aplicaciones del TiO ₂	10
2.2 Fotocatálisis.....	10
3. Desarrollo experimental.....	15
3.1 Técnicas de depósito.....	15
3.1.1 Spin Coating.....	15
3.1.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico o PirosoL.....	19
3.1.2.1 Descripción del proceso PirosoL.....	20
3.1.2.2 Temperatura de depósito.....	22
3.1.2.3 Proceso de atomización.....	22
3.1.2.4 Gas portador y gas director.....	22
3.1.3 Preparación de muestras por Spin Coating.....	23
3.1.4 Preparación de muestras por Rocío Pirolítico Ultrasónico.....	24
3.2 Métodos de caracterización de películas delgadas.....	25
3.2.1 Espectroscopía de UV – Visible.....	25
3.2.2 Difracción de rayos X.....	27
3.2.3 Perfilometría.....	29
3.3 Montaje del dispositivo de degradación.....	29
3.4 Esferas de dióxido de titanio.....	30
4. Resultados.....	32
4.1 Caracterización de películas delgadas depositadas por los métodos PirosoL y Spin Coating.....	32
4.1.1 Microscópio Electrónico de Barrido.....	32
4.1.2 Difracción de Rayos X.....	35
4.2 Fotodegradación del colorante anaranjado de metilo.....	38
4.2.1 Películas delgadas de TiO ₂	39

4.2.2 Películas de TiO ₂ modificadas superficialmente por medio de esferas de TiO ₂	45
4.2.3 Películas con polvo comercial Degussa.....	49
4.2.4 Eficiencia de las películas con esferas al ser reutilizadas....	52
4.2.5 Polvo comercial Degussa de TiO ₂	55
5. Discusión.....	57
6. Conclusiones.....	60
7. Bibliografía.....	62

1. Introducción

Es bien sabido que las aguas de desecho de la industria textil contienen grandes cantidades de contaminantes (ácidos, bases, sales, agentes humectadores, metales, surfactantes no degradables, fenoles, solventes aromáticos, cloruros, percloroetileno, etc. [1]), que son generados a lo largo del proceso textil. Entre ellos se encuentra la contribución de los diferentes colorantes que son utilizados para teñir las telas (rojo del congo, rojo de metilo, amarillo de metilo, anaranjado B, rojo 2G, etc. [2]) y que en su mayoría son colorantes de estructuras variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60% de los colorantes en uso en la industria textil son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra [3]. Sus estructuras contienen frecuentemente grupos azo, antraquinona o ftalocianina, dichos grupos añaden características muy altas de solubilidad y estabilidad a los colorantes. Es por ello que son difíciles de degradar y contribuyen en gran medida a la contaminación ambiental.

Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente. Una gran parte de los colorantes utilizados en la industria textil no son directamente tóxicos para los organismos vivos. Sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios acuáticos, puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua. Aun pequeñas concentraciones pueden producir acumulaciones en los tejidos de animales acuáticos. Los efectos son a largo plazo y la mayoría de las veces difíciles y costosos de tratar. Los métodos actuales de eliminación o degradación de colorantes textiles no son útiles, debido que ocurren oxidaciones o reducciones parciales que pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Es por ello que la degradación fotocatalítica de los colorantes textiles es una técnica implementada recientemente para resolver este problema.

La fotocatalisis con luz ultravioleta es una técnica que fue descubierta a principios de los 70's, por A. Fujishima y K. Honda [4]. Dicho experimento

consistió en un circuito eléctrico compuesto por dos electrodos, uno de ellos de TiO_2 y el otro de platino respectivamente. El experimento se llevó a cabo en un medio acuoso, irradiado con luz ultravioleta. Ellos observaron la formación de gas oxígeno sobre el electrodo de TiO_2 e hidrógeno sobre el otro electrodo. En otras palabras, obtuvieron la electrólisis del agua. El experimento dio a luz a lo que hoy se conoce como “*Fotocatálisis*”. La fotocatalisis ha llegado a ser cada vez más y más importante para la industria en estos días, debido a que la contaminación ambiental global es reconocida como un serio problema que necesita una solución inmediata. Esta técnica involucra la oxidación de compuestos orgánicos que estén contaminando el medio ambiente, mediante un catalizador activado por luz, generalmente ultravioleta. La fotocatalisis es ideal para la limpieza, purificación y degradación de aguas contaminadas y también para la degradación de compuestos halogenados en el aire. Un material empleado para estos fines es el dióxido de titanio (TiO_2). Este compuesto es muy eficiente en el proceso fotocatalítico. Generalmente se utiliza en forma de polvo, pero representa un problema cuando se desea hacer la separación del catalizador del producto. Este es un problema particularmente importante en los procesos de tratamiento de agua. Con la intención de evitar los polvos de TiO_2 , que involucran una tediosa separación del agua, se están produciendo películas delgadas de TiO_2 . Estas se pueden elaborar por diferentes métodos, tales como: Depósito químico en fase vapor (CVD) [5], depósito por plasma [6], depósito electroquímico [7], depósito en fase líquida [8], spray [9], entre otras.

Un proceso de depósito de películas delgadas que involucra un bajo costo y flexibilidad de aplicación, es el de Spin Coating (depósito por giro), con el cual es posible utilizar sustratos de formas y tamaños diversos. Dicha técnica ha permitido desarrollar películas delgadas de TiO_2 con una alta actividad fotocatalítica. La actividad fotocatalítica de estos recubrimientos depende fuertemente de la forma de preparación de las películas y tratamiento posterior a la deposición, así como a los efectos de las propiedades físicas y químicas del TiO_2 .

Entre los diversos materiales semiconductores que existen, el TiO_2 es uno de los más importantes en la fotocatalisis aplicada al mejoramiento ambiental. El TiO_2 esta muy cercano a ser el material fotocatalizador ideal por varios aspectos: la disponibilidad del material, su alta actividad fotocatalítica, su estabilidad química, es fotogenerador de pares electrón hueco que son altamente oxidantes, es no tóxico y tiene relativamente bajo costo. Tiene una brecha de energía prohibida (gap) de 3.2eV [4], la cual corresponde a la energía de la luz ultravioleta. Estudios recientes han tratado de disminuir el gap del TiO_2 , para hacerlo corresponder con el espectro visible y poder utilizar luz solar para activar el material y obtener reacciones fotocatalíticas. Todo esto hace del TiO_2 una alternativa atractiva para eliminar, mediante fotodegradación, las grandes cantidades de colorantes que son vertidos a los afluentes de agua por las industrias textiles y que cuyos residuos industriales la mayoría de las veces no son tratados adecuadamente y están provocando un serio problema de contaminación ambiental.

1.1 Objetivos

El objetivo de esta tesis es estudiar la degradación del colorante anaranjado de metilo por la acción fotocatalítica de películas delgadas de dióxido de titanio, depositadas sobre vidrio, por las técnicas de Rocío Pirofítico Ultrasónico y por Spin Coating.

Para lograr el objetivo general se plantearon las siguientes metas:

- Depositar películas delgadas de TiO_2 por las técnicas de Rocío Pirofítico Ultrasónico y Spin Coating.
- Caracterizar las películas delgadas depositadas: conocer su estructura, morfología y propiedades.
- Estudiar las propiedades fotocatalíticas de las películas delgadas depositadas.
- Realizar un estudio cualitativo de las propiedades fotocatalíticas de las películas delgadas depositadas.

2. Fundamentos

2.1 Dióxido de Titanio (TiO₂)

El elemento titanio fue descubierto en 1791, por el químico inglés William Gregor. Él reconoció la presencia de un nuevo elemento dentro del mineral llamado ilmenita (FeTiO₃), una sal color negro que fue atraída por la presencia de un imán. El estudio de esta sal reveló la presencia de dos óxidos metálicos: óxido de hierro (explicando la atracción por el imán) y un óxido blanco metálico no identificado, que contenía un metal que no coincidía con las propiedades de cualquier otro elemento conocido. El nuevo elemento fue nombrado “titanio” por el alemán M. H. Klaproth en 1795, con referencia a los titanes de la mitología griega, un símbolo de poder y fuerza [10].

El TiO₂ tiene tres diferentes formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Siendo el rutilo la fase más estable y la más encontrada en forma natural. El rutilo tiene una celda unitaria tetragonal, mostrando tener el más alto índice de refracción de cualquier mineral conocido, así como también exhibe alta dispersión. El rutilo natural contiene hasta un 10% de hierro y cantidades significativas de niobio y tantalio. Rutilo deriva de la palabra latina *rutilos* que significa rojo, por el profundo color rojo observado en algunos especímenes de cristales de esta fase. Anatasa es la segunda forma cristalina del TiO₂, y es encontrada en cristales pequeños y aislados. Tal como el rutilo, la anatasa cristaliza en el sistema tetragonal. Anatasa procede del griego *anataxis* que significa extensión. La brookita es la tercera forma cristalina del TiO₂.

En la tabla 2.1 se presentan algunas propiedades de las estructuras cristalinas del dióxido de titanio:

En la tabla 2.2 se exhiben algunas propiedades físicas y químicas del TiO₂

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del TiO₂ [12].

Apariencia	Sólido blanco
Peso Molecular (g/mol)	79.9
Densidad (g/cm ³)	4.26
Punto de fusión (°C)	1855
Punto de ebullición (°C)	2750
Solubilidad en otros solventes	Insoluble
Entalpía de formación Δ_{298} (kJ/mol)	-944
Estabilidad y reactividad	
Estabilidad	Estable bajo condiciones normales
Descomposición de productos peligrosos	No
Corrosividad	No
Flamabilidad	
Explosivo	No
Temperatura de auto ignición	No
Información Toxicológica	
Ligeramente peligroso, puede causar irritación por ingestión, inhalación y por contacto con la piel.	

2.1.1 Producción de TiO₂

Las dos principales materias primas para la producción del TiO₂ son la ilmenita y el rutilo. La ilmenita (FeTiO₃) está distribuida naturalmente alrededor del mundo, como muestra la figura 2.2. El principal productor a nivel mundial es Australia, seguido por Sudáfrica y Canadá en tercero.

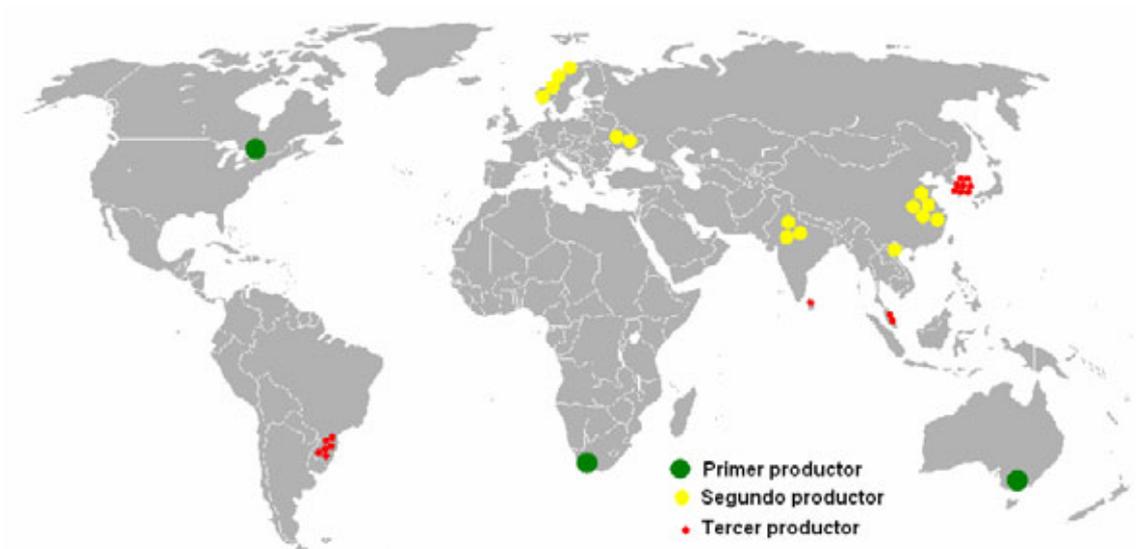


Fig. 2.2 Distribución de la ilmenita ($FeTiO_3$) alrededor del mundo.

La Figura 2.3 muestra que el rutilo es encontrado en yacimientos naturales alrededor del mundo, el principal productor es Australia, el segundo lugar es para Sudáfrica y el tercero para Europa.

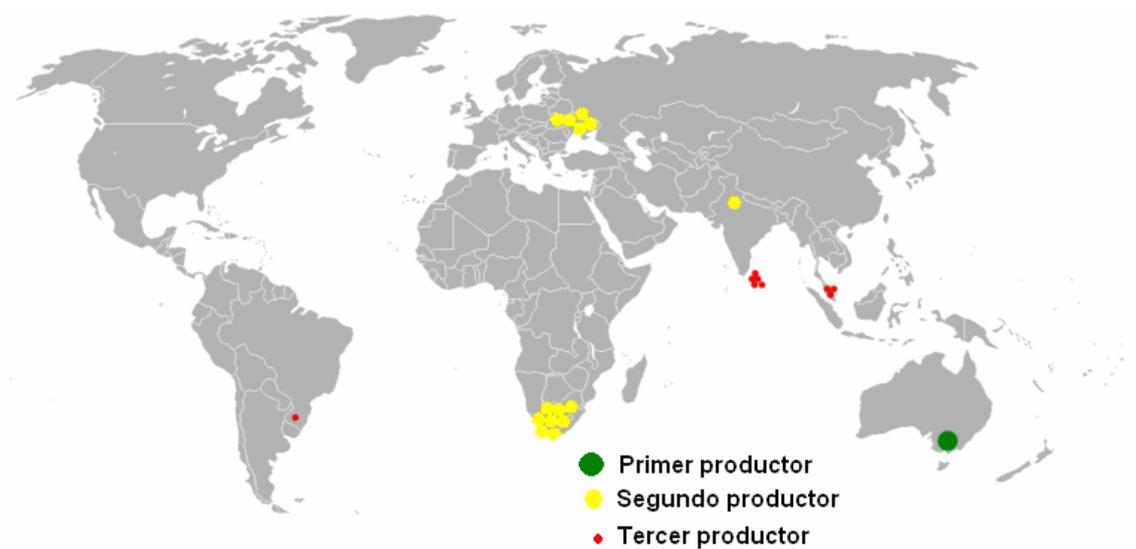


Fig. 2.3 Distribución del rutilo en el mundo.

Existen tres diferentes métodos de producción de TiO_2 : Proceso por Sulfato, Proceso por Cloruro y Proceso por Cloruro-Ilmenita.

2.1.1.1 Proceso por Sulfato

El Proceso por Sulfato fue el primer proceso comercial para la manufactura del TiO_2 . Utilizó ilmenita (FeTiO_3) como materia prima principal. El proceso comienza con el lavado y molido de la escoria, enseguida es disuelta en ácido sulfúrico y agua en un digestor. Esto produce un licor de sulfato titánico. Del digestor, el licor de sulfato titánico va a un tanque clarificador, donde permanecen el mineral no disuelto y los sólidos. El licor de titanio se concentra e hidroliza a dióxido de titanio hidratado. El dióxido de titanio hidratado precipita del sulfato ferroso y ácido sulfúrico, entonces se separa por filtración. Después de la filtración, la suspensión del dióxido de titanio hidratado se envía a calcinar, para que los cristales de dióxido de titanio crezcan a su tamaño cristalino final. El agua residual y el ácido sulfúrico son removidos. El dióxido de titanio seco es enviado a la sección de acabado, donde se muele y/o somete a diferentes tratamientos químicos, tal como el recubrimiento con sílica o alúmina.

2.1.1.2 Proceso por Cloruro

El Proceso por Cloruro comienza con la conversión del rutilo en tetracloruro de titanio (TiCl_4). Este paso ocurre en una cama cloradora fluidizada, en presencia de cloro gaseoso y una temperatura aproximada de 900°C . Se añade coque de petróleo como reductor. El TiCl_4 volátil incluye otros cloruros metálicos, tales como el oxiclورو de vanadio, todos ellos salen del clorador como vapor general. Los cloruros no volátiles, el coque que no reacciona y los minerales sólidos son removidos del gas en la parte inferior del clorador. El producto gaseoso es purificado para separar el tetracloruro de titanio de otros cloruros metálicos impuros usando condensación y otros tratamientos químicos. Los gases del clorador se lavan usando agua y soluciones cáusticas antes de liberarse a la atmósfera. Finalmente el oxiclورو de vanadio (VOCl_3), cuyo punto de ebullición es muy cercano al del TiCl_4 (136°C), es removido con aceite

mineral y reducido con sulfuro de hidrógeno a VOCl_2 . El TiCl_4 purificado se reduce a TiO_2 y se envía al proceso de acabado, el cual incluye molido, adición de tratamientos químicos orgánicos e inorgánicos superficiales y secado por spray.

2.1.1.3 Proceso por Cloruro-Ilmenita

En el proceso por Cloruro-Ilmenita, la ilmenita se cubre con tetracloruro de titanio (TiCl_4). Al igual que en el proceso por cloruro, el proceso ocurre en un clorador donde el mineral se clora en presencia de coque y otros agentes reductores. El producto gaseoso se purifica para separar el tetracloruro de titanio de otros cloruros metálicos impuros, incluyendo cloruro férrico (FeCl_3), el cual está presente en altas concentraciones más que el proceso de cloruro, debido al alto contenido de hierro en el mineral. La separación es hecha por condensación y tratamientos químicos. El proceso para convertir TiCl_4 a TiO_2 es similar al usado en el proceso de cloruro descrito anteriormente.

El titanio es un material altamente reactivo. Tiene una fuerte afinidad química al oxígeno. La excelente resistencia a la corrosión de los materiales de titanio, es debida a la formación de una película densa, protectora y fuerte de óxido, la cual es llamada película pasiva. Esto es el caso de formación de óxidos naturales no solo con el aire, sino se conoce también por la exposición a varias soluciones. Este método se conoce también como pasivación. La pasivación es una propiedad de los metales y puede ser definida de dos maneras. Una está basada en el comportamiento electroquímico del metal y la otra en su comportamiento de corrosión. La pasividad es un fenómeno inusual observado durante la corrosión de ciertos metales, indicando una pérdida de reactividad química o electroquímica durante ciertas condiciones ambientales.

Las películas pasivas se pueden formar químicamente o electroquímicamente tratando superficies de metales. Fraker y Ruff encontraron que más condiciones rígidas de oxidación producen óxidos de titanio con mayor peso molecular (películas delgadas) en agua salina (3.5% de NaCl), en rango de temperatura de 100 y 200 °C [11]. Ellos encontraron un rango de óxidos de

Ti₂O a TiO₂ (anatasa), donde los óxidos con mayor peso atómico, corresponden a altas temperaturas.

Las capas de óxido formadas en el Ti, cambian de óxidos menores a mayores en el proceso de oxidación e incremento de temperatura. Las siguientes fases se forman con el aire: Ti + O = TiO, Ti₆O, Ti₃O, Ti₂O, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂. Entre estos óxidos de diferente estequiometría el TiO₂ es el más común y estable termodinámicamente.

2.1.2 Aplicaciones del TiO₂

Se le puede utilizar como aditivo de pigmento en pinturas de aceite (conocido como blanco de titanio), como pigmento blanco permanente, que provee buen poder de cobertura en pinturas y mejora la durabilidad de las mismas. El pigmento blanco es añadido a las pastas dentales para hacerlas más blancas y en plásticos para mejorar la durabilidad. También es usada en cemento y como fortalecimiento de rellenos en el papel. Puede utilizarse para recubrir muchos materiales de la construcción, exhibiendo un efecto de auto limpieza, debido a sus fuertes propiedades oxidantes. Utilizado en vidrio antiniebla, de tal manera que el agua forma una hoja plana continua sobre el vidrio cubierto con TiO₂, a fin de que no se forme niebla. En azulejos revestidos con TiO₂ para ambientes de hospitales, mostrando una pared con superficie libre de bacterias, las cuales son reducidas a cero, incluyendo también la disminución de bacterias en el aire. El TiO₂ también es añadido a los cosméticos para hacer brillar e intensificar el color del maquillaje, en piercings y joyería. Recientemente fue encontrado que posee una función fotocatalítica.

2.2 Fotocatálisis

La palabra fotocatalisis esta compuesta de dos partes: por el prefijo *photo*, que significa “luz” y *catálisis*, que es el proceso donde una sustancia participa modificando la velocidad de una transformación química, sin ser alterada al final de la reacción. Esta sustancia es conocida como catalizador, el cual incrementa la velocidad de reacción y disminuye la energía de activación. Por

lo tanto fotocátalisis es la aceleración de una fotoreacción en presencia de un catalizador.

En el año de 1972 A. Fujishima y K. Honda descubrieron un fenómeno impredecible. Cuando expusieron un electrodo de dióxido de titanio en una solución acuosa bajo luz ultravioleta, observaron burbujas de gas sobre la superficie del electrodo. Ellos encontraron que las burbujas consistían de gas oxígeno. También confirmaron la presencia de hidrógeno sobre el otro electrodo (hecho de platino). Entonces lo que sucedió sobre el electrodo de dióxido de titanio, fue llamado "Fotocatálisis", posteriormente llamado "el efecto Honda-Fujishima".

Sin embargo el descubrimiento, no fue inicialmente aceptado por los electroquímicos contemporáneos. La idea de que la luz pudiera ser usada como fuente de energía para electrolizar el agua no fue concebida. Ellos sostenían que el oxígeno no puede generarse con tan bajo voltaje, ya que la electrólisis del agua ocurre de 1.5 a 2 volts o más alto. Sin embargo, Fujishima y Honda publicaron su descubrimiento en la revista *Nature* ese mismo año.

Para descubrir si el nuevo método podría generar la suficiente cantidad de hidrógeno como fuente de energía, ellos cubrieron una azotea de un edificio con películas de dióxido de titanio. Su experimento fue realizado en un claro día de verano, pero solo fueron generados siete litros de hidrógeno por metro cuadrado. La eficiencia de conversión de energía fue de tan solo 0.3%, lo cual indicó que la Fotocatálisis no es adecuada para la conversión de energía.

La catálisis bajo irradiación luminosa llamada Fotocatálisis tiene diferentes usos prácticos. Recientemente este tipo de reacciones han sido aplicadas comercialmente para limpieza ambiental. Utilizando la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos por medio de polvos o recubrimientos de TiO_2 .

La brecha de energética prohibida del TiO_2 es aproximadamente de 3.2 eV para la fase anatasa y puede utilizarse con luz ultravioleta por debajo de 400nm. Se han hecho muchos intentos por hacer más pequeña la brecha de los

semiconductores, para que puedan absorber luz visible. Sin embargo dichos intentos no han sido satisfactorios [4].

Las reacciones de fotocátalisis, ocurren sobre materiales semiconductores irradiados con luz ultravioleta o luz cuya energía pueda superar la brecha de energía prohibida del material. Los semiconductores fotocatalíticos son siempre materiales sólidos con cierto tamaño de partícula, estructura cristalina y área superficial. De hecho uno de los más significativos y prometedores fotocatalizadores es el óxido de titanio (IV) (TiO_2). Este se prepara en laboratorios de diferentes formas, características y actividades fotocatalíticas. Por ejemplo la fase cristalina anatasa de TiO_2 , muestra una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo.

El principio de la reacción fotocatalítica de un semiconductor es simple. Se excita un electrón en la banda de valencia (BV), el cual pasa hacia la banda de conducción (BC), obteniendo un electrón excitado (e^-) y un hueco positivo (h^+). Estos electrones y huecos, reducen u oxidan respectivamente especies químicas en la superficie del fotocatalizador, a menos que se recombinen y no produzcan reacciones químicas netas. La estructura y composición química de los materiales semiconductores permanece sin cambios, es decir, se consumen números iguales de electrones (e^-) y huecos positivos (h^+) por la reacción química y/o recombinación. Esto es evidencia de que la velocidad aparente de la reacción fotocatalítica depende del fotocatalizador. En la figura 2.4 se puede observar lo que sucede en la superficie de un semiconductor cuando se encuentra en una solución acuosa y es irradiado con luz.

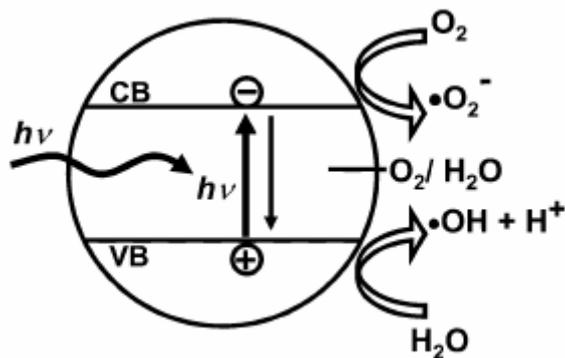
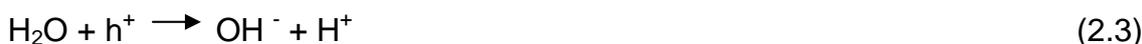


Fig. 2.4 Superficie de un semiconductor durante la fotocatalisis.

El siguiente mecanismo de reacción corresponde al de un fotocatalizador, cuando la reacción se lleva a cabo en una solución acuosa y bajo radiación luminosa:



En el primer paso de la reacción (2.1), el dióxido de titanio es irradiado con luz, formándose electrones y pares electrón hueco, los cuales reaccionan con las especies químicas que se encuentren en la solución. En el segundo paso (2.2) se forma un anión, que reacciona con los productos de la primera reacción para formar peróxido (2.4). En el tercer paso (2.3) el agua reacciona con pares electrón hueco para formar el radical libre hidroxilo y cationes de hidrógeno.

El mecanismo de reacción de la hidrólisis del agua realizada por A. Fujishima y K. Honda, es el siguiente:



en el electrodo de TiO_2



en el electrodo de platino



La reacción general es



Existe la probabilidad de que se formen productos secundarios en la reacción de fotocátalisis, tales como iones y radicales libres, pero el producto principal de la reacción y el cual es el causante de la degradación de los compuestos orgánicos, es el radical libre hidroxilo (OH^\cdot), que es altamente oxidante y degrada gran variedad de especies químicas y microorganismos.

3. Desarrollo Experimental

3.1 Técnicas de depósito

3.1.1 Spin Coating

La técnica de Spin Coating debe mucho de su desarrollo a la industria microelectrónica, donde ha probado ser una técnica muy rápida y eficiente para producir películas delgadas [13].

Algunas tecnologías que están ligadas fuertemente a esta técnica son:

- Películas aislantes dieléctricas, para la fabricación de microcircuitos.
- Recubrimiento para discos magnéticos.
- Recubrimientos antireflejantes.
- Discos compactos (DVD, CD ROM, etc.)

La técnica de Spin Coating esta dividida básicamente en cuatro etapas. En la primera etapa, llamada *Deposición*, el material que va a ser depositado sobre el sustrato debe disolverse o dispersarse en un solvente. Entonces el líquido se aplica con un dispensador adecuado para el sustrato.

El líquido se aplica normalmente en el centro del sustrato, con el dispensador estacionario. Alternativamente el dispensador puede comenzar distribuyendo en el centro y moverse radialmente hacia la orilla del sustrato, o puede comenzar en la orilla y moverse hacia el centro. En la figura 3.1 muestra como el dispensador aplicada la solución perpendicularmente sobre el sustrato.

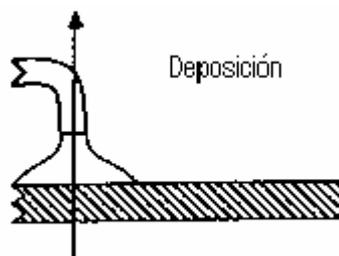


Fig. 3.1 Primera etapa en la técnica de Spin Coating.

La segunda etapa se conoce como *Spin Up*. La superficie es inundada con un exceso de líquido y el substrato es acelerado hasta una velocidad de rotación final, así el líquido se mueve radialmente alejándose del centro, conducido por la fuerza centrífuga.

Esta etapa se caracteriza por una expulsión agresiva de fluido hacia fuera de la superficie del disco, por lo tanto el exceso de líquido fluye hacia el perímetro y es arrojado fuera del substrato debido al movimiento rotacional. La figura 3.2 ilustra como el exceso del líquido es expulsado fuera del substrato.

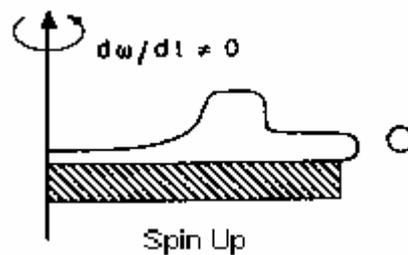


Fig. 3.2 Segunda etapa en la técnica de Spin Coating.

La tercera etapa es llamada *Spin Off*. En esta etapa el substrato está girando a una velocidad constante y la superficie es cubierta completamente por una película delgada de líquido. En la figura 3.3 se ilustra el adelgazamiento de la película de líquido, debido a la fuerza centrífuga.

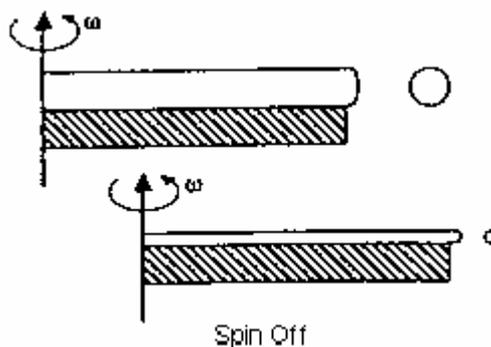


Fig. 3.3 Tercera etapa en la técnica de Spin Coating.

En la cuarta etapa, también conocida como *Evaporación*, la película de líquido solidifica, usualmente por la evaporación del solvente o en muchos casos en el sistema sol-gel por gelación. La evaporación toma parte del mecanismo primario de adelgazamiento.

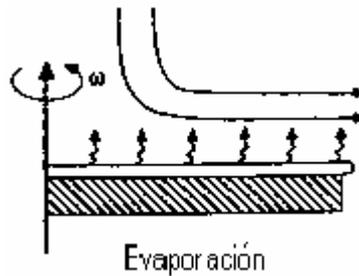


Fig. 3.4 Cuarta etapa en la técnica de Spin Coating.

Bajo condiciones ideales, después de la evaporación del solvente, se obtiene una delgada capa uniforme de película, pero normalmente se pueden presentar algunas dificultades. Por ejemplo, en algunos casos, durante las etapas de Spin Off y Evaporación, sucede que el solvente se evapora cuando la película de líquido fluye a través del sustrato. Esto puede deberse a la viscosidad y cambios en la temperatura de la película durante la aplicación. También pueden aparecer líneas radiales, que se deben a la evaporación rápida del solvente. Este problema puede ser resuelto utilizando solventes con puntos de ebullición mayores. Por el contrario esto puede ocasionar que las películas lleguen a ser demasiado delgadas [14].

La limpieza del equipo llega a ser un problema, ya que el spin coater es un excelente generador de partículas, debido al exceso de líquido que es expulsado de la orilla de las muestras. Dicho exceso debe ser removido tan rápido como sea posible para evitar películas más gruesas en las orillas.

Es difícil modelar el proceso de Spin Coating, ya que hay muchas variables involucradas, pero existen principalmente dos fuerzas que dominan esta técnica. Una de ellas es la fuerza centrífuga, la cual conduce el flujo de líquido hacia fuera. Y la fuerza de resistencia viscosa, la cual actúa hacia el centro. Existen otros factores como: la tensión superficial, cambios en la temperatura

durante el recubrimiento, gelación o solidificación de la película cuando la concentración alcanza cierto nivel, entre otras.

La ecuación (3.1), muestra un sistema ideal, donde el espesor de la capa es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Esto implica que si la velocidad de rotación aumenta, el espesor de las películas disminuye.

$$Espesor \propto \left[\frac{1}{velocidad} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

Por lo tanto, por esta técnica se pueden obtener películas delgadas de diferentes grosores, dependiendo de la velocidad angular, la viscosidad, la concentración de la solución, el sustrato y el tiempo. Es conveniente también mencionar que esta técnica implica un costo bajo de inversión y de operación, por lo que es ampliamente recomendada para la formación de películas delgadas de alta calidad.

Algunas ventajas de la técnica de Spin Coating sobre otros métodos de formación de película son:

1. Se requiere una cantidad pequeña de líquido, incluso para sustratos grandes.
2. El depósito es muy rápido, pero la obtención de la película final puede llevarse varias horas o días.
3. El proceso es muy flexible para aplicaciones multicapas.
4. El sustrato puede permanecer sobre el equipo entre aplicaciones.
5. Existen todo tipo de equipos (spin coaters) comerciales disponibles.

Algunas desventajas son:

1. Requiere ciertas propiedades de los solventes utilizados.
2. Dificultad para mantener el equipo limpio.

3.1.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico o Piroso

Esta técnica ha sido conocida desde hace un largo tiempo, especialmente en el campo de la medicina. Sin embargo su aplicación para el depósito de películas delgadas es más reciente. La técnica fue desarrollada y patentada en el año de 1971, por un equipo de investigadores en el Centro de Investigación Nuclear de Grenoble, la nombraron proceso Piroso [15].

La técnica de Piroso, está basada en el transporte y la subsiguiente pirólisis de un spray, el cual es generado por medio de un atomizador ultrasónico. La ventaja de esta técnica se basa en el proceso de atomización ultrasónica. Cuando un haz ultrasónico de alta frecuencia (en un intervalo de 100 kHz – 10 MHz) [15], es dirigido a una interfase gas-líquido, se forma un geiser en la superficie del líquido. La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica. Su formación es acompañada por la generación de un spray, que es el resultado de las vibraciones en la superficie del líquido y cavitación en la interfase gas-líquido. La cantidad de spray producida es también función de la intensidad acústica y de ciertas propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial.)

El equipo que se utiliza en esta técnica, no es muy sofisticado. Consiste básicamente en una cámara de atomización, donde se coloca el líquido, que contiene en solución las especies que van a ser depositadas. El humidificador ultrasónico, es el encargado de producir un haz ultrasónico de alta frecuencia, que atomiza la solución produciendo un spray, el cual es conducido hacia la cámara de reacción, por medio de un gas portador. El gas portador es inyectado por la parte superior de la cámara de atomización. La velocidad de flujo del gas portador, es uno de los parámetros que permite controlar la velocidad de flujo del spray. En la cámara de reacción, es donde se lleva a cabo el depósito. El spray tiene que ser conducido hacia el sustrato, para ello se utiliza un gas director, su flujo tanto como el del gas portador, pueden ser controlados para modificar la cantidad de material que se deposita sobre las películas delgadas. El calentador es también parte del equipo de depósito, y su

función es mantener el sustrato a una cierta temperatura, para que el depósito se lleve a cabo correctamente. La figura 3.5, muestra todos los componentes de equipo que son necesarios para el desarrollo de esta técnica.

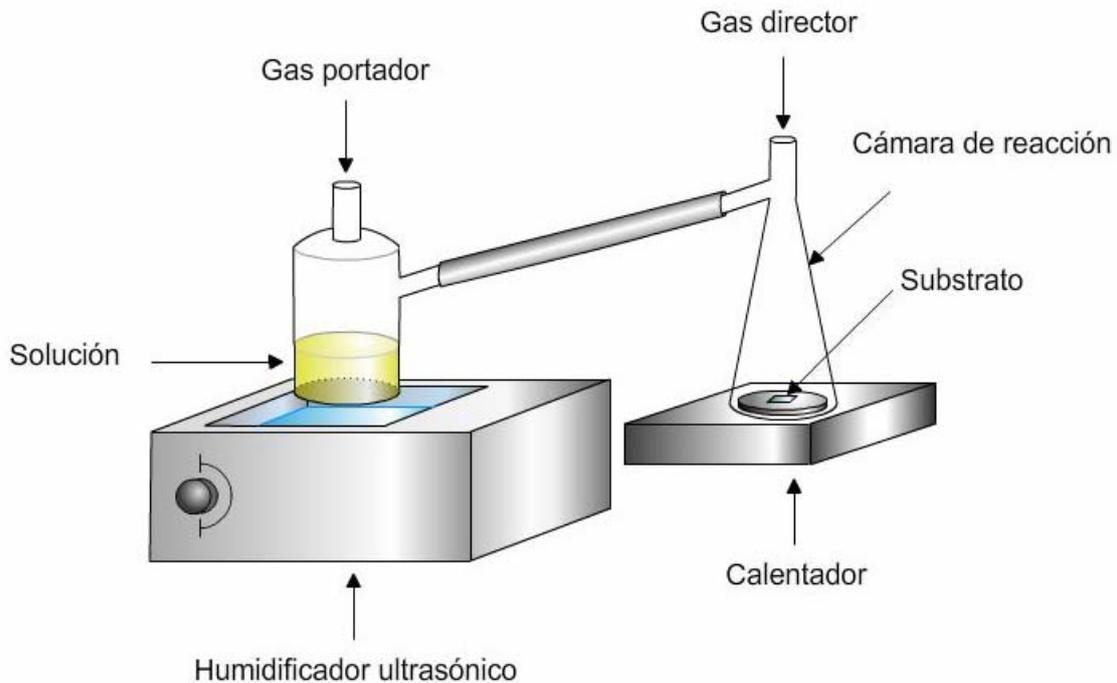


Fig. 3.5 Dispositivo de depósito de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

3.1.2.1 Descripción del proceso Piroso.

Inicialmente se coloca la solución dentro de la cámara de atomización. Se activa el humidificador ultrasónico, y se produce el spray, el cual es conducido hacia la cámara de reacción por el gas portador, cuya tasa de flujo ha sido fijada previamente (al igual que el gas director), de acuerdo a la cantidad de material que se desee depositar. En cuanto el spray llega a la cámara de reacción, el gas director lo conduce hacia la superficie del sustrato caliente, en donde ocurre el depósito.

De acuerdo a la temperatura de la superficie del sustrato, pueden ocurrir diferentes procesos de depósito, tal como se muestra en la figura 3.6. [15]:

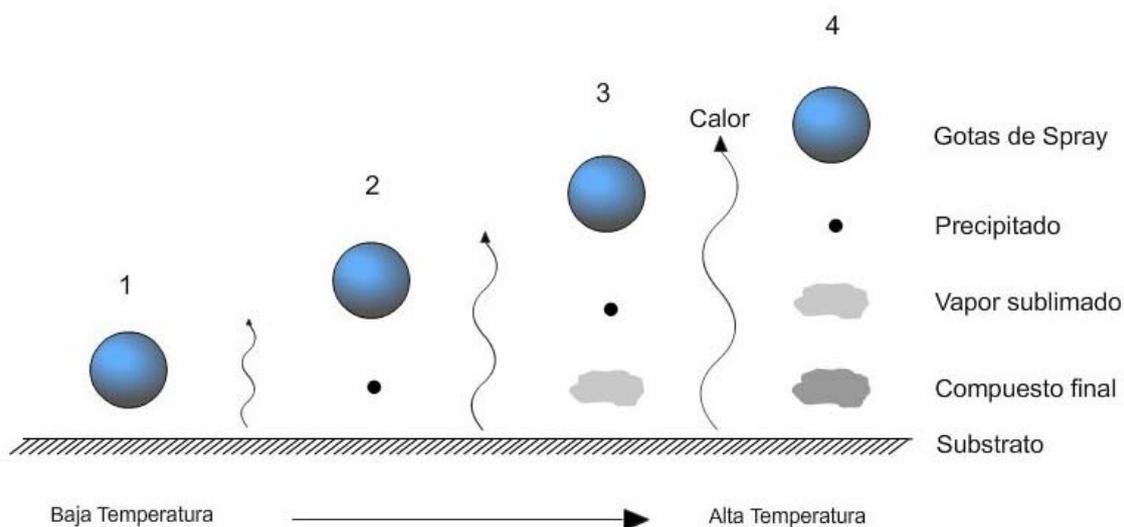


Fig. 3.6 Procesos de depósito, de acuerdo a la temperatura del sustrato.

Caso 1. A una temperatura relativamente baja del sustrato, las gotas del spray llegan al sustrato en estado líquido. Por lo que el solvente se evapora lentamente, dejando sobre el sustrato un precipitado con la mayor parte de las especies químicas sin reaccionar.

Caso 2. A mayor temperatura del sustrato, el solvente se evapora antes de que llegue al sustrato y el precipitado llega en estado sólido al sustrato.

Caso 3. Con una alta temperatura, el solvente se evapora y se subliman las especies químicas. El vapor que se obtiene del material sublimado se difunde hacia el sustrato, donde reacciona químicamente en fase heterogénea gas-sólido con el sustrato formando así el compuesto final.

Caso 4. A temperaturas excesivas, la reacción química ocurre antes de que el vapor alcance el sustrato. Por lo tanto el producto de la reacción se deposita en el sustrato en forma de un polvo fino.

Aunque es posible obtener una película delgada en los cuatro casos. La adherencia en los casos 1,2 y 4, es muy pequeña. Por lo que el depósito que

se obtiene en el caso 3, tiene una excelente adherencia y alta calidad óptica [15].

Los siguientes son parámetros importantes en el proceso de depósito:

3.1.2.2 Temperatura de depósito

La temperatura juega un papel muy importante en el proceso y control de depósito. La temperatura del sustrato está controlada esencialmente por el sistema de calentamiento, el cual distribuye uniformemente el calor a lo largo de la superficie del sustrato. El flujo de gas director es importante, debido a que tiende a enfriar la superficie del sustrato. La naturaleza del sustrato es también relevante, ya que el gradiente de temperatura a través del sustrato depende directamente de su conductividad térmica.

3.1.2.3 Proceso de Atomización

La eficiencia de atomización, no sólo depende de la naturaleza del solvente, sino también de la concentración del soluto y su temperatura, las cuales tienen una gran influencia en las propiedades físicas del líquido. El poder ultrasónico parece ser el principal método para controlar la velocidad de flujo del spray. Para optimizar la producción del spray, la frecuencia se debe encontrar en un intervalo de 750-800 kHz [15].

3.1.2.4 Gas portador y gas director

La velocidad de flujo del spray, es función de la velocidad de flujo de estos dos gases. Las características de las películas delgadas depositadas varían de acuerdo a la cantidad de material transportado por estos dos flujos. Otro punto importante es la compatibilidad de estos gases con la solución y/o especies químicas reaccionantes que favorecen el crecimiento de la película.

3.1.3 Preparación de muestras por Spin Coating

Se utilizaron substratos de vidrio Pyrex, ya que este tipo de vidrio soporta temperaturas relativamente altas. Las dimensiones de los substratos fueron de 2.5cm x 1.25cm. Antes de ser depositados, los substratos fueron sometidos a un proceso de limpieza, para eliminar todo rastro de contaminación sobre su superficie. El proceso de limpieza se describe a continuación:

1. Como primer paso se colocaron los substratos en un recipiente con tricloroetileno (solvente que se utiliza como desengrasante), durante 5 minutos dentro de un baño ultrasónico.
2. Enseguida fue sustituido el tricloroetileno, por acetona y fue introducido en baño ultrasónico durante 5 minutos.
3. A continuación se sustituyó la acetona por metanol y fue introducido en baño ultrasónico durante 5 minutos.
4. Como paso final, los substratos fueron secados con gas nitrógeno.

Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio por el método de Spin Coating. Se preparó una solución de acetilacetato de óxido de titanio (IV) (AAcTiO_2 , cuya fórmula química es $\text{TiO}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$), el cual se disolvió en metanol y se obtuvo una concentración de 0.1M. A la misma solución con AAcTiO_2 fue agregada dietanolamina (DEA, con fórmula química $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$), en una proporción:

$$\frac{[\text{DEA}]}{[\text{AAcTiO}_2]} = \frac{6}{5} \quad (3.2)$$

La dietanolamina es un tensoactivo que fue agregado para obtener películas delgadas de dióxido de titanio nanoestructuradas, es decir obtener películas delgadas rugosas y uniformes. Como solvente se utilizó metanol, ya que los

compuestos mencionados anteriormente son solubles en él, además que tiene un relativo bajo punto de ebullición (64.8 °C).

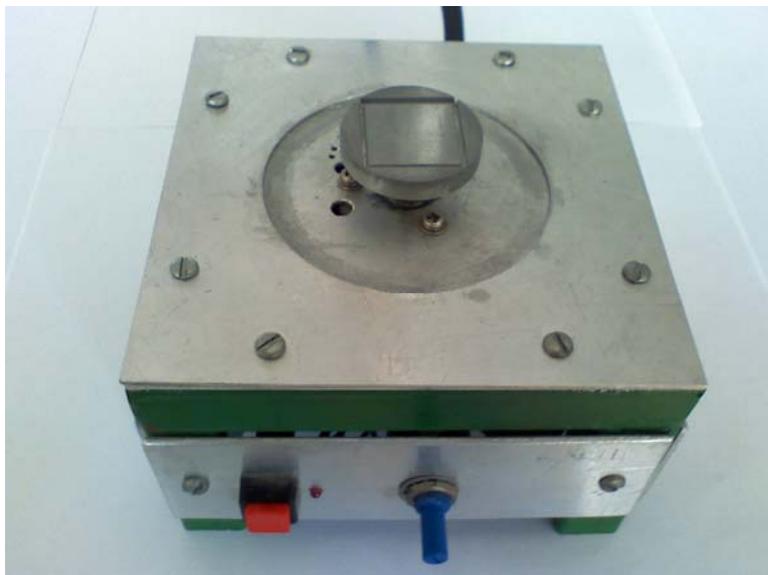


Fig. 3.7 Spin Coater

Las películas delgadas fueron depositadas con ayuda del spin coater, figura 3.7. Los depósitos se realizaron a una velocidad angular de 2500 rpm, durante 10 segundos. Y fue necesario colocar tres capas de la solución bajo las mismas condiciones de depósito, para lograr un determinado grosor de las películas delgadas.

Cada una de las capas de películas delgadas depositadas fue recocida en una mufla a 400 °C, durante una hora, para que se evaporaran las especies orgánicas y obtener la formación de la fase anatasa del TiO₂.

3.1.4 Preparación de muestras por Rocío Pirofítico Ultrasónico.

Al igual que en la técnica de Spin Coating, los substratos fueron de vidrio Pyrex. Las dimensiones de los substratos fueron 2.5cm x 1.25cm. El proceso de limpieza fue el mismo que el empleado en el caso anterior (sección 3.1.3).

Se preparó una solución de acetilacetato de óxido de titanio (IV) (AAcTiO₂, con fórmula química: TiO[CH₃COCH=C(O-)CH₃]₂), a una concentración de

0.1M. En la misma solución se agregó dietanolamina (DEA, $C_4H_{11}NO_2$), en una proporción:

$$\frac{[DEA]}{[AAcTiO_2]} = \frac{6}{5} \quad (3.3)$$

Se utilizó metanol como solvente, ya que el $AAcTiO_2$ y la DEA son solubles en él.

Las películas delgadas se depositaron con ayuda del equipo montado para la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Los depósitos se realizaron a una T_s (temperatura del substrato) de $400^\circ C$, F_{gp} (flujo de gas portador) de 2.5 L/min. y un F_{gd} (flujo de gas director) de 2.5 L/min. Estas condiciones de operación fueron fijadas así, ya que estudios previos demostraron que a estas condiciones de operación se obtiene la fase anatasa del TiO_2 [16], así como la obtención de un cierto grosor en las películas delgadas depositadas. El depósito por cada substrato, consistió de un ciclo de depósito de 4 minutos, por un minuto de secado. El minuto de secado es para favorecer la evaporación del solvente.

3.2 Métodos de caracterización de películas delgadas

3.2.1 Espectroscopia UV – Visible

La espectroscopía electromagnética, concierne a la interacción de las ondas electromagnéticas y la materia. Esta interacción involucra la absorción y/o emisión de radiación electromagnética, por lo que la intensidad emitida o absorbida de las ondas electromagnéticas es graficada contra la longitud de onda o frecuencia. Como resultado se obtiene un espectro de absorción o emisión, que es utilizado para identificar y cuantificar los materiales.

La radiación electromagnética consiste de ondas eléctricas y magnéticas propagadas mutuamente perpendiculares. La relación entre frecuencia ν , longitud de onda λ y energía de una partícula E , esta dada por:

$$c = \lambda \nu \quad (3.4)$$

$$E = h\nu \quad (3.5)$$

Donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} Js), y c es la velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s).

La información obtenida del material, depende fuertemente de la longitud de onda que es aplicada. Por ejemplo, las microondas estimulan la rotación de las moléculas, las ondas de infrarrojo estimulan vibraciones de orbitales de alta energía, las ondas visibles y ultravioletas promueven electrones a orbitales de alta energía y los rayos X rompen enlaces químicos e ionizan moléculas [17]. Otro tipo de interacciones entre ondas electromagnéticas y la materia, son mostradas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Interacciones entre ondas electromagnéticas y la materia [17].

Región	Frecuencia (Hz)	Longitud de onda	Efecto e Información	Energía, E (kJ/mol)
Ondas de radio	$< 3 \times 10^8$	> 1 m	Transiciones nucleares y spin electrón	$E < 0.001$
Microondas	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{11}$	$1 - 10^{-3}$ m	Rotación	$0.001 < E < 0.12$
Infrarrojo	$3 \times 10^{11} - 0.37 \times 10^{15}$	10^{-3} m – 800 nm	Vibración	$0.12 < E < 150$
Visible	$0.37 \times 10^{15} - 0.75 \times 10^{15}$	800 nm – 400nm	Transiciones de e ⁻ en capas externas	$150 < E < 310$
Ultravioleta	$0.75 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16}$	800nm - 10^{-8} m	Excitación electrónica	$310 < E < 12000$
Rayos X	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{19}$	10^{-8} m - 10^{-11} m	Rompimiento de enlaces y ionización	$12000 < E < 1.2 \times 10^7$
Rayos γ gamma	$3 \times 10^{19} - 3 \times 10^{20}$	10^{-11} m - 10^{-12} m	Nuclear	$1.2 \times 10^7 < E < 1.2 \times 10^8$
Rayos cósmicos	$> 3 \times 10^{20}$	$< 10^{-12}$ m	--	$1.2 \times 10^8 < E$

La espectroscopia UV-visible es utilizada ampliamente para caracterizar cuantitativamente moléculas orgánicas e inorgánicas. Las muestras son irradiadas con ondas electromagnéticas en el rango ultravioleta y visible, así la luz absorbida es analizada a través del espectro resultante. También puede ser utilizada para identificar grupos funcionales en moléculas y para determinar su concentración.

Una molécula está asociada a niveles de energía electrónica, vibracional y rotacional. Cada nivel electrónico en una molécula es asociado con un número de niveles vibracionales, con menores separaciones de energía y cada nivel vibracional es asociado con un conjunto de niveles rotacionales con incluso menores separaciones de energía. Debido a la relativamente gran cantidad de energía asociada con la radiación ultravioleta, ésta es capaz de realizar excitaciones electrónicas e inducir transiciones en los niveles electrónico vibracional y niveles de energía rotacional de una molécula.

La energía asociada con el intervalo UV-visible es suficiente para excitar electrones moleculares a orbitales de alta energía. Fotones en el rango visible con longitudes de onda entre 400-800 nm, corresponden a energías entre 36 y 72 kcal/mol. El rango cercano de UV incluye longitudes de onda menores a 200 nm, y tiene energías tan altas como 143 kcal/mol [15].

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro UV-visible UNICAM UV300, para la obtención de espectros de absorción.

3.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, involucra monitorear la difracción de rayos X después de que interactúan con la muestra. Esta técnica cristalográfica es usada para identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos. En DRX (Difracción de Rayos X), puede ser determinada la estructura cristalina y el tamaño de partícula. Cuando los rayos X son dirigidos a una muestra cristalina regular, una porción de ellos son difractados para producir un patrón. Así el patrón de las fases cristalinas puede ser identificado por comparación con una base de datos (como International Center of Diffraction Data – ICDD) que contiene patrones de referencia.

En cristalografía, el sólido a ser caracterizado por DRX, tiene un espacio cristalino con un orden de distribución de tres dimensiones de átomos. Estos átomos forman una serie de planos paralelos, separados por una distancia d , la cual varía de acuerdo a la naturaleza del material. Para cada cristal, los planos

tienen su propia distancia específica d . Cuando un haz de rayos X monocromático con longitud de onda λ , es irradiado sobre un material cristalino, la difracción ocurre solo cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados de los planos sucesivos, difiere por un número entero n de longitudes de onda, que producen interferencia constructiva. Tales patrones de interferencia constructiva solo ocurren cuando los ángulos de incidencia cumplen la ley de Bragg, que se muestra en ecuación 3.6.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.6)$$

Si se varía el ángulo θ , la ley de Bragg se cumple para diferentes distancias d . Se grafica la posición angular contra las intensidades producidas por los patrones de difracción. El difractograma resultante es una superposición de los patrones individuales. En un patrón típico de DRX, se grafican las intensidades difractadas en contra del ángulo del detector 2θ . La figura 3.8, muestra el principio de la ley de Bragg.

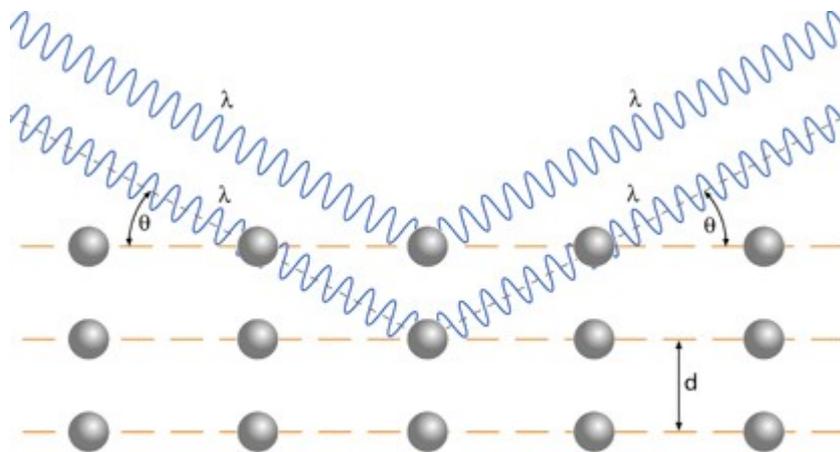


Fig. 3.8 Esquema del funcionamiento de la Ley de Bragg.

Es sabido que la anchura de los picos de difracción permite la determinación de la medida del cristal. Prácticamente la medida de los cristales puede ser determinada usando variantes de la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.7)$$

Donde t es el espesor del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X y B es el ancho del pico a la mitad de la altura del mismo. En este trabajo se utilizó un difractómetro Siemens D-500 con una longitud de onda $\text{Cu K}\alpha = 0.154056 \text{ nm}$.

3.2.3 Perfilometría

La Perfilometría es comúnmente utilizada para medir espesores de películas depositadas que tienen espesores entre algunos cientos de nanómetros hasta varias micras. La medición de los espesores se lleva a cabo con un perfilómetro, que cuenta con una punta móvil que hace contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La punta está conectada a un sistema de medición, que analiza y graba los desplazamientos verticales que sufre la punta a lo largo de la superficie de la muestra, de esta forma se pueden medir los cambios de espesor. Para ellos es necesario crear un punto de referencia sobre la muestra, esto se logra cubriendo una parte del sustrato, para que ningún material sea depositado en esa zona y sirva como punto de referencia para que la punta pueda medir el cambio de espesor. La determinación de los espesores de las muestras depositadas se realizó mediante un perfilómetro Sloan Dektac IIA.

3.3 Montaje del dispositivo de degradación

El dispositivo de degradación es un pequeño reactor químico, en el cual se llevó a cabo la degradación fotocatalítica del colorante anaranjado de metilo. El reactor está formado principalmente por un tubo cilíndrico de PVC que actúa como la coraza del mismo y una lámpara ultravioleta. Ambos son montados en una base sólida de madera, la cual sirve como soporte universal, figura 3.9. La otra parte del reactor es un porta muestras removible, que es donde se colocan los recipientes con las películas delgadas y la solución de anaranjado de metilo.

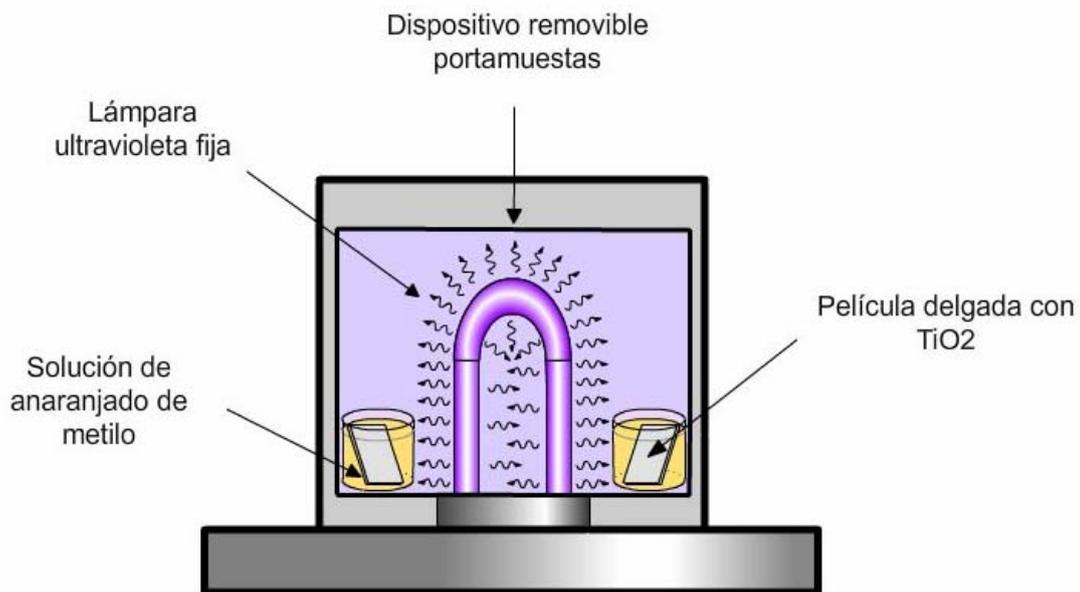


Fig. 3.9 Dispositivo de degradación.

3.4 Esferas de dióxido de titanio

Para la degradación del colorante de anaranjado de metilo, se utilizaron esferas de TiO_2 en fase cristalina anatasa, las cuales fueron sintetizadas en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Las esferas fueron usadas para recubrir la superficie de las películas delgadas depositadas, con la finalidad de incrementar su área superficial y así aumentar su eficiencia en el proceso de degradación del colorante anaranjado de metilo. El tamaño promedio de partícula de las esferas de dióxido de titanio es de 2.6 micras. El área superficial de las esferas es aproximadamente de $16 \text{ m}^2/\text{g}$ [19].

El proceso de síntesis de las esferas se describe a continuación:

1. Mezclar una cantidad de 100 ml de etanol anhidro y 0.2 ml de una solución $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ de KCl. Agitar durante 30 minutos.
2. A la mezcla de soluciones anterior se agrega lentamente 3 ml de isopropóxido de titanio. Agitar vigorosamente durante 12 horas.
3. Centrifugar la solución.
4. Lavar el producto centrifugado con agua.

5. Calcinar el producto (esferas de TiO₂).

En paralelo a este hecho también se utilizó polvo comercial Degussa de TiO₂, el cual tiene un tamaño promedio de partícula aproximado a 85nm y un área superficial de 49.2 m²/g [20].

Se elaboró una serie de muestras, las cuales fueron depositadas por las técnicas de Spin Coating y Rocío Pirofítico Ultrasónico. Algunas de las muestras fueron recubiertas con esferas y polvo de TiO₂. En la tabla 3.2 se presenta un resumen de los diferentes conjuntos de muestras elaboradas.

Tabla 3.2 Muestras utilizadas para la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo.

Muestras	Técnica de depósito	Características de películas delgadas depositadas con TiO ₂
TARP	Rocío Pirofítico Ultrasónico	solo película
TASC	Spin Coating	solo película
SCTE1	Spin Coating	cubiertas con esferas de TiO ₂
SCTE2	Spin Coating	cubiertas con esferas de TiO ₂
SCTE3	Spin Coating	cubiertas con esferas de TiO ₂
SCTE4	Spin Coating	cubiertas con esferas de TiO ₂
SCTP1	Spin Coating	cubiertas con polvo de TiO ₂
SCTP2	Spin Coating	cubiertas con polvo de TiO ₂
SCTP3	Spin Coating	cubiertas con polvo de TiO ₂

4. Resultados

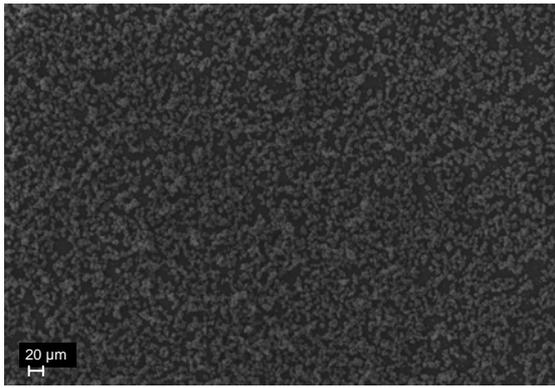
4.1 Caracterización de películas delgadas depositadas por los métodos Pirosool y Spin Coating.

Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio por las técnicas de spin coating y rocío pirolítico ultrasónico, ya que se quiere comparar las características y la eficiencia de las películas de TiO_2 producidas por ambas técnicas en la degradación del colorante anaranjado de metilo. Para ambos depósitos se utilizaron substratos de vidrio Pyrex siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.1.3.

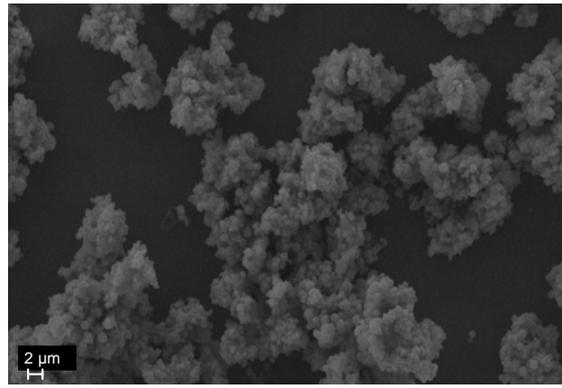
Para la técnica de spin coating se depositaron tres capas de la solución precursora de TiO_2 , a una velocidad angular de 2500 rpm, durante 10 segundos por cada depósito. Las muestras fueron recocidas en una mufla a 400°C durante 1 hora después de cada capa depositada. En la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se utilizó una temperatura del substrato (T_s) de 400°C , flujo de gas portador (F_{gp}) de 2.5 L/min. y un flujo de gas director (F_{gd}) de 2.5 L/min. El tiempo de depósito, consistió en un ciclo de depósito de 4 minutos, por un minuto de secado. Las condiciones de operación con las que ambas técnicas trabajaron, tienen como objetivo obtener un cierto grosor en las películas delgadas depositadas. El grosor de las películas fue medido con ayuda de un perfilómetro (Sloan Dektac IIA). El promedio del grosor de las películas delgadas depositadas por la técnica de spin coating fue de 257nm.

4.1.1 Microscopio Electrónico de Barrido

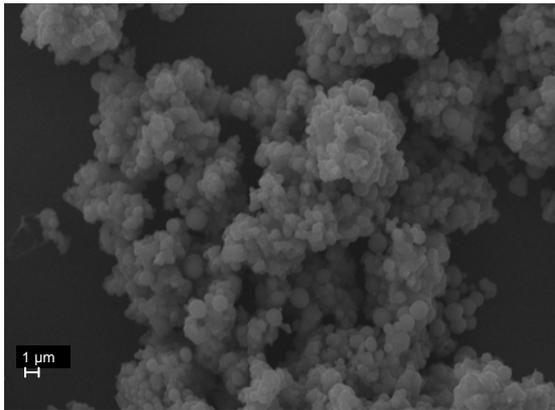
Se observaron dos muestras de películas delgadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en Inglés). La primera muestra fue la SCTE2, la cual fue depositada por la técnica de spin coating. Las imágenes que se obtuvieron del microscopio se muestran en figura 4.1, en donde se puede observar la misma muestra vista a diferentes aumentos del microscopio (5k, 25k, 50k, 100k y 500X aumentos).



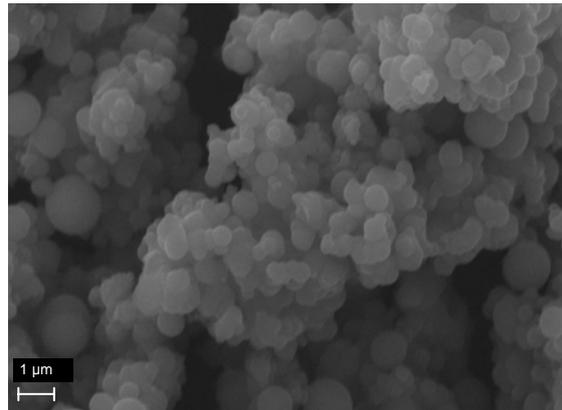
SCTE2-500X



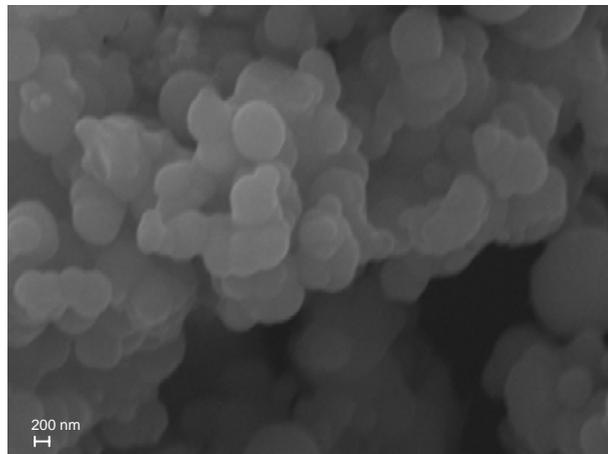
SCTE2-5K



SCTE2-10K



SCTE2-25K



SCTE2-50K

Fig.4.1 Imágenes de SEM de la muestra SCTE2 cubierta con esferas de TiO_2 .

En las imágenes de la figura 4.1 se pueden observar las esferas de TiO_2 , las cuales no cubren por completo la superficie del sustrato, sino que forman una especie de aglomerados de esferas.

La otra muestra analizada en SEM fue la SCTP1, la cual también fue depositada por la técnica de spin coating y fue cubierta con el polvo comercial Degussa de TiO_2 . En la figura 4.2 se observan las imágenes de esta muestra a diferentes aumentos del microscopio.

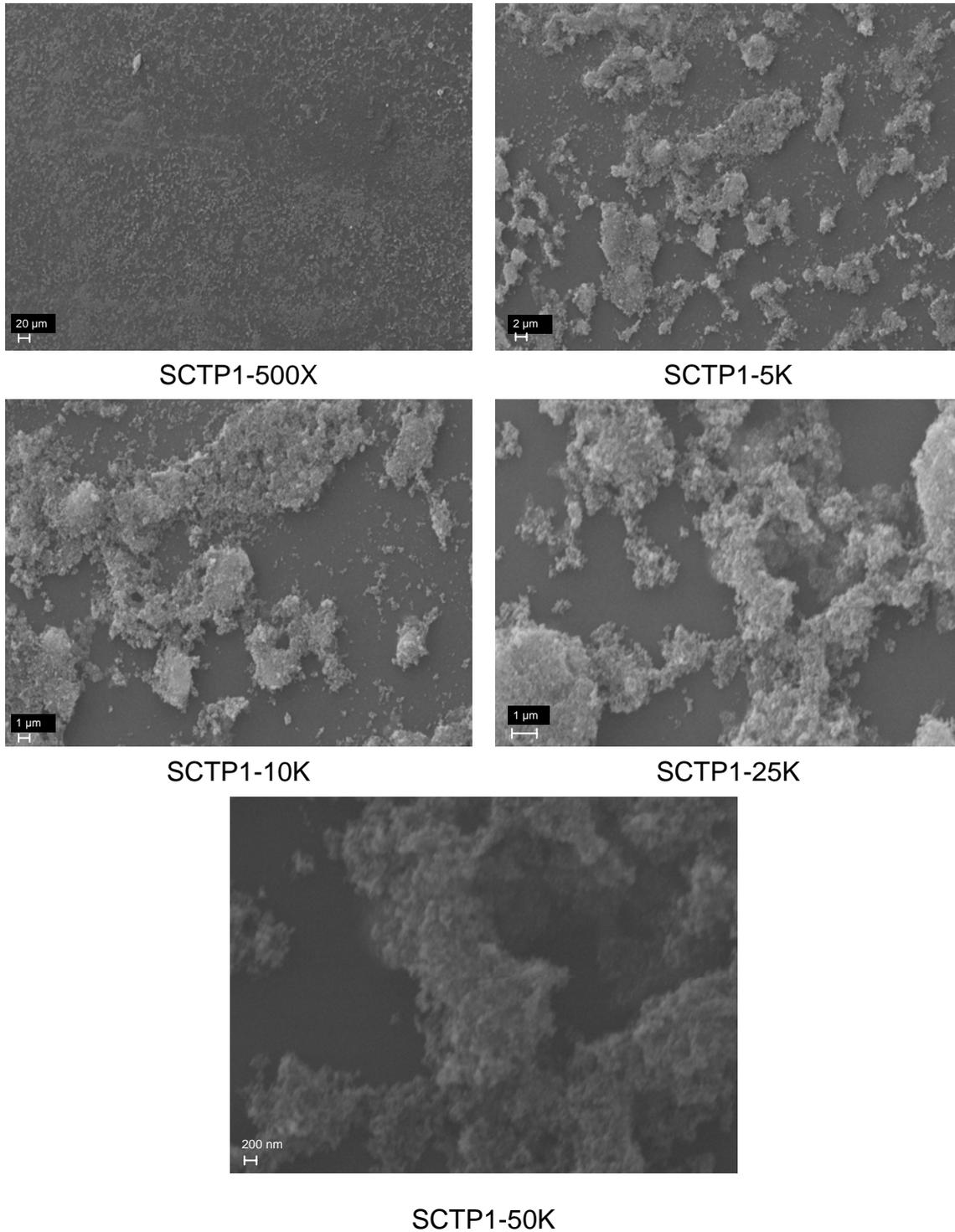


Fig. 4.2 Imágenes de SEM de la muestra SCTP1 cubierta con polvo Degussa.

Se puede observar que al igual que las esferas, el polvo no cubre por completo la superficie del sustrato, pero si es posible apreciar la diferencia en el tamaño de partícula de ambas presentaciones del TiO₂.

4.1.2 Difracción de rayos X

Los procesos de depósito de las dos técnicas, tienen como finalidad depositar TiO₂ en su fase cristalina anatasa, la cual presenta mayor actividad fotocatalítica que el rutilo y la brookita. Para comprobar si realmente se obtuvo la fase anatasa durante los depósitos, dos muestras de películas delgadas que fueron cubiertas con esferas y polvo comercial Degussa de TiO₂, se enviaron al equipo de difracción de rayos X (Siemens D-500 con una longitud de onda Cu K α = 0.154056 nm), para su análisis. Las muestras analizadas por rayos X fueron: SCTE2 y SCTP1. La figura 4.3 muestra el difractograma obtenido de la muestra SCTE2, la cual esta cubierta con esferas de TiO₂.

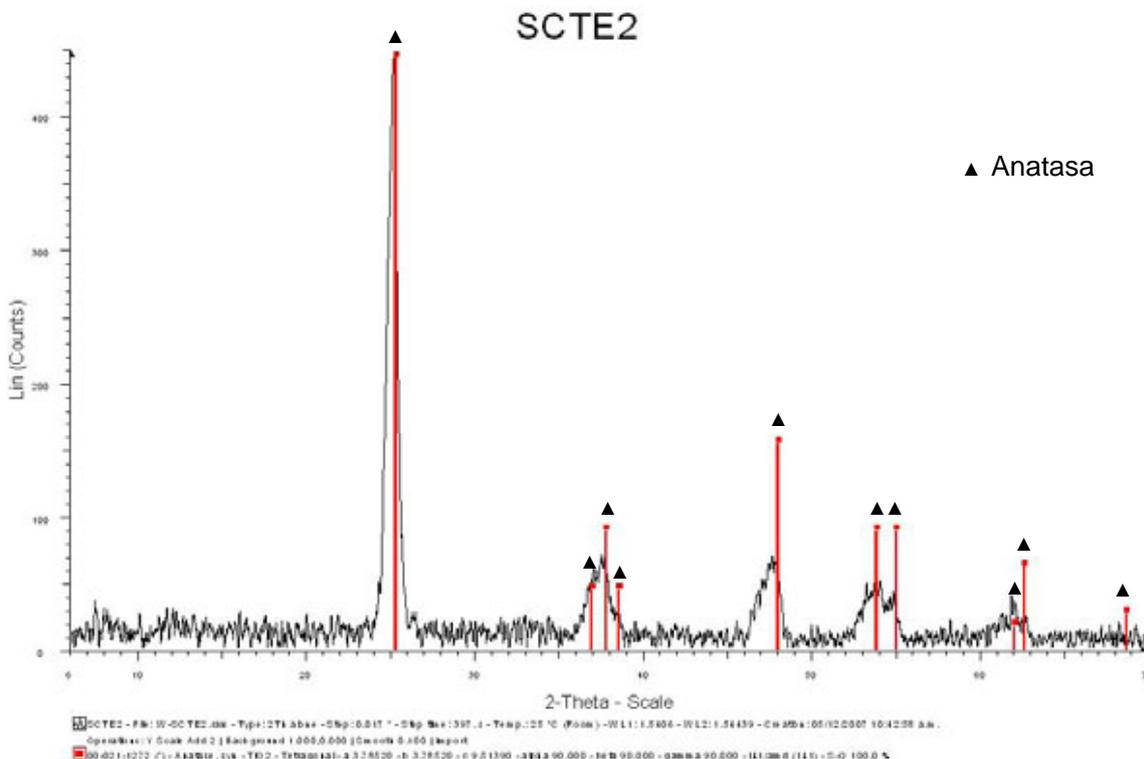


Fig. 4.3 Difractograma de la muestra SCTE2.

En el difractograma de la muestra SCTE2 se observa que los picos más intensos coinciden con las líneas verticales, es decir las líneas verticales representan a la fase anatasa de acuerdo a la base de datos del equipo de difracción de rayos X, por lo que se puede estar seguro que la muestra formada por la película delgada más las esferas, presenta la fase anatasa del dióxido de titanio.

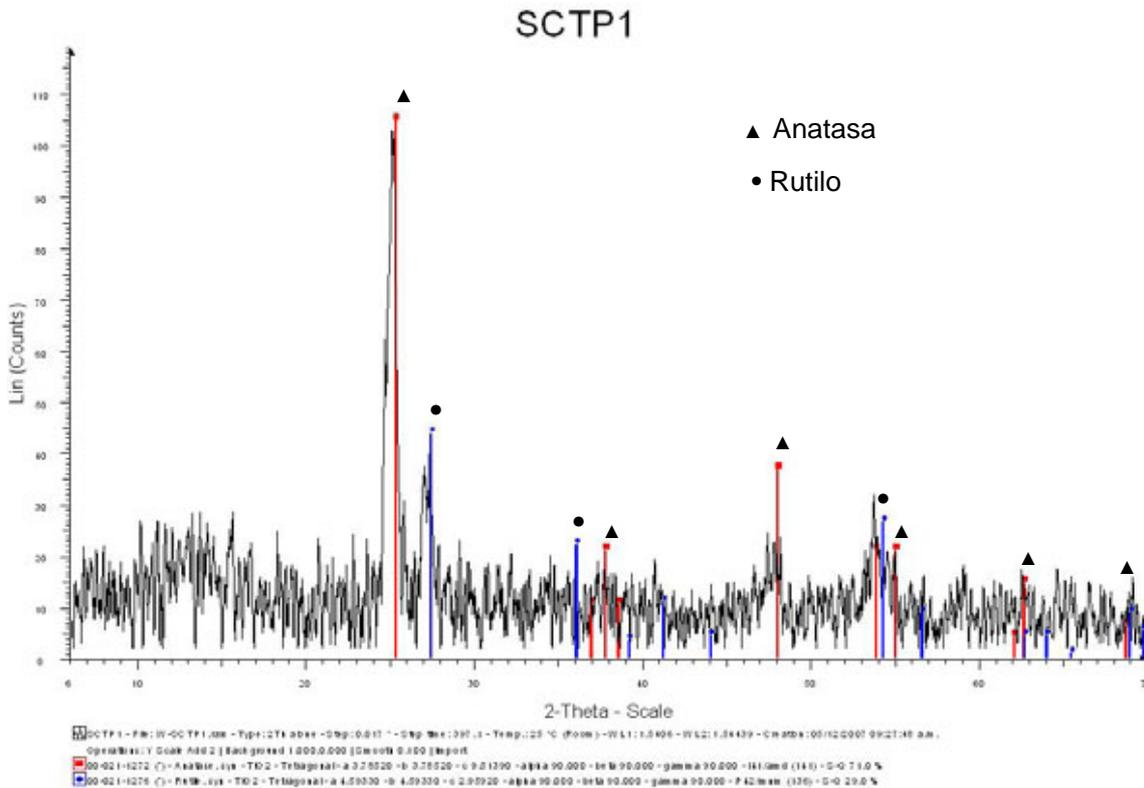


Fig. 4.4 Difractograma de la muestra SCTP1.

En la figura 4.4 se presenta el difractograma de la muestra SCTP1, la cual fue cubierta con polvo comercial Degussa, en ella se puede observar que no solo se encuentra presente la fase cristalina anatasa, sino además aparece la fase cristalina rutilo del TiO_2 . Esto quiere decir que el polvo Degussa de TiO_2 incluye una proporción de rutilo en su producto comercial, para descartar que la fase rutilo se haya formado durante el proceso de depósito, se estudió una muestra del polvo comercial por difracción de rayos X. La figura 4.5 muestra el difractograma del polvo comercial Degussa. En el se pueden observar las dos fases tal y como en el difractograma de la muestra SCTP1. Por lo que la fase

rutilo no fue producto del depósito, sino que un porcentaje del polvo comercial Degusta está en fase rutilo y el resto es la fase anatasa del TiO_2 .

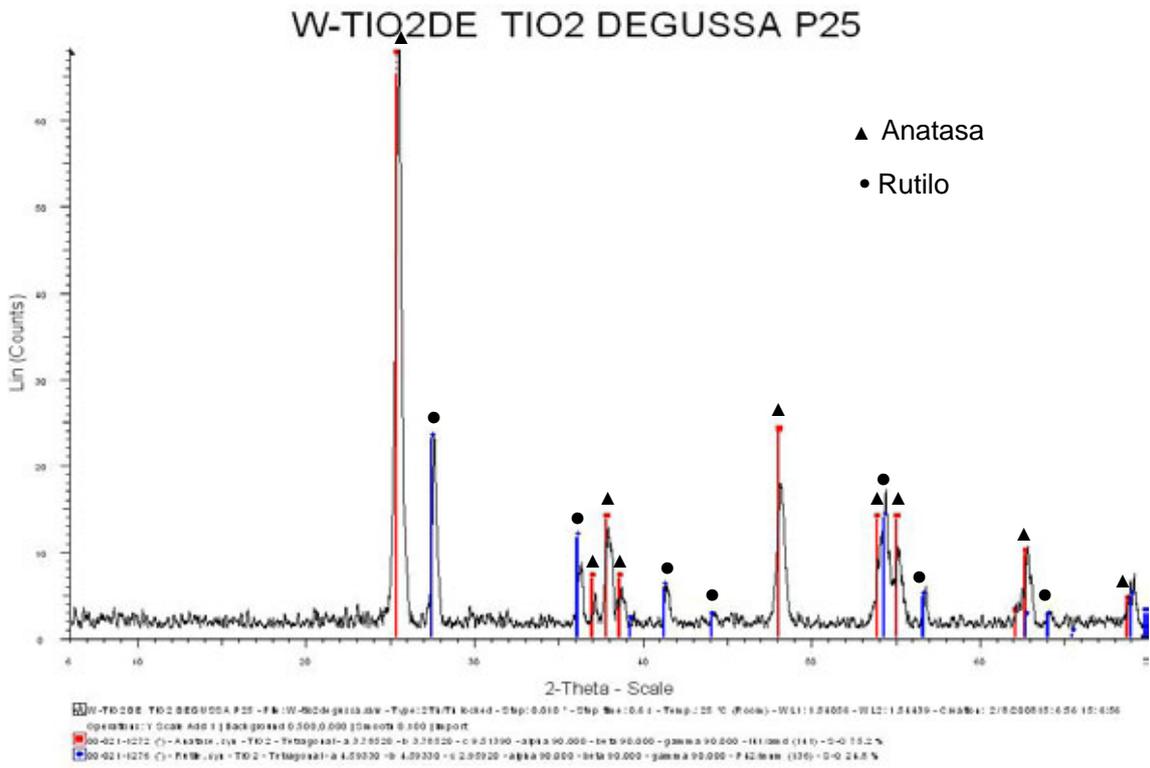


Fig. 3.5 Difractograma del polvo comercial Degussa.

También se estudió una muestra de las esferas por difracción de rayos X. En la figura 3.6 se muestra el difractograma obtenido, en él se observa la misma fase anatasa del TiO_2 .

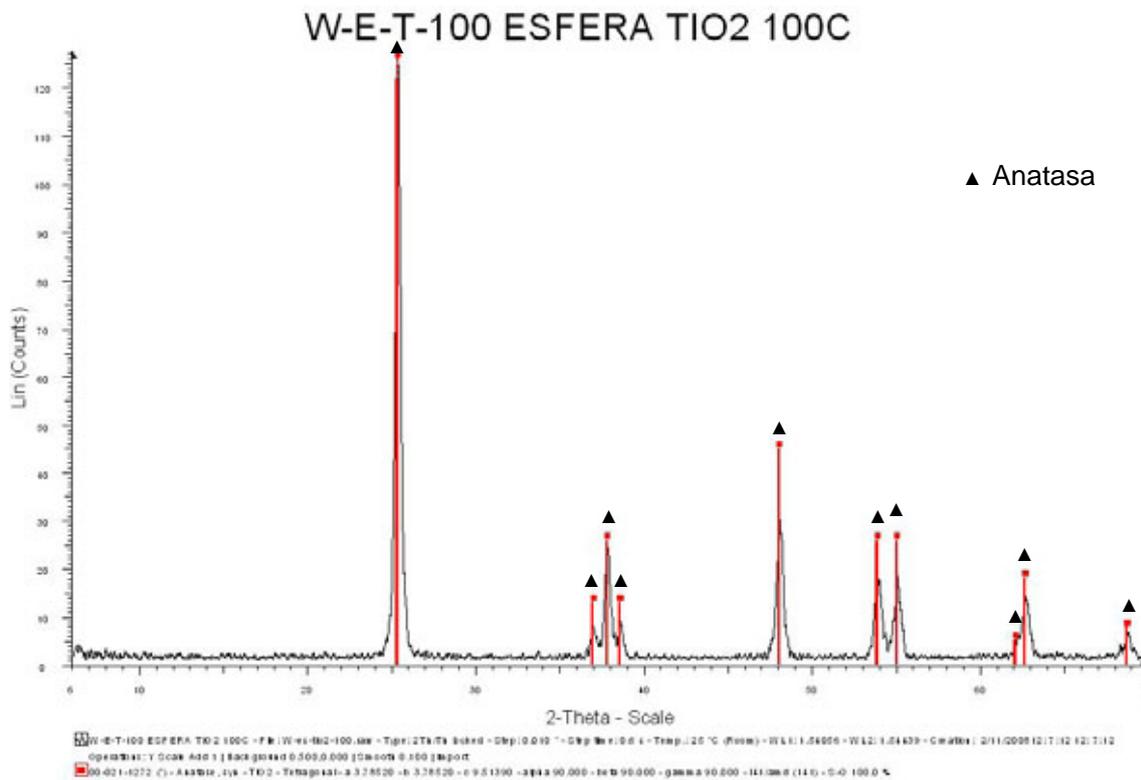


Fig. 4.6 Difractograma de esferas de TiO₂.

Como se observa en los difractogramas de las muestras que fueron enviadas a analizar por la técnica de difracción de rayos X, la muestra SCTE2 que incluye esferas de TiO₂, solo se encuentra presente la fase anatasa y en la muestra SCTP1 que contiene polvo comercial Degussa, hay una mezcla entre la fase anatasa y la fase rutilo.

4.2 Fotodegradación del colorante anaranjado de metilo.

El anaranjado de metilo es un colorante azoderivado con fórmula química: C₁₄H₁₄N₃SO₃Na y peso molecular de 327.34 g/mol. En la figura 4.7 se observa la estructura química del anaranjado de metilo.

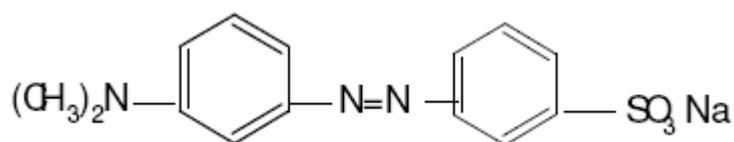


Fig. 4.7 Estructura del anaranjado de metilo.

Se prepararon tres diferentes concentraciones de anaranjado de metilo:

- $1 \times 10^{-6} \text{M}$
- $1 \times 10^{-5} \text{M}$
- $1 \times 10^{-4} \text{M}$

El orden de magnitud de las concentraciones tuvo que ser pequeño debido a que el espectrofotómetro se satura a concentraciones relativamente altas. El uso de estas concentraciones dependió de cómo fueron requeridas en los experimentos.

Las muestras fueron colocadas en el reactor como se observa en la figura 2.10.

4.2.1 Películas continuas de TiO_2 .

Se depositaron dos muestras sobre vidrio Pyrex, por el método de rocío pirolítico ultrasónico, las muestras fueron nombradas TARP. Otras dos muestras con las mismas dimensiones fueron depositadas por el método de spin coating, y fueron nombradas TASC. Las dos muestras TARP y las dos muestras TASC fueron colocadas en pares, dentro de pequeños frascos junto con un volumen de 10 ml de la solución de anaranjado de metilo a una concentración de $1 \times 10^{-5} \text{M}$. La imagen del reactor fue descrita en el capítulo dos, sección 3.3. Dentro del reactor y con las muestras, se colocó un tercer frasco con una solución control, es decir el mismo volumen y la misma concentración del colorante que fue puesta en las muestras, pero sin películas delgadas. El otro patrón fue otra muestra control de anaranjado de metilo a la misma concentración, pero en este caso no fue irradiado. Las muestras junto con el control fueron irradiadas, y las mediciones se hicieron por un cierto

intervalo de tiempo, dependiendo de la rapidez de degradación del colorante producido por las películas delgadas. Las muestras fueron medidas en un espectrofotómetro UV-visible (UNICAM UV300), en el cual se obtuvo un espectro de absorción de todas las muestras incluyendo los patrones. En cuanto al patrón que no fue irradiado, su espectro de absorción fue medido al inicio del experimento, llamándole a este el tiempo 0, con la finalidad de poder comparar la concentración del patrón ($1 \times 10^{-5} \text{M}$), con las demás concentraciones de las muestras que fueron producto de la degradación del colorante. La figura 4.8 muestra el espectro de absorción de la muestra TARP.

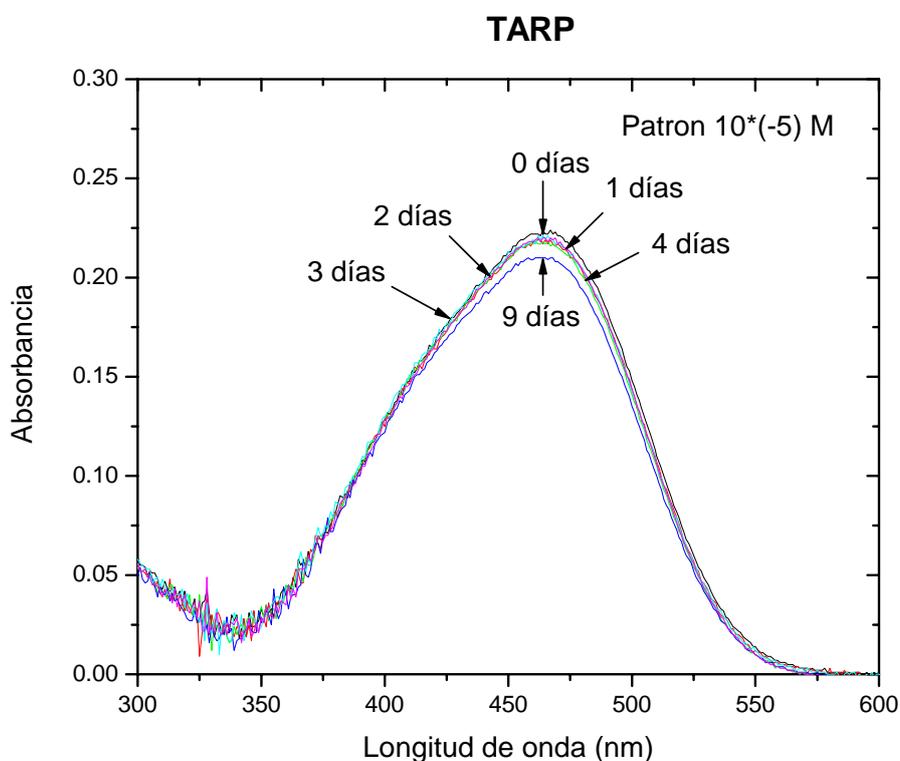


Fig. 4.8 Espectro de absorción de la muestra TARP.

Como se puede observar en la gráfica, existe un decrecimiento de la curva de absorción del anaranjado de metilo, debido a que la concentración del colorante disminuyó. El colorante no se degradó completamente, incluso sólo se puede apreciar un pequeño cambio al tiempo de 9 días. El porcentaje de degradación para el día 9 fue tan sólo de 6.25%, por lo que se tomó la decisión de detener el experimento en el día 9, ya que basado en el espectro de

absorción, el tiempo que tomaría al colorante degradarse al 100% sería demasiado largo. La explicación a este hecho es que el área superficial del TiO₂ depositado sobre las películas delgadas es muy pequeña y así la producción de radicales libres que degradan a la molécula del anaranjado de metilo también lo es, sumando a este hecho el que la concentración del colorante es relativamente alta.

El porcentaje de degradación fue calculado como se muestra en la ecuación (4.1).

$$\% \text{Degradación} = \left(1 - \frac{A_t}{A_o}\right) * 100 \quad (4.1)$$

donde:

A_t = absorbancia después de un tiempo t.

A₀ = absorbancia máxima a la concentración inicial del colorante antes de la degradación.

En la tabla 4.1 se observan los resultados de la degradación, para las dos muestras depositadas por el método de spin coating y rocío pirolítico ultrasónico.

Tabla 4.1 Resultados de la degradación del colorante anaranjado de metilo.

Muestra	Proceso de depósito	Concentración (M)	% Degradación	Tiempo de degradación (días)
TARP	Rocío Pirolítico Ultrasónico	10 ⁻⁵	6.25	9
TASC	Spin Coating	10 ⁻⁵	No perceptible	9

En la tabla de resultados se puede observar que para la muestra TASC no existen datos como resultado de la degradación, esto debido a que efectivamente en el transcurso de los nueve días de que la muestra fue

irradiada, el espectro de absorción de la muestra TASC no mostró ningún cambio significativo o que pudiera ser medido, por lo que no se efectuó ningún análisis. En cuanto a la muestra TARP el porcentaje de degradación fue demasiado bajo, para la cantidad de días que fue irradiada la muestra.

Se analizaron los datos experimentales de la muestra TARP, en donde se compararon los máximos de absorbancia a los diferentes tiempos de medición. En la figura 4.9 se muestra la curva de los valores máximos de absorbancia del espectro de absorción de la muestra TARP, en función del tiempo.

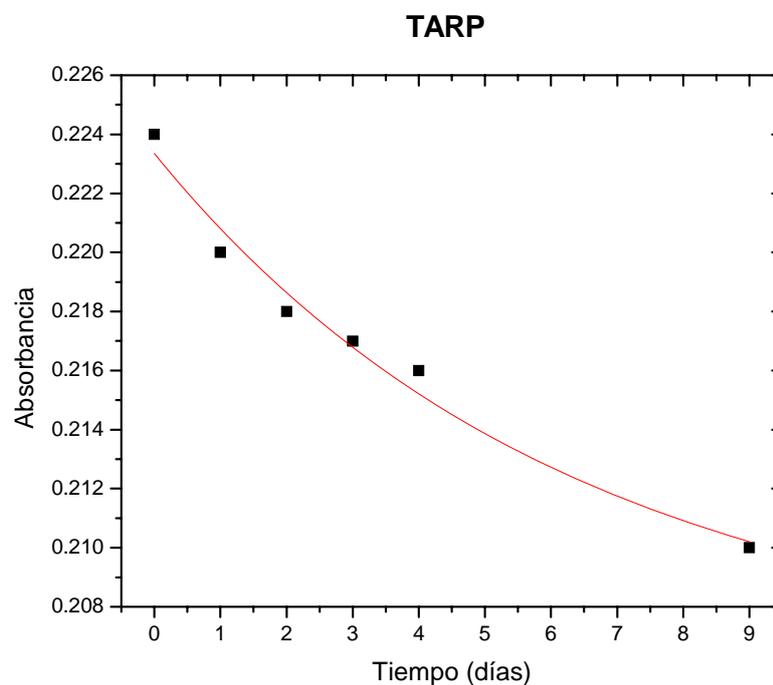


Fig. 4.9 Análisis matemático de los datos experimentales de la muestra TASC.

Se hizo el análisis matemático a los datos experimentales de la muestra TARP y se encontró que el modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales es un decaimiento exponencial de primer orden, la ecuación (4.2) representa este modelo.

$$Absorbancia = 0.01722e^{\frac{-t}{6.25306}} + 0.20613 \quad (4.2)$$

En donde la constante de correlación fue de $R= 0.97967$, lo que indica que el modelo de decaimiento exponencial de primer orden ajusta y representa en buena forma los datos experimentales de la muestra TARP.

Se elaboró una curva de calibración con diferentes concentraciones del colorante anaranjado de metilo. Se obtuvo una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del colorante. En la figura 4.10 se observa la curva patrón para el anaranjado de metilo.

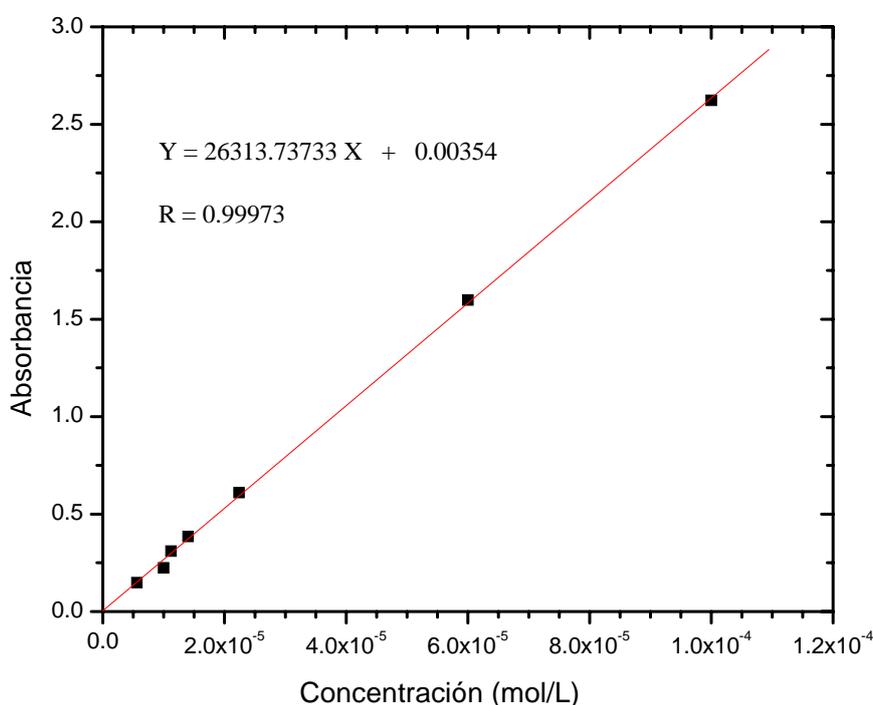


Fig. 4.10 Curva de calibración del colorante anaranjado de metilo.

También se realizó un estudio cinético de los datos experimentales de la misma muestra, con la finalidad de encontrar la tasa de reacción. Los datos fueron tratados con el modelo cinético de primer orden, el cual es descrito a continuación:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = kt \quad (4.3)$$

donde:

C_0 = concentración inicial del colorante antes de la degradación (M)

C = concentración después de un tiempo t (M)

k = constante de tasa de reacción (h^{-1})

t = tiempo (h)

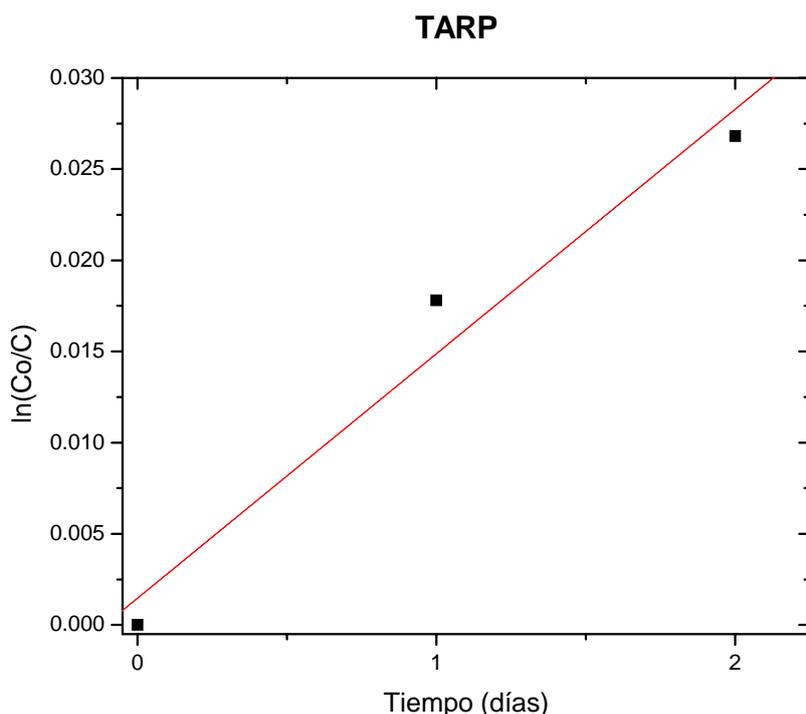


Fig. 4.11 Modelo cinético de primer orden para la muestra TARP.

En la figura 4.11 se observa que el modelo representa una línea recta, aunque solo se cumple para la primera parte de los datos, ya que después de esta parte la curva tiende a otra forma. La pendiente es la constante k , la cual a su vez representa la tasa de reacción. En el caso de la muestra TARP se obtuvo una tasa de reacción de 0.01341 día^{-1} , la cual es una tasa muy pequeña debido a que el área superficial del TiO_2 sobre la película delgada es pequeña, por lo tanto la formación de pares electrón hueco es baja y por ende la degradación del colorante también lo es. Se debe de tomar en cuenta también que la concentración del anaranjado de metilo es relativamente alta y presenta un color amarillo intenso.

4.2.2 Películas de TiO₂ modificadas superficialmente por medio de esferas de TiO₂.

El porcentaje de degradación que se obtuvo para las películas continuas fue bajo incluso después de muchas horas de exposición a la radiación UV. Este bajo rendimiento se atribuye a que las películas presentan una morfología homogénea y lisa. Para incrementar el área superficial de la muestra y aumentar su eficiencia en el proceso de fotodegradación las muestras fueron cubiertas con esferas de TiO₂, las muestras que fueron cubiertas con esferas fueron: SCTE1, SCTE3 y SCTE4. Estas muestras se estudiaron para diferentes concentraciones del colorante, tal como se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Relación de muestras irradiadas con la concentración de anaranjado de metilo.

Muestra	Concentración (M)
SCTE1	10 ⁻⁵
SCTE3	10 ⁻⁴
SCTE4	10 ⁻⁶

Cada muestra fue irradiada con luz UV a su concentración correspondiente del colorante. Las muestras fueron analizadas cada dos horas en el espectrofotómetro, ya que se observó que hubo un cambio aparente de color en la muestra, lo que se confirmó con el espectro de absorción. Cada muestra con su concentración correspondiente degradó a la solución de anaranjado de metilo en un cierto porcentaje y en un cierto tiempo tal como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resultados de las películas cubiertas con esferas.

Muestra	Concentración (M)	% Degradación	Tiempo de degradación (h)
SCTE1	10^{-5}	100	18
SCTE3	10^{-4}	13.2	28
SCTE4	10^{-6}	100	4

En la tabla 4.4 se observa que las muestras SCTE1 y SCTE4 degradaron totalmente el colorante, mientras que la muestra SCTE3 solo logró degradar hasta el 13.2%, ya que el tiempo de degradación es creciente con respecto al incremento en la concentración, en el caso de la muestra SCTE3 el porcentaje de degradación es pequeño debido a que la concentración del anaranjado de metilo es relativamente alta, así que se detuvo el proceso de irradiación a las 28h. En la figura 4.12 se muestra el espectro de absorción de la muestra SCTE1.

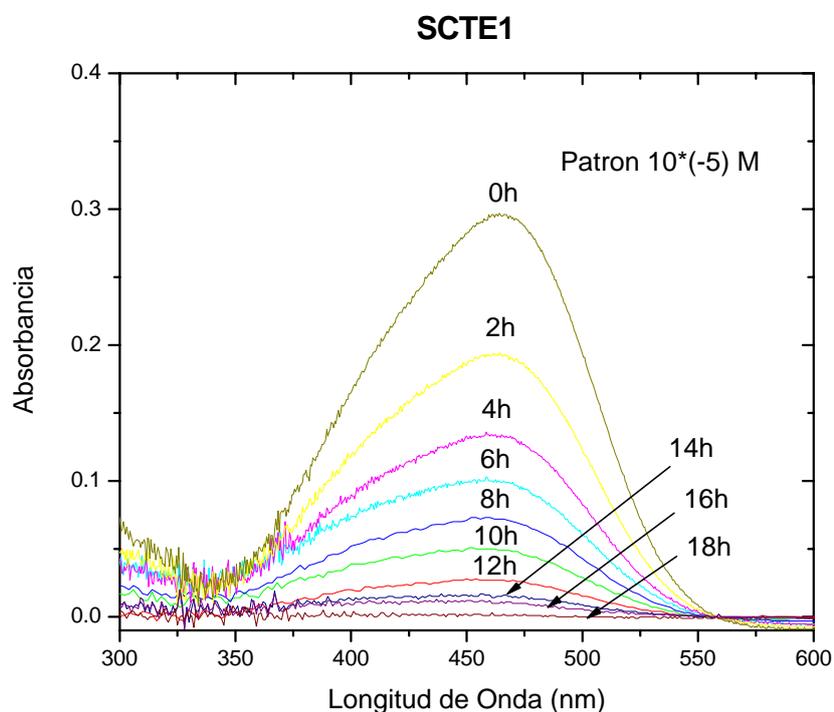


Fig 4.12 Espectro de absorción de la muestra SCTE1.

Tal como se muestra en la gráfica el colorante se degrada al 100% cuando la gráfica se aplana por completo, lo que indica que la muestra ya no esta absorbiendo luz, por ende la absorbancia es cero.

Se realizó un análisis matemático de los datos obtenidos para la muestra SCTE1. Se tomaron los máximos de absorbancia de las curvas del espectro de absorción y se graficaron en función del tiempo, tal como en las películas sin esferas. El colorante tiene un comportamiento de decaimiento exponencial de primer orden como se muestra en la figura 4.13, con una constante de correlación de $R= 0.9797$.

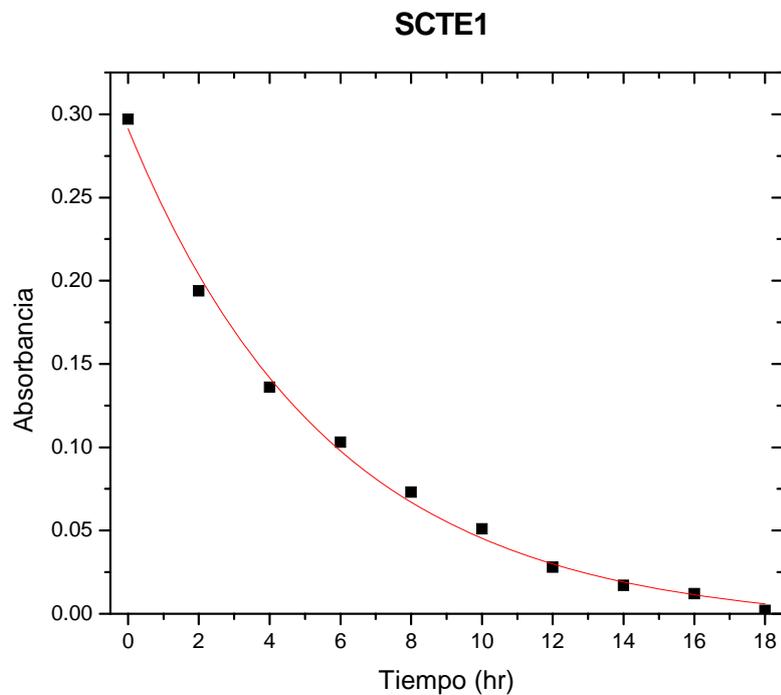


Fig. 4.13 Análisis matemático de la muestra SCTE1.

En donde la ecuación que representa el modelo es:

$$Absorbancia = 0.29817e^{\frac{-t}{5.74194}} - 0.00696 \quad (4.4)$$

El resultado del estudio cinético se muestra en la tabla 4.5, donde se obtuvo la tasa de reacción con el modelo cinético de primer orden.

Tabla 4.5 Resultados del estudio cinético de la muestra SCTE1.

Muestra	Concentración (M)	Tasa de reacción (h^{-1})	Tasa de reacción ($día^{-1}$)	R
SCTE1	10^{-5}	0.1888	4.5312	0.9967
SCTE3	10^{-4}	0.00402	0.09648	0.9084
SCTE4	10^{-6}	0.3358	8.0592	0.9952

La tabla 4.5 se observa que para la concentración de 10^{-6} M la tasa de reacción aumenta, por lo que para la concentración 10^{-4} M la tasa de reacción es pequeña, ya que la concentración del colorante es relativamente alta.

En la figura 4.14 se muestra una fotografía de la degradación de la solución del colorante anaranjado de metilo (1×10^{-5} M) por medio de la muestra SCTE1.

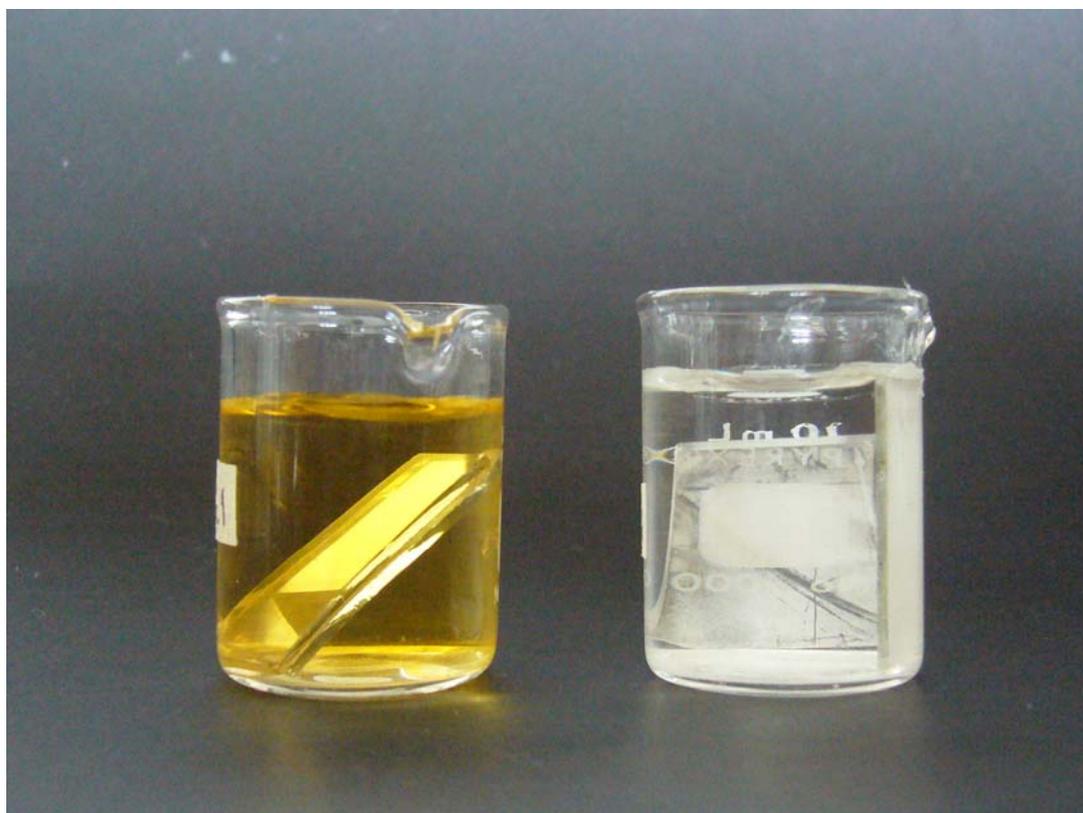


Fig. 4.14 Imagen de la degradación del colorante anaranjado de metilo.

4.2.3 Películas con polvo comercial Degussa.

Después haber sido depositadas por el método de spin coating, las películas fueron recubiertas con polvo comercial Degussa de dióxido de titanio, para comparar su rendimiento con el que se obtiene para las muestras que fueron cubiertas con esferas de TiO₂. Las muestras que recubiertas con polvo fueron: SCTP1, SCTP2 y SCTP3. En la tabla 4.6 se observa la concentración que le correspondió a cada muestra.

Tabla 4.6 Relación de muestras irradiadas con la concentración de anaranjado de metilo.

Muestra	Concentración (M)
SCTP1	10 ⁻⁵
SCTP2	10 ⁻⁴
SCTP3	10 ⁻⁶

Las muestras fueron irradiadas y se hicieron mediciones de cada muestra por intervalos de 2 horas en el espectrofotómetro, para poder analizar el comportamiento de la degradación del colorante. La tabla 4.7 muestra los resultados de la degradación de la muestra SCTP2.

Tabla 4.7 Resultados de las películas cubiertas con polvo Degussa.

Muestra	Concentración (M)	% Degradación	Tiempo de degradación (h)
SCTP1	10 ⁻⁵	100	6
SCTP2	10 ⁻⁴	100	28
SCTP3	10 ⁻⁶	100	2

Se puede observar en la tabla 4.7 que todas las muestras degradaron totalmente el colorante en un tiempo razonablemente corto en comparación con las películas delgadas solas y las películas cubiertas con esferas de TiO₂. La

explicación a este hecho es que el polvo Degussa incremento notablemente el área superficial del TiO_2 , y por lo tanto aumentó la producción radicales libres (OH^\cdot) y en consecuencia la tasa de degradación fue mayor. En la figura 4.15 se observa el espectro de absorción de la muestra SCTP2.

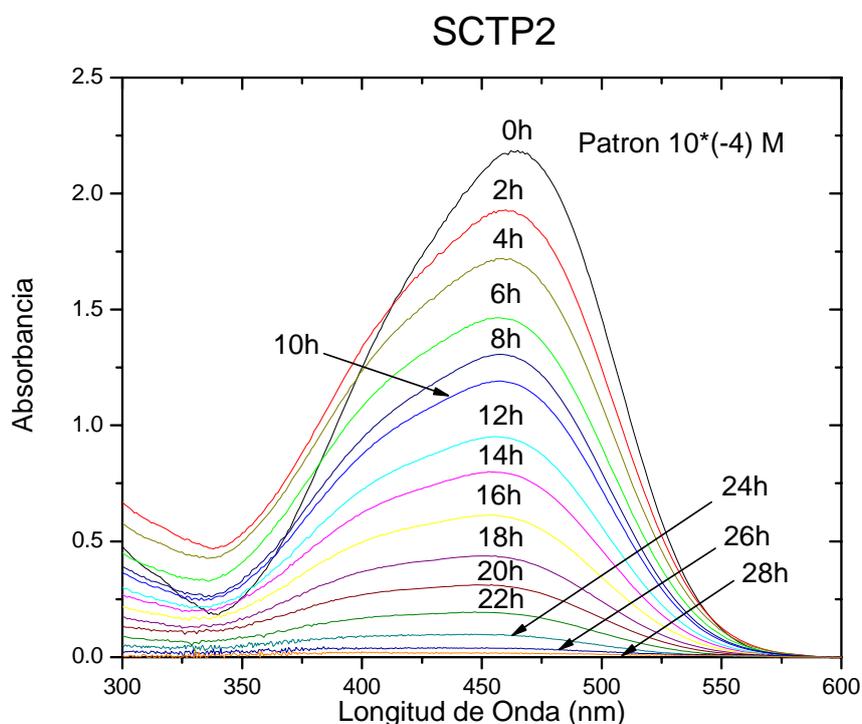


Fig 4.15 Espectro de absorción de la muestra SCTP2.

En el espectro de la muestra SCTP2, se puede observar que el colorante se degradó totalmente en un tiempo máximo de 28 horas para la concentración de 10^{-4}M del colorante, esto implica que aumentó considerablemente el área de contacto del polvo de TiO_2 sobre la película delgada (recordando que el polvo posee un área superficial de $49.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y el de las esferas es de $16 \text{ m}^2/\text{g}$), causando un incremento considerable en la tasa de reacción. Incluso comparando con las películas solas y las películas que fueron cubiertas con esferas, para las tres concentraciones ocurrió el mismo fenómeno, la tasa de reacción se incrementó notablemente.

El análisis matemático corroboró lo observado en los dos casos anteriores, es decir el ajuste que más se aproxima a los datos experimentales es un decaimiento exponencial de primer orden, tal como se muestra en la figura 4.16, en donde se analizaron los máximos de absorbancia de la muestra SCTP2.

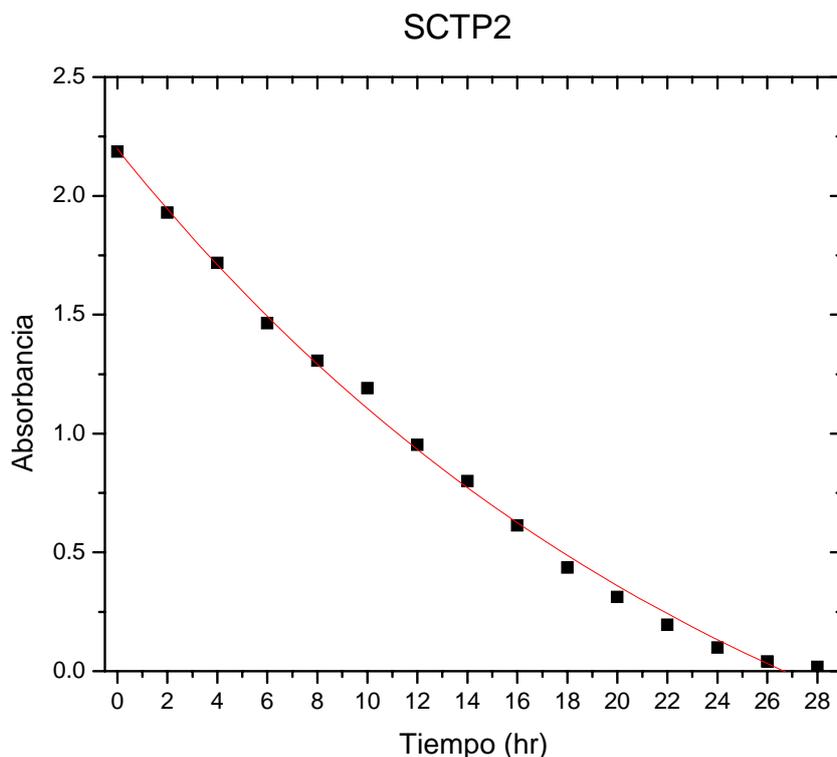


Fig. 4.16 Análisis matemático de la muestra SCTP2.

En donde la ecuación que representa el modelo es:

$$Absorbancia = 3.44513e^{\frac{-t}{26.25431}} - 1.24804 \quad (4.5)$$

El resultado del estudio cinético se muestra en la tabla 4.8, donde se obtuvo la tasa de reacción con el modelo cinético de primer orden.

Tabla 4.8 Resultados del estudio cinético de la muestra SCTP2.

Muestra	Concentración (M)	Tasa de reacción (h ⁻¹)	Tasa de reacción (día ⁻¹)	R
SCTP1	10 ⁻⁵	0.2879	6.910	0.9836
SCTP2	10 ⁻⁴	0.07578	1.8187	0.9902
SCTP3	10 ⁻⁶	0.5116	12.2784	0.9717

La tabla 4.8 muestra un incremento notable en la tasa de reacción en comparación con los dos casos anteriores en donde solo se irradiaron las películas depositadas con TiO₂ y las películas que fueron cubiertas con esferas de dióxido de titanio. Por lo que el área superficial se incrementa también.

4.2.4 Eficiencia de las películas con esferas al ser reutilizadas.

En la sección 4.2.2 fueron irradiadas películas delgadas depositadas por el método de spin coating, que posteriormente fueron recubiertas con esferas de dióxido de titanio, para incrementar su área superficial y así mejorar su eficiencia en el proceso de degradación del colorante. Utilizando estas mismas películas delgadas se reutilizó una de las muestras que ya había sido irradiada, para probar si la película delgada sigue degradando con la misma eficiencia a la solución de anaranjado de metilo, se repitió el experimento con las mismas muestras.

Se tomó la muestra SCTE1-1, la cual ya había sido irradiada anteriormente y que degradó por completo a la solución del colorante anaranjado de metilo (concentración de 10⁻⁵ M) en un tiempo de 18 horas. La muestra fue irradiada en dos ocasiones más a la misma concentración (10⁻⁵ M), en la segunda ocasión que se utilizó la misma muestra se renombró por su uso como SCTE1-2 y SCTE1-3 respectivamente. Los resultados se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Resultados de la irradiación consecutiva de la muestra SCTE1-1.

Muestra	Concentración (M)	% Degradación	Tiempo de degradación (h)
SCTE1-1	10^{-5}	100	18
SCTE1-2	10^{-5}	100	18
SCTE1-3	10^{-5}	100	20

En la tabla 4.9 se observa que la muestra SCTE1 degradó al 100% una solución nueva de anaranjado de metilo en tres ocasiones que fue repetido el experimento. Obteniendo el mismo tiempo de degradación para las dos primeras ocasiones y un tiempo ligeramente mayor para la tercera ocasión que se irradió la muestra. El espectro de absorción de la muestra SCTE1-3 se observa en la figura 4.17, la cual fue irradiada por tercera vez a una concentración de 10^{-5} M.

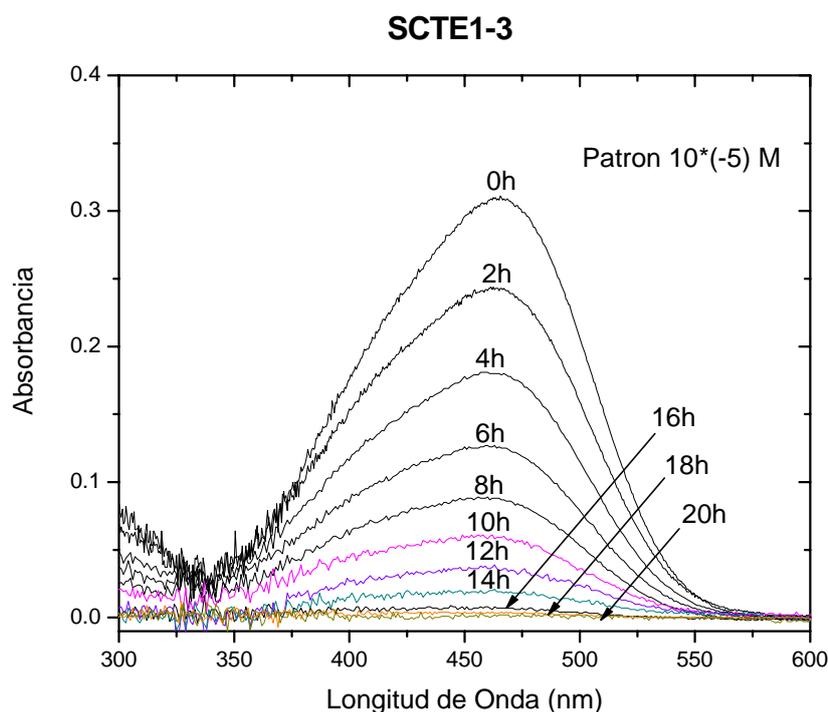


Fig 4.17 Espectro de absorción de la muestra SCTE1-3.

Las tres curvas se ajustan a un decaimiento exponencial de primer orden como se muestra en la figura 4.18.

Reproducibilidad de las muestras

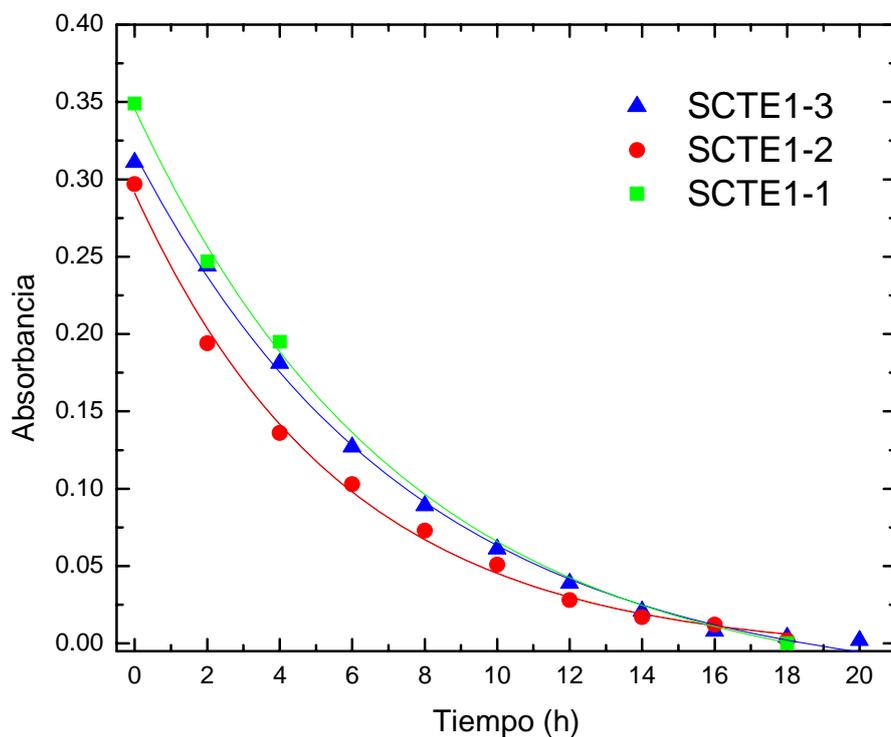


Fig 4.18 Análisis matemático de la muestra SCTE1, irradiada en tres ocasiones.

El análisis cinético se llevó a cabo utilizando el modelo cinético de primer orden, la tabla 4.10 presenta los resultados de este análisis.

Tabla 4.10 Resultados del estudio cinético de la muestra SCTE1-1, con repetibilidad.

Muestra	Concentración (M)	Tasa de reacción (h^{-1})	Tasa de reacción (día^{-1})	R
SCTE1-1	10^{-5}	0.1440	3.4560	0.9941
SCTE1-2	10^{-5}	0.1888	4.5312	0.9967
SCTE1-3	10^{-5}	0.1689	4.0536	0.9969

Se observa que la tasa de reacción es muy similar en los tres casos, ya que se trata de la misma concentración y la misma película. Esto indica que la película

es muy estable y proporciona resultados que son reproducibles en varios ciclos.

4.2.5 Polvo comercial Degussa de TiO₂.

Se elaboró una última experimentación utilizando polvo comercial de dióxido de titanio sin ser depositado sobre ningún sustrato, con la finalidad de poder comparar la eficiencia de fotodegradación del polvo solo con aquella obtenida cuando es depositado sobre una película delgada. Se pesó aproximadamente la misma cantidad de polvo (5.1 mg en promedio) con el cual se recubrieron las películas delgadas. El polvo se colocó en el mismo dispositivo de degradación, junto con una solución de anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-5} M. La solución fue irradiada y analizada en menores periodos de tiempo, ya que se esperó que la degradación se llevara a cabo con mayor rapidez dado que el polvo no estaba anclado a ningún sustrato. El espectro de absorción del polvo comercial Degussa se muestra en la figura 4.19.

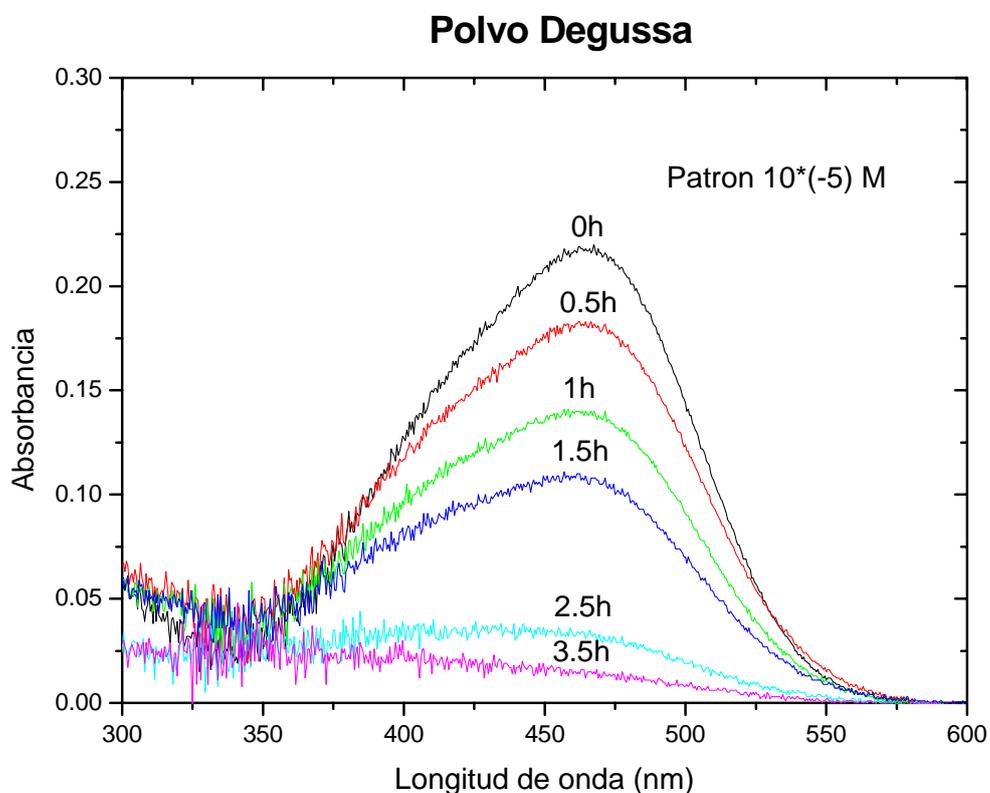


Fig 4.19 Espectro de absorción del polvo comercial Degussa de TiO₂.

En la tabla 4.11 se muestran los resultados del proceso de fotodegradación del colorante anaranjado de metilo con polvo comercial Degussa.

Tabla 4.11 Resultados de la irradiación del polvo comercial Degussa.

Muestra	Concentración (M)	% Degradación	Tiempo de degradación (h)
Polvo	10^{-5}	100	3.5

En la tabla 4.11 se observa que el tiempo que demoró al polvo de TiO_2 degradar al 100% la solución del colorante de anaranjado de metilo fue muy corto en comparación con el tiempo que le llevó a la película delgada degradar la misma concentración de la solución ($1 \times 10^{-5} \text{M}$), es decir 6 horas.

5. Discusión

Se observó que las películas delgadas continuas de TiO_2 que fueron depositadas por los métodos de spin coating y rocío pirolítico ultrasónico, presentaron baja eficiencia en la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo, debido a que su área superficial es demasiado pequeña, por lo que el solo proceso de depósito no es suficiente para obtener películas delgadas con estructura superficial adecuada para obtener una eficiencia alta en la fotodegradación del colorante.

Por otra parte cuando se modificó la superficie de las películas agregando esferas de TiO_2 , se observó mayor respuesta fotocatalítica. Esto se debe a que la aglomeración de esferas de TiO_2 aumenta notablemente el área superficial, como se muestra en las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido (figura 4.1). Como se sabe, los procesos fotocatalíticos son dependientes de la superficie de contacto, por lo que es preferible que las películas delgadas cuenten con un área expuesta grande para que la eficiencia de la fotodegradación aumente a tal grado que pueda ser considerada como un método viable y eficiente para la fotodegradación de compuestos orgánicos.

Como se observó en el capítulo 3, la actividad fotocatalítica de las películas continuas fue muy baja, pues la tasa de reacción fue de tan solo 0.01341 día^{-1} . Si se compara ésta tasa de reacción con la obtenida para las películas con esferas, se observa que para estas últimas la tasa de reacción es de aproximadamente 338 veces mayor que para las películas continuas. De este análisis es claro que el área superficial que se logra en las películas con las esferas de TiO_2 es en gran medida mayor que el área superficial de las películas delgadas continuas, produciendo un proceso de degradación más rápido y eficiente.

Las muestras de TiO_2 con polvo Degussa P-25 adherido a la superficie de las películas, fueron elaboradas para tener un punto de referencia en la comparación. Las películas delgadas con polvo de TiO_2 adherido a la superficie presentan una rapidez de reacción aproximadamente 515 veces mayor que la

obtenida en las películas continuas. Sin embargo es evidente que el polvo comercial Degussa proporciona mayor actividad fotocatalítica a las películas de TiO₂. Esto se debe en gran medida a la manera en que las partículas del polvo se extienden sobre el sustrato con película. Por tener un tamaño de partícula muy pequeño (del orden de 85 nm [20]) llenan más densamente la superficie que las esferas de 2 μm, como se observa en las imágenes de SEM (fig. 4.1 y 4.2).

Si se desea comparar la eficiencia entre las películas con esferas de TiO₂ y las películas con polvo Degussa, se obtiene que la tasa de reacción de las películas con el polvo comercial de TiO₂ es aproximadamente 1.5 veces mayor que las películas con esferas, esto quiere decir que la diferencia entre ambas tasas de reacción es pequeña, por lo que la actividad fotocatalítica de las esferas y el polvo Degussa de TiO₂ es similar en comparación con las películas continuas, en donde la diferencia de la tasa de reacción es muy grande.

A pesar de que las esferas presentaron una actividad fotocatalítica un poco menor al del polvo, éstas tienen la ventaja de que pueden sintetizarse mediante un proceso sencillo. Adicionalmente, las esferas presentaron mejor adhesión a la película y mayor durabilidad que el polvo. Esto se observó con la repetición del experimento 3 veces. Mientras que el polvo sufre mayor desgaste al estar en contacto con el agua, pues se desprende del sustrato fácilmente.

Las películas reutilizadas mostraron ser muy similares en cuanto a su actividad fotocatalítica, es por ello que muestran que tanto el proceso depósito como las películas delgadas son de buena calidad, por lo tanto las películas pueden ser reutilizadas sin ningún problema y pueden llevarse a niveles industriales y de gran escala.

El polvo comercial Degussa de TiO₂ resultó ser más eficiente al degradar la misma concentración del colorante (1x10⁻⁵M), en casi la mitad del tiempo que le demoró a la película delgada degradar totalmente al colorante, ya que el área superficial del polvo es mayor al no estar unido a la película delgada. Sin embargo, representa un paso adicional para la obtención del producto final,

pues se requiere la filtración del polvo que queda suspendido en el líquido. Además, durante este proceso de separación de las partículas de TiO_2 del medio acuoso hay una pérdida considerable del material catalizador pues queda atrapado en el filtro. La ventaja de degradar al colorante anaranjado de metilo utilizando películas delgadas de TiO_2 , es que no se tiene que hacer la separación del polvo de la solución degradada, lo cual implica un ahorro en recursos valiosos en el proceso de degradación.

6. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de TiO_2 por las técnicas de Spin Coating y Rocío Piroclítico. El estudio de caracterización por difracción de rayos X, confirmó que en las películas delgadas depositadas está presente la fase cristalina anatasa, la cual presenta la mayor actividad fotocatalítica de las tres fases cristalinas del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita), lo cual ayudó a tener una mayor eficiencia en la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo.

Las películas continuas, las cuales solo fueron producto del depósito y cuyo grosor fue de unos cientos de nanómetros, tuvieron una baja actividad fotocatalítica debido principalmente a que el área superficial del TiO_2 sobre la superficie de la película fue muy pequeña. Las películas delgadas depositadas por la técnica de Spin Coating y recubiertas con esferas de TiO_2 , tuvieron un aumento considerable en la actividad fotocatalítica en más de dos órdenes de magnitud, la degradación fue más rápida y eficiente que en las películas continuas, ya que el área superficial aumentó con la adición de las esferas de TiO_2 . Las películas delgadas cubiertas con polvo comercial Degussa de TiO_2 , resultaron ser ligeramente más eficientes que las esferas, ya que el tamaño de partícula es menor, por lo tanto el área superficial del polvo de TiO_2 es mayor y así su actividad. Sin embargo el polvo tiene menor adhesión al substrato que las esferas, las cuales permanecen sin menor cambio después de varios ciclos de prueba. Las películas delgadas con esferas que fueron reutilizadas, poseen una alta eficiencia en la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo, es por ello que las esferas de dióxido de titanio son una opción viable para incrementar el área superficial de las películas delgadas TiO_2 y así incrementar su eficiencia en la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo.

La eficiencia del polvo comercial Degussa en la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo es mayor que la que presenta cuando se encuentra adherido a la superficie de las películas delgadas. Esto se debe a que las partículas ancladas al substrato tienen menor contacto con la solución a degradar que cuando se encuentran en suspensión.

Con este estudio se puede concluir que las películas delgadas de TiO_2 modificadas superficialmente por las esferas de TiO_2 , degradan por completo en un tiempo y una tasa de reacción razonables al colorante anaranjado de metilo, son estables y pueden reutilizarse durante varios ciclos. Por lo tanto esta técnica puede llevarse a una escala industrial para la fotodegradación del colorante anaranjado de metilo, ya que no requiere de una gran inversión y los costos de operación son relativamente bajos. Es por ello que esta técnica esta dirigida a todas aquellas industrias textiles que no cuentan con un método viable para manejar sus desechos industriales y que desean no contaminar más el medio ambiente.

7. Bibliografía

[1] B. Hangler Consulting, Inc. *Prevención de la contaminación en la industria textil* [en línea]. Disponible en:

<http://www.monografias.com/trabajos16/contaminacion-textil/contaminacion-textil.shtml> [6 de agosto 2008].

[2] F. Harrelkas, et. al. *Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes*. Chemosfera, V. 72. 2008. p. 1816-1822.

[3] H. Mansilla, et. al. *Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil* [en línea]. Disponible en:

<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/20cap13.pdf>. [6 de febrero 2008].

[4] M. Kaneko y I. Okura. *Photocatalysis. Science and Technology*. Japan.: Kodansha y Springer. 2002. p. 11-12.

[5] B. Dongjin, et. al. *Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition*. Department of Materials Science, Korea University.: Journal of Hazardous Materials. V. 157. 2008. p. 209-219.

[6] F. Gracia, et. al. *Optical and crystallisation behavior of TiO₂ and V/TiO₂ thin films prepared by plasma and ion beam assisted methods*. Thin Solid Films. V. 429. p. 84-90.

[7] R. Dávila, et. al. *Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films*. Surface Science. V. 600. 2006. p. 3427-3435.

[8] X. Ping, et. al. *Hydrophilicity of TiO₂ films prepared by liquid phase deposition*. Thin Solid Films. V. 371. 2000. p. 148-152.

[9] M. Abou-Helal y W. Seeber. *Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst*. Applied Surface Science. V. 195. 2002. p. 53-62.

- [10] R. Boyer, et. al. *Titanium Alloys. Materials Properties Handbook*. United States of America.: ASM International. 1994.
- [11] Y. Oshida. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Great Britain.: Elsevier. 2007. p. 83-85, 91.
- [12] R. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. United States of America. CRC PRESS. 70th Edition. 1990. p. B140-B141, D90.
- [13] L. Klein. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. United States of America.: Kluwer Academia Publishers. 1994.
- [14] J. Brinker. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. United States of America.: Academic Press, Inc. 1990. p. 795-796.
- [15] M. Langlet y J. Joubert. *The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol*. C.N.R. RAO, Chemistry of Advanced Materials. Blackwell Scientific Publications. 1993.
- [16] M. Bizarro. *Propiedades de Aislamiento Eléctrico del Óxido Ternario ZrAlO Preparado por Rocío Pirofítico*. Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Director de tesis: Dr. Armando Ortiz Rebollo. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. 25 de Mayo, 2007.
- [17] J. Mohan. *Organic Spectroscopy: Principles and Applications*. India: Narosa Publish House. 2000. p. 117.
- [18] K. Kalantar. *Nanotechnology Enabled Sensors*. Springer. 2008.
- [19] C. Velazco, M.L. Ojeda. *TiO₂ Microspheres*. Artículo en preparación (2008).
- [20] O. Teruhisa, et. al. *Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*. Journal of Catalysis 203, 82–86 (2001).