



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Obtención de películas de ZnO con
nanopartículas de plata y evaluación de
sus propiedades fotoinducidas**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Niels Flores Hernández



DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

**CIUDAD DE MÉXICO
2021**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

“El único hombre que no se equivoca es el que nunca hace nada” - Johann Wolfgang Von Göthe -

Agradezco a Dios por haberme brindado la vida a través de mis padres, por su amor y su bondad infinita, ya que me obsequió, después de un momento de oscuridad, una oportunidad más para seguir adelante y seguir soñando.

Agradezco a mis padres José Misael y Martha Patricia, por su apoyo y sacrificio a lo largo de todos estos años, así como su paciencia para que lograra dar un paso más en mi vida y en mi trayectoria académica. También doy gracias por aquellos momentos de enseñanzas y consejos, los cuales forman parte de mi guía personal, y sobre todo, por su cariño y amor mostrado a lo largo de los años.

Agradezco a Selina, por ser parte de este logro, ser un impulso más para continuar y alcanzar este objetivo, porque a través de tu apoyo, cariño, paciencia, comprensión, amor, compañía, el vivir juntos momentos y experiencias, y todo lo que nos falta, se pudo formar una atmósfera de alegría y energía para lograr esto.

Agradezco a mis hermanas Camille y Catalina, por su compañía y por su manera tan simpática de motivarme en la conclusión de este último paso, y así, conseguir un logro más en la vida.

Agradezco a la familia Silverio Ramos por el apoyo, el haberme dado un espacio en sus vidas y haber sido parte de ese impulso para concluir con este objetivo.

Agradezco a todas aquellas amistades y conocidos, que fueron parte de un ciclo, y han estado presentes hasta el momento. Porque cada uno ha dejado una parte de su ser, compartiendo una enseñanza, dando apoyo y palabras de aliento.

Agradezco a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su paciencia, tiempo, apoyo y comprensión, así como el haberme brindado sus acertados consejos y observaciones, a través de sus conocimientos y enseñanzas, permitiéndome lograr dar un paso importante en mi trayectoria académica.

Agradezco a la UNAM y a la Facultad de Ciencias, porque me dieron la oportunidad de ser Universitario, abriendo sus puertas para empaparame de su grandeza, aprovechar las enseñanzas y el conocimiento que adquiriré a través de aquellos docentes y ayudantes que me permitieron abrir mi mente de una forma distinta. Y así, formarme como Físico, mostrándome el camino para entender lo más grande y lo más pequeño, y buscar el sendero hacia el conocimiento de nuestra naturaleza.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por haberme brindado el apoyo en todos los aspectos para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a DGAPA por el financiamiento otorgado a través de los proyectos PAPIIT IN108618 e IN106015

“Nuestra vida es como un sueño, pero en las mejores horas nos despertamos lo suficiente como para darnos cuenta de que estamos soñando. La mayor parte del tiempo, sin embargo, estamos profundamente dormidos” - Ludwig Wittgenstein -

¡Por mi raza hablará el espíritu!

¡México, Pumas, Universidad, Goya!

Obtención de películas de ZnO con nanopartículas de plata y evaluación de sus propiedades fotoinducidas

Índice

Resumen	3
Introducción	5
Objetivo General	7
Objetivos particulares	7
Capítulo 1. Marco Teórico	8
<i>1.1 Semiconductores</i>	<i>8</i>
<i>1.2 Óxidos Metálicos</i>	<i>12</i>
<i>1.3 Óxido de Zinc</i>	<i>13</i>
<i>1.4 Fotocatálisis</i>	<i>14</i>
<i>1.5 Películas delgadas</i>	<i>15</i>
Capítulo 2. Métodos Experimentales	17
<i>2.1 Síntesis y depósito de películas por Rocío pirolítico</i>	<i>17</i>
<i>2.2 Depósito de nanopartículas por sputtering</i>	<i>19</i>
<i>2.3 Caracterización por Perfilometría</i>	<i>19</i>
<i>2.4 Microscopía Electrónica de Barrido(MEB)</i>	<i>20</i>
<i>2.5 Difracción de Rayos X</i>	<i>22</i>
<i>2.6 Espectrofotometría UV-vis</i>	<i>24</i>
<i>2.7 Preparación de soluciones para depositar ZnO</i>	<i>24</i>
<i>2.8 Preparación de sustratos</i>	<i>25</i>

2.9 Depósito de películas (ZnO) y nanopartículas (Ag).....	26
2.10 Pruebas de fotocatalisis	27
Capítulo 3. Resultados y Análisis	29
3.1 Cantidad de película	29
3.2 Espesor y Rugosidad de la película	30
3.3 Difracción de Rayos X.....	31
3.4 Microscopía electrónica	32
3.5 Transmitancia de películas.....	37
3.6 Degradación de colorante	38
Capítulo 4. Conclusiones	43
Bibliografía.....	44

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo principal la obtención y uso de las películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) como fotocatalizadores, para degradar un colorante orgánico diluido en agua. Esto, con la finalidad de encontrar alternativas al tratamiento de aguas residuales que provienen de diversas actividades del sector industrial.

Se propuso esta alternativa ya que, como se sabe, la remoción de colorantes como los que se emplean en la industria textil es complicada, pues no son degradables por métodos convencionales de tratamiento de agua como son: filtros de arena, filtros de tierras diatomáceas, filtros empacados, filtros de carbón activado, entre otros. Esto, debido a que generan problemas ambientales muy severos. Dicha alternativa aplicada, cumplió con la principal idea de acelerar el proceso de degradación sin contribuir a la problemática de la contaminación, basándose en el uso del método llamado *fotocatálisis* [a].

El material fotocatalizador que se investigó, y se utilizó, fue el mencionado óxido de zinc (ZnO), aplicado para obtener una película delgada, la cual se depositó a través de la técnica de Rocío Pírolítico. Una vez obtenidas las películas de ZnO se realizó la caracterización de cada una de estas, obteniendo así su espesor y rugosidad. Así también, se logró analizar la transmitancia óptica para la obtención de su brecha prohibida, la cual estuvo alrededor de los 3.23 eV, y la determinación de la estructura del compuesto depositado se logró analizar a través de la difracción de Rayos X.

Ahora, con el objetivo de mejorar su actividad fotocatalítica y así lograr una mayor estabilidad catalítica del material, se realizó el depósito de nanopartículas de plata (Ag) mediante la técnica de sputtering, aplicado sobre las películas de ZnO. La cantidad de nanopartículas de Ag se controló a través de la variación del tiempo de depósito de las partículas eyectadas de un blanco de Ag. Se obtuvieron siete tiempos de depósito diferentes para lograr distintas cantidades de nanopartículas depositadas sobre el ZnO. Al finalizar los depósitos se determinó la morfología de cada muestra, utilizando la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Se realizó la caracterización de las películas mediante pruebas fotocatalíticas, midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo, la cual se hizo bajo una concentración de $1 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$, utilizando luz UV. Dichas muestras se sometieron a pruebas de 5 ciclos de degradación, cada una de tres horas. Esto sirvió para observar el comportamiento de su estabilidad y eficiencia para su uso de forma rigurosa. La mayor eficiencia lograda fue con las muestras ZnOAg2 y ZnOAg3 (con los dos primeros tiempos de depósito de plata, respectivamente), alcanzando casi el 100 % de degradación del colorante.

Por ende, observando los tiempos de exposición y de eficiencia, se determinó que la muestra ZnOAg3 obtuvo una mejor respuesta, por lo que se determinó reproducirla manteniendo las mismas condiciones de depósito. De igual forma, se sometieron a los mismos procedimientos de degradación y análisis, pero esta vez bajo la irradiación de tres distintos tipos de luces (simulador de luz solar, UV y blanca), para así determinar el mejor comportamiento sometidas a distintas intensidades y frecuencias de radiación.

Se logró observar que, al usar luz blanca, se obtenían porcentajes muy bajos de degradación, aproximadamente entre 2.5 % y 12.5 %. En los casos de luz UV y solar, lograron alcanzar el 99 % de degradación, es decir, casi un 100 %. Pero, por eficiencia tomando como parámetros el tiempo de exposición y los ciclos, se determinó que aprovechando la luz solar se obtienen resultados muy favorables para utilizarse como método alternativo para la remoción de colorantes.

Introducción

La contaminación en el medio ambiente ha sido una problemática de interés mundial. Es bien sabido que el medio en el que nos desarrollamos es un sistema endeble donde la propagación directa de la polución es muy nociva, lo que se puede considerar como artífice de graves afecciones.

En la necesidad de la preservación del ambiente y evitar dichos problemas de salud, como resultado de la misma polución, se ha llevado a cabo una intensa búsqueda de métodos eficientes para erradicar los compuestos químicos que rompen con el equilibrio del medio. Esto es, la contaminación del agua ha sido el detonante en la búsqueda de minimizar los impactos ambientales causados por las industrias o las aguas residuales, para ello se analiza, como caso de estudio particular, las graves implicaciones que tienen las aguas téxtiles en la actualidad.

Existen ciertos procesos biológicos convencionales, como los tratamientos aerobios y anaerobios, por ejemplo: lodos activados o el uso de bacterias, respectivamente, entre otros. Dichos procesos biológicos muchas veces no logran resultados convincentes en la remoción de contaminantes difíciles de eliminar, por lo cual no se logra un grado de pureza ideal. Es por eso que se buscan alternativas para hacer eficiente el proceso de eliminación de contaminantes, por ello proceder a utilizar procesos de oxidación avanzada (POA), como alternativas tecnológicas, es decir, acciones que garanticen la solución, si no definitiva, al menos la disminución significativa de la misma [1].

Otros procesos con los cuales se busca purificar el agua potable, se realizan en plantas tratadoras o depuradores, debido a que no existe un método universal para dicha purificación, ya que mucho depende del tipo de contaminante y el uso que se le va a dar, como son: el recreativo, agricultura, industrial o el mismo consumo humano. Se consideran los procesos de: tamizado, sedimentación, aireación, filtración y cloración, aunque surge el inconveniente de no lograr la degradación del colorante en su totalidad, generando residuos que suelen ser iguales o más contaminantes que los iniciales [2].

Esta es la razón por la cuál los POA se aplican en el pre-tratamiento o post-tratamiento, procesos de oxidación reconocidos por una alta eficiencia en su aplicación, logrando degradar una gran variedad de contaminantes, debido a la acción de radicales hidroxilos, los cuales presentan un potencial alto de oxidación [3]. Algunos de los POA son: fotocátalisis, ozonización, fotólisis, peróxido de hidrógeno, oxidación electroquímica, ultrasonido, plasma no térmico, etc.

Dentro de estos procesos, la fotocátalisis tiene un interés muy importante, ya que es el más viable debido al uso de semiconductores como catalizadores, los cuales son de bajo costo en relación con los reactivos, comúnmente usados en otros procesos que se llevan a cabo con la misma finalidad. Su efectividad radica en la facilidad para mineralizar compuestos orgánicos.

El presente trabajo tiene como objetivo aplicar la fotocátalisis, utilizando como catalizador películas delgadas de óxido de zinc (ZnO), elemento seleccionado en la búsqueda alternativa para el tratamiento de aguas residuales (contaminadas con colorantes). Por lo que, se requerirá de mejorar las propiedades de las películas, esto es, añadiendo nanopartículas de Ag para mejorar su eficiencia en el proceso de degradación del colorante.

El ZnO es un semiconductor cuya brecha de energía prohibida es de 3.2 eV, lo que le permite absorber luz en la región ultravioleta del espectro electromagnético para excitarse. Además, las posiciones de su banda de valencia y su banda de conducción son adecuadas para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción. Esta característica le otorga una gran importancia como fotocatalizador. Por otro lado, las nanopartículas metálicas en un semiconductor pueden actuar como trampas de electrones que evitan la recombinación de los portadores fotogenerados.

Se sabe que, de todos los nanomateriales que se utilizan en productos, las nanopartículas de plata (Ag) son las que tienen un mayor grado de comercialización. Esto se debe a que muestran interesantes propiedades catalíticas que en general se relacionan con su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula.

Su notable uso es gracias a sus extensas aplicaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías como: en electrónica (circuitos eléctricos, partículas para la alta densidad de almacenamientos de datos), medio ambiente (tratamientos de agua), ingeniería (sensores químicos, recubrimientos resistentes a la abrasión, mejora estructural y física de polímeros, así como de materiales compuestos), energía (catalizadores ambientales), etc. Esto genera un interés en su incorporación, para este trabajo, como una aplicación alternativa y amigable con el medio ambiente. Su aplicación se extiende debido también a las propiedades que poseen, esto es, a una mayor relación de superficie-volumen, por lo que se obtiene mayor área de contacto con el entorno o, con el mismo material donde se depositan.

Ahora, la morfología de las nanopartículas de plata (Ag) depende principalmente de los parámetros de depósito, como: temperatura, método de depósito, flujo del material, crecimiento, presencia de un sustrato, etc.

Por último, destacan también por su potencia y versatilidad, así como su fotoactividad, ya que pueden utilizarse en procesos de tratamiento ambiental, como en la catálisis, por lo que permite que su aplicación mejore las propiedades de las películas ZnO.

Objetivo General

Obtener películas delgadas de óxido de Zinc (ZnO) mediante el método de rocío pirolítico, y adicionar nanopartículas de plata (Ag) por medio del método de sputtering para mejorar sus propiedades fotocatalíticas. A través de este proceso comprobar su eficiencia en la degradación de un colorante de prueba.

Objetivos particulares

- * Depositar películas delgadas de ZnO mediante la técnica de rocío pirolítico.
- * Agregar nanopartículas de plata (Ag) a la superficie de las películas mediante la técnica de sputtering variando el tiempo de depósito para controlar la cantidad de dichas nanopartículas en la superficie.
- * Realizar caracterización morfológica, estructural y óptica de las películas.
- * Determinar la concentración óptima de nanopartículas de Ag que mejoren la actividad fotocatalítica.
- * Exponer las películas a ciclos de degradación, observando el cambio en la eficiencia de cada una.
- * Reproducir la muestra con la mejor propiedad fotocatalítica para realizar pruebas de degradación con diferentes tipos de luz (UV, blanca, solar).

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Semiconductores

Los semiconductores son un grupo de materiales que tienen propiedades conductivas entre los metales y los aislantes. También tienen una estructura de banda de energía en la que, la banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero absoluto, se separa de otra que está totalmente vacía, por medio de una región angosta de energías prohibidas [4].

Esto es, como se puede observar en la figura 1, a temperatura ambiente ($T \approx 300\text{ K}$), en el semiconductor la energía térmica transferida a un electrón de la red, es del orden de $\approx 0.025\text{ eV}$, valor obtenido a través de un cálculo estadístico, muestra que esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia, pueda "saltar" a la banda desocupada.

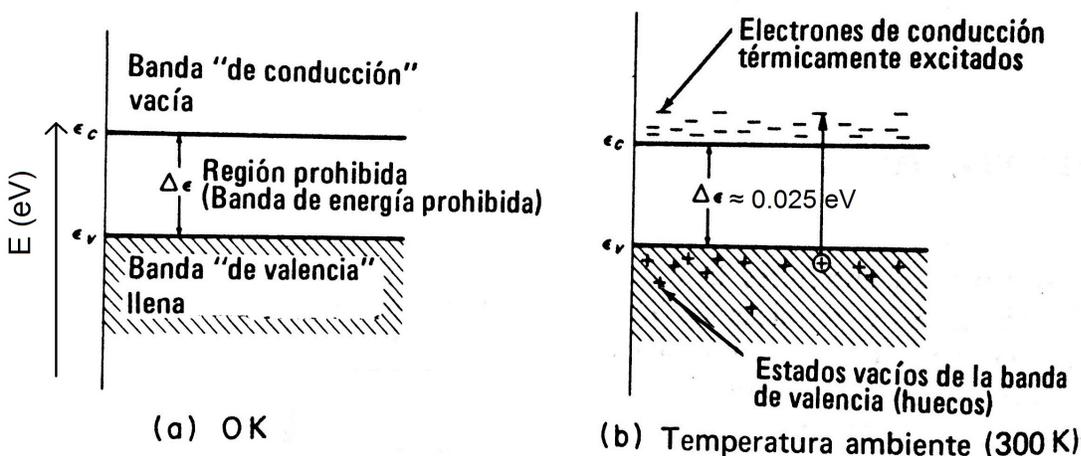


Figura 1: Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

Sin embargo, a temperatura nula ningún electrón podrá ocupar la banda superior, por lo que a $T=0\text{ K}$, los semiconductores son materiales aislantes, donde el ancho de banda prohibida es menor que 1 eV , por lo que, se pueden definir como semiconductores de banda prohibida angosta. Es por ello que, la excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la de conducción lo convierte en un electrón libre.

Ahora, para comprender el comportamiento que existe en las bandas cuando un electrón es excitado, la teoría cuántica explica que, cuando los átomos están aislados, unos de otros, tienen niveles de energía discretos.

En el caso en que se considere una gran cantidad de átomos, la situación es diferente, ya que, al tomar un conjunto de N átomos diferentes, que al inicio se encontraban aislados, cuando se aproximan gradualmente para formar una red cristalina entre sí, hay cambios en su estructura electrónica como las siguientes:

1. Las funciones de onda electrónicas comienzan a traslaparse y la interacción entre ellas ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.
2. En un sólido macroscópico, N es el orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados 'banda', teniendo un espaciamiento casi continuo dentro de una banda.
3. Las bandas de energía, llamadas también 'bandas permitidas', se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas prohibidas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido, como se aprecia en la figura 2 [b].

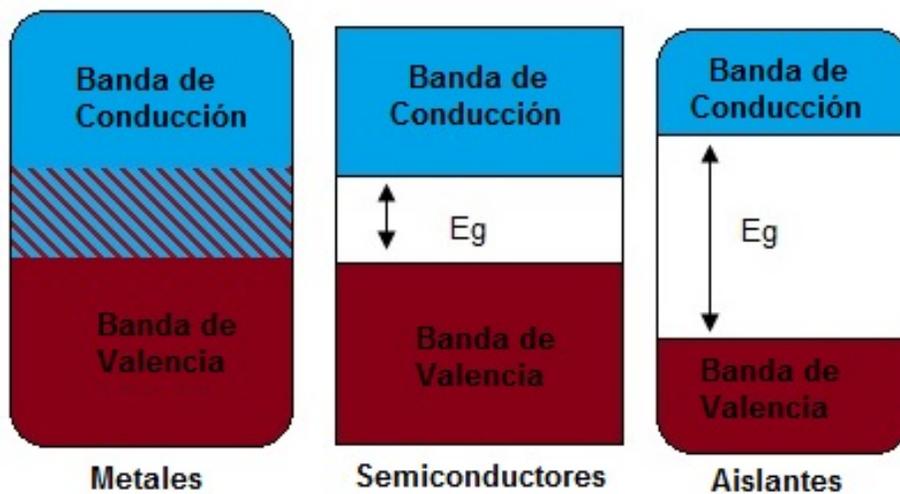


Figura 2: Las bandas de energía para: metales, semiconductores y aislantes

Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son aquellos en los que la concentración de electrones y huecos es la misma, debido a que la excitación de un electrón origina un solo hueco. Dichos huecos y electrones creados de esta forma, a menudo se les denomina *portadores intrínsecos de carga*, donde la concentración de electrones y huecos debe ser siempre la misma, esto debido a que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente solo un hueco.

Ahora, observando la figura 3, en la parte baja de la banda de conducción y la parte superior de la de valencia muestran una dependencia, lo que conlleva a que el comportamiento de la población de huecos y electrones en estas regiones sea fundamentalmente como el de una partícula libre [5].

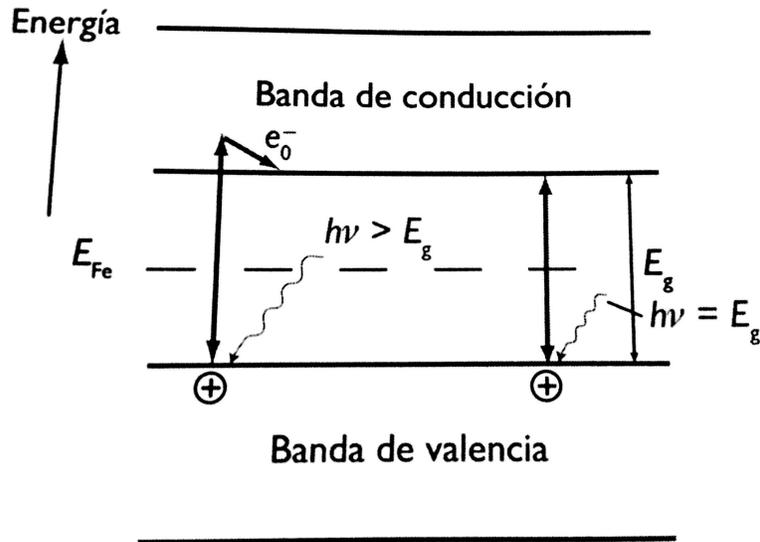


Figura 3: Fotogeneración de pares electrón-hueco en un semiconductor intrínseco

Esto se debe a que, en general, un semiconductor se excita con cualquier tipo de energía, principalmente térmica. Algunos materiales pueden hacerlo con luz, por ende, cuando se ilumina un semiconductor de este tipo con fotones de energía ($h\nu$), igual o mayor que el intervalo de energías prohibidas (E_g), estos fotones son absorbidos, y su energía se emplea para (como ya se ha mencionado) impulsar electrones desde la banda de valencia a la de conducción, es decir, sirven para la ruptura de enlaces, por lo que deja pares de electrón-hueco que se mueven caóticamente por difusión a través de la red hasta que llegan al punto de encontrarse, regenerando los enlaces rotos y desprendiendo la energía en forma de calor. Por lo que, para el caso en el que $h\nu > E_g$ la diferencia de energía $h\nu - E_g$ se transforma en calor que incrementa la temperatura del material [6].

Semiconductores extrínsecos

Se les nombra semiconductores extrínsecos o dopados a aquellos en los que el número de portadores positivos (huecos) es distinto al número de portadores negativos (electrones). Esto ocurre cuando se introducen átomos de impurezas a la red cristalina del semiconductor. Si los portadores mayoritarios son de carga negativa, se tiene un semiconductor **tipo n**, mientras que si los portadores de carga mayoritarios son positivos, se tiene un **tipo p**.

Ahora, como puede observarse en la figura 4, los semiconductores extrínsecos en función del tipo de dopante pueden ser semiconductores dopados de *tipo p* o *tipo n*.

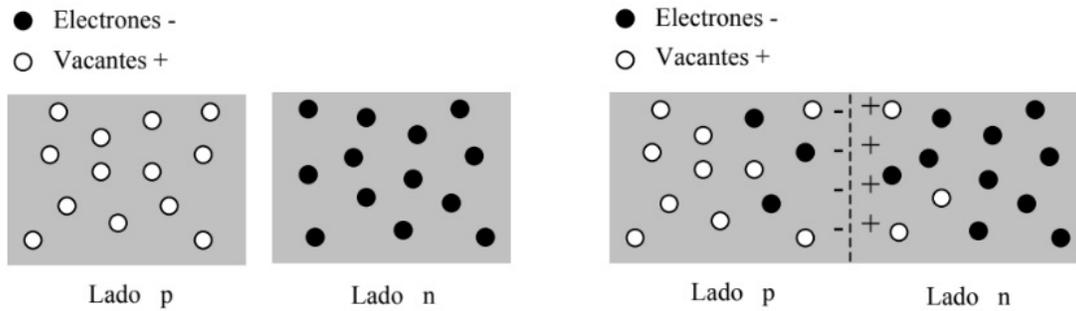


Figura 4: Unión *pn*, donde la diferencia de sus concentraciones da como resultado que las vacantes se transfieren del lado *p* al *n* y los electrones se difunden del lado *n* al *p*.

Tipo *p*

Cuando un electrón se transfiere con facilidad desde la banda de valencia hasta un nivel donde son aceptados, se crea una *vacante positiva* en la banda de valencia, por lo que, en este tipo de semiconductores solamente consiste básicamente en la transferencia de vacantes positivas, denominándolos semiconductores del *tipo-p*.

Tipo *n*

En el caso en el que un átomo cede electrones, se les nombra *átomos dadores*; este tipo de semiconductores implica fundamentalmente un movimiento de electrones a través de la banda de conducción. Este tipo de semiconductores se denomina de *tipo-n*, ya que la cantidad de electrones es mayor que la de los huecos. Los semiconductores pueden ser “*portadores mayoritarios*” o “*portadores minoritarios*”, como se puede observar en la figura 5.

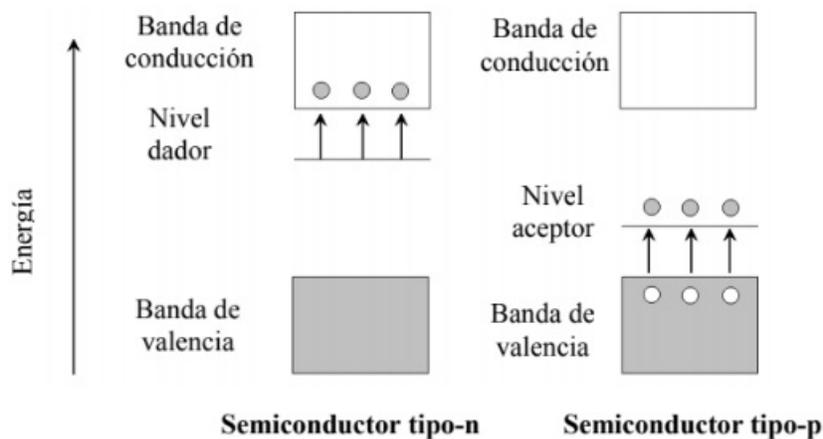


Figura 5: Semiconductores extrínsecos *tipo-n* y *tipo-p*

1.2 Óxidos Metálicos

Los óxidos metálicos, en la actualidad, han tenido un crecimiento importante en su uso debido a sus destacadas propiedades químicas, físicas y electrónicas, comparadas con las de otros materiales. Son materiales versátiles que pueden ser usados para aplicaciones en pro a la solución de los problemas en el medio ambiente, así como en el tratamiento del agua, entre otras, proyectando un crecimiento elevado en sus aplicaciones. Esto debido a su capacidad para generar portadores de carga cuando se les estimula con la cantidad de energía requerida. Dicha disposición en su estructura electrónica, propiedades de absorción de luz, y las características de transporte de carga de algunos (la mayoría no son fotocatalizadores) de los óxidos metálicos, han hecho posible su aplicación como fotocatalizadores.

Para ello un sistema fotocatalítico ideal con características significativas son: un semiconductor con una brecha prohibida adecuada, esto es, que la energía para excitar electrones a la banda de conducción sea del orden de la energía de la luz UV o visible. También se requiere de una morfología adecuada, una amplia superficie de contacto, estabilidad y reutilizabilidad. Teniendo dichas características, siguen procesos fotocatalíticos similares como la absorción de la luz, la cual induce al proceso de separación de cargas con la formación de huecos positivos, capaces de oxidar sustratos orgánicos.

En este proceso, un óxido metálico es activado ya sea con luz UV, luz visible o una combinación de ambos, logrando así que los electrones fotoexcitados sean proyectados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, formando así un par hueco-electrón (h^+/e^-). El par fotogenerado (h^+/e^-) es capaz de reducir y/u oxidar un compuesto absorbido en la superficie del fotocatalizador.

La actividad fotocatalítica del óxido metálico proviene de dos fuentes: i) generación de radicales OH por oxidación de aniones OH^- , ii) generación de radicales como aniones, los cuales pueden reaccionar con contaminantes para degradarlos, o de otra forma, los transforman en subproductos menos nocivos. Entre los óxidos metálicos se encuentran el TiO_2 , ZnO , los cuales son abundantes en la naturaleza, siendo usados de forma extensiva como fotocatalizadores, particularmente en la *fotocatálisis heterogénea* desde hace varios años. Esto debido a su excepcional estabilidad en gran variedad de condiciones, así como su capacidad de generar portadores de carga, como ya se mencionó, cuando son estimulados con la cantidad requerida de energía luminosa.

La combinación favorable de sus estructuras electrónicas, de sus propiedades de absorción de luz, así como sus características en el transporte de cargas, y su capacidad de mantenerse excitados, han hecho posible la aplicación de los óxidos metálicos como fotocatalizadores.

La fotocatalisis heterogénea ha obtenido una creciente atención como uso alternativo a las tecnologías convencionalmente empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas. Dicho proceso incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc; por lo que puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas [d].

El proceso fotocatalítico se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores en presencia de las sustancias contaminantes que requieran degradarse. La extensa cantidad de contaminantes que pueden ser eliminados mediante el uso de estos tratamientos, y la posibilidad de utilizar radiación solar, la hace una técnica con gran potencial.

Así, la fotocatalisis heterogénea al emplear óxidos metálicos como los antes ya mencionados, ha demostrado su eficiencia degradando un amplio rango de contaminantes dentro de compuestos biodegradables para eventualmente mineralizarlos a dióxido de carbono y agua. Por lo que, los óxidos metálicos pueden ser usados como fotocatalizadores para descomponer compuestos tóxicos orgánicos, así como para prevenir el empañamiento de vidrio e incluso para dividir el agua en oxígeno e hidrógeno [7].

1.3 Óxido de Zinc

Las propiedades fotocatalíticas de recubrimientos inorgánicos como las del ZnO son muy conocidas, debido a la eficaz oxidación de compuestos orgánicos en presencia de luz UV. Se sabe que el óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor del tipo *n*, que ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas.

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la sal de roca, como se visualiza en la figura 6. En condiciones normales, la estructura cristalina más estable es la hexagonal tipo wurzita, con parámetros de red $a = 0.325$ nm y $c = 0.5291$ nm y siendo la fase más consistente, ya que la diferencia de electronegatividades entre el zinc(1.65) y el oxígeno(3.5) produce un alto grado de ionicidad.

La estructura de blenda de zinc puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl), puede obtenerse a presiones relativamente altas.

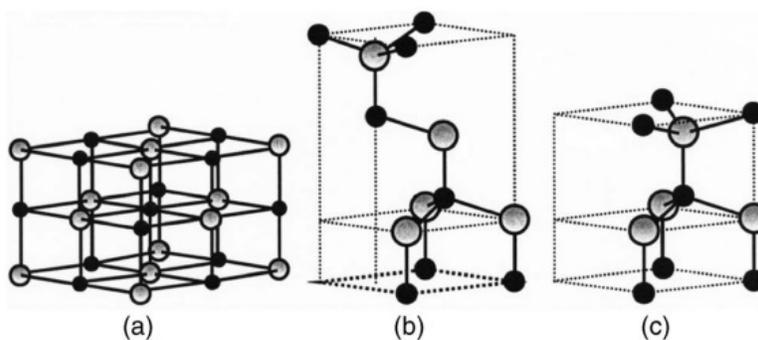


Figura 6: Estructuras cristalinas del ZnO. a) sal de roca cúbica b) blenda de zinc cúbica c) wurzita hexagonal

El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.2 eV y una alta energía de enlace de 60 meV. Tiene una alta conductividad eléctrica, así como una buena estabilidad térmica y química, en comparación de muchos otros materiales, siendo capaz de operar a más altas temperaturas, más que el germanio o el silicio, lo que le permite funcionar en ambientes más hostiles, haciéndolo resistente a la radiación.

Debido a sus estructuras en baja dimensionalidad, se pueden obtener múltiples nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibras, etc.

1.4 Fotocatálisis

Como ya se ha mencionado, el tratamiento de los efluentes puede ser un objetivo complejo, debido a que algunos procesos convencionales, son ineficaces, como es el caso de la eliminación del color, debido a la toxicidad de las estructuras polifenólicas. En circunstancias similares, en presencia de productos orgánicos recalcitrantes de origen industrial, los procesos de oxidación avanzada o fotooxidación, se presentan como una solución sencilla y eficaz para tratar estos efluentes complejos. Uno de los ejemplos de estos procesos que presentan mejor aceptación, debido a su consistencia en la fotooxidación es la fotocatálisis.

Los procesos de oxidación avanzada en general tienen como objetivo la formación de radicales hidroxilo (OH), los cuales son muy reactivos debido a su elevado potencial de oxidación; para ello se hace uso de catalizadores, los cuales pueden ser óxidos semiconductores como: ZnO, TiO₂, Al₂O₃, etc.

Dichos radicales, en presencia de materia orgánica, desencadenan una serie de reacciones químicas que dan como resultado la mineralización completa de los compuestos orgánicos en CO₂ y H₂O. Entonces, la fotocatálisis es un método eficiente en la destrucción de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. Esto ocurre debido a la presencia de un semiconductor fotocatalítico. Cuando absorbe fotones con energía igual o mayor a su ancho de banda prohibida (gap), lleva al transporte de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dando origen a los pares electrón-hueco.

Los huecos y electrones formados en agua y oxígeno respectivamente, reaccionan para formar radicales libres muy reactivos en la superficie del semiconductor dando como resultado la degradación de varios contaminantes orgánicos. Los electrones reaccionan con moléculas aceptadoras, tales como el O₂, produciendo un radical superóxido (O₂⁻), y los huecos con moléculas donadoras, como el H₂O, generando así el radical hidroxilo (OH). Véase figura 7.

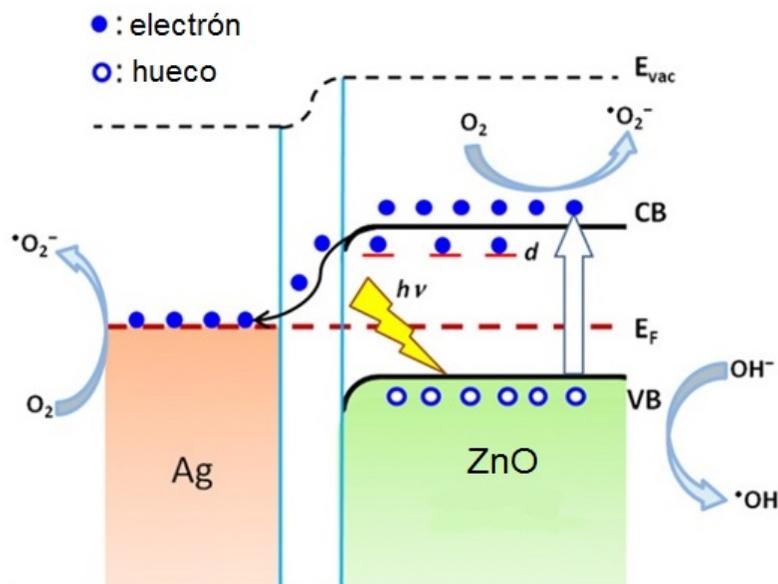
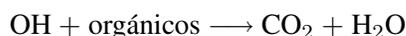
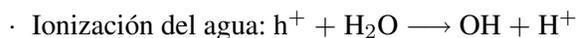
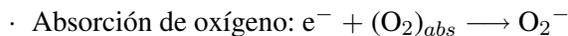


Figura 7: Procesos llevados a cabo en la fotocatálisis

Los radicales hidroxilos son los principales agentes para la mineralización del contaminante debido a su alta capacidad oxidativa de $E_0 = 2.8 \text{ eV}$.

A continuación se muestran las reacciones llevadas a cabo para este proceso:



Algunas características sobresalientes de la fotocatalisis que la hacen ideal al tratamiento de efluentes acuosos contaminados son:

- El proceso se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.
- El oxígeno necesario para la reacción, puede ser tomado directamente de la atmósfera.
- Reutilización del catalizador (ZnO).
- El catalizador puede depositarse a diferentes tipos de sustratos (películas delgadas de ZnO en sustratos de vidrio).
- Se pueden hacer pruebas en flujos continuos.

1.5 Películas delgadas

Reciben el nombre de películas o láminas delgadas aquellas porciones de material sólido bidimensional cuyo espesor sobrepasa algunos micrómetros. Las películas delgadas pueden realizarse con diversos tipos de materiales, ya sean metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas. Pueden obtenerse utilizando una gran variedad de técnicas, dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato.

Se utilizan distintos métodos para su preparación, basadas en la deposición física o química. Por ejemplo: técnicas convencionales de estado sólido, evaporación por haz de electrones, descarga plasmática reactiva, depósito químico de vapor (CVD), depósito de vapor electroquímico, depósito químico de vapor asistido por flama (FACVD), depósito directo de nanopartículas, erosión catódica (Sputtering), ablación láser (PLD), haz molecular epitaxial (MBE), CVD asistido por aerosol (AA-CVD), sol-gel, etcétera.

Estos métodos se clasifican como físicos o químicos, según la interacción del precursor con el sustrato.

En las técnicas físicas (PVD), se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante el aumento de temperatura o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. En el caso de las técnicas químicas (CVD), se comienza directamente con el uso de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor), los cuales mediante la reacción dan un producto nuevo que se condensa y se deposita en forma de película delgada sobre el sustrato.

Otras técnicas incluyen la oxidación térmica a altas temperaturas, y la oxidación anódica.

El utilizar la solución química del polvo precursor para la obtención de las películas, genera ciertas ventajas y desventajas. Como ventajas se puede tener:

- a) Producir películas uniformes, con buena reproductibilidad y adhesión, con tasas de depósitos altamente razonables.
- b) Se pueden depositar de forma uniforme sobre sustratos en formas complejas.
- c) Se puede tener un mayor control al momento de hacer la estructura cristalina, así como en su morfología superficial.

Y, como desventajas:

- a) Variación en el aprovechamiento máximo de la solución diluida al presentar pérdidas, no significativas, durante el proceso de depósito, a través de los materiales por los cuales es transportado.

El espesor de las películas delgadas, depende mucho de la cantidad de material que pueda ser depositado, además de la duración del proceso del mismo depósito. A partir de una fuente individual de evaporación, el espesor de las películas delgadas producidas, es limitada por el depósito de componentes compuestos a una presión de vapor elevada. Se usan cantidades moderadas de la sustancia a depositar para el proceso de condensación, tomando ventaja del periodo de estabilización del medio a una elevada temperatura, ofreciendo la posibilidad de obtener un espesor mayor a $1\mu\text{m}$.

El depósito de películas delgadas homogéneas para espesores considerables (por encima de varios μm), puede presentar ciertas dificultades debido a la larga duración del proceso de condensación del material. Siendo así de mucha importancia el mantener las condiciones, previniendo el sobrecalentamiento de los sustratos debido a la alta temperatura de la fuente.

Por ende, para obtener diferentes características, o aspectos más complejos en las propiedades de las películas, se requerirá de realizar los depósitos por ambos métodos (físicos y químicos) [8].

Capítulo 2. Métodos Experimentales

Después de una breve descripción de los fundamentos teóricos a tratar, en este capítulo se van a explicar de manera concisa los métodos experimentales como el rocío pirolítico y el sputtering (para el depósito de las películas) y las técnicas utilizadas para la caracterización de dichas películas (como perfilometría, difracción rayos 'X', etc.). También se describirá el uso de la espectrofotometría para determinar el porcentaje de degradación del colorante en función de la medición de la absorbancia del mismo.

2.1 Síntesis y depósito de películas por Rocío pirolítico

Rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico, se considera una técnica sencilla y de costo relativamente bajo, además de ser compatible con el depósito de películas semiconductoras en área grande, esto es, que la convierte en una técnica fácilmente escalable y atractiva a nivel industrial.

El rocío pirolítico está basado en el efecto de pirólisis de un aerosol el cual, al ser depositado en un sustrato, reacciona químicamente, siendo permisible la descomposición térmica del compuesto a tratar. El depósito de la película delgada depende de condiciones como la temperatura del sustrato, la composición de la solución precursora, los flujos de aire y solución, los cuales se controlaron a través de la campana.

Debido a que la forma de producir el rocío es a partir de un nebulizador neumático, recibe el nombre de rocío pirolítico neumático (ver figura 8).[5]

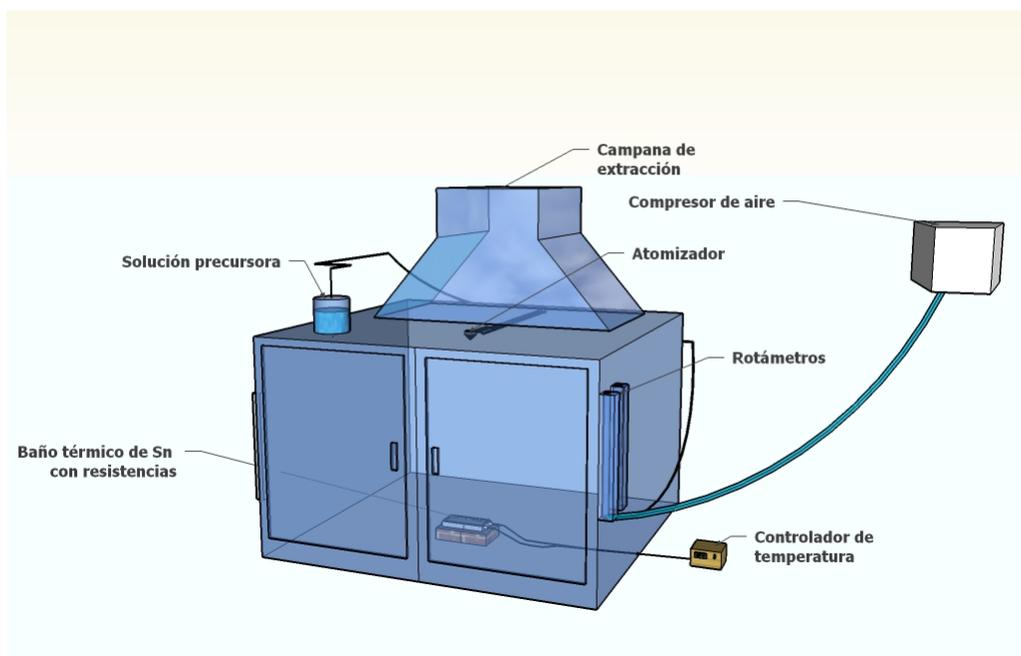


Figura 8: Sistema de depósito por medio de rocío pirolítico

El equipo consiste en:

1. Atomizador o rociador
2. Placa Calefactora o Baño Térmico
3. Controlador de Temperatura
4. Compresor de aire
5. Rotámetro para flujos (de aire y solución precursora)
6. Mangueras de distribución de flujo
7. Solución precursora
8. Extractor

Las características obtenidas en las películas depositadas conllevan una dependencia en función de varios parámetros, los cuales son:

∞ Temperatura del sustrato.

La temperatura es un elemento fundamental en el depósito de las películas, ya que favorece la evaporación del disolvente y la homogeneidad de la película. Es por ello que debe mantenerse a una cantidad constante ($\approx 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

∞ Flujo de solución.

Este factor figura en la determinación de la cantidad de material que llega al sustrato. Esto debido a que influye en la morfología de la película, ya que afecta la velocidad de las reacciones que se llevan a cabo sobre el sustrato para formar la película.

∞ Flujo de aire.

El control del flujo de aire, tendrá importancia en la formación del tamaño de las gotas que serán rociadas. Donde la presión que éste ejerce para el depósito, debe de ser tal, que no se formen gotas muy grandes. Además de que el aire administrado no provoque el movimiento excesivo de los sustratos.

∞ Distancia entre el sustrato y el rociador.

La distancia existente entre el sustrato y el rociador puede influir en la formación de la película, así como en el área que puede recubrir el spray y la cinética de formación del material.

Por último, la solución precursora: *es el elemento de mayor importancia en el proceso del depósito, ya que las propiedades de ésta dependen mucho del solvente y de la sal con la que se va a llevar a cabo la solución, al igual que de las concentraciones de ambas. Otras características importantes son la morfología y la cristalinidad, ya que se espera que el aglutinamiento en el transporte de la solución no se exceda, y esto provoque que la formación de la película se desarrolle de manera lenta o que quede de manera amorfa e incompleta [10].*

2.2 Depósito de nanopartículas por sputtering

Sputtering

Esta técnica, también es llamada *pulverización catódica*, es principalmente un proceso de bombardeo iónico. En esta técnica los iones formados en un plasma bombardean una superficie llamada blanco, los cuales son acelerados hacia el material que se desea depositar mediante un campo eléctrico.

El plasma formado se obtiene a partir de partículas energizadas de gas argón (Ar), mediante una diferencia de potencial (500-1000 V). Los átomos del gas se ionizan, donde dichos iones de gran masa inciden sobre la superficie del blanco de plata (Ag) y colisionan contra sus átomos, generando así una nube de partículas que se depositan sobre las películas de ZnO (ver figura 9).

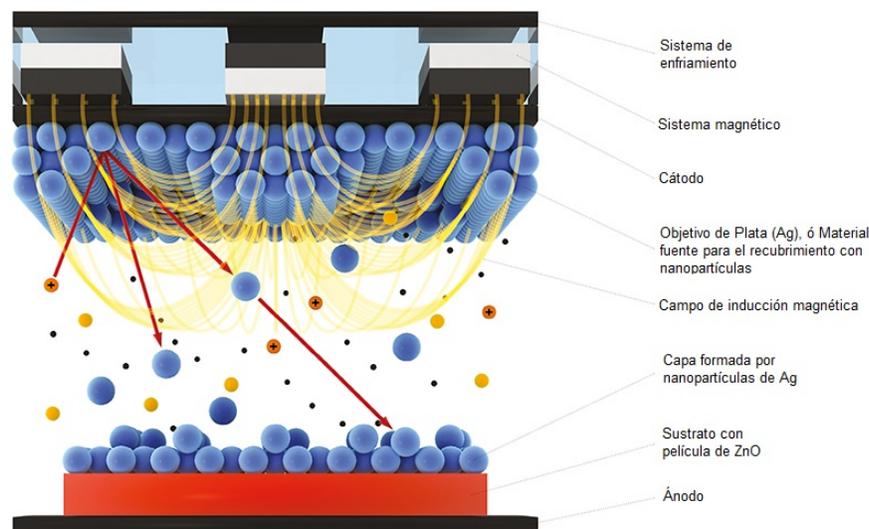


Figura 9: Sistema de depósito de nanopartículas de Ag por el método Sputtering

2.3 Caracterización por Perfilometría

Perfilometría

La primera caracterización por la que se ve sometida la película de ZnO, es a través de la perfilometría. Este método se utiliza para la medición o análisis del espesor y rugosidad de las superficies de las películas depositadas. Para ello, se utiliza el perfilómetro mecánico o de contacto, el cual es muy aceptado y sencillo de utilizar, ya que es independiente de la superficie.

La resolución con la que realiza la medición, puede ser de un radio muy pequeño, aproximadamente del rango de nanómetros a micrómetros, donde una aguja es desplazada a lo largo de la superficie de la película con velocidad constante.

La punta se coloca a una distancia de separación considerable del escalón (formado por el límite entre el sustrato que no tiene película y la película sobre el mismo sustrato), esto es para que al ajustarse, no comience a hacer la medición inmediatamente sobre la película (figura 10). El ajuste se hace mediante el microscopio estereoscópico, que se encuentra instalado en el perfilómetro, para que así logremos obtener el espesor de la película depositada [e].



Figura 10: Perfilómetro para obtener el espesor y rugosidad de las películas

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un buen método que se adoptó para el estudio de la morfología de las superficies. Su funcionamiento se basa en la interacción de un haz de electrones que recorre o 'barre' una determinada área sobre la superficie de la muestra. La imagen que arroja ese análisis, nos brinda información morfológica, topográfica y composicional de las superficies de las película depositadas [f].

En el microscopio electrónico de barrido (figura 11) se encuentra la parte principal llamada columna de electrones, la cual está constituida de la siguiente forma:

- ↪ **Cañón de electrones:** *tiene un funcionamiento mediante un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación.*

- ↪ **Sistema de lentes electromagnéticas:** *es el encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.*

- ↪ **Sistema(s) de barrido:** *su funcionamiento es hacer recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.*
- ↪ **Sistema(s) de detección:** *permite captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra, transformándolo así en una señal eléctrica.*
- ↪ **Salida:** *es una conexión a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funciones se realicen de manera correcta.*

Ahora, cuando el haz electrónico atraviesa la columna y llega a la muestra, el generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que recorra la muestra de punto a punto. El resultado es una interacción de electrones incidente con los átomos que componen la muestra, generando señales, las cuales son captadas por detectores específicos para cada una de ellas.

El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla (CRT). El barrido del haz se sincroniza con el barrido del CRT produciendo una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT, es decir, cada punto generado por el haz de electrones será proyectado directamente como un punto sobre el monitor, lo que producirá una imagen de la topografía de la superficie de la película.

La interacción haz incidente-muestra, produce una variedad de señales, las cuales brindan distinta información sobre la superficie de la muestra, por lo que pueden ser captadas por sus correspondientes detectores.

- ↔ **Volumen de excitación primaria:** *esto es, cuando un haz de electrones colisiona contra una muestra, donde los electrones incidentes penetran en el material a una distancia que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que componen la muestra; así, la región en la cual los electrones penetran la muestra se conoce como volumen de excitación primaria.*
 - En el volumen de excitación primaria, ocurren interacciones que generan señales tales como:
 - ↔ **Electrones secundarios:** *son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas, los cuales poseen una baja energía (<50 eV), brindando así una imagen de la morfología superficial de la muestra [11].*

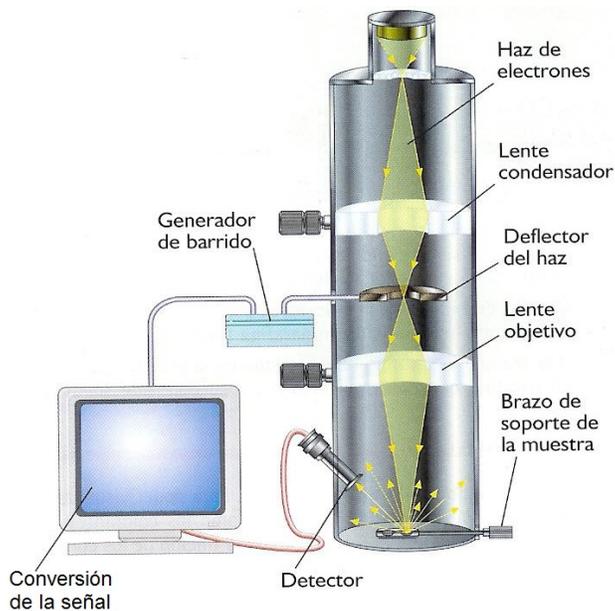


Figura 11: Microscopio de Barrido Electrónico

2.5 Difracción de Rayos X

Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de señal que se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente; así, el hueco es ocupado con un electrón más externo. En este salto, el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (Rayos X). El espectro de la radiación depende de las estructuras de los niveles, por eso cada elemento posee su propio espectro de radiación X. Los espectros de rayos X son bastante simples y varían regularmente de un elemento a otro [12, 13].

El proceso de dispersión, consiste en que un átomo absorbe ondas incidentes planas y emita ondas esféricas de la misma frecuencia. Un haz monocromático de rayos X se dispersará en todas direcciones, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente (es el reforzamiento de las ondas dispersadas, sumando sus amplitudes, debido a que se encuentran en fase tanto los máximos como los mínimos), mientras que que en otras, interferirán destructivamente (donde las ondas dispersadas, se encuentran desfasadas, lo que genera que se anulen las amplitudes) [14].

La difracción de los rayos X puede explicarse mediante la Ley de Bragg (ver figura 12), es decir, la relación entre los ángulos observados en los haces difractados. Las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos atómicos, cada uno refleja una pequeña porción de la radiación, comportándose como un espejo. Los haces solamente aparecen cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren constructivamente, si no se cumple, entonces consideramos que es una interferencia no constructiva. Considerando una serie de planos paralelos, separados por distancias iguales d , la radiación incide según el plano. La diferencia entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es de $2d\sin\theta$, donde θ se mide a partir del plano.

La interferencia constructiva se da cuando la diferencia de la radiación difundida por planos sucesivos está en relación con un número entero n de longitudes de onda λ [15].

Lo que responde a la **Ley de Bragg** es a la ecuación.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

$$2d\text{seno}(\theta) = n\lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

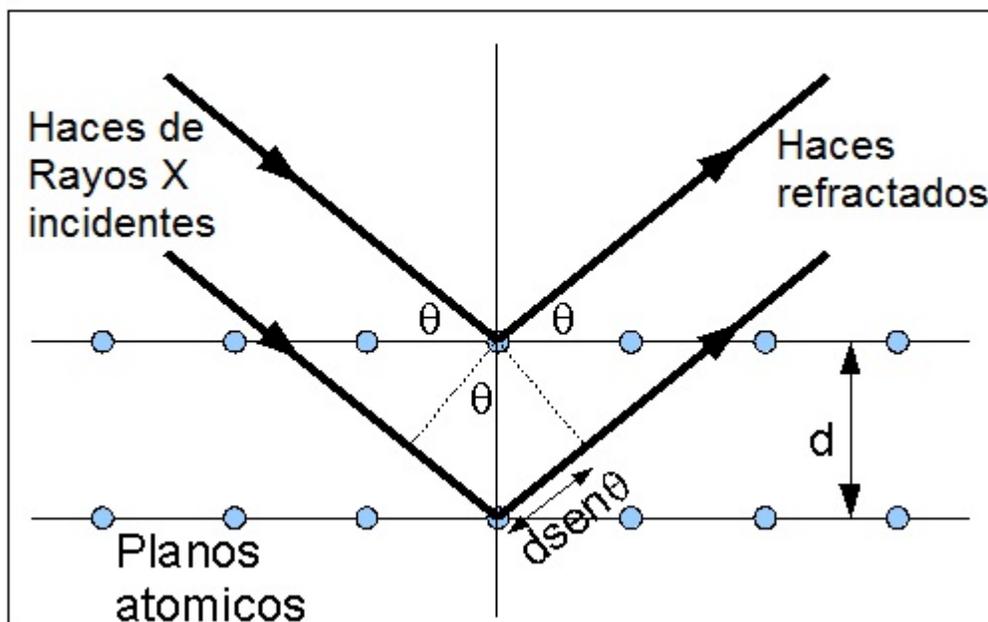


Figura 12: Modelo gráfico de la Ley de Bragg

Cada orbital tiene una **cantidad de energía discreta** que es característica de cada elemento, es decir, que la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular. Con ello la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX), brinda información sobre la composición elemental de la muestra.

2.6 Espectrofotometría UV-vis

Espectrofotometría UV-vis

La espectrofotometría es una técnica de medición óptica, que permite el análisis cuantitativo o cualitativo de compuestos químicos ya sea en solución o películas delgadas. Este método se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Para ello se utiliza un espectrofotómetro UV-Vis (UV-Visible) (figura 13), mediante el cual se realiza la medición de la absorción de luz en función de la longitud onda.



Figura 13: Espectrofotómetro UV Vis

2.7 Preparación de soluciones para depositar ZnO

En la elaboración del ZnO, se requirió de un agente precursor para la solución de las películas, llamado acetato de Zinc, mezclado con agua desionizada, como disolvente, y utilizando una concentración de 0.2 M para volúmenes de 100 ml ó 500 ml.

Se necesita verificar la cantidad de acetato de Zinc a usar y para ello se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles}}{\text{vol. sol'n}} = \frac{\frac{g}{PM}}{L} \dots \text{①}; \quad \text{con PM (Peso Molar del acetato de Zinc} = 219.51 \frac{g}{mol}) \text{ y se utilizó vol. de sol'n (Volúmen de la solución} = 0.5 \text{ L y } 0.1 \text{ L)}$$

Sabiendo los valores correctos utilizados en la obtención de la solución, se procede a resolver la ecuación al igual que realizando los despejes pertinentes, lo que es, 0.2 M, $PM=219.51 \frac{g}{mol}$ y en un volumen $L=(0.5 \text{ y } 0.1) \text{ L}$.

$$0,2M = \frac{\frac{g}{219,51}}{0,5L} \dots \textcircled{2} \quad \text{y} \quad 0,2M = \frac{\frac{g}{219,51}}{0,1L} \dots \textcircled{3}$$

Se utilizaron dos diferentes volúmenes en la campana, ya que para poder hacer el depósito se tiene que hacer circular en un principio el agua con la solución, y así evitar que exista presencia de contaminantes en las mangueras, lo que sirve en cierta manera de limpieza. Debido a ello, existe un cierto gasto o pérdida de la solución, genera que se deba preparar más solución para poder compensar. Para ello se obtuvieron las siguientes cantidades de acetato de Zinc, los cuales se midieron con una balanza analítica:

$$g = (0,5L)(0,2M)(219,51 \frac{g}{mol}) = 21,951 \text{ g de acetato de Zinc} \dots \textcircled{4} \quad \text{y} \quad g = (0,1L)(0,2M)(219,51 \frac{g}{mol}) = 4,3902 \text{ g de acetato de Zinc} \dots \textcircled{5}$$

Una vez obtenida la cantidad requerida de acetato de Zinc, se hace la mezcla con agua desionizada, utilizando un matraz Erlenmeyer de 100 ml y de 1 L.

2.8 Preparación de sustratos

Los sustratos se obtuvieron de portaobjetos (de vidrio Corning), los cuales fueron cortados con un lápiz de punta de diamante, lo que facilitó su obtención. Para ello, los sustratos se cortaron en pares, depositando dos películas por muestra. Las medidas aproximadas de los sustratos son de 2.5 cm de largo y 1.25 cm ancho, donde las partes que no están expuestas al rocío serán el referente para juntarlas, de tal forma que los lados opuestos, donde se encuentre la película, quede en contacto con el colorante.

Se cortó también otro sustrato más pequeño (aprox. de 1 cm * 1 cm), éste se va a utilizar para determinar la caracterización. Este sustrato se cubre por un sustrato aun más pequeño (aprox. 0.5 cm * 0.5 cm), el cual servirá para cubrir una zona del segundo sustrato. Para ello, se colocarán en el mismo depósito el par de sustratos, el que servirá para la caracterización y el que cubrirá dicha sección, con el objetivo de que se deposite la misma cantidad de solución, y así, puedan obtenerse casi las mismas cantidades películas.

Una vez cortados los sustratos, se someten a una limpieza extenuante, de tal forma que no existe residuo alguno en los sustratos, para que las películas se distribuyan de manera uniforme. La limpieza consta de someter a los sustratos a diferentes sustancias químicas, donde vamos a garantizar de cierta manera la ausencia de contaminantes, o residuos en los mismos. Las sustancias químicas son: tricloroetileno, acetona y metanol absoluto.

Se colocan los sustratos dentro de un matraz especial, que en su base tiene espacios en los que se acomodan los sustratos, de tal forma que al verterle el tricloroetileno, los cubre levemente por encima. Se coloca en un baño ultrasónico, por 5 minutos, de igual manera el agua cubre por fuera a la altura de los sustratos. Una vez hecho esto, el tricloroetileno utilizado se deposita en el recipiente de residuos del mismo.

Después del tricloroetileno, el segundo y tercer paso es limpiarlo con acetona y metanol absoluto, respectivamente de igual manera, como en el tricloroetileno, se pasa por el baño ultrasónico a 5 minutos, y al finalizar, las sustancias utilizadas se depositan en sus respectivos recipientes de residuos.

Una vez hecha la limpieza de los sustratos, se sigue con el secado, utilizando nitrógeno a presión, lo que es un sistema de secado efectivo y rápido ya que, si se dejan secar a la intemperie, se corre el riesgo de que se ensucien nuevamente al adherirse residuos del medio.

2.9 Depósito de películas (ZnO) y nanopartículas (Ag)

Ya que se obtuvieron los sustratos, se les hace una pequeña marca en alguna de las 4 esquinas, en la cara contraria a la que va a estar expuesta al rocío, lo que va a servir como guía al momento de colocarlas cara con cara dentro de los frascos con el colorante, en el proceso de degradación.

Se establecieron parámetros para el depósito con rocío pirolítico. La campana, como bien ya se mencionó, cuenta con unos rotámetros; en ellos se mantendrán flujos de 80 [m³/min] de aire a través de la manguera y de 20 [m³/min] en el flujo de la solución de acetato de Zinc.

Se mantiene dentro de la campana una temperatura de aproximadamente 450 °C, y se deja un tiempo de depósito de 15 minutos por muestra, es decir, por cada par de sustratos y el sustrato más pequeño; a éste último se le colocó el escalón que servirá, una vez depositado y retirado, para medir su espesor.

Al momento de colocar los sustratos, se les cubrió con una capa de grafito diluido con alcohol isopropílico, con el objeto de que no estuviese directamente en contacto con la superficie en la que estaban puestos, al igual que fuese una manera de identificar la cara que no iba a estar expuesta al depósito.

Muestra	Volumen Inicial (V _i)	Volumen Final (V _f)	Volumen Gastado (V _g)	Flujo de solución $F_s = \left(\frac{V_g}{15 \text{ min}} \right)$
1	100 ml	23 ml	77 ml	5,13 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
2	100 ml	21 ml	79 ml	5,26 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
3	100 ml	24 ml	76 ml	5,066 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
4	100 ml	21 ml	79 ml	5,26 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
5	100 ml	22 ml	78 ml	5,2 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
6	100 ml	23 ml	77 ml	5,13 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
7	100 ml	23 ml	77 ml	5,13 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
8	100 ml	22 ml	78 ml	5,2 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$

Cuadro 1: Depósitos de películas ZnO

Como puede observarse existe poca variación en la cantidad de solución depositada, guiándose en los resultados obtenidos en el cuadro 1, se indican los valores del volumen gastado y la velocidad a la que la solución

se depositó (Flujo de solución).

El siguiente paso es el depósito de nanopartículas de plata (Ag), bajo la técnica de Sputtering, el cual se hizo bajo condiciones iniciales establecidas en el dispositivo.

Se sabe que la densidad de la plata (Ag) es de $\rho_{Ag} = 10.50 \frac{kg}{m^3}$, con un amperaje de $I = 40$ mA, la presión del argón de $P_{Ar} = 0.2$ mb y la presión del vacío $P_{vacío} = 0.02$ mb.

Con estas condiciones se obtuvieron los datos del cuadro 2, donde se observa cómo se fueron realizando los depósitos de las nanopartículas de Ag sobre las películas de ZnO, para así obtener crecimiento de forma proporcional, variando el espesor en cada una de las muestras.

Muestra	Tiempo inicial t_i(s)	Tiempo final t_f(s)	Espesor
2	300 s	282 s	0.5 nm
3	300 s	272 s	1 nm
4	300 s	260 s	1.5 nm
5	300 s	243 s	2 nm
6	300 s	239 s	2.5 nm
7	300 s	227 s	3 nm
8	300 s	219 s	3.5 nm

Cuadro 2: Depósito de nanopartículas de Ag

2.10 Pruebas fotocatalíticas

Durante el estudio de la fotocatalisis en las películas delgadas de ZnO con nanopartículas de Ag, como bien ya se mencionó, se realizaron pruebas de degradación poniendo a prueba el colorante de anaranjado de metilo con una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M.

Ya que los sustratos son de un tamaño pequeño, se utilizaron viales de vidrio borosilicato, con una capacidad de 15 ml de solución; utilizando solamente 10 ml para la degradación.

Usando el mismo número de viales respecto a la cantidad de muestras de películas, dejando un extra para usarlo como control, es decir, uno que contuviera el colorante original que sirviera como base comparativo para los otros que se encontraban sometidos al proceso de degradación, como puede observarse en la figura 14.

Las películas se colocan por pares dentro de un vial con la parte del depósito expuesta, para así entrar en contacto con la solución o colorante. Una vez hecho esto se le coloca un agitador magnético, en una posición de tal forma que éste no golpee ni el frasco, ni las películas.

Realizado lo anterior, se procede a someter a cada una de las muestras a una exposición de luz UV ($\lambda_{máx} = 380$ nm), esto con el objetivo de verificar y obtener las que tuviesen mejores propiedades fotocatalíticas. Se realizó un ciclo de 3 horas, haciendo mediciones de la absorbancia de la solución del colorante cada 30

minutos.

Se repitieron las mediciones utilizando las mismas muestras, y así estudiar la estabilidad del material durante 5 ciclos de degradación.

Una vez obtenidos los resultados, se hace la reproducción de la muestra que haya tenido el mejor comportamiento durante los 5 ciclos, sometiéndola a diferentes tipos de luz (UV, blanca, Solar, y concluir con que tipo tiende a mejorar sus efectividad.



Figura 14: Muestras dentro de los viales

Capítulo 3. Resultados y Análisis

3.1 Cantidad de película

Para la determinación de la cantidad de película depositada en los sustratos, se hizo una medición de la masa (g) antes y después de cada uno de los depósitos. Una vez obtenidos los resultados, como se observa en el cuadro 3, se realizó la diferencia de la masa en los sustratos con y sin película (ZnO) depositada (figura 15).

Muestra	Cantidad de ZnO depositada (± 0.1 mg)
1	1.9 mg
2	2.7 mg
3	1.5 mg
4	2.7 mg
5	2.1 mg
6	1.9 mg
7	1.9 mg
8	2.1 mg

Cuadro 3: Cantidad de película ZnO depositada en los sustratos

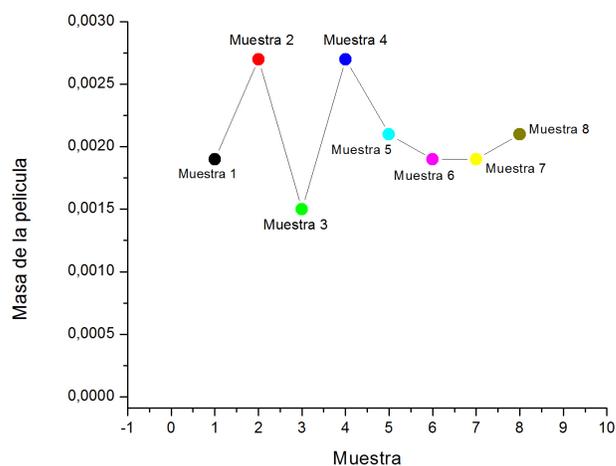


Figura 15: Cantidad de ZnO depositada en cada una de las muestras

3.2 Espesor y Rugosidad de la película

Se realizó el cálculo del espesor y la rugosidad de las películas depositadas mediante el uso del perfilómetro, realizando mediciones en distintas regiones de la muestra, para así obtener el promedio tanto del espesor como de la rugosidad (cuadro 4 y 5).

Muestra	Espesor (Å)	Rugosidad
1	12022 Å	451 Å
2	12063 Å	412 Å
3	12602 Å	441 Å
4	11782 Å	290 Å
5	9710 Å	342 Å
6	11634 Å	276 Å
7	7658 Å	236 Å
8	11742 Å	336 Å

Cuadro 4: Espesor y Rugosidad de cada muestra

$\sigma_{Espesor}$ (Å)	$\sigma_{Rugosidad}$ (Å)
1539.239 Å	74.688 Å

Cuadro 5: Desviación estándar del Espesor y la Rugosidad de las muestras

3.3 Difracción de Rayos X

En el proceso de formación de las películas sobre los sustratos, se realizó la determinación de la presencia del metal depositado en forma de nanopartículas (Ag), obteniendo así los siguientes difractogramas de las distintas muestras.

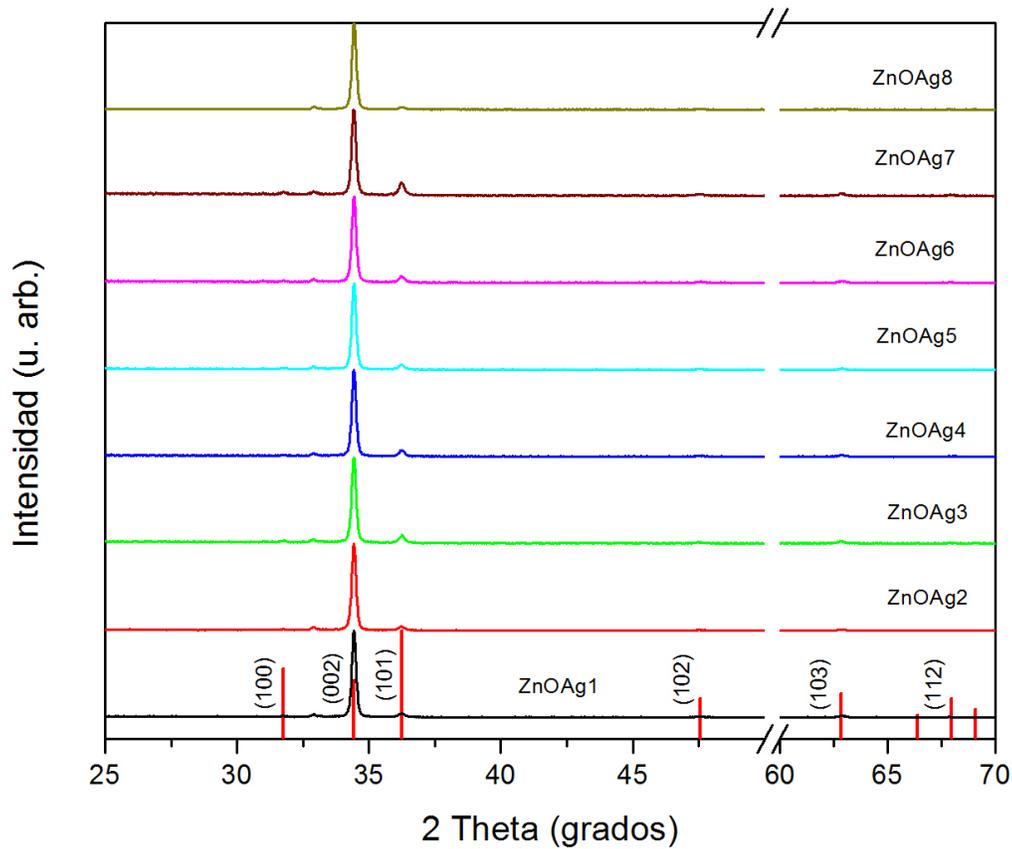


Figura 16: Análisis de las muestras ZnOAg por Difracción de Rayos X

Como puede observarse en la gráfica (figura 16) se muestran los patrones de difracción de Rayos X de cada una de las películas de ZnOAg (con nanopartículas de Plata). Esto es, el espectro de difracción de rayos X muestra picos que se definen a $2\theta = 31^\circ, 33^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 63^\circ$ y 68° , los cuales refieren a las difracciones en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), de la estructura cristalina tipo Wurzita del ZnO.

3.4 Microscopía electrónica

Con el uso del MEB se realizó la observación de la morfología de las películas delgadas, las cuales se formaron con el ZnO (óxido de zinc) sobre los sustratos de vidrio.

La finalidad fue verificar el depósito de las nanopartículas de Ag, si éstas producían un cambio en la estructura de las películas (véanse figuras 17-24).

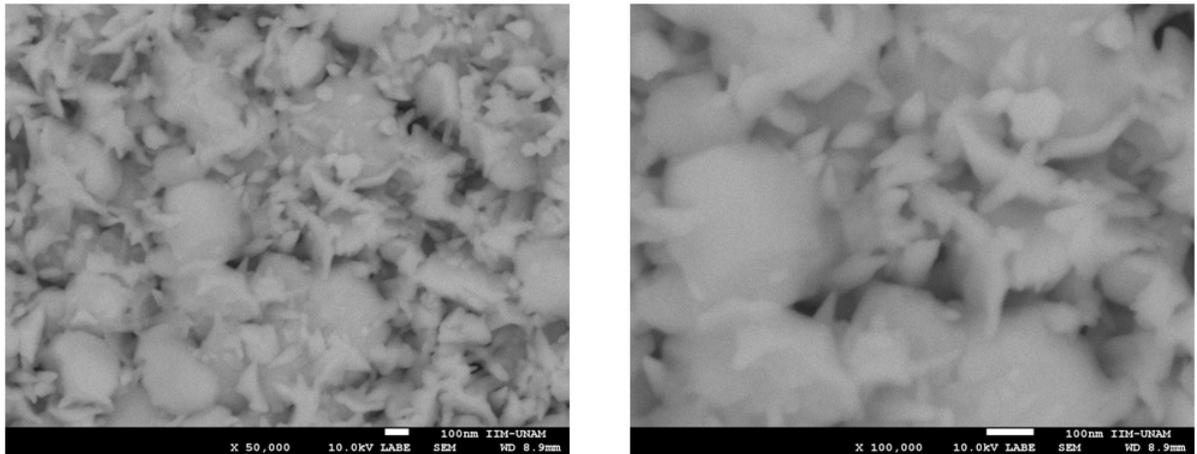


Figura 17: Imágenes de MEB para ZnOAg1 (sin exposición al depósito de nanopartículas)

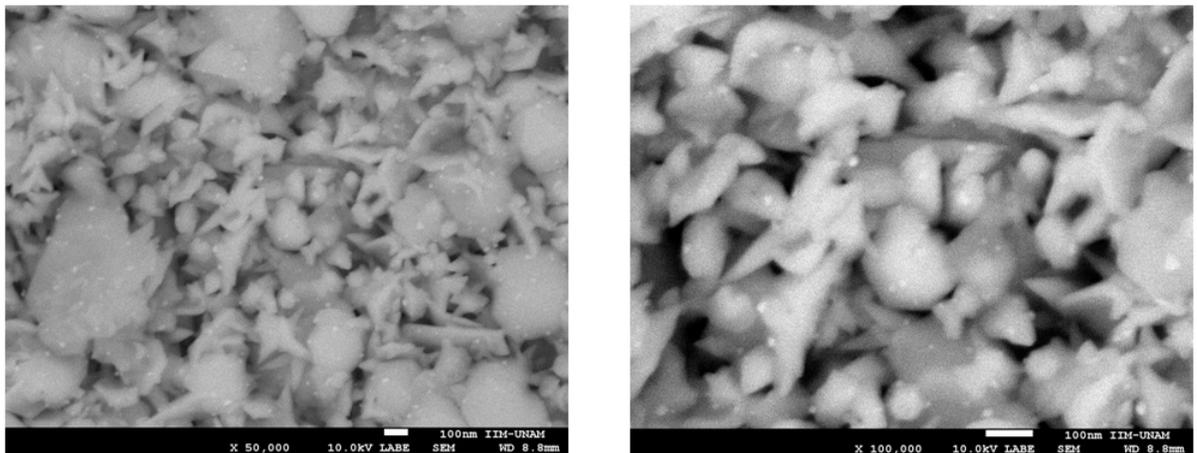


Figura 18: Imágenes de MEB para ZnOAg2 (con un espesor de 0.5 nm)

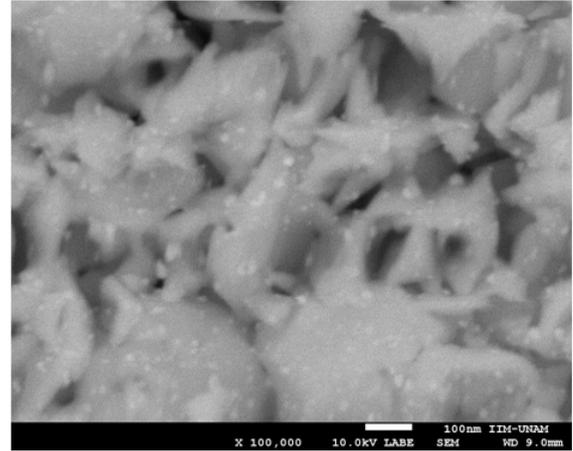
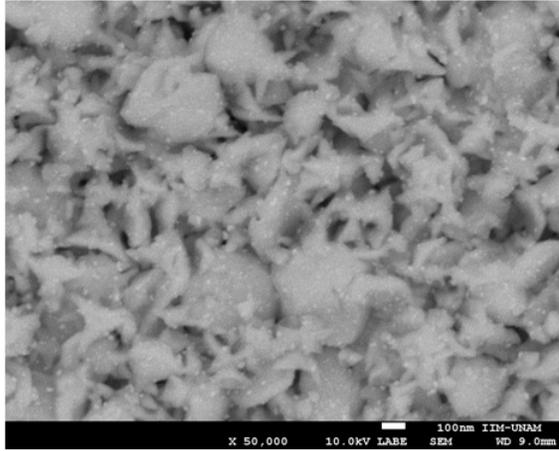


Figura 19: Imágenes de MEB para ZnOAg3 (con un espesor de 1 nm)

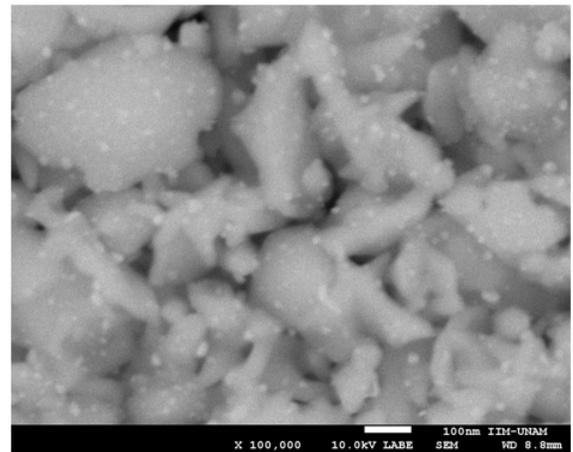
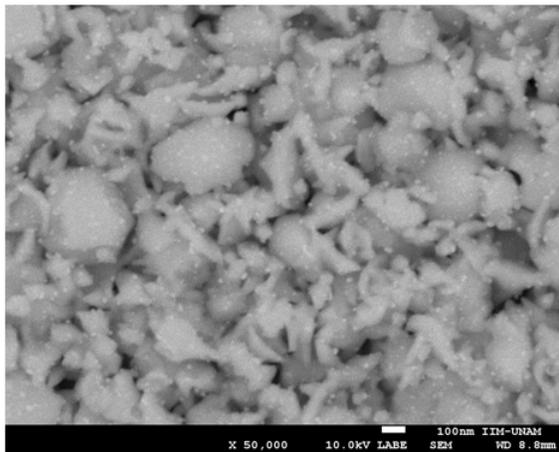


Figura 20: Imágenes de MEB para ZnOAg4 (con un espesor de 1.5 nm)

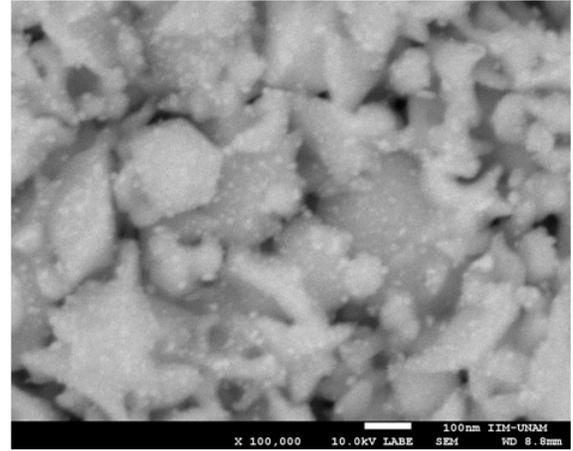
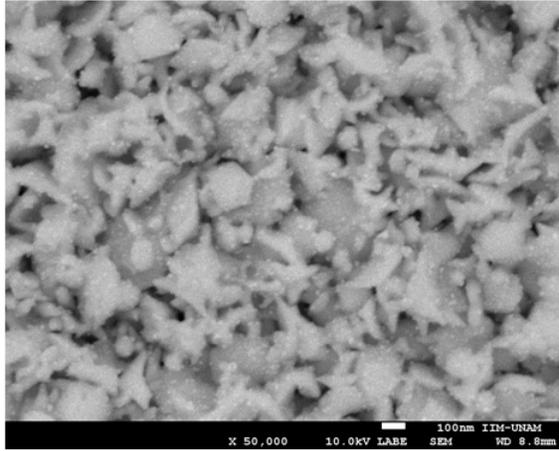


Figura 21: Imágenes de MEB para ZnOAg5 (con un espesor de 2 nm)

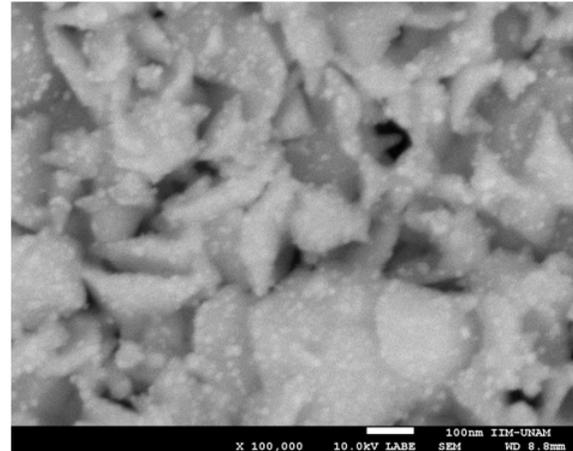
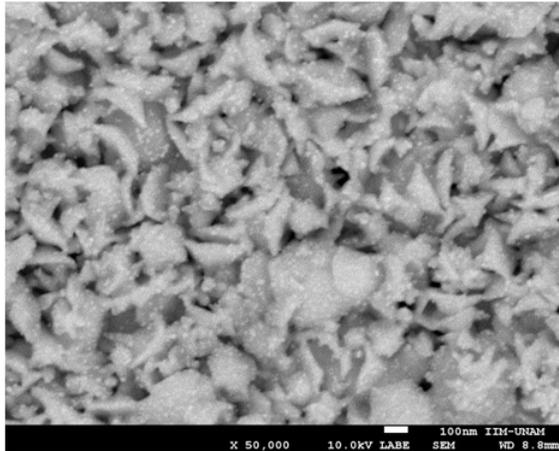


Figura 22: Imágenes de MEB para ZnOAg6 (con un espesor de 2.5 nm)

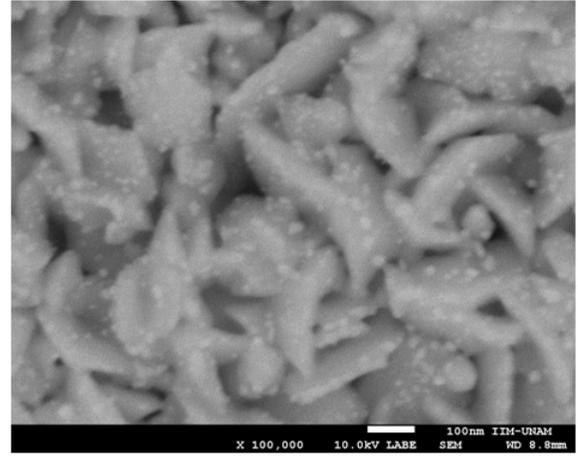
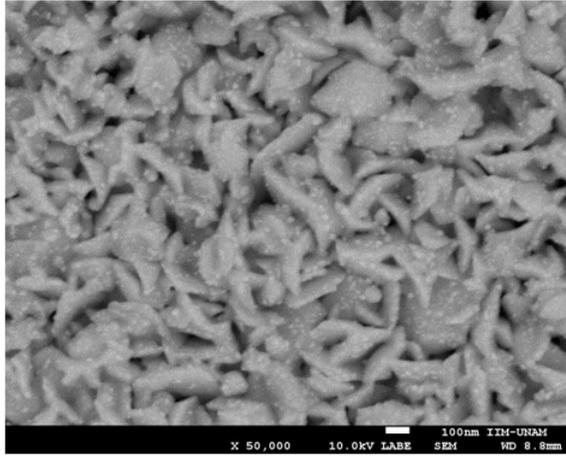


Figura 23: Imágenes de MEB para ZnOAg 7 (con un espesor de 3 nm)

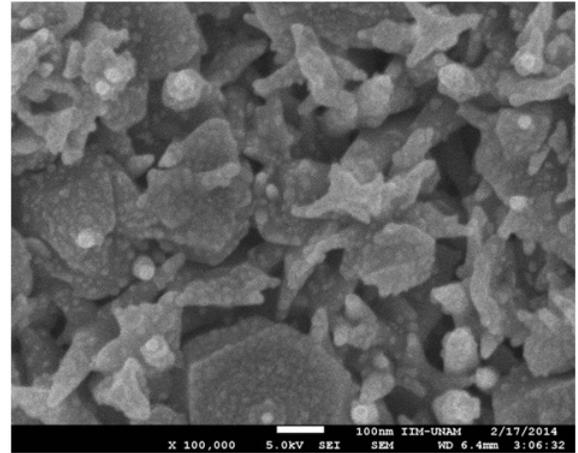
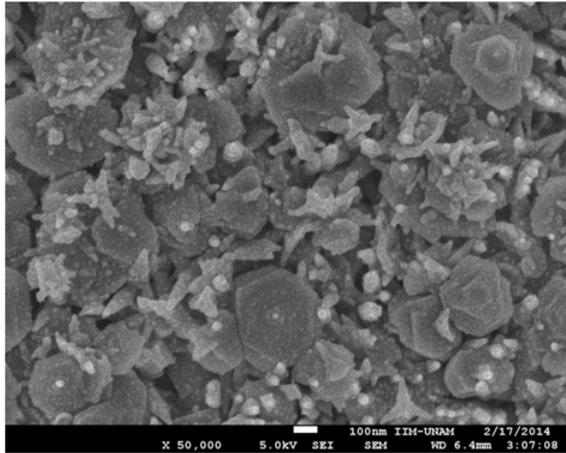


Figura 24: Imágenes de MEB para ZnOAg 8 (con un espesor de 3.5 nm)

Como se alcanza a percibir en las imágenes de ZnOAg1 a ZnOAg8, gracias a la amplificación del área de visión proyectada en las películas, se lograron visualizar pequeños elementos blancos. Dichos elementos blancos, en forma de puntos sobre la superficie de las películas de ZnO, fueron las esperadas nanopartículas de Ag.

Analizando las imágenes obtenidas se pudo observar una relación proporcional entre el tiempo de depósito por Sputtering y la cantidad de Ag depositada sobre las películas de ZnO. Como puede apreciarse en el cuadro 6, la película ZnOAg1 no estuvo expuesta al depósito, es decir, no contiene Ag. En las películas restantes, es notable el aumento en la cantidad de la plata depositada (figuras 17-24). Dentro de la cámara de Sputtering, hay una cristal de cuarzo que detecta el espesor de Ag depositada sobre él. Este espesor se indica también en el cuadro 6 como referencia.

Muestra	Tiempo de exposición (s)	Espesor medido en el cuarzo (nm)
ZnOAg1	0 s	0 nm
ZnOAg2	10 s	0.5 - 0.6 nm
ZnOAg3	28 s	1 - 1.1 nm
ZnOAg4	40 s	1.5 - 1.6 nm
ZnOAg5	57 s	2 - 2.1 nm
ZnOAg6	61 s	2.5 nm
ZnOAg7	73 s	3 nm
ZnOAg8	81 s	3.5 nm

Cuadro 6: Espesor y tiempo de exposición

3.5 Transmitancia de películas

La transmitancia está definida como la relación entre la cantidad de luz que atraviesa un objeto con una determinada longitud de onda.

Teniendo que, el óxido de zinc (ZnO) tiene una banda prohibida (gap) aproximadamente de 3.23 eV (cuadro 7), se realizó la determinación de dicha banda guiándose en la técnica de la ya mencionada transmitancia, que es una forma indirecta basada en la Ley de Beer-Lambert-Bouguer; se hace una relación de la absorción de la luz por parte de un objeto sólido y sus propiedades (véase figura 25).

$$I = I_0 e^{-ad}; \text{ con :}$$

I_0 = Intensidad inicial de la luz

I = Intensidad de la luz una vez que atravesó el material

a = Coeficiente de absorción

d = Espesor de la muestra

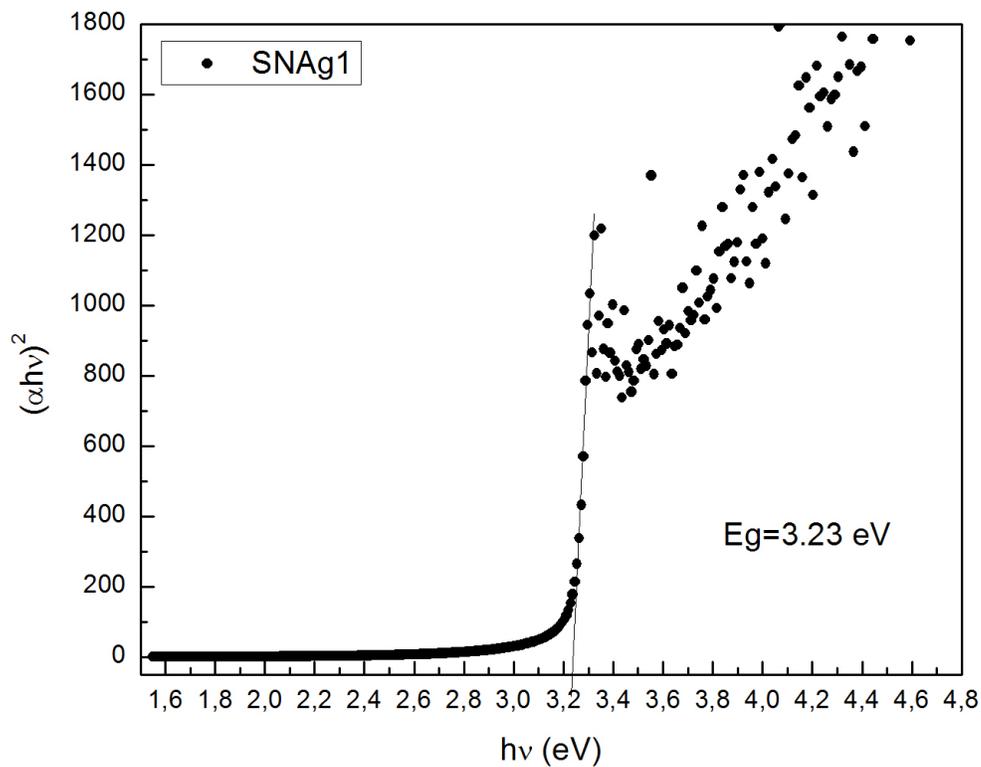


Figura 25: Determinación del valor de la brecha prohibida (gap) Muestra ZnOAg1

Muestra	Eg (eV)
SNAg2	3.23 eV
SNAg3	3.23 eV
SNAg4	3.23 eV
SNAg5	3.23 eV
SNAg6	3.21 eV
SNAg7	3.23 eV
SNAg8	3.23 eV

Cuadro 7: Muestras (SNAg2 - SNAg8) y Valor de la brecha prohibida (gap)

3.6 Degradación de colorante

Se utilizaron las películas delgadas de ZnO con nanopartículas de plata, para realizar pruebas de degradación del colorante anaranjado de metilo. Las muestras fueron puestas bajo la irradiación de tres tipos de lámpara (UV, solar, blanca).

Se llevaron a cabo en períodos de tiempo de 3 horas, con intervalos interrumpidos de 30 minutos, con el fin de verificar la absorbancia obtenida.

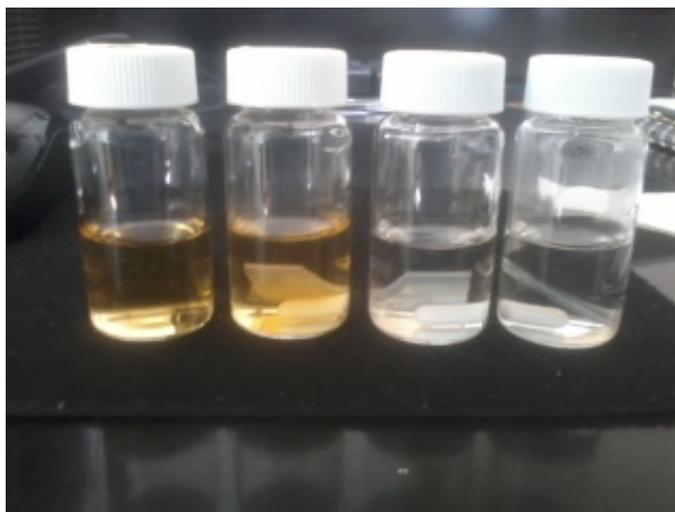


Figura 26: Degradación del colorante anaranjado de metilo, después de un ciclo de 180 minutos

Como puede observarse en la figura 26, se muestra la evolución del espectro de absorción del colorante de anaranjado de metilo en función al tiempo de reacción fotocatalítica. Así, después de 180 minutos la absorbancia es prácticamente nula en el intervalo visible del espectro, y hasta los 250 nm.

En longitudes de onda menores se puede apreciar un aumento en la absorbancia, que corresponde a los ácidos carboxílicos residuales después de la reacción fotocatalítica con el ZnO.

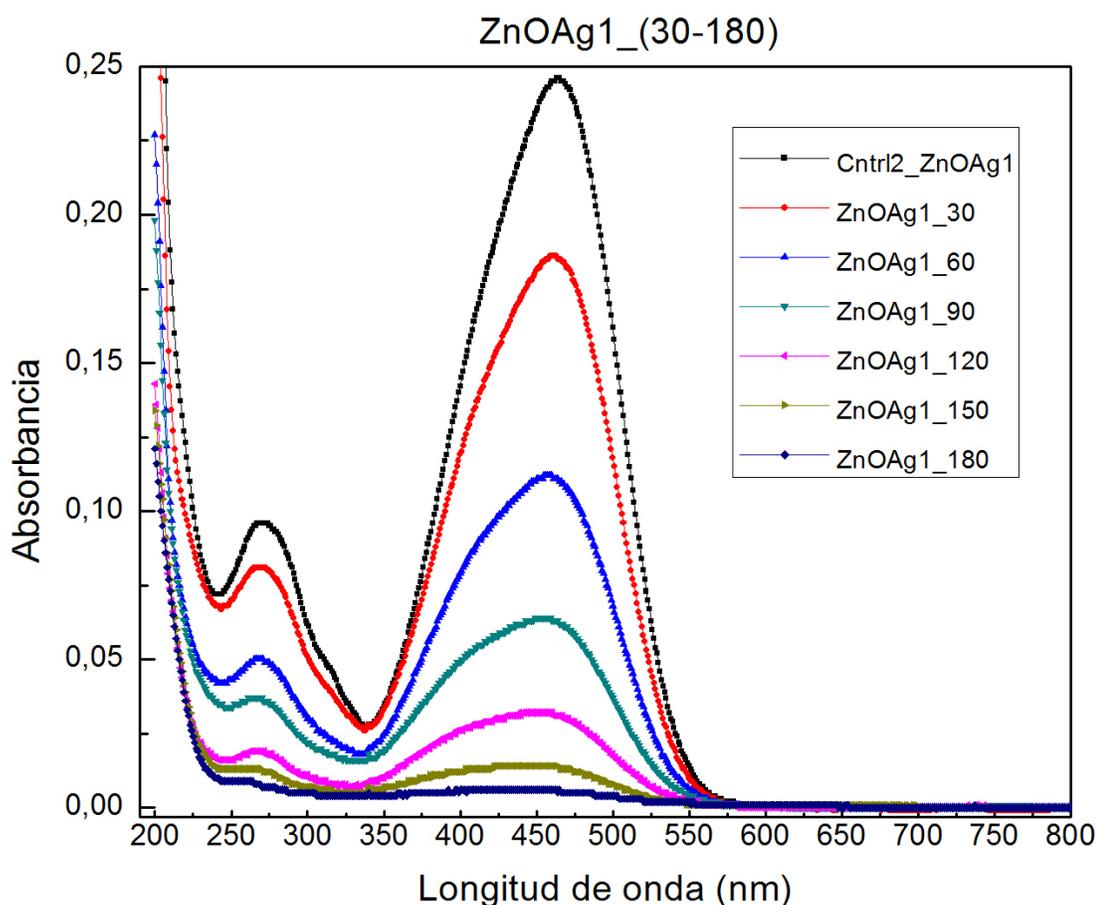


Figura 27: Degradación del anaranjado de metilo con la muestra ZnOAg1 durante 180 minutos de irradiación con luz UV

Las pruebas de degradación se repitieron durante 5 ciclos, utilizando las mismas películas sin modificar sus características ni antes ni durante las pruebas.

El someterlas a varios ciclos de degradación sirvió para identificar la disminución de actividad y efectividad de las películas, en función de su uso continuo. Con ellos se obtuvieron los resultados de absorbancia, a través de los cuales se calcula la constante cinética de degradación (k) y los porcentajes de degradación (%Deg.).

Durante pruebas de degradación que se realizaron, se obtuvieron patrones similares, estos variaban en su porcentaje de degradación respecto al tiempo (véase figura 27). Por lo que, para determinar el porcentaje y la constante cinética de degradación, se realizó en función de la siguiente ecuación.

$$\%Deg. = \left(1 - \left(\frac{C_0}{C}\right)\right) * (100)$$

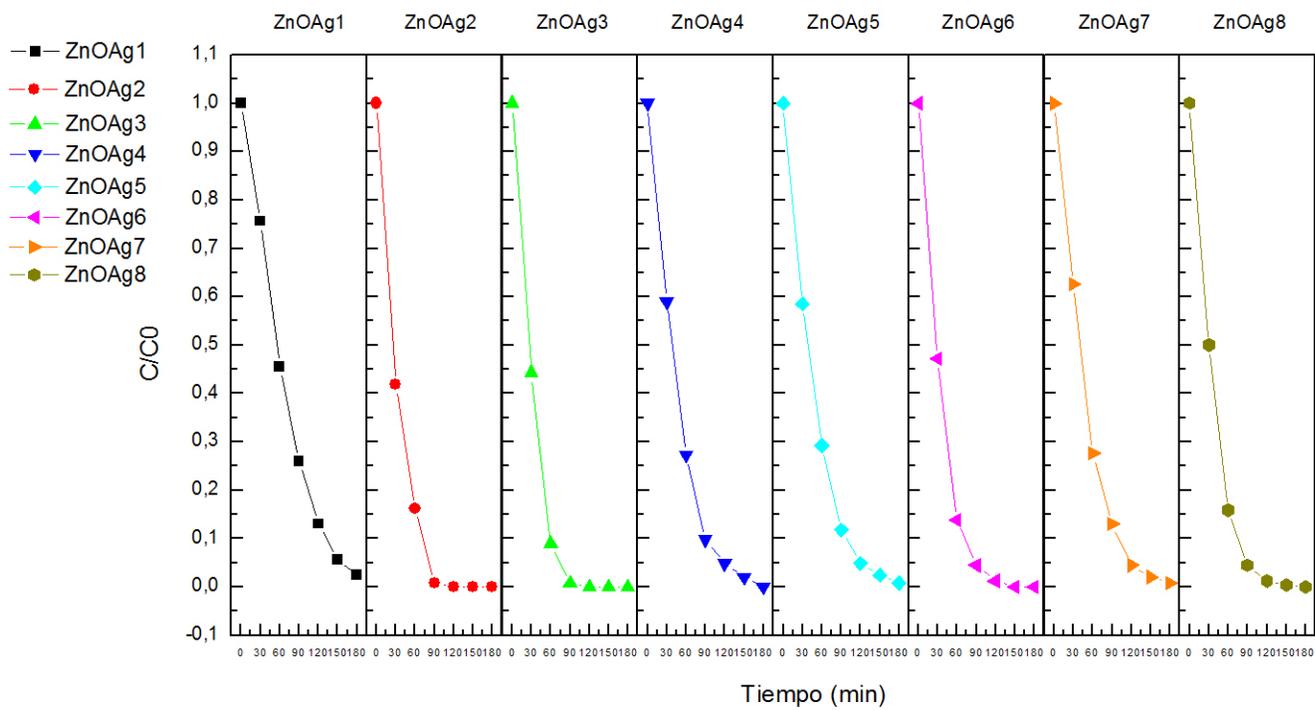


Figura 28: Degradación de las Muestras ZnOAg(1-8)

Al hacer el análisis detallado de la degradación del colorante anaranjado de metilo de cada una de las muestras de ZnOAg, se observó que la muestra ZnOAg3 tuvo una mayor efectividad y respuesta, pues a los 60 min de reacción alcanzó un mayor porcentaje de degradación que el resto (veáse figura 28). Por lo que, se sintetizaron nuevas muestras manteniendo las mismas condiciones de depósito que la muestra ZnOAg3.

Una vez obtenida la reproducción de la muestra ZnOAg3, se sometió a los procesos de experimentación anteriormente mencionados, esto es, exponiéndola a tres distintos tipos de luz (luz blanca, luz solar, luz UV) durante 5 ciclos de 180 minutos cada uno.

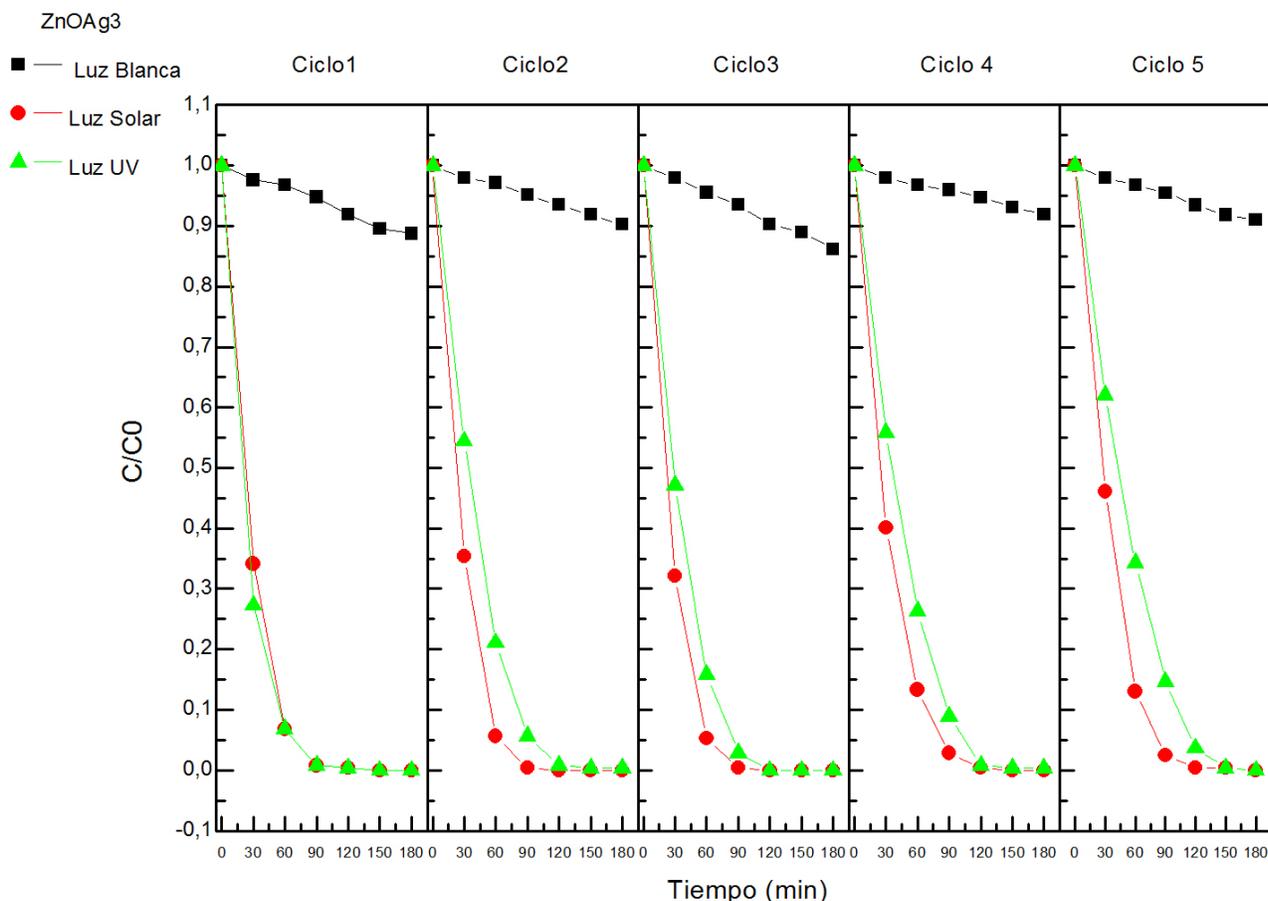


Figura 29: Degradación de la Muestra ZnOAg3

Como se observa, existe un mejor comportamiento bajo la influencia de la luz solar, ya que, conforme se fueron realizando los procesos de los ciclos, la degradación del colorante fue aumentando en cada uno.

Aunque, como se alcanza a apreciar, el comportamiento de la muestra bajo el uso de luz UV también mostró un buen comportamiento, presenta una ligera diferencia en su eficiencia, logrando así señalar que bajo la influencia de la luz solar, mantuvo un comportamiento ideal.

La luz blanca no logró buenos resultados en comparación con las anteriores, teniendo así un comportamiento deficiente en la degradación, debido a que no tiene la energía necesaria para excitar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, es decir, no alcanzan a rebasar el gap. Es por ello que puede descartarse como un medio que induzca de manera eficiente a los objetivos tratados.

Para verificar la absorbancia, como puede observarse en la figura 29, se tomó el valor máximo del espectro de absorción, como el punto de concentración máxima respecto a cada intervalo de tiempo. Realizando así una comparación con el punto de concentración máxima del espectro de absorción al tiempo cero, llamado muestra control, logrando obtener el porcentaje de degradación del colorante.

Así, con los resultados mostrados tanto en gráficas como en tablas, hablan de una mejoría en la actividad fotocatalítica debido al uso de las nanopartículas de Ag.

En particular, las nanopartículas de plata ayudan a mantener la estabilidad de las películas de ZnO, manteniendo su eficiencia durante al menos cinco ciclos de degradación. Esto puede deberse a que la plata ocupa sitios de defectos superficiales suprimiendo la reacción del oxígeno superficial e inhibiendo la fotocorrosión del ZnO.

Por otro lado, también las nanopartículas de plata actúan como sumidero que atrapa a los electrones fotogenerados en la banda de conducción, lo que reduce la recombinación con los huecos en el ZnO. Estos electrones atrapados por la plata pueden reaccionar con el O₂ absorbido y formar especies reactivas de oxígeno que contribuyen con las reacciones fotocatalíticas. De esta manera, las nanopartículas de Ag contribuyen a mejorar el desempeño del fotocatalizador de ZnO para futuras aplicaciones en la degradación de compuestos orgánicos.

Capítulo 4. Conclusiones

- I.) La técnica de rocío pirolítico permitió obtener películas de ZnO con buena adherencia utilizando acetato de zinc a 0.2 M, con una temperatura de 450 °C y flujos de aire ($\approx 835 \frac{ml}{min}$) y solución ($\approx 5.17 \frac{ml}{min}$), en un tiempo de 15 minutos por cada par de muestras.
- II.) La técnica de sputtering permitió depositar nanopartículas de plata (Ag) sobre las películas de ZnO, previamente obtenidas. Las nanopartículas de Ag se lograron observar a través de la microscopía electrónica de barrido (MEB).
- III.) Las nanopartículas de Ag mejoraron la actividad del ZnO, logrando degradar el 100 % de la solución del colorante, siendo la más eficiente la muestra ZnOAg3, con 28 s de depósito de plata, ya que redujo el tiempo de reacción a la mitad.
- IV.) El material obtenido tuvo excelente respuesta bajo la luz UV (380 nm) e iluminación solar simulada (390 nm - 1100 nm). Sin embargo, su eficiencia no fue adecuada bajo la iluminación blanca (400 nm - 750 nm), exclusivamente. La estabilidad de las películas optimizadas fue buena, ya que su reutilización permite la degradación del colorante después de cinco ciclos sin disminuir su eficiencia.
- V.) Los difractogramas de rayos X de las muestras ZnOAg(1-8), indicaron que las películas tienen estructura hexagonal del tipo Wurzita.
- VI.) A partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido, se puede concluir que el depósito de las nanopartículas de Ag no modifica la morfología de las películas de ZnO, ya que se incorporan de manera superficial. Es por ello que se aprecia una misma imagen y forma en cada una de ellas.
- VII.) Por último, se concluye que la fotocatalisis heterogénea es un proceso amigable con la naturaleza y puede aplicarse como alternativa para degradar compuestos orgánicos contaminantes como son los colorantes. En particular el ZnO con nanopartículas de Ag funciona eficientemente bajo iluminación solar por al menos cinco ciclos sin afectar su desempeño.

Bibliografía

1. Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango; La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales; Revista Lasallista de investigación. Vol. I No. 1 (2004).
2. Procesos de tratamiento de agua para eliminar contaminantes; Guía para el profesor de Química I. (2009), Seminario de Química Naucalpan (SEQUIN).
3. Celestino García-Gámez, Pablo Gortáres-Moroyoqui, Patrick Drogui; Tratamientos biológicos y de oxidación avanzada combinados para una solución a la biotecnología ambiental; Ide@s CONCYTEG 6(71) pp. 585-605 (2011).
4. Prashant Pradhan, Juan Carlos Alonso, Monserrat Bizarro; Photocatalytic Performance of ZnO:Al Films under Different Light Sources; Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2012 Article ID 780462, 7 pages (2012).
5. J. P. McKelvey; Física del Estado Sólido y de Semiconductores; 9na. Edición, Editorial Limusa; México (1996).
6. Jaime González Velasco; Fotoelectroquímica de semiconductores, Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar; Editorial Reverté; España (2010).
7. J. M. Herrmann; Capítulo 10, Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea; SOLAR SAFE WATER; (2005).
8. Masaru Kobayashi, William Kalriess; Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide; The effect of organic and inorganic surface treatments; US Cosmetics Corp., Dayville, CT, USA; Cosmetics & Toiletries magazine. Vol. 112, June (1997).
9. M. Calixto-Rodríguez, A. Sánchez-Juárez; Películas delgadas de TiO_2 preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico; Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales; Superficies y Vacío 20(1) 34-38 (2007).
10. Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Jörg Siegert; Modeling Spray Pyrolysis Deposition; Proceedings of the World Congress on Engineering. Vol. III (2013).
11. Viviana Sorriveros de Lozano, Alfonsina Morales, María Julia Yañez; Principios y práctica de la Microscopía Electrónica; 1era. Edición; UAT-CONICET-BAHÍA BLANCA; (2014).
12. L.L. Goldin, G. I. Nóvikova; Introducción a la Física Cuántica; Editorial URSS; Moscú (1994).

13. Arthur Beiser; Conceptos de Física Moderna; 2da. Edición; Editorial McGRAW-Hill; (1988).
14. Charles Kittel; Introducción a la física del estado sólido; 2da. Edición, Editorial Reverté; (1981).
15. Satanislaw Ignatowicz, Andrzej Kobendza; Semiconducting thin films of $A^{II} B^{VI}$ Compounds; 1era. Edición; Editorial PWN-Polish Scientific Publishers; (1990).

Referencia Bibliográfica electrónica. Artículo técnico y de investigación:

- a. https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/04_Capitulo_04.pdf
(Consulta en línea, ingresando el 01 septiembre 2020).
- b. www4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf
(Consulta en línea, ingresando el 01 septiembre 2020).
- c. www.sc.ehu.es/sbweb/electronica/elec.basica/tema2/Paginas/Pagina6.htm
(Consulta en línea, ingresando el 02 septiembre 2020).
- d. www.madridmasd.org/blogs/remtavares/2011/04/18/131614
(Consulta en línea, ingresando el 02 septiembre 2020).
- e. static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne_schichten/pdf/t_p_ds_chapter4.pdf
(Consulta en línea, ingresando el 03 septiembre 2020).
- f. www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf
(Consulta en línea, ingresando el 03 septiembre 2020).