

01193



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA
(ENERGIA)

SENSIBILIZACION DE TiO_2 COMO CATALIZADOR
PROTOTIPO Y SU APLICACION A LA DEGRADACION DE
CONTAMINANTES ORGANICOS EN AGUA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN INGENIERIA (ENERGIA)
P R E S E N T A :
SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO

DIRECTOR DE TESIS: DR. ANTONIO ESTEBAN JIMENEZ GONZALEZ

2005

m. 340288



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.

8810

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Silvia L. Galover

Santiago

FECHA: 24- Enero- 2005

FIRMA: [Signature]

8850HE .m

Agradecimientos:

Son muchos los agradecimientos que debo expresar, seguro que ha habido omisiones, espero ser disculpada.

Agradezco de manera muy especial al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por el apoyo que me brindó para poder realizar este trabajo. Al Dr. Álvaro Alberto Aldama Rodríguez, al Dr. Felipe Arreguín Cortés y particularmente al Dr. Aldo Iván Ramírez Orozco. Un agradecimiento especial a mis compañeros Ma. Teresa Leal Ascencio por su confianza y apoyo incondicional y a Erick Bandala por su compañerismo de siempre.

Agradezco al CIE-UNAM la oportunidad que me dio de realizar mis estudios y este trabajo de tesis.

Mi agradecimiento al Dr. Antonio Jiménez por sugerir este tema de tesis, por todo el tiempo, esfuerzo y paciencia que ha invertido en la dirección de este trabajo, y por su cuidadosa revisión de mi manuscrito.

A los doctores Santhama Nair, Antonio Jiménez, Tessy López, Claudio Estrada, Rafael Moreno, Germán Buitrón y Raúl Suárez, miembros del jurado, gracias por sus valiosas observaciones que han permitido mejorar este trabajo. A Hugo Solís por su lectura y atinadas observaciones.

A la Dra. Tessy López por su ejemplo de fortaleza ante las adversidades de la vida; Tessy, gracias por tu confianza y amistad.

Al Dr. Santollo por su desinteresado apoyo y confianza.

A Rogelio Morán por su apoyo durante la realización de experimentos en condiciones de vacío en el laboratorio de superficies e interfaces del CIE.

Este proyecto de tesis se realizó con apoyo económico del CONACYT a través de los proyectos 28091-T y 37636-U y del proyecto IN113003-2 apoyado por la DGAPA.

Un agradecimiento a las personas que me apoyaron en los momentos difíciles y que me contagiaron de su confianza.

A Rafael Moreno, por tus palabras de aliento y tu confianza libre de toda duda.

A Claudio Estrada por tus palabras de confianza y apoyo en todo momento.

A Angélica porque siempre estás dispuesta a escucharme y por la cuidadosa revisión que hiciste de mi artículo en inglés.

A Eduardo porque siempre saliste en mi auxilio cuando estuve a punto de naufragar. Gracias por tu paciencia y comprensión, sin tu apoyo no hubiera logrado realizar este trabajo.

Al faro de mi vida, Ángel. Gracias por tu gran amor y por tu sabiduría que me hace tan feliz. Gracias por llenar mis días de luz y esperanza, hijo mío.

Gracias a mis hermanas Angélica y Adriana, quienes me ayudaron con tanto cariño y hasta el último momento a fortalecer el acervo bibliográfico, fundamento de esta tesis. A Manuel Corona que me ha convidado preciosas gotas de sabiduría para comprender el significado de este trabajo.

A esos colaboradores anónimos que muchas veces pasan desapercibidos, mis amigos los bibliotecarios, en particular a los compañeros de las bibliotecas del CIE y del Instituto de Química de la UNAM, de la biblioteca del IMTA y con ellos a muchos otros desconocidos que desde otros puntos del planeta han contribuido, sin saberlo, para este trabajo. Gracias a todos ellos.

A mis compañeros estudiantes del CIE: Pedro, Jorge, Ovidio, Omar, Daniel y Arturo y a Verónica E. gracias por su compañía y solidaridad.

Dedico este trabajo:

Al creador, gracias Señor.

A la memoria de mi padre que aún ahora me impulsa a seguir.

A mi madre, cuyo callado esfuerzo ha sido fundamental en mi vida.

A mi esposo José Eduardo y a mi maravilloso hijo Ángel.

Resumen

En la búsqueda de alternativas al tratamiento de agua contaminada con compuestos de difícil biodegradación, el uso de la fotocatalisis con dióxido de titanio y radiación solar como fuente de excitación resulta ser una opción muy prometedora. El catalizador, en este caso dióxido de titanio, TiO_2 , es un óxido semiconductor, con alta estabilidad en ambientes químicos agresivos, bajo irradiación y tiene un bajo grado de toxicidad. La eficacia del TiO_2 para la oxidación de orgánicos y reducción de especies metálicas, ha sido ampliamente documentada. El principio de funcionamiento de este proceso está basado en la producción de pares hueco-electrón en el semiconductor al irradiarlo con luz ultravioleta y en la producción de radicales hidroxilo. Diversos grupos en el mundo realizan investigación a fin de superar las dificultades que aún implica el uso de esta tecnología. Disminuir la alta recombinación de los pares hueco-electrón, lograr que la absorción de energía por parte del catalizador sea corrida hacia la zona del espectro visible para un mejor aprovechamiento de la irradiación solar y realizar la inmovilización del catalizador son algunos de los aspectos a superar para incrementar la actividad catalítica del dióxido de titanio y facilitar su aplicación en procesos fotocatalíticos.

En este trabajo se inmovilizó el dióxido de titanio en forma de películas sobre sustratos de vidrio Pyrex con diferentes geometrías: plana y cilíndrica. La geometría plana fue utilizada primordialmente para llevar a cabo la caracterización experimental y la cilíndrica para la aplicación del TiO_2 en procesos de degradación fotocatalítica. La estructura cristalina de las películas fue la fase anatasa (tetragonal). El catalizador prototipo de TiO_2 así desarrollado presentó una efectividad catalítica muy similar a la obtenida con el catalizador comercial en forma de polvo Degussa P-25. Las películas de TiO_2 se utilizaron como catalizador prototipo para la oxidación de carbarilo (62 % películas vs. 58 % polvo Degussa) y de 4-clorofenol (70% películas vs. 76% polvo Degussa). El uso de las películas aquí presentadas resulta ventajoso desde el punto de vista operacional y, como quedó demostrado, su efectividad compite con la obtenida en los sistemas en suspensión. El contar con el dióxido de titanio en forma de película como catalizador prototipo ofrece amplias ventajas desde el punto de vista de la caracterización del material. La fotosensibilidad, una medida de la capacidad de generación de pares hueco-electrón bajo irradiación, y en general propiedades optoelectrónicas del semiconductor prototipo son determinadas fácilmente en películas, lo cual es casi imposible de obtener en polvos.

También se abordó el tema de la sensibilización del dióxido de titanio, explorándose el uso de ftalocianinas metálicas, pigmentos con alta estabilidad y altos coeficientes de absorción en el rango visible, como agentes sensibilizadores. Después de una selección experimental entre agentes sensibilizadores, se prepararon películas sensibilizadas con ftalocianina de hierro (FePc-TiO_2) sobre vidrio en dos geometrías (plana y cilíndrica). Durante la caracterización de las películas sensibilizadas, se evidenció la transferencia de la carga eléctrica fotogenerada desde la ftalocianina de hierro hacia el TiO_2 cuando las muestras

fueron irradiadas con luz visible. Asimismo, se pudo verificar que las películas presentan un comportamiento típico de una unión $p-n$, al rectificar la corriente. Basado en mediciones ópticas, en los valores obtenidos de bandas prohibidas de energía para ambos materiales y en la teoría de semiconductores para un acoplamiento entre el TiO_2 , un semiconductor tipo n , y la ftalocianina de hierro, un semiconductor tipo p , se pudo establecer un modelo de estructura de bandas, el cual explica el comportamiento del compuesto sensibilizado TiO_2/FePc bajo irradiación tanto con luz visible como con luz ultravioleta. Análogamente, se determinó que dependiendo de la temperatura de tratamiento, la ftalocianina de hierro puede descomponerse y generar nanopartículas de óxidos de hierro.

Finalmente se probó la capacidad fotocatalítica del catalizador sensibilizado tomando como compuesto modelo al 4-clorofenol y empleando luz solar concentrada y no concentrada. En pruebas de degradación fotocatalítica se encontró que las películas sensibilizadas TiO_2/FePc , utilizando únicamente luz visible, presentan una mejor capacidad para oxidar al 4-clorofenol que las películas de TiO_2 puro. Utilizando el espectro solar completo, se encontró que tanto con luz solar concentrada como no concentrada, los rendimientos medidos como la cantidad transformada de 4-clorofenol, resultaron mejores para las películas de TiO_2 puro.

ABSTRACT

In the search of alternative treatments to polluted water containing recalcitrant organic compounds, photocatalysis using titanium dioxide and solar radiation as an excitation source is one of the most attractive options. The catalyst, in this case titanium dioxide, TiO_2 , is a semiconductor, highly stable to aggressive chemical environments, radiation and possessing a low toxicity. The efficacy of the TiO_2 catalyst to oxidize organic compounds and to reduce metallic species has been widely documented. The principle of operation is based on the production of electron-hole pairs at the semiconductor under UV radiation and the further production of hydroxyl radicals. Diverse groups around the world carry out research to overcome the difficulties that still implies the use of this technology. Diminishing the high rate of recombination of the electron-hole pairs, the shift in the absorption spectra toward visible light regions to take advantage of the solar energy and the immobilization of the catalyst, are some of the aspects to be surpassed to increase the catalytic photo-activity of the titanium dioxide and to take maximum advantage of its potential.

As part of this work, immobilized titanium dioxide was prepared in its crystalline phase anatase, as a film over plane and cylindrical surfaces of glass. Plane films were used for characterization while cylindrical ones were used to test TiO_2 films in photocatalysis. The anatase phase (a tetragonal crystal) characterizes the films. The prepared films showed a catalytic effectiveness very similar to that shown by a commercial TiO_2 powder, Degussa P-25. TiO_2 films were tested as a prototype catalyst for the oxidation of carbarilo (62% oxidation yield over TiO_2 films vs. 58% Degussa powder) and of 4-clorofenol (70% oxidation yield over the films vs. 76% Degussa powder). The use of the films here presented is very profitable from the operational point of view and, as has been shown, its effectiveness competes with that obtained in the systems in suspension. Having the titanium dioxide as a film offers, additionally, extensive advantages from the material characterization point of view. The photosensitivity, a measure of the electron-hole pair's generation capacity under irradiation, and other optoelectronic properties of this prototype are easily determined in films, but almost impossible to obtain in powders.

The sensitization of the titanium dioxide was also undertaken, exploring the use of metallic phthalocyanine-like sensitizers. Phthalocyanines are pigments with high stability and high absorption coefficients in the visible light region. Screening tests indicated the iron phthalocyanine as the better one among other phthalocyanine tested. During the characterization of the sensitized films, the charge transference from the phthalocyanine iron toward the TiO_2 was demonstrated when the samples are radiated with visible light. At the same time it could be verified that the films rectify the current presenting a *p-n* union typical behavior. A band structure model could be proposed based on optical measurements, in experimentally determined band gap values for both TiO_2 (*n*- semiconductor) and iron phthalocyanine (*p*- semiconductor), to explain the TiO_2/FePc behavior under both visible and UV light. On the other hand it was found that depending on the annealing temperature, iron phthalocyanine could decompose forming iron oxide nanoparticles.

The photocatalyst ability of the sensitized catalyst was tested using 4-chlorophenol as a model, both under concentrated and non-concentrated sunlight. In photodegradation tests using visible light, it was found that the sensitized FePc-TiO₂ films showed a better capacity to oxidize 4-chlorophenol than the pure TiO₂ films. When using the complete solar spectrum light, it was found that the performance for the pure TiO₂ films, measured as the transformed 4-chlorophenol, turned out to be better than the performance of sensitized FePc-TiO₂ films, under both concentrated and not concentrated solar light.

INDICE

Resumen	i
Abstract	iii
Agradecimientos	v
Índice	viii
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Contaminantes orgánicos en el agua	2
1.2 Importancia de los tratamientos de oxidación avanzada con TiO ₂ inmovilizado	4
1.3 Importancia de la sensibilización de TiO ₂	6
1.4 Perspectivas de la modificación de TiO ₂ para aplicación a fotocátalisis en agua	7
1.5 Antecedentes sobre la sensibilización del dióxido de titanio	7
1.6 Objetivos	13
1.6.1 Objetivo general	13
1.6.2 Objetivos específicos	13
Capítulo 2 Marco Teórico	14
2.1 Fotocatálisis heterogénea	14
2.2 Mecanismo de sensibilización en el sistema colorante-TiO ₂	17
2.3 Semiconductores	18
2.4 Unión <i>p-n</i>	21
Capítulo 3 Película de dióxido de titanio puro	
Preparación y caracterización. Resultados y discusión.	27
3.1 Reactivos	27
3.2 Inmovilización de TiO ₂ por la técnica sol-gel	27
3.3 Caracterización experimental. Técnicas de medición y equipos utilizados	28
3.4 Resultados y discusión	29
3.4.1 Estructura cristalina y tamaño de grano	29
3.4.2 Microscopía electrónica	32
3.4.3 Espesor y cantidad de TiO ₂ en la película inmovilizada	37
3.4.4 Transmitancia y reflectancia óptica del sistema TiO ₂ inmovilizado	37
3.4.5 Banda de energía prohibida	38
3.4.6 Fotorrespuesta y fotosensitividad de películas de TiO ₂	41
3.5 Conclusiones del capítulo	42
Capítulo 4 Películas de TiO₂ sensibilizadas	
Preparación y caracterización. Resultados y discusión.	44
4.1 Preparación de las películas sensibilizadas	44
4.2 Caracterización	46
4.2.1 Técnicas de medición y equipo experimental	46
4.3 Películas de TiO ₂ sensibilizadas con ftalocianinas metálicas. Resultados y discusión	48

4.3.1	Estudio por FTIR de películas de TiO ₂ sensibilizadas con ftalocianinas metálicas	48
4.3.2	Estudio preliminar de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO ₂ sensibilizadas con ftalocianinas metálicas	51
4.4	Caracterización optoelectrónica de películas sensibilizadas con FePc	53
4.4.1	Estructura cristalina y tamaño de grano	53
4.4.2	Espesor de película	54
4.4.3	Estudios de fotorrespuesta en el plano de la muestra	54
4.4.4	Transferencia de carga a lo largo del plano de la muestra	57
4.4.5	Procesos de transferencia de carga en la dirección perpendicular al plano de la muestra	59
4.4.6	Microscopía electrónica del sistema FePc/TiO ₂	61
4.5	Banda de energía prohibida para la ftalocianina de hierro	65
4.6	Modelo de heteroestructura FePc-TiO ₂	68
4.7	Conclusiones del capítulo	70
Capítulo 5	Fotocatálisis	
	Exploración de las posibilidades de aplicación a la oxidación de contaminantes orgánicos en agua.	71
5.1	Técnicas de medición y equipo experimental	71
5.1.1	Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos con películas de TiO ₂ puro	72
5.1.2	Determinación de la toxicidad después del tratamiento fotocatalítico con películas de TiO ₂ puro	73
5.2	Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO ₂ puro utilizando carbarilo	74
5.3	Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO ₂ puro utilizando 4-clorofenol	75
5.3.1	Reducción de la toxicidad	77
5.4	Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO ₂ sensibilizado	77
5.4.1	Evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas TiO ₂ puro y sensibilizado con FePc utilizando luz solar no concentrada	77
5.4.2	Evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO ₂ puro y sensibilizado, con luz solar concentrada	80
5.4.3	Estudio por HPLC y CG-EM de los productos de oxidación en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, con luz solar concentrada	81
5.5	Conclusiones del capítulo	86
Capítulo 6	Conclusiones y perspectivas	87
6.1	Resumen general	87
6.2	Conclusiones	88
6.3	Perspectivas	89
	Bibliografía	90
	Glosario	97

Anexo I	Semiconductores, algunos conceptos relevantes	99
Anexo II	Microscopía electrónica	102
Anexo III	Productos de Oxidación del 4-clorofenol	104

Índice de figuras

1.1	Estructura química del 4-clorofenol	3
1.2	Estructura química del carbarilo	3
1.3	Representación de la molécula de ftalocianina de hierro (II)	10
1.4	Diagrama de orbitales moleculares para la ftalocianina de hierro (según Liao y Scheiner, 2001)	12
2.1	Etapas iniciales en el proceso de descomposición fotocatalítica de sustancias orgánicas contaminantes con dióxido de titanio.	15
2.2	Mecanismo de transferencia de carga en el sistema colorante-TiO ₂ . S es la especie que sensibiliza al TiO ₂ , en este caso una ftalocianina	17
2.3	Bandas de conducción y valencia en un semiconductor. A la izquierda, temperatura de cero absoluto. A la derecha, a temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados	19
2.4	a) Niveles de donadores para un semiconductor tipo <i>n</i> . b) Niveles de receptores en un semiconductor tipo <i>p</i>	20
2.5	Unión <i>p-n</i> en equilibrio térmico	21
2.6	Corriente en una unión <i>p-n</i> como función del potencial aplicado	22
2.7	Polarización directa de la unión <i>p-n</i>	23
2.8	Unión <i>p-n</i> en cortocircuito	24
2.9	Curvas de intensidad de corriente-voltaje para una unión <i>p-n</i> bajo diferentes intensidades de iluminación (Christman, 1988)	26
3.1	Diagrama de bloques general que resume la preparación de las películas	28
3.2	Patrones de difracción de rayos-X de películas de dióxido de titanio inmovilizado sobre vidrio Corning. Las películas fueron sinterizadas a temperaturas entre 250 y 525 ° C en aire	30
3.3a	Aspecto típico de películas puras de TiO ₂ , bajo el microscopio electrónico. Plano observado (101). Inserto se muestra el patrón de difracción asociado a la región enmarcada con línea punteada	32
3.3b	Aspecto típico de películas puras de TiO ₂ , bajo el microscopio electrónico. Plano observado (101). Inserto se muestra el patrón de difracción asociado a las regiones enmarcadas con línea punteada	33
3.4	Aspecto de una película de TiO ₂ pura donde se puede observar el plano (004)	34

3.5	Microfotografía de una película de TiO ₂ puro en donde se observa el plano cristalográfico (103)	35
3.6	Microfotografía de una película de TiO ₂ puro en donde se observa el plano cristalográfico (200)	36
3.7	Transmitancia y reflectancia óptica de películas de TiO ₂ puro inmovilizado sobre vidrio plano Corning	38
3.8a	Curva $\alpha^{1/2} (h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, para el cálculo de la banda de energía prohibida para transiciones electrónicas indirectas ($E_g = 2.9+(3.27-2.92)/2=3.09$ eV)	40
3.8b	Curva $\alpha^2 (h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el cálculo de la banda de energía prohibida para transiciones electrónicas directas permitidas ($E_g = 3.56$ eV)	40
3.9	Fotorrespuesta para una película semiconductor de TiO ₂ de 598 nm (medición de corriente a través del semiconductor en un evento de oscuridad-iluminación-oscuridad; 50:25:75 s)	42
4.1	Diagrama de bloques que resume la preparación de películas sensibilizadas	45
4.2	Arreglo de electrodos empleados durante la medición de la fotocorriente en películas sensibilizadas	47
4.3	Arreglo experimental para la determinación de las curvas I vs. V en películas sensibilizadas	48
4.4	Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable de FePc sol-gel (derecha). A la izquierda espectro de transmitancia para FePc en pastilla de KBr	49
4.5	Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable, de AlPcCl (derecha). A la izquierda espectro de transmitancia para AlPcCl en pastilla de KBr	50
4.6	Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable de ZnPc (derecha). A la izquierda espectro de transmitancia para ZnPc en pastilla de KBr	50
4.7	Cálculo de banda de energía prohibida (E_g) para el filtro utilizado para trabajar con la fracción de luz visible del espectro solar	51
4.8	Resultados comparativos de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con catalizador puro y sensibilizado. a) luz solar (barras azules) b) sólo la fracción visible (barras en blanco)	52
4.9	Patrón de difracción de rayos-x típico para una película de TiO ₂ sensibilizada con ftalocianina de hierro	53
4.10	Corrientes en la oscuridad y bajo luz UV+VIS y sólo VIS, de películas TiO ₂ , puro y sensibilizado con ftalocianina de hierro (FePc/TiO ₂)	55
4.11	Corriente en oscuridad y bajo iluminación con luz visible ($\lambda=636 \pm 5$ nm)	57
4.12	Corriente en la oscuridad y bajo iluminación con luz visible ($\lambda=650 \pm 5$ nm)	58
4.13	Curva I vs. V para TiO ₂ sensibilizado con FePc	59
4.14	Curva I vs. V para una película de TiO ₂ puro sobre acero inoxidable Al-316T	60
4.15	Aspecto típico de las fotografías de dióxido de titanio sensibilizado (FePc/TiO ₂ sobre vidrio) bajo el microscopio electrónico	61
4.16	Nanopartícula observada en las películas sensibilizadas de FePc-TiO ₂ depositadas en vidrio (adición de la ftalocianina después de la hidrólisis)	62
4.17	Aspecto de la ftalocianina de hierro depositada al vacío sobre vidrio	63

4.18	a) Dióxido de titanio puro b) Ftalocianina de hierro pura c) películas de dióxido de titanio sensibilizadas con ftalocianina de hierro, las manchas oscuras son cúmulos de óxido de hierro	64
4.19	Espectro de transmitancia de la ftalocianina de hierro (II) en KBr	65
4.20	Cálculo de E_g , energía de banda prohibida, para ftalocianina de hierro	66
4.21	Curva de absorbancia de FePc evaporada sobre sustrato de vidrio (Jiménez <i>et al.</i> , 2003)	67
4.22	Diagrama de bandas propuesto para el acoplamiento entre la ftalocianina de hierro y el dióxido de titanio	68
4.23	Esquema energético en que se ubican el dióxido de titanio y la ftalocianina de hierro. La inyección de electrones desde el estado excitado es favorecida energéticamente	69
5.1	Fotografía del concentrador solar DICEF (izquierda). Tubos de vidrio pyrex cubiertos con el catalizador TiO_2 inmovilizado, dentro del fotorreactor (derecha)	72
5.2	Concentración de carbarilo ($C_0 = 20 \text{ mg/L} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$) como función del tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador TiO_2 en forma de a) polvo b) película delgada y c) película más H_2O_2	74
5.3	Concentración del 4-clorofenol ($C_0 = 20 \text{ mg/L} = 1.55 \times 10^{-4} \text{ M}$) como función del tiempo de irradiación utilizando TiO_2 en forma de a) película y b) polvo. La curva c se obtuvo con el catalizador inmovilizado y H_2O_2	76
5.4	Efecto de la concentración de FePc sobre la degradación de 4-clorofenol a) con radiación solar visible (con filtro UV), y b) radiación solar sin filtro UV (luz UV+VIS)	78
5.5	Eficiencia fotocatalítica de películas sensibilizadas con luz visible (en claro) y luz solar (en oscuro). Porcentaje degradado vs. tipo de película	79
5.6	Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas de TiO_2 puro (●), y sensibilizado (■) empleando luz solar concentrada	80
5.7	Cromatograma típico para una muestra inicial de 4-clorofenol, obtenido por HPLC	81
5.8	Cromatograma (HPLC) para una muestra obtenida durante la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas de TiO_2 puro	82
5.9	Cromatograma (HPLC) para una muestra obtenida durante la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas sensibilizadas con FePc	83
5.10	Cromatograma de iones totales para el extracto de la muestra final, tratada con FePc/ TiO_2	83
5.11	Cromatograma de iones totales para el extracto de la muestra final, tratada con películas de TiO_2 puro	84

Índice de cuadros

4.1	Resumen del tipo de películas sensibilizadas	45
4.2	Espesores para películas sensibilizadas	54
5.1	Valores de EC ₅₀ para las muestras inicial y finales de la fotocatalisis de 4-clorofenol	77
5.2	Productos de oxidación	85
5.3	COT y toxicidad inicial y final	85

El agua constituye el componente más básico y crítico de todos los aspectos de la vida humana y es componente indispensable del sistema que mantiene a la vida. El agua en la tierra está caracterizada por el ciclo hidrológico, incluyendo sequías e inundaciones, siendo algunas regiones del mundo más vulnerables a sus devastadoras consecuencias. La escasez generalizada, destrucción gradual y agravada contaminación de los recursos acuáticos además de la invasión progresiva de actividades incompatibles nos ha conducido al estado de una crisis del agua en todo el mundo. La compleja naturaleza de los problemas y cuestiones alrededor del agua requiere una planeación integrada y un adecuado manejo del recurso. Es importante reconocer la utilización multisectorial de los recursos acuáticos para el suministro de agua y saneamiento, para la agricultura, la industria, el desarrollo urbano, la generación hidroeléctrica, pesca, transporte y recreación así como otras actividades.

ONU, 2004

Capítulo 1

Introducción

La contaminación del agua se refiere a la alteración de los sistemas acuáticos a un nivel tal que la vida acuática pueda ser dañada, destruida, o bien que su uso implique una amenaza para la salud humana. Esta alteración puede ocurrir por sustancias químicas, sedimentos o entes biológicos.

1.1 Contaminantes orgánicos en el agua

Considerando el grado de toxicidad, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha establecido categorías de contaminantes tóxicos prioritarios. Éstas son: plaguicidas, bifenilos policlorados, metales, otros inorgánicos (asbestos y cianuros), alifáticos halogenados, ésteres ftálicos, aromáticos monocíclicos (no incluye fenoles, cresoles ni ftalatos), éteres, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos y nitrosaminas.

En México no se ha definido una lista de contaminantes prioritarios, sin embargo, a fin de contar con una lista de sustancias tóxicas de atención prioritaria en los cuerpos de agua, el Instituto de Ingeniería de la UNAM (Jiménez, 2001), teniendo como base un estudio bibliográfico, ha propuesto un listado de 52 sustancias tóxicas, de las cuales, un 77% corresponde a plaguicidas y 23% a compuestos de origen industrial. La selección se fundamenta en su frecuencia, persistencia, toxicidad, bioacumulación, bioconcentración y movilidad en cuerpos de agua subterráneos y superficiales. Estas características han motivado interés por encontrar alternativas de tratamiento del agua contaminada con plaguicidas, o bien residuos de estos últimos antes de que lleguen a los cuerpos de agua.

Para países como México la problemática de la contaminación por plaguicidas es compleja ya que hay razones epidemiológicas que obligan a la aplicación de productos que han sido prohibidos en otros países, por ejemplo el DDT que se aplica para el control de dengue y paludismo. Diversos plaguicidas han sido prohibidos después de que se ha observado que presentan efectos colaterales altamente indeseables. Han sido correlacionados con la incidencia de cáncer y varios de ellos han sido clasificados entre el tipo de sustancias denominados en inglés "endocrine disrupters", (una traducción aproximada es agentes de disfunción endócrina, Pica y Huerto, 2004) por sus efectos en el sistema endocrino (Comission of the European Communities, 2001). Dado que generalmente las hormonas están relacionadas con el desarrollo, particularmente del cerebro y de los órganos reproductores, recientes estudios concluyen que es muy posible que el notorio crecimiento en afecciones del desarrollo esté relacionado ya sea directa o indirectamente a la exposición a productos químicos, por lo que es prioritario evitar dicha exposición.

Entre las tecnologías comúnmente utilizadas para la eliminación de contaminantes del agua, se encuentran la adsorción, típicamente en carbón activado, en donde se remueven los contaminantes del agua, no son destruidos sino trasladados a una fase sólida que necesitará de una disposición final como residuo peligroso. En las últimas décadas, el

desarrollo de procesos de oxidación avanzada, ha ofrecido una mejor alternativa, pues su uso si implica la destrucción de los contaminantes. Dentro de estos procesos, la descomposición fotocatalítica de contaminantes mediante el uso de energía solar ha probado ser una excelente alternativa para la oxidación total de plaguicidas en agua, ya que ha resultado efectiva para un amplia variedad de compuestos mediante el uso de un recurso energético no contaminante y natural (Bandala *et al.*, 2002).

El uso de la tecnología solar empleando fotocatalizadores inertes es afín con las tendencias recientes de desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento, en donde se prefiere el uso de materiales y fuentes energéticas ambientalmente amigables.

Para este trabajo se seleccionaron dos tipos de contaminantes, a fin de contrastar la eficiencia fotocatalítica de los materiales preparados. Se seleccionó al p-clorofenol (Fig. 1.1) ya que es un compuesto ampliamente utilizado como modelo en estudios de fotocatalisis (Mills *et al.* 1993). El otro compuesto usado como modelo en este trabajo es el carbarilo (Fig. 1.2), un plaguicida carbámico de amplio uso en nuestro país.

Los compuestos fenólicos son contaminantes comunes de aguas de desecho industrial, originadas de la refinación del petróleo, transformación de carbón y producción de pulpa de madera. Específicamente, el 4-clorofenol (Figura 1.1) es usado en la producción de colorantes, medicamentos y fungicidas (Kang *et al.*, 1999). Los fenoles son compuestos tóxicos, siendo su concentración máxima permitida en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales de unas decenas de mg/L. La descarga de fenoles debe evitarse, ya que su presencia en agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 µg/L), genera clorofenoles, durante la cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

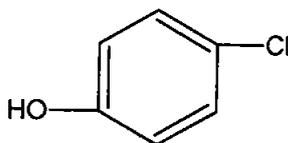


Figura 1.1 Estructura química del p-clorofenol

La selección de un plaguicida se basa en la importancia de este tipo de contaminantes ambientales. En México se usa el 60% de los 22 plaguicidas considerados perjudiciales para la salud y el medio ambiente. De 90 plaguicidas que han sido cancelados o restringidos en los Estados Unidos, 30 se usan en México (INEGI, 1992). El carbarilo es uno de los 32 plaguicidas prohibidos en otros países, cuyo uso es aún permitido en México. El carbarilo es un insecticida carbámico de amplio espectro, mismo que controla cerca de cien especies de insectos en cítricos, frutales, algodón, nuez, árboles ornamentales y de sombra, así como en mascotas.

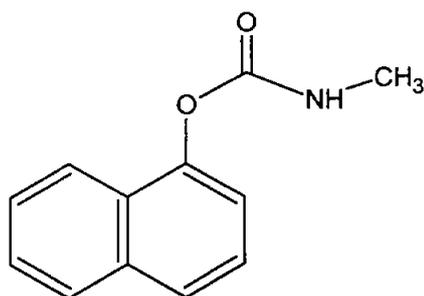


Fig. 1.2 Estructura química del carbarilo

También es utilizado como molusquicida y acaricida. El carbarilo funciona sea que el organismo lo ingiera o por absorción a través de contacto directo. El carbarilo resulta letal para muchos insectos inocentes (nontarget) y es mucho más activo en insectos que en mamíferos, aún así en el humano puede causar irritación menor en ojos y piel. Este plaguicida parece no tener un riesgo crónico significativo a niveles ocupacionales o menores, sin embargo en hombres voluntarios quienes consumieron bajas dosis de carbarilo durante seis semanas, se observaron ligeros cambios en su química corporal, aunque sin síntomas.

1.2 Importancia de los tratamientos de oxidación avanzada con TiO_2 inmovilizado

La gran diversidad de contaminantes encontrados en el agua, especialmente la presencia de compuestos con naturaleza intrínsecamente tóxica, como los plaguicidas, fenoles o los hidrocarburos poliaromáticos, por mencionar algunos, limitan la aplicación de los procesos biológicos tradicionales y demandan el desarrollo de nuevas opciones de tratamiento.

Ésto ha favorecido el desarrollo de los procesos de oxidación avanzada (POAs), considerados como una alternativa efectiva para la destrucción de numerosos contaminantes orgánicos en el tratamiento de agua. Con estos procesos se busca transformar los contaminantes hasta sus productos de oxidación total, CO_2 , agua, y aniones inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-}) generando así descargas libres de compuestos tóxicos. Los POAs están basados en la oxidación con agentes oxidantes de vida corta, en especial con radicales hidroxilo. Entre los procesos de oxidación avanzada se encuentra la fotocatalisis con dióxido de titanio. Tradicionalmente, el uso de este fotocatalizador, implica la preparación de suspensiones de TiO_2 con el agua a tratar, que son irradiadas con luz UV, cuyo origen puede ser lámparas o luz solar, durante varias horas. Después del tratamiento el catalizador debe separarse. Este procedimiento presenta desventajas operacionales ya que implica la recuperación del catalizador al final del tratamiento, tiempos y reactivos para la separación, manejo de lodos, pérdidas de energía por opacidad de la mezcla y manchado del material de vidrio que entra en contacto con la

suspensión. Esto no ha impedido la amplia difusión de su uso. Hasta ahora, el material más empleado por su alta actividad catalítica, es la forma comercial de TiO_2 marca Degussa (P-25), un polvo constituido por una mezcla de las formas cristalinas anatasa:rutilo en proporción 70:30.

El dióxido de titanio, TiO_2 , se encuentra en tres formas cristalinas rutilo, brookita y anatasa. La celda unitaria convencional de anatasa (ortorómbica) contiene cuatro unidades de TiO_2 . Su banda de energía prohibida (E_g) es aproximadamente de 3.3 eV. Es un semiconductor tipo *n*, lo que indica que posee un exceso de portadores de carga negativa.

Muchas de las desventajas mencionadas quedarían superadas al trabajar con el catalizador inmovilizado. Una alternativa a la obtención de matrices impregnadas (Pozzo *et al.*, 1999), es la obtención de películas generadas *in situ*. La inmovilización del catalizador simplifica el tratamiento, haciéndolo más limpio. El proceso sol-gel es una opción económica, sencilla y de gran versatilidad para la preparación de películas de dióxido de titanio inmovilizadas *in situ* sobre vidrio. Gracias al control de variables como el disolvente de reacción, las condiciones de hidrólisis y sinterizado, especialmente atmósfera y temperatura, se pueden preparar materiales "hechos a la medida", con gran cantidad de defectos cristalinos, altamente deseable en procesos catalíticos. La técnica sol-gel permite, igualmente, preparar polvos que películas con características optoelectrónicas bien definidas.

Las películas de semiconductores nanocristalinos están constituidas por una red de partículas de óxidos (TiO_2) interconectadas de tal manera que permiten la conducción electrónica (Grätzel, 1996), a la vez de permitir una rápida y eficiente transferencia de carga entre el óxido y las especies redox activas adsorbidas a la superficie de la partícula.

En este trabajo se propone la preparación de películas delgadas de TiO_2 como un catalizador prototipo con geometría superficial definida. La caracterización experimental de polvos y películas es significativamente diferente, a pesar de que ambos materiales presentan la misma fase cristalina, ya que mientras los polvos constituyen pequeñas unidades individuales, en película existe la posibilidad de generar pequeños dominios de continuidad cristalina con orientación preferencial que definen de manera específica el tipo de superficie del catalizador. En película es posible realizar estudios difíciles de realizar con polvos. Ejemplo de esto es la caracterización de la respuesta ante una excitación electromagnética, ya que mientras que en película basta colocar un par de electrodos sobre la misma película, el polvo debe antes comprimirse usando varias toneladas/cm² de presión, y muchas veces las uniones entre cristales no son perfectas, quedando moléculas de aire atrapadas en el material lo que incrementa la resistividad del material empastillado.

El proceso sol-gel, basado en la polimerización inorgánica de precursores moleculares, permite producir óxidos en condiciones suaves en disolución. Es un proceso flexible, económico y sencillo mediante el cual es posible obtener películas delgadas por depósito químico (Livage *et al.*, 1992). La síntesis de óxidos metálicos por el proceso sol-gel consiste básicamente en la disolución, en un disolvente orgánico, de un alcóxido metálico (v.g. $\text{Ti}(\text{OR})_4$), el cual es hidrolizado por adición de una cantidad controlada de agua.

(López *et al.*, 1992). Reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de oxo-polímeros, los cuales son posteriormente transformados en una red de óxido metálico -M-O-M- (González *et al.*, 1997). Tan pronto como aparecen los intermediarios, grupos hidroxilo (Ti-OH) y alcoxi (Ti-OR), inicia un proceso de polimerización que continua hasta que se forma un gel. La estructura del material obtenido depende de parámetros como el pH, cantidad de agua, temperatura de preparación y de las impurezas presentes.



La sustitución de los grupos alcoxi del precursor por especies hidroxiladas puede ser representada como una reacción de sustitución nucleofílica de orden dos y este proceso puede ser catalizado tanto en medio ácido como en medio básico. Durante la llamada etapa de post-gelación, los cambios que ocurren durante el secado y sinterizado del gel incluyen desorción de agua, evaporación del disolvente, reacciones de deshidroxilación y cambios de estructura.

1.3 Importancia de la sensibilización de TiO₂

A pesar de ser un catalizador fotoestable, no tóxico, económico y efectivo, como lo corrobora la tendencia exponencial en la cantidad de publicaciones encontradas en la literatura especializada (Blanco *et al.*, 2001), el uso del dióxido de titanio en aplicaciones solares no alcanza aún niveles importantes. Una de las razones es que, siendo un semiconductor de banda ancha ($E_g > 3$ eV), requiere necesariamente de luz ultravioleta, altamente energética, para iniciar la producción de pares hueco-electrón. Al utilizar la luz solar ultravioleta, UV, como fuente de energía, la proporción de la radiación solar que está disponible para el proceso es baja (solamente entre el 4 y 6 % de la radiación solar tiene longitud de onda menor a 388 nm, mínimo requerido para fotoexcitar al dióxido de titanio). Ante esto, la sensibilización con colorantes parece ser un método conveniente para extender la fotorrespuesta del dióxido de titanio, hacia la región del visible. En este trabajo se prueba la sensibilización del dióxido de titanio con ftalocianinas, con el objetivo de utilizar una parte más amplia del espectro visible de la radiación solar en procesos fotocatalíticos.

En la literatura, se encuentran muy pocos trabajos que exploran las posibilidades de aplicación de la sensibilización a la degradación fotocatalítica. Se requiere del uso de especies fuertemente coloridas y estables. Sólo recientemente se encuentran algunos ejemplos del uso de ftalocianinas como sensibilizadores en procesos de oxidación fotocatalítica. En todos los casos, el TiO₂ se ha trabajado en polvo. Es finalidad de este trabajo la preparación y caracterización de dióxido de titanio, en sus formas pura y sensibilizada, en forma de películas, opción que ofrece, no sólo superar las desventajas operacionales, sino también, amplias ventajas experimentales para su caracterización.

Poco se sabe a cerca de la sensibilización, por lo que se considera que el estudio de la sensibilización aborda un problema de la frontera del conocimiento en cuanto a la preparación y caracterización de TiO₂ sensibilizado, con colorantes como las ftalocianinas.

1.4 Perspectivas de la modificación de TiO₂ para aplicación a fotocátalisis en agua

Las propiedades ópticas del semiconductor TiO₂ en el intervalo UV y su consecuente fotogeneración de pares electrón-hueco bajo irradiación electromagnética, son propiedades estrechamente relacionadas con la capacidad fotocatalítica del catalizador que resultan muy fáciles de medir en películas delgadas. Las mayores dimensiones de la película en relación con el tamaño promedio de un grano del TiO₂ en polvo y una mayor extensión de los niveles energéticos hacia el volumen de la película, permiten suponer que la respuesta a la radiación electromagnética será considerablemente mayor en películas que en polvos, por lo que en concordancia con su respuesta a la irradiación (fotosensitividad), se espera que las películas de TiO₂ puro presenten un desempeño en la fotocátalisis igual o mejor a los sistemas en suspensión.

Por otro lado, la sensibilización de películas de TiO₂ con compuestos fotosensitivos a longitudes de onda mayores de 400 nm, permitiría recorrer el intervalo de excitación del catalizador del ultravioleta al visible, y así aprovechar el intervalo visible del espectro solar para la fotocátalisis. Las ftalocianinas son un grupo importante de colorantes. Son conocidas por su excepcional estabilidad y fuertes coloridos, esto último debido a su absorción en la región del visible, entre 650 - 800 nm. En la literatura se encuentran muy pocos trabajos sobre la sensibilización del TiO₂ para aplicaciones fotocatalíticas (Hodak *et al.*, 1996; Kaliya *et al.*, 1999 y Mele *et al.*, 2002). Estos antecedentes han orientado la selección de las ftalocianinas de zinc, hierro y catiónica de aluminio para sensibilizar películas de TiO₂ en este trabajo.

Al tomar en cuenta que la ftalocianina es un semiconductor *p* y el dióxido un semiconductor *n*, es posible esperar que al plantear el estudio de la sensibilización del TiO₂ vista como una unión entre semiconductores *p-n* se obtenga un punto de vista diferente y complementario a lo ya descrito. La física de semiconductores ofrece el marco teórico necesario para este estudio, abriendo la posibilidad de explicar los fenómenos observados en el material sensibilizado desde un punto de vista hasta ahora no encontrado en la literatura. En equilibrio termodinámico, la unión *p-n* resulta ser una unión rectificadora que al ser irradiada presenta un efecto fotovoltaico. El modelo de unión *p-n* puede ayudar a describir el proceso de transferencia de carga en la interfaz de la unión involucrando los niveles energéticos de cada material más claramente.

1.5 Antecedentes sobre la sensibilización del dióxido de titanio

En los años recientes, el estudio de la sensibilización del dióxido de titanio utilizando colorantes ha sido de interés en áreas diversas como desarrollo de celdas solares, materiales electrocrómicos y también en el área de fotocátalisis heterogénea. Debido a que los colorantes son sensibles en el intervalo visible, el tema es particularmente importante cuando se usa luz solar como fuente de fotones en fotocátalisis heterogénea. El uso de un colorante acoplado al óxido ofrece la posibilidad de aprovechar una parte más amplia del espectro visible de la radiación solar.

La sensibilización de semiconductores estables con banda de energía prohibida entre $2.5 < E_g < 4.5$, ha sido una larga y continua búsqueda en el área de conversión de energía solar fotoquímica. Los procesos de sensibilización de partículas en suspensión y electrodos de TiO_2 incluyen colorantes como ftalocianinas (Fan y Bard, 1979; Taira *et al.*, 1999) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y derivados, clorofilina, complejos 8-hidroxiquinolina, porfirinas (Kalyanasundaram, *et al.*, 1987; Wienke *et al.*, 1999), y varios compuestos más como lo refieren Kamat y Vinodgopal (1993).

La fotosensibilización es un procedimiento conveniente para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores de banda de energía prohibida ancha ($E_g > 3$ eV) hacia la región del visible (1.1 a 2.9 eV). Típicamente, el colorante es adsorbido en la superficie de las partículas de semiconductor y actúa como un electrodonador bajo iluminación con luz visible, inyectando electrones desde su(s) estado(s) excitados hacia la banda de conducción del semiconductor. De acuerdo con los artículos hasta ahora disponibles en la literatura, la sensibilización considera que la diferencia en energía entre el potencial de oxidación del sensibilizador excitado y la banda de conducción del semiconductor actúa como la fuerza conductora para el proceso de inyección de carga (Vinodgopal *et al.*, 1995).

La sensibilización con reactivos fuertemente coloridos permite el desarrollo de los procesos fotocatalíticos utilizando luz con mayor longitud de onda, menos energética, que la requerida por el catalizador puro. Diversos colorantes se han empleado como sensibilizadores para la obtención de celdas fotosensibles (Grätzel, 1996) pero muy pocos trabajos se han orientado a explorar las posibilidades de aplicación de la sensibilización a la descomposición fotocatalítica. Es por ello que este trabajo representa un problema de frontera del conocimiento, un importante reto cuyo principal objetivo es generar conocimiento en torno a un problema que puede generar aplicaciones y soluciones reales.

Son diversos los colorantes usados para sensibilizar el TiO_2 , sin embargo su uso en medios acuosos está limitado por su estabilidad. Las ftalocianinas son un grupo importante de compuestos conocidas por su excepcional estabilidad y fuertes coloridos, ya que absorben en la región de 650 a 700 nm.

Los antecedentes a este trabajo son básicamente los siguientes: Ranjit *et al.*, (1999) quienes emplearon la ftalocianina de hierro para preparar, mediante sol-gel, polvos de TiO_2 a fin de degradar los ácidos p-nitrobenzoico, p-aminobenzoico, p-clorofenoxiacético, salicílico, así como anilina. La descomposición fotocatalítica de los contaminantes orgánicos mejoró notablemente comparada con la obtenida con TiO_2 puro, preparado por la misma vía, cuando se utilizó luz ultravioleta. Sin embargo, el catalizador sensibilizado no presentó fotoactividad cuando se iluminó sólo con luz visible. Las mejoras observadas al usar la ftalocianina de hierro se pueden ubicar en dos características: menor número de intermediarios detectados e incremento en el grado de destrucción de los contaminantes.

Hodak *et al.*, (1996) por su parte, reportan el uso de la tricarboximonoamidaftalocianina de hidroxialuminio, impregnada sobre titania Degussa, en la descomposición de varios compuestos orgánicos. Sus resultados indican que ocurre un acoplamiento entre el par hueco-electrón de la ftalocianina y el semiconductor TiO_2 , que conduce a la oxidación de

especies orgánicas por el radical catión de la ftalocianina. Estos autores lograron la foto-oxidación de fenol, tiofenol, ácido salicílico, p-clorofenol, hidroquinona y KI al emplear luz visible con este catalizador.

Kaliya *et al.*, 1999, sensibilizaron TiO_2 con titanil-ftalocianina y titanil-octanitrophtalocianina y estudiaron la oxidación por fotocatalisis heterogénea de la rodamina 6G, con radiación de $\lambda > 400$ nm. Sus resultados muestran una importante diferencia entre los sistemas sensibilizados y no sensibilizado, dando elementos para indicar que este tipo de catalizadores es prometedor en el tratamiento de agua contaminada. Los resultados obtenidos hasta hoy sugieren un mecanismo diferente del de TiO_2 puro.

Las ftalocianinas son moléculas compuestas por 57 átomos, con un sistema aromático formado por 18 electrones π . Las ftalocianinas metálicas, o metaloftalocianinas (MePc) son compuestos de coordinación planos que contienen la estructura básica del anillo porfirínico, su estructura se ejemplifica en la Figura 1.3. Son altamente coloridas, el espectro UV-vis observado en las ftalocianinas se origina del sistema aromático de 18 electrones π y del traslape de orbitales en el átomo metálico central. Las transiciones electrónicas directas π - π^* en la región de 300-450 nm resultan en una banda intensa denominada banda de Soret o banda B, la cual da el canto de absorción. El filo de la banda B se atribuye a la transferencia de carga del HOMO al LUMO (Ambily y Menon, 1999).

Las ftalocianinas han sido ampliamente investigadas como sensibilizadores debido a su estabilidad química, altos coeficientes de absorción y versatilidad de preparación (Yanagi, 1996).

Las ftalocianinas han sido empleadas como catalizadores en la oxidación de clorofenoles (Sorokin y Meunier, 1996). También se encuentran algunos antecedentes de ftalocianinas asociadas a dióxido de titanio utilizadas para oxidar compuestos orgánicos. Ranjit *et al.*, (1999) eligieron la ftalocianina de hierro para modificar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

La ftalocianina de zinc se ha utilizado como sensibilizador en la reducción de metilviologenos y agua (Nyokong *et al.*, 1987). Y aunque no se encontraron antecedentes del uso de la ftalocianina de aluminio, sin embargo, por su forma iónica, ya que en realidad se trabajó con el cloruro, presenta propiedades de solubilidad que la hacen interesante y diferente a las mencionadas. El trabajo de Hodak *et al.*, (1996) con la tricarboximonoamidaftalocianina de hidroxialuminio se puede considerar un antecedente cercano para la presente investigación.

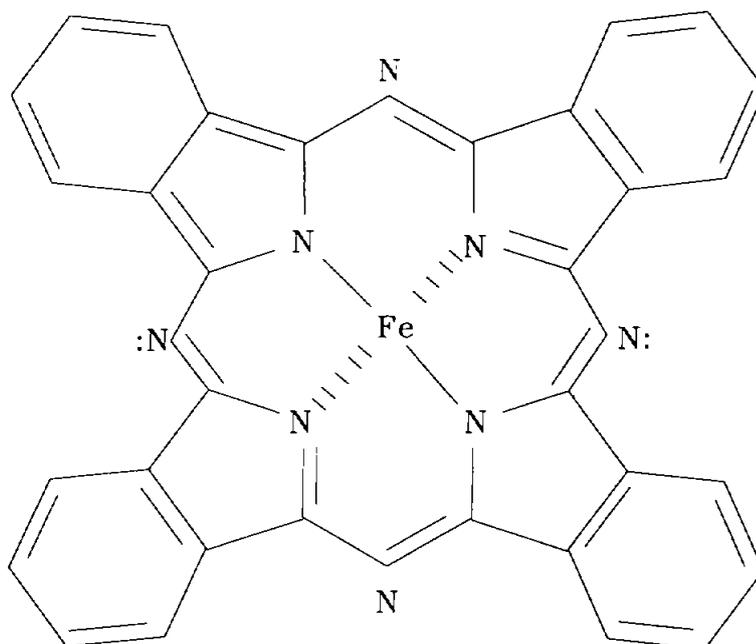


Figura 1.3 Representación de la molécula de ftalocianina de hierro(II).

Para este trabajo fueron seleccionadas las ftalocianinas de zinc, de hierro, y el cloruro de la ftalocianina de aluminio, para sensibilizar películas de TiO_2 .

En la literatura se encuentran trabajos sobre estudios de película delgadas de ftalocianinas, formadas casi siempre por evaporación al vacío. Esta información no es del todo extrapolable al caso en que se trabaja con depósito químico sol-gel ya que lejos estamos de tener condiciones de generación de monocapas. Los estudios sobre monocapas son difícilmente aplicables a nuestro caso debido a las diferencias en las condiciones de frontera.

En estado sólido, la ftalocianina de hierro forma cristales en tres formas polimórficas. La forma α es metaestable, se obtiene ya sea como polvo policristalino o como película delgada por depósito al vacío sobre un sustrato frío. La forma β es la más estable y es obtenida no sólo por sublimación, sino por tratamiento térmico de la forma α a 350°C por unas pocas horas (Evangelisti *et al.*, 2002).

La densidad de estados calculada para una monocapa de ftalocianina de hierro en estado paramagnético, donde el nivel de Fermi se ha establecido como el cero, es presentada por Bialek *et al.*, 2003. Los estados d del átomo de hierro juegan un papel esencial para dar forma a la estructura de bandas electrónicas ocupadas de la monocapa en el rango de energía de -2.4 eV y hasta el nivel de Fermi. La fuerte influencia del ligante polidentado en la FePc en la estructura de bandas de la monocapa está de acuerdo con los cálculos moleculares que indican que el nivel de energía que sigue al orbital molecular ocupado de

más alta energía está asociado con el anillo de electrones π . La banda está separada de los estados ubicados en el nivel de Fermi por aproximadamente 1.3 eV.

Las ftalocianinas pueden autoensamblarse formando apilamientos cofaciales lineales. Así mismo pueden formar apilamientos de estructura oblicua o inclinada que producen nuevas bandas de absorción en el infrarrojo lejano (Guay *et al.*, 1991).

Las ftalocianinas, moléculas aromáticas bidimensionales, están caracterizadas por tiempos de vida de exciton de picosegundos (Williams *et al.*, 1992). La mayoría exhibe conducción tipo "p", debido al oxígeno adsorbido que actúa como un nivel aceptor dentro de la banda prohibida de energía. Se sabe que el dopado con oxígeno afecta significativamente las propiedades fotoeléctricas de las metaloftalocianinas. Se sabe por ejemplo que incrementa la eficiencia en la generación de portadores de carga en fotoreceptores que usan MePc y la eficiencia de conversión en celdas solares basadas en este tipo de semiconductores (Naito *et al.*, 1998).

Las propiedades electrónicas de ftalocianinas trivalentes dependen fuertemente de la morfología y composición superficial así como de la presencia de pequeñas moléculas que actúan como dopantes, en particular H_2 y O_2 . La conductividad en oscuridad de las ftalocianinas se incrementa con el dopado con oxígeno (Klofta *et al.*, 1987).

En la fig. 1.4 se presenta un diagrama de orbitales moleculares para la ftalocianina de hierro (II), tomado del trabajo de Liao y Scheiner (2001) .

En el diagrama de orbitales moleculares, OM, se han señalado las posiciones del orbital ocupado de mayor energía, HOMO (Highest Occupied molecular Orbital) por sus siglas en inglés, y del orbital molecular desocupado de menor energía, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Una observación importante es la cercanía energética que guardan los niveles b_{2g} , a_{1u} , a_{1g} y 1_{eg} . En el diagrama se encuentra marcado el HOMO de la molécula que corresponde al orbital 1_{eg} , para el que los autores, han calculado un 66% de carácter metálico (Fe-3d). Estos autores refieren un valor de E_g para la transición $1_{eg} \rightarrow 2_{eg}$ de 1.38 eV.

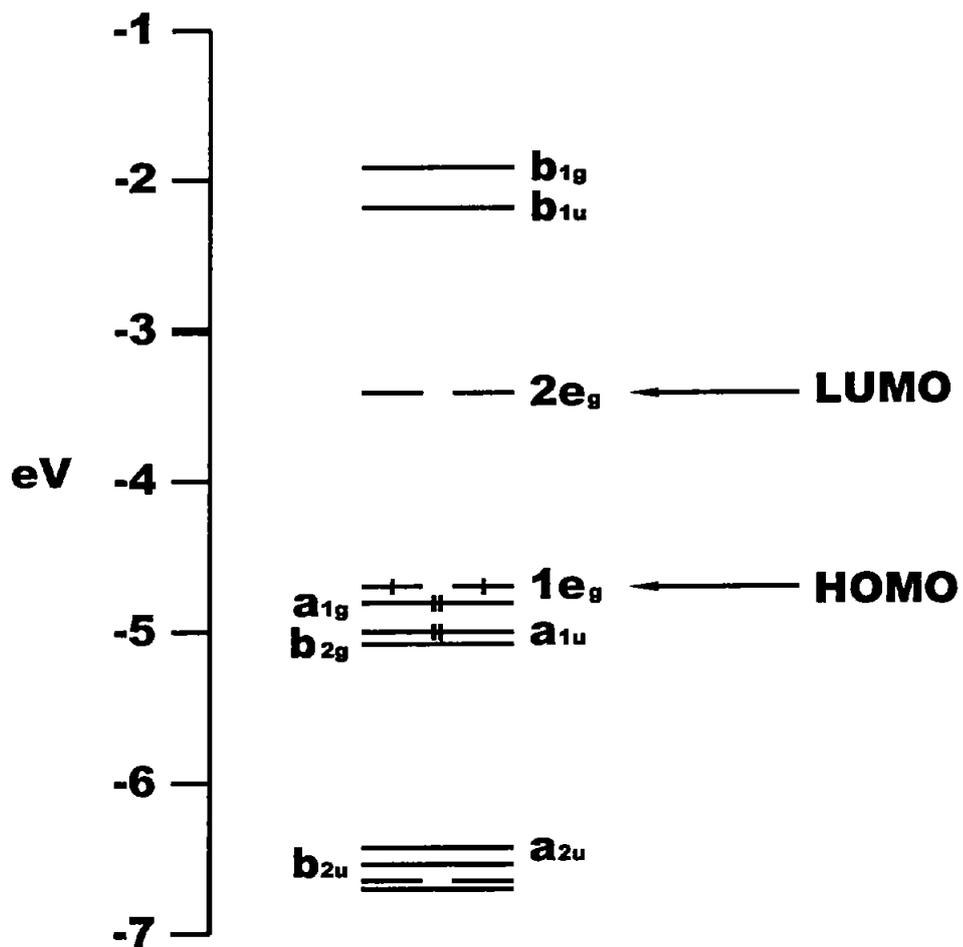


Fig. 1.4 Diagrama de orbitales moleculares para la ftalocianina de hierro (según Liao y Scheiner, 2001)

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación ha sido la preparación de películas de dióxido de titanio, TiO_2 , para ser utilizado como fotocatalizador prototipo, donde puedan ser realizados estudios de sensibilización con un colorante orgánico así como estudios de caracterización, difícilmente realizables en catalizadores en forma de polvo.

1.6.2 Objetivos específicos

1. Inmovilizar un catalizador prototipo de TiO_2 puro, con una estructura superficial definida que permita el estudio de propiedades que difícilmente se pueden realizar en polvos: generación de pares electrón-hueco (fotosensibilidad) y propiedades semiconductoras entre las más importantes.
2. Caracterizar el catalizador prototipo de TiO_2 puro al determinar su tamaño de grano, fase cristalina, estructura superficial, fotosensibilidad, conductividad eléctrica, fotoconductividad y su banda de energía prohibida.
3. Preparar películas de TiO_2 sensibilizadas y llevar a cabo su caracterización mediante estudios de microscopía electrónica, espectroscopía FTIR, difracción de Rayos-X y conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación.
4. Realizar una comparación del desempeño fotocatalítico entre películas inmovilizadas de TiO_2 puro y la forma comercial del catalizador de dióxido de titanio Degussa P-25 en polvo, utilizando la oxidación fotocatalítica del plaguicida carbarilo y del 4-clorofenol como referencia. Así como realizar un estudio comparativo entre el catalizador puro y sensibilizado, utilizando la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol en agua bajo luz solar concentrada como sistema de referencia.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Fotocatálisis heterogénea

Fotocatálisis es el cambio en la velocidad de una reacción química, o su producción, bajo la acción de la luz en presencia de sustancias, denominadas fotocatalizadores, que absorben cuantos de luz y que están repetidamente involucrados en la transformación química de los participantes de la reacción, regenerando su composición química después de cada ciclo de tales interacciones (Parmon, 1997).

La irradiación de materiales semiconductores, como el TiO_2 o el ZnO , con luz de energía mayor o igual a la de la banda prohibida de energía, promueve un electrón, de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco, en el lugar que ocupaba el electrón en la banda de valencia y un electrón adicional en la banda de conducción, conocido como par electrón-hueco, h^+/e^- (Figura 2.1). Las especies fotogeneradas pueden recombinarse, quedar atrapadas en sitios de la red cristalina o bien migrar hacia la superficie del semiconductor, tal y como se esquematiza (Figura 2.1). Una vez en la superficie pueden también ser atrapadas, recombinarse radiativa o no radiativamente o participar en reacciones redox. En este último sentido, el TiO_2 actúa como fotocatalizador (Serpone y Khairutdinov, 1996).

Los procesos redox pueden conducir a la oxidación de compuestos orgánicos y a la reducción de iones metálicos. Son dos los modelos propuestos para explicar la fotooxidación de moléculas orgánicas en presencia de TiO_2 . El primero postula que los huecos fotogenerados de la banda de valencia reaccionan primeramente con agua fisisorbida sobre la superficie del TiO_2 , para dar lugar a radicales hidroxilo enlazados a la superficie (E° redox = 1.5 ± 0.3 V vs. electrodo normal de hidrógeno, ENH, a pH=0;); reacción de oxidación, esquematizada en la parte inferior derecha de la Figura 2.1). Los radicales hidroxilo pueden reaccionar entonces con sustratos preadsorbidos o fotoadsorbidos, dándose así el primer paso en la oxidación de sustancias orgánicas. El segundo mecanismo propone la reacción directa entre los huecos de la banda de valencia (E° redox = 3.0 V vs. ENH a pH=0) y los sustratos orgánicos.

Estos dos mecanismos no se pueden diferenciar por el análisis de los productos de reacción, pues en ambos casos generan los mismos radicales orgánicos principales, como en el caso del fenol en que ambas rutas conducen al radical dihidroxiciclohexadienilo (Serpone y Khairutdinov, 1996).

Desde el punto de vista termodinámico, las propiedades redox del semiconductor tienen algunas limitaciones. Para que una especie pueda ser reducida, su potencial redox debe ser inferior al de la banda de conducción.

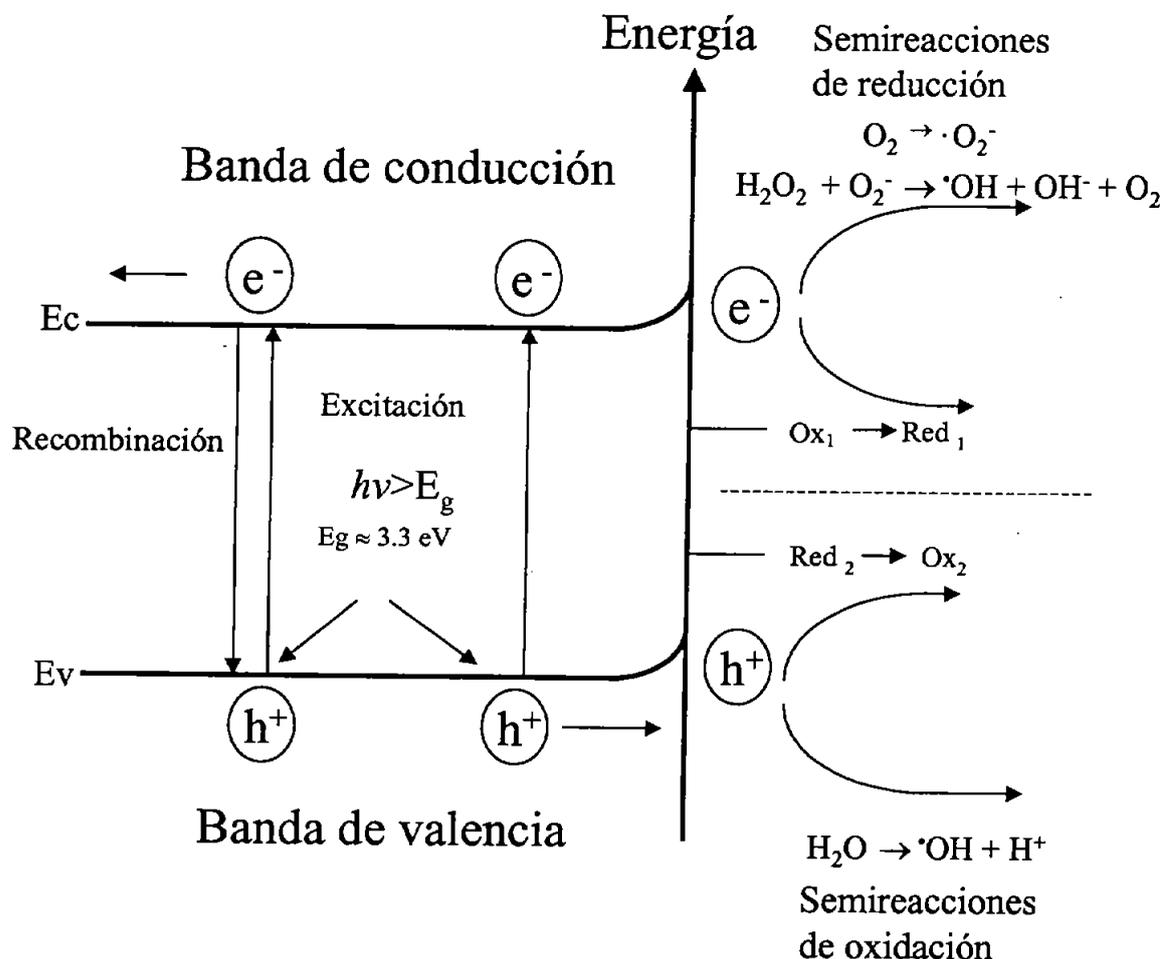
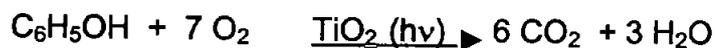


Figura 2.1 Etapas iniciales en el proceso de descomposición fotocatalítica de sustancias orgánicas contaminantes, con dióxido de titanio.

La oxidación de una especie es posible si su potencial redox se ubica por encima de la banda de valencia. Si el nivel redox de una especie está entre ambas bandas, los dos procesos, oxidación y reducción, pueden ocurrir.

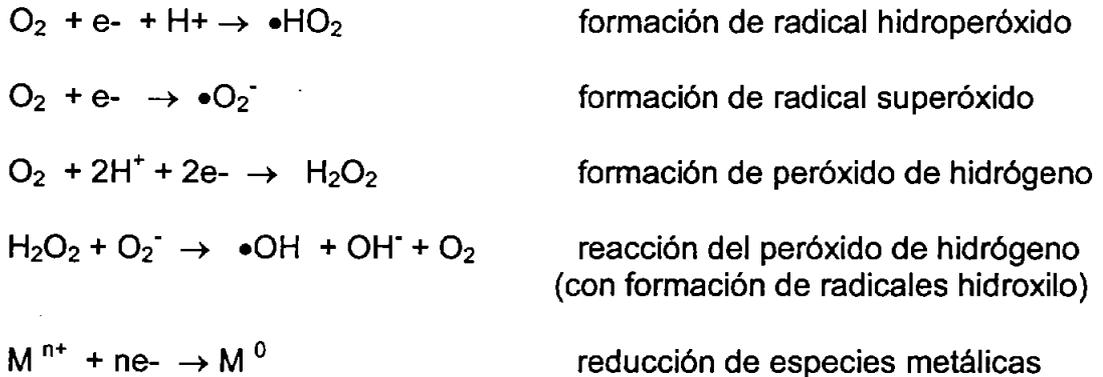
El electrón puede reaccionar con especiesceptoras de electrones, como el oxígeno, evitando la recombinación y propiciando la posibilidad de reacción de los huecos con especies capaces de ceder electrones. Los huecos también pueden reaccionar directamente con moléculas orgánicas iniciando así su descomposición que puede terminar, en el mejor de los casos, en la oxidación total de estas moléculas, en donde los productos finales son CO₂, agua y, en su caso, ácidos minerales diluidos, como se ejemplifica enseguida para el fenol:



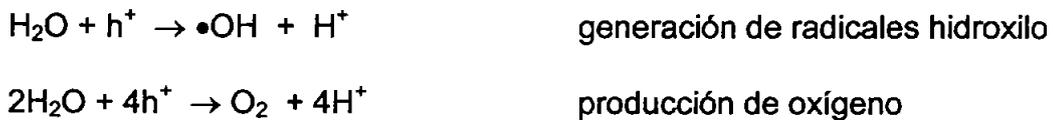
Aunque los eventos químicos que ocurren en las partículas de semiconductor, y en la interfaz sólido-agua, son complejos, generalmente se acepta que ocurren tres categorías de reacciones (Blake *et al.*, 1991).

Reacciones productivas, que convierten electrones y huecos en especies químicas activas:

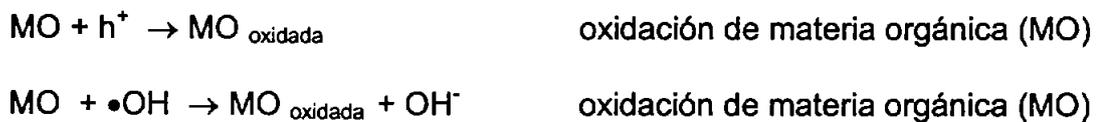
Consumo de electrones:



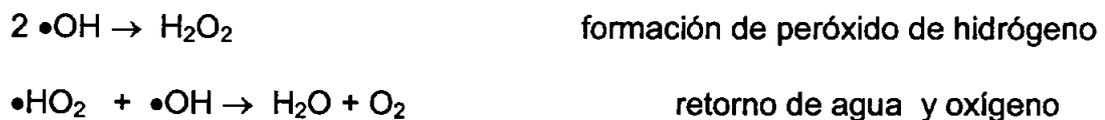
Consumo de huecos:



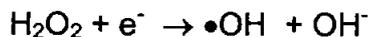
Reacciones que transforman la materia orgánica en especies oxidadas más simples



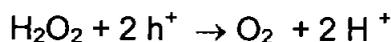
Reacciones que consumen radicales hidroxilo, no productivas.



Mención aparte merece la adición de peróxido de hidrógeno pues, al igual que el oxígeno, es una especie oxidante capaz de recibir electrones, por lo que al hallarse en el medio puede generar también radicales hidroxilo.



Sin embargo, también puede consumir huecos y electrones (Ilisz *et al.*, 1999), que constituyen reacciones parásitas que no contribuyen a la formación de radicales especies que, formalmente, promueven la degradación de los compuestos orgánicos.



En presencia de oxígeno (disolución aireada), adicionar este reactivo no mejoró significativamente la velocidad de reacción de oxidación del fenol. En general, en la literatura no hay acuerdo en cuanto a los beneficios que representa utilizar el peróxido de hidrógeno para mejorar la eficiencia en los procesos fotocatalizados con TiO_2 .

2.2 Mecanismo de sensibilización en el sistema colorante- TiO_2

En el sistema sensibilizado colorante- TiO_2 , la molécula de colorante es excitada de su estado basal (S) a un estado excitado (S^*) energéticamente favorable, por absorción de un fotón de luz visible (lado derecho, Figura 2.2).

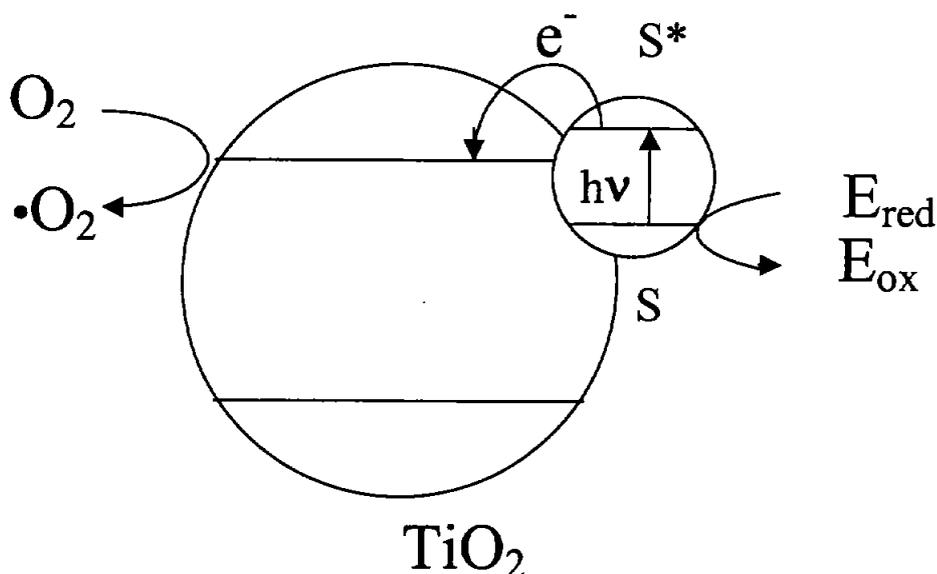


Figura 2.2 Mecanismo de transferencia de carga en el sistema colorante- TiO_2 . S es la especie que sensibiliza al TiO_2 , en este caso una ftalocianina.

El electrón del estado excitado puede ser transferido hacia la banda de conducción del semiconductor y subsecuentemente a cualquier especie aceptora de electrones presente en el sistema (vg. O_2), dando lugar a la semirreacción de

reducción (lado izquierdo en la Figura 2.2), Kuznetsova *et al.*, 1997. Por otra parte, evidencias experimentales indican que el hueco generado en el colorante juega la parte oxidante en el proceso (extrema derecha de la Figura 2.2), a semejanza del caso del TiO_2 puro en el que la especie oxidante es el hueco en el semiconductor (Hodak *et al.*, 1996). El hueco puede reaccionar con especies donadores de electrones, E_{red} , para transformarlas en su par conjugado E_{ox} .

2.3 Semiconductores

Un semiconductor es un material que se caracteriza por tener una estructura de bandas de energía como niveles energéticos en las que residen los electrones. En los niveles ocupados más altos del semiconductor se encuentra una banda de estados electrónicos, completamente llena, a la temperatura de cero absoluto, denominada banda de valencia (BV). A un nivel mas alto, se encuentra otra banda totalmente vacía denominada banda de conducción, y separada por medio de una región angosta de energías no permitidas, denominada banda de energía prohibida (E_g ; "Energy gap"). En un semiconductor, la E_g usualmente es menor a 3 eV y la densidad de portadores de carga (electrones) en la banda de conducción es menor que 10^{20} , típicamente de 10^{13} a 10^{17} electrones por cm^3 , cuando la temperatura se incrementa a partir del cero absoluto hasta una temperatura en el rango de 300° a 450° K. A diferencia de ellos, los materiales conductores alcanzan densidades de portadores de carga (electrones) mayores a los 10^{22} por cm^3 , mientras los aislantes poseen valores típicos menores a los 10^{13} portadores/ cm^3 (Kittel, 1985). A temperatura ambiente, un semiconductor presenta valores de resistividad eléctrica entre 10^{-2} y 10^9 [$\Omega\text{-cm}$], un buen conductor 10^{-6} [$\Omega\text{-cm}$] y un aislante 10^{14} a 10^{22} [$\Omega\text{-cm}$].

En el cero absoluto, un semiconductor es un aislante perfecto, sin embargo a temperaturas más altas, algunos electrones pueden adquirir la suficiente energía térmica para ser excitados a través de la banda prohibida de energía y ocupar la banda de conducción, tal y como se ilustra en la Figura 2.3.

2.4 Unión $p-n$

En su representación más simple, una unión tipo $p-n$ consiste de un semiconductor tipo n y uno tipo p puestos en contacto, Fig. 2.5.

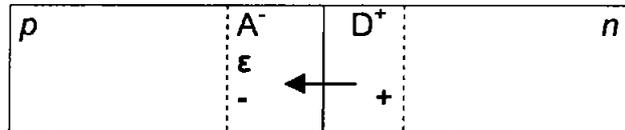


Figura 2.5 Unión $p-n$ en equilibrio térmico

Al realizarse el contacto, los electrones del material tipo n se mueven, por difusión, hacia el material tipo p , donde se recombinan con huecos ahí presentes. De manera similar, los huecos del semiconductor tipo p se difunden hacia el semiconductor tipo n recombinándose con los electrones en exceso de éste material. El movimiento de electrones hacia el lado p genera la aparición de impurezas de donador (D^+) desapareadas en el lado n cargadas positivamente cerca de la interfaz entre ambos materiales (Figura 2.5). De la misma manera, el movimiento de huecos hacia el semiconductor tipo n deja tras de sí impurezas receptoras cargadas negativamente (A^-) en el lado p . Las impurezas receptoras cargadas negativamente y las impurezas de donador cargadas positivamente generan una diferencia de potencial ($\Delta\phi$) en la interfaz de la unión $p-n$, denominado potencial de contacto. La diferencia de potencial establece un campo eléctrico ϵ , dado por $\epsilon = -\text{grad } \phi$. La dirección del campo va del semiconductor tipo n hacia el de tipo p ; el campo eléctrico generado es denominado campo de contacto. A la diferencia de potencial se le denominará ϕ_0 , esto es, $\Delta\phi = \phi_0$.

Con esta orientación del campo eléctrico, y cuando dicho campo ha alcanzado cierta intensidad, las cargas negativas de los átomos receptores (A^-) repelen cualquier difusión posterior de electrones hacia el lado p en tanto que los átomos donador cargados positivamente detienen cualquier difusión posterior de huecos hacia el lado n . De esta manera se detiene la difusión de los portadores de carga, llevando al sistema a un estado de equilibrio en donde no hay más movimiento de carga y donde ϕ_0 representa una barrera de potencial a la difusión de cargas eléctricas. Los portadores de carga se encuentran confinados en una región angosta llamada región del espacio de carga o zona de transición.

La unión se polariza aplicando una diferencia de potencial. Si la terminal positiva de la fuente de voltaje externo se conecta con el lado p de la unión y la terminal negativa al lado n , se dice que ésta tiene polarización directa. Por el contrario, la unión tiene polarización inversa si la terminal negativa se conecta con el lado p y la terminal positiva al lado n .

La corriente " I " a través de la unión polarizada se muestra en la Figura 2.6 como una función del voltaje externo aplicado V_b . Por convención, V_b se toma como positivo cuando la polarización es directa y negativo para la polarización inversa. La corriente desde el lado p hacia el n se considera positiva en tanto que en dirección contraria es negativa.

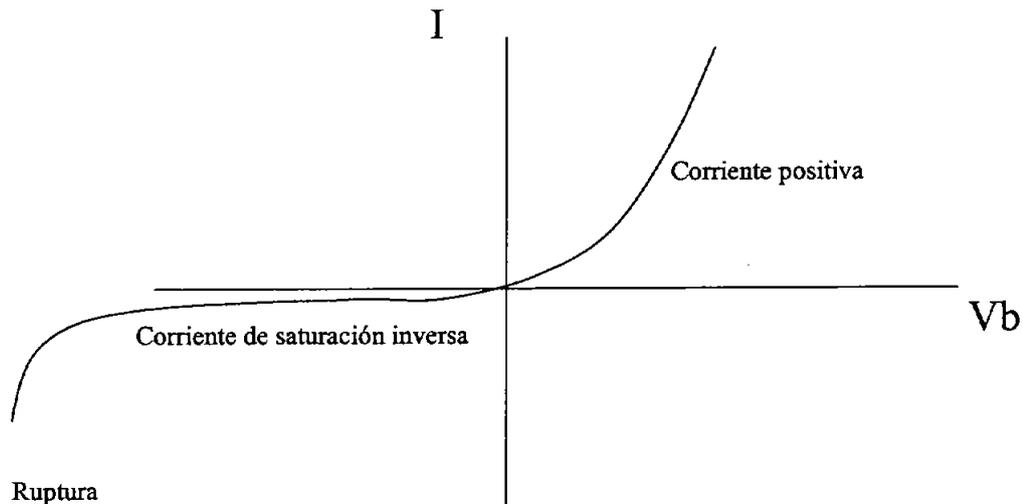


Figura 2.6 Corriente en una unión $p-n$ como función del potencial aplicado.

La corriente es cero para V_b igual a cero y se incrementa bruscamente cuando V_b aumenta en la dirección directa. Por otro lado, una muy pequeña corriente se genera por aplicación de un potencial negativo, su valor es esencialmente constante para un amplio intervalo de potencial y se conoce como corriente de saturación inversa. Cuando el potencial negativo se incrementa más allá de cierto valor, denominado potencial de ruptura, la corriente se incrementa drásticamente.

Unión $p-n$ bajo polarización directa. La Figura 2.7 muestra los niveles energéticos a ambos lados de la unión cuando se tiene polarización directa. Dado que el potencial externo V_b se opone al potencial de contacto, el potencial neto a través de la unión es menor que Φ_0 . El campo eléctrico en la región de transición se debilita incrementando la corriente de difusión en la zona de transición y, lo más importante, los niveles en el lado n son elevados en una proporción eV_b relativo a los niveles antes de la unión. Como resultado de esto, la barrera de energía entre ambos lados de la unión disminuye ($e\phi_0 - eV_b$) favoreciendo un incremento en las corrientes de ambos tipos de portadores de carga. En la Figura 2.7 η_n representa el nivel quasi-Fermi de los electrones y el símbolo η_p representa el nivel quasi-Fermi de los huecos.

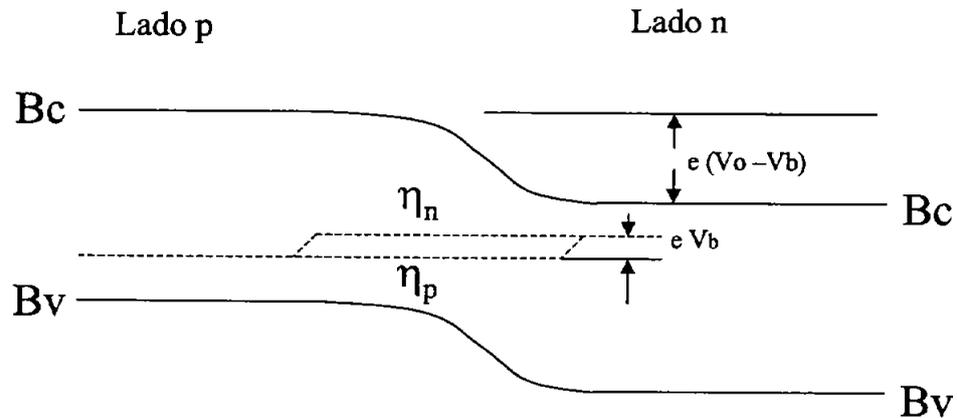


Figura 2.7 Polarización directa de la unión $p-n$

Ya que la resistencia de la región de transición es mucho mayor que en los extremos, la mayor diferencia de potencial, cuando se aplica un potencial externo, aparece en la región de transición, mientras que el campo eléctrico es extremadamente pequeño en las regiones de los extremos.

Mediante un modelo simple, se puede estimar la corriente total como función del potencial aplicado. De manera aproximada, la densidad de corriente en el lado izquierdo (p) de la unión, para potenciales bajos, viene dada por:

$$J = e \left[(D_n n_p / L_n) + (D_p p_n / L_p) \right] \left[e^{eV_b / k_B T} - 1 \right] \quad \dots [2.1]$$

D_n y D_p son los coeficientes de difusión de portadores de carga negativa (electrones) y de portadores de carga positiva (huecos) respectivamente. p_n y n_p son las concentraciones de portadores minoritarios en el lado p y n . L_p y L_n son las trayectorias libres medias de difusión de huecos y electrones respectivamente.

La densidad de corriente, J , al multiplicarse por la sección transversal, A , nos da la corriente $I = JA$. Para potenciales mayores, sin embargo, la densidad de corriente en una unión típica llega a ser mucho mayor que la predicha por la ecuación. De hecho para valores mayores de un cierto valor, denominado límite de potencial directo, valor que es muy cercano al potencial de contacto, la corriente se incrementa significativamente y la resistencia de la unión adquiere valores sumamente pequeños.

Unión $p-n$ bajo polarización inversa. Cuando se aplica un potencial inverso, el campo eléctrico en la región de transición es mayor que el potencial de equilibrio y los niveles de energía en el lado n se ven disminuidos respecto a los correspondientes del lado p en una proporción $e(\phi_0 + |V_b|)$ y la corriente por migración es mayor que la de difusión.

Para la condición en que $e|V_b| \gg k_B T$, la ecuación 2.1 adquiere la forma:

$$J = -e[(D_n n_p/L_n) + (D_p p_n/L_p)] \quad \dots[2.2]$$

Indicando que la densidad de corriente es independiente del potencial. J_A es la corriente de saturación inversa.

En una unión inversamente polarizada, los huecos fluyen desde el lado n hacia el lado p en tanto que los electrones van del lado p hacia el lado n , moviéndose ambos en la dirección que les indica el campo eléctrico aplicado. La corriente está limitada por el número de portadores disponible. Cuando V_b , negativo, es mucho mayor que $k_B T$, cada hueco cerca de la región de transición en el lado n se difunde hacia la zona de transición, donde es barrido por la diferencia de potencial hacia el lado p . Algo similar ocurre con los electrones, sin embargo la corriente no se incrementa para potenciales mucho mayores, ya que opera uno de dos mecanismos posibles, denominados Zener y ruptura de avalancha respectivamente.

La ruptura Zener ocurre cuando el potencial aplicado lleva a la banda de conducción del lado n por debajo del máximo de la banda de valencia del lado p . En ese momento, los electrones de la banda de valencia del lado p pueden cruzar hacia la banda de conducción del lado n , haciendo que el número de electrones disponible para la corriente se incremente enormemente. La ruptura de Zener ocurre cuando $e(\phi_0 + |V_b|) > E_g$, donde E_g es el valor de la banda prohibida de energía.

En el mecanismo de avalancha, portadores de carga adicionales son generados por colisiones con átomos en la región de transición. El campo eléctrico acelera a los portadores mientras cruzan la región de carga y si su energía llega a ser suficiente, pueden a su vez liberar a más portadores mediante nuevas colisiones y así sucesivamente de manera muy importante. Para la mayoría de las uniones la ruptura de avalancha ocurre a potenciales menores que la ruptura de Zener.

La unión p-n bajo iluminación. Si una unión $p-n$ se pone en cortocircuito en la oscuridad, como se ilustra en la Figura 2.8, no se presentará ninguna corriente en el circuito externo, a pesar de que existe una diferencia de potencial $\Delta\phi$ entre las regiones p y n del dispositivo. Esto es porque se desarrollan diferencias de potencial entre los cables metálicos y los semiconductores que forman la unión que contrarrestan exactamente el potencial interno de equilibrio.

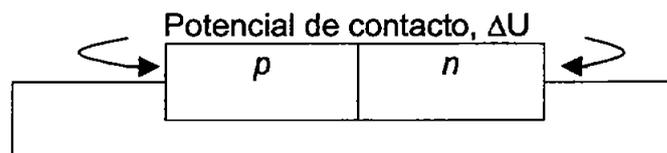


Figura 2.8 Unión $p-n$ en cortocircuito

Cuando la unión $p-n$ es colocada en corto circuito bajo iluminación, la situación es muy diferente a condición de que la energía de los fotones incidentes sea mayor que E_g . En ese caso, es posible medir corrientes y voltajes en el circuito.

Considérese el caso de una unión $p-n$ en circuito abierto. La luz incidente sobre ambas regiones de la unión genera pares electrón-hueco en cada una de ellas. Bajo estas circunstancias el exceso de electrones creado en el lado p pueden difundirse a la unión y descender por la barrera de potencial hasta el lado n . Algo equivalente ocurre con los huecos generados en el lado n , que pueden llegar al lado p . El efecto neto de este proceso es la acumulación de carga negativa en el lado n y carga positiva en el lado p , lo cual genera una diferencia de potencial $\Delta U = V_o$ y un campo eléctrico \mathcal{E} pero ahora en una dirección que va del material tipo p a material tipo n . Con ello, se reduce la barrera de potencial a través de la unión a un valor dado por la diferencia $\phi_o - V_o$. La magnitud V_o es ahora un potencial medible entre las terminales del circuito, denominado fotovoltaje. El fenómeno descrito recibe el nombre de efecto fotovoltaico (McKelvey, 1980).

En el circuito aparece una corriente descrita por la ecuación:

$$I = I_o (e^{eV_o/KT} - 1) - I_g \quad \dots[2.3]$$

Donde I_o es una corriente de saturación, que es una función sólo de parámetros dimensionales y del tipo de material del dispositivo; esta corriente es independiente del nivel de iluminación. Por otra parte, I_g , es una corriente de generación, independiente del voltaje de unión V_o , pero directamente proporcional a la intensidad de iluminación. Esta corriente de generación representa la parte de la corriente de electrones y huecos en exceso creados por la luz incidente que logra difundirse a través de la unión. En la Figura 2.9 se ilustran las curvas corriente - potencial para varias intensidades de luz incidente.

En la Figura 2.9 se han empleado las siguientes abreviaturas:

V_o	voltaje de unión
V_{ca}	voltaje de circuito abierto
I_{cc}	Corriente de corto circuito
N_o	número de fotones incidente por unidad de área, por unidad de tiempo
I_o	corriente de saturación

Para la condición de circuito abierto en donde la corriente $I=0$, la expresión [2.3] se puede reacomodar para expresar el voltaje de circuito abierto:

$$V_{ca} = (kT/e) \ln [1 + (I_g/I_o)] \quad \dots[2.4]$$

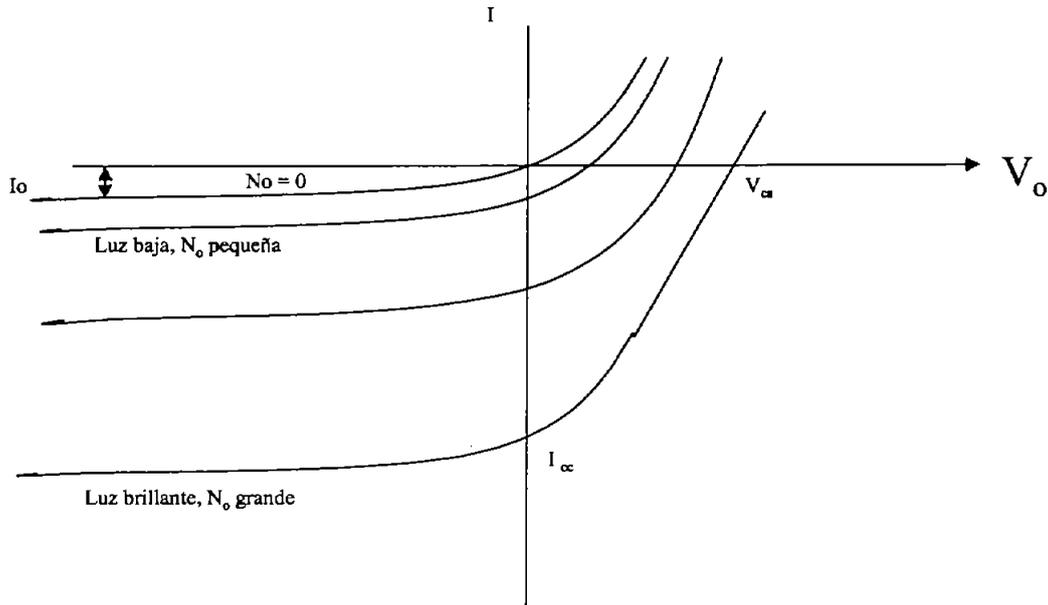


Figura 2.9 Curvas de intensidad de corriente-voltaje para una unión $p-n$ bajo diferentes intensidades de iluminación (Christman, 1988).

En esta expresión, se aprecia que el voltaje de circuito abierto aumenta logarítmicamente con I_g , es decir con la intensidad de iluminación, cuando $I_g \gg I_0$. Si la resistencia del circuito todo es cero, entonces V_o puede despreciarse y en el sistema fluye una corriente máxima de cortocircuito, igual a la corriente de generación : $I_{cs} = -I_g$. La corriente de generación siempre es positiva.



Capítulo 3

Películas de dióxido de titanio puro

Preparación y caracterización. Resultados y discusión.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la preparación de películas de TiO₂ puro, así como los resultados y discusión a cerca de su caracterización optoelectrónica y estructural.

Se empleó la técnica sol-gel para realizar el depósito de películas de TiO₂ sobre soportes de vidrio. Se trabajaron dos geometrías: geometría plana, al utilizar sustratos de vidrio Corning (75 mm x 25 mm x 1 mm) y cilíndrica, sobre tubos de vidrio Pyrex (6 mm altura, 6 mm diámetro externo, 4 mm diámetro interior, 1 mm de espesor). La geometría plana se eligió para la caracterización óptica, eléctrica, de estructura y morfología superficial de las películas de TiO₂, en tanto que la geometría cilíndrica se utilizó para aplicaciones del TiO₂ en procesos de degradación fotocatalítica, como se verá en el capítulo 5.

3.1 Reactivos.

Todas las sustancias químicas empleadas durante este trabajo fueron grado reactivo, a menos que se indique otra cosa. En el caso del etanol, se utilizó etanol absoluto y no se destiló previamente a su uso. Como precursor del dióxido de titanio se utilizó isopropóxido de titanio (Ti(i-C₃H₇O₂)₄ marca Aldrich, de 97% de pureza).

3.2 Inmovilización de TiO₂ por la técnica sol-gel

Para la preparación de las películas de dióxido de titanio puro, se empleó una mezcla sol-gel basada en una receta publicada por Yoko *et al.*, (1987), donde 0.1 mol de isopropóxido de titanio fue mezclado con 0.4 mol de etanol. El isopropóxido de titanio fue hidrolizado por medio de la adición lenta en frío (4°C) de una mezcla de 0.1 mol de agua desionizada y 0.008 mol de ácido clorhídrico diluidos en 0.4 mol de etanol. El ácido es agregado para catalizar la hidrólisis. La mezcla final se mantuvo con agitación magnética por lo menos 8 horas a temperatura ambiente, antes de emplearla para el depósito. El sol es estable hasta 45 días, en frasco bien cerrado.

Para el depósito de películas se empleó un sistema semiautomático de inmersión que permite controlar la rapidez a la que el sustrato es retirado del sol (10 cm/min), esto permite la obtención de películas delgadas y uniformes, como se ha informado previamente (Mondragón, 2001). La velocidad a la que se retira el sustrato del sol es uno de los parámetros que determina el espesor de la película obtenida (el espesor es una función de la raíz cuadrada de la velocidad de extracción de la película), por lo que se utilizó una velocidad baja de extracción de los sustratos, 10 cm·min⁻¹.

El depósito de las películas de TiO₂ se realiza como sigue: el sustrato de vidrio se sumerge en la mezcla de sol, descrita en el párrafo anterior, se retira a una rapidez constante de 10 cm/min, se evaporan los disolventes durante unos

minutos a temperatura ambiente y por último se somete a un tratamiento térmico en una mufla al aire a 500° C durante diez minutos. Este proceso de depósito y tratamiento térmico se denomina ciclo de inmersión, como se indica en la Figura 3.1. Para tratar las películas térmicamente, los sustratos de vidrio se colocaron sobre soportes de aluminio o cerámica. Los soportes sirven para minimizar el choque térmico al retirar las películas de la mufla hacia la atmósfera y así evitar que los sustratos se estrellen. Completados los tres ciclos de inmersión, las películas de TiO₂ puro se sinterizaron durante una hora, al aire, a una temperatura de 500° C con el propósito de homogeneizar su estructura cristalina y de alcanzar una fuerte adhesión del TiO₂ al sustrato.

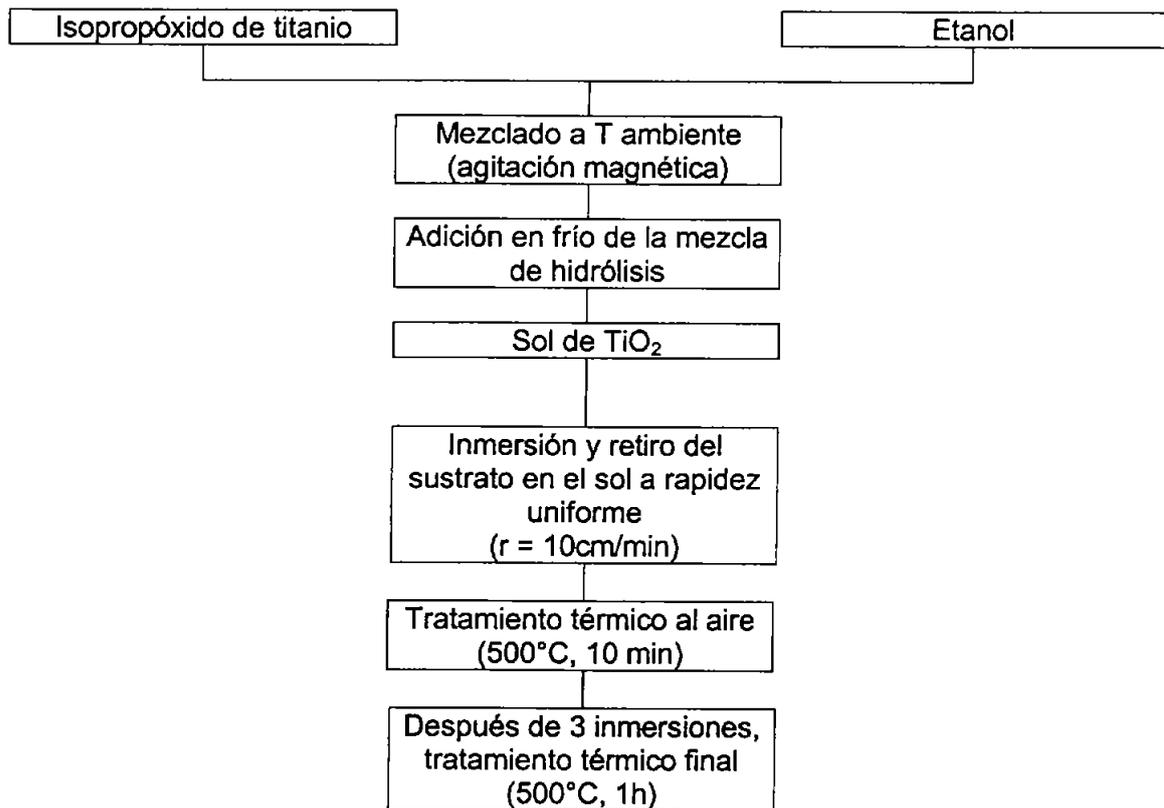


Figura 3.1 Diagrama de bloques general que resume la preparación de las películas.

3.3 Caracterización experimental. Técnicas de medición y equipos utilizados

Estructura cristalina y tamaño de grano. La determinación de la estructura cristalina y tamaño de grano de las películas de TiO₂, se realizó en un equipo de Difracción de Rayos-X (XRD) DMAX/2000 marca Rigaku. La fase cristalina predominante fue identificada por el patrón de difracción que se contrastó con el estándar del JCPDS 21-1272 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). El tamaño de grano (D) se determinó utilizando la ecuación de Scherrer: $D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$ (Cullity, 1978), donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β el ancho del pico a la mitad de la altura (en radianes) y θ el ángulo de difracción. Los

valores calculados de tamaño de grano fueron también estimados por el método de integración del software Jade 5.0, de Materials Data Inc. (MDI).

Microscopía electrónica. La observación de las muestras se realizó en un Microscopio electrónico JEM 2010 FASTEM, las imágenes de alta resolución se tomaron en foco óptimo de Scherzer. El microscopio posee un detector para análisis químico elemental EDXS (-electron dispersive x-ray spectroscopy), y un GIF (GATAN image filter) con el que se puede hacer filtrado de imagen y obtener EELS (electron energy loss spectrometry). El microscopio tiene también otros dos detectores. Uno denominado High Angle Annular Dark Field (HAADF) y otro que es de Bright Field (campo claro).

La técnica utilizada es llamada Scanning Transmission Electron Microscopy que es un barrido por transmisión porque el haz de electrones se enfoca en la muestra con un tamaño de haz de hasta 2 Amstrongs y se barre el haz sobre la zona de interés. El voltaje fue de 200 KeV y la resolución del microscopio punto a punto es 1.9 Å

Espesor de película. El espesor de película, se determinó utilizando un perfilómetro Alfa-Step 100 de la marca Tencor Instruments. Para ello se marcó una muesca en la película y se midió su profundidad hasta la superficie del sustrato de vidrio, la cual resulta igual al espesor de película.

Propiedades ópticas y banda de energía prohibida. La transmitancia y reflectancia ópticas en función de la longitud de onda de una película depositada en vidrio fueron obtenidas utilizando un Espectrofotómetro UV-VIS-cercano IR de la marca Shimadzu modelo 3101. Las curvas de transmitancia (contra vidrio) y reflectancia (contra aire) fueron utilizadas para calcular la banda de energía prohibida del TiO₂.

Conductividad eléctrica y fotosensibilidad. Para el registro de medidas de fotorrespuesta y conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación se utilizó un electrómetro/multímetro Keithley 619 y una lámpara de halógeno/tungsteno de 100 W. Para ello, dos electrodos de plata (electrodos paralelos de 1 cm de longitud x 1 mm de ancho, separados 1 cm) fueron pintados sobre las películas. A través de los electrodos se aplicó un voltaje de 10 V. La corriente eléctrica a través de los electrodos se midió como una función del tiempo para un ciclo oscuridad-luz-oscuridad, típicamente de 50:25:50 segundos obteniendo así las curvas de fotorrespuesta.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Estructura cristalina y tamaño de grano.

En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X películas de TiO₂ puro inmovilizadas sobre vidrio plano. Se analizó un sustrato con 10 inmersiones en la disolución del sol de TiO₂ (Mondragón, 2001). Posteriormente, las películas fueron sinterizadas a temperaturas entre 250° C y 525° C. Como se

puede observar, la cristalización del dióxido de titanio es difícilmente perceptible a los 250° C, siendo los picos de difracción intensos de los 350° C en adelante. La estructura cristalina encontrada corresponde a la fase cristalina anatasa, de acuerdo con el patrón estándar del JCPDS 21-1272.

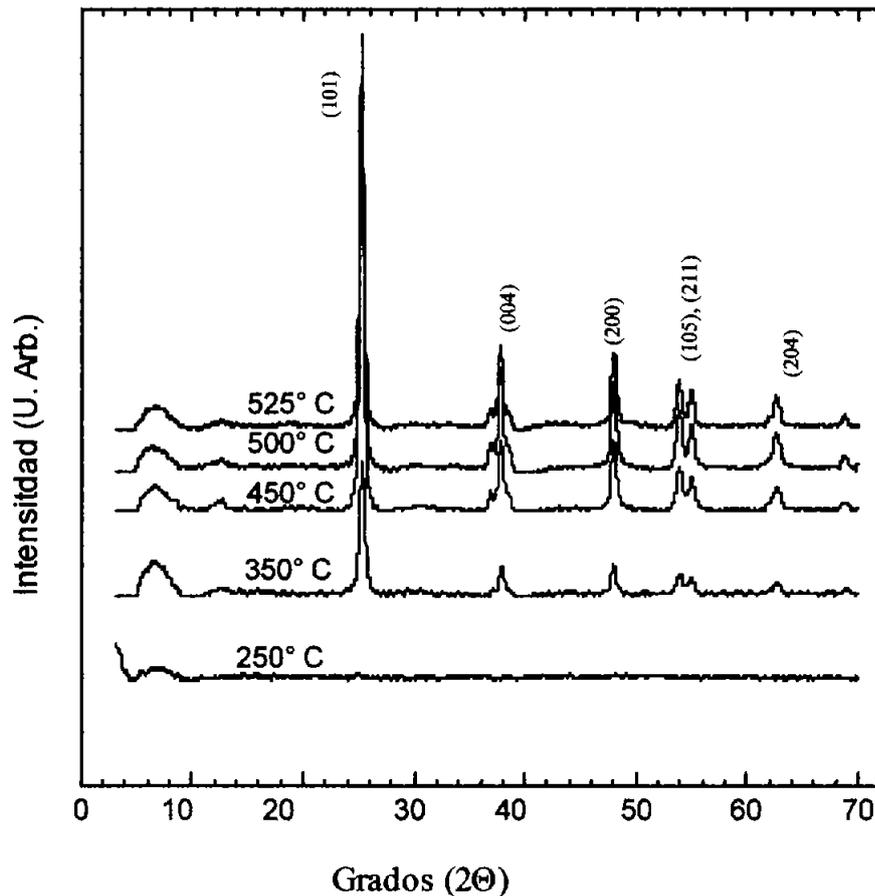


Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos-x de películas de dióxido de titanio inmovilizado sobre vidrio Corning. Las películas fueron sinterizadas a temperaturas entre 250 y 525° C en aire.

Como se aprecia, la señal de mayor intensidad se encuentra a un valor $2\theta = 25.28$ y corresponde al reflejo (101) de la estructura cristalina de la anatasa. Esta señal es tomada como referencia para expresar la intensidad de las otras señales en el difractograma, para las cuales se indica a continuación su posición (en 2θ grados) y en paréntesis su intensidad relativa, 37.8 (20%), 48.05 (35%), 53.89 (20%), 55.06 (20%), y 62.69 (14%). La fase anatasa predomina aún hasta 525° C, no observándose ninguna señal del rutilo, cuya fase cristalina se forma a temperaturas más altas, 700-900° C, mismas que no se trabajaron debido a la temperatura de fusión del vidrio (550° C). De acuerdo con esto, se espera que su desempeño en procesos de fotocatalisis sea satisfactorio, ya que la fase anatasa ha demostrado ser la más fotoactiva de las formas alotrópicas del TiO₂, según se encuentra reportado en la literatura. Esta característica se ha correlacionado con su alta densidad superficial de grupos hidroxilo (Sclafani y Herrmann, 1996).

Las películas de TiO₂ resultan ser policristalinas, con cristales orientados en las direcciones perpendiculares a los planos cristalinos referidos en la Figura 5.1.

El tamaño de grano ha sido calculado mediante la ecuación de Scherrer $D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$ [16], donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β el ancho de pico en radianes, medido a la mitad de la altura. Los valores calculados fueron similares a los obtenidos con el software de integración del equipo (Jade 5.0, de Materials Data Inc. MDI). Se calculó un tamaño de cristalito de 15 nm, usando la señal a $2\theta = 25.28$ grados.

3.4.2 Microscopía electrónica

Se realizó el análisis estructural de las películas de dióxido de titanio utilizando microscopía electrónica de transmisión. Mediante el análisis de los patrones de difracción, se pudieron reconocer algunos de los principales planos del material, que correlacionan con la información obtenida, previamente, en el análisis por Rayos-X.

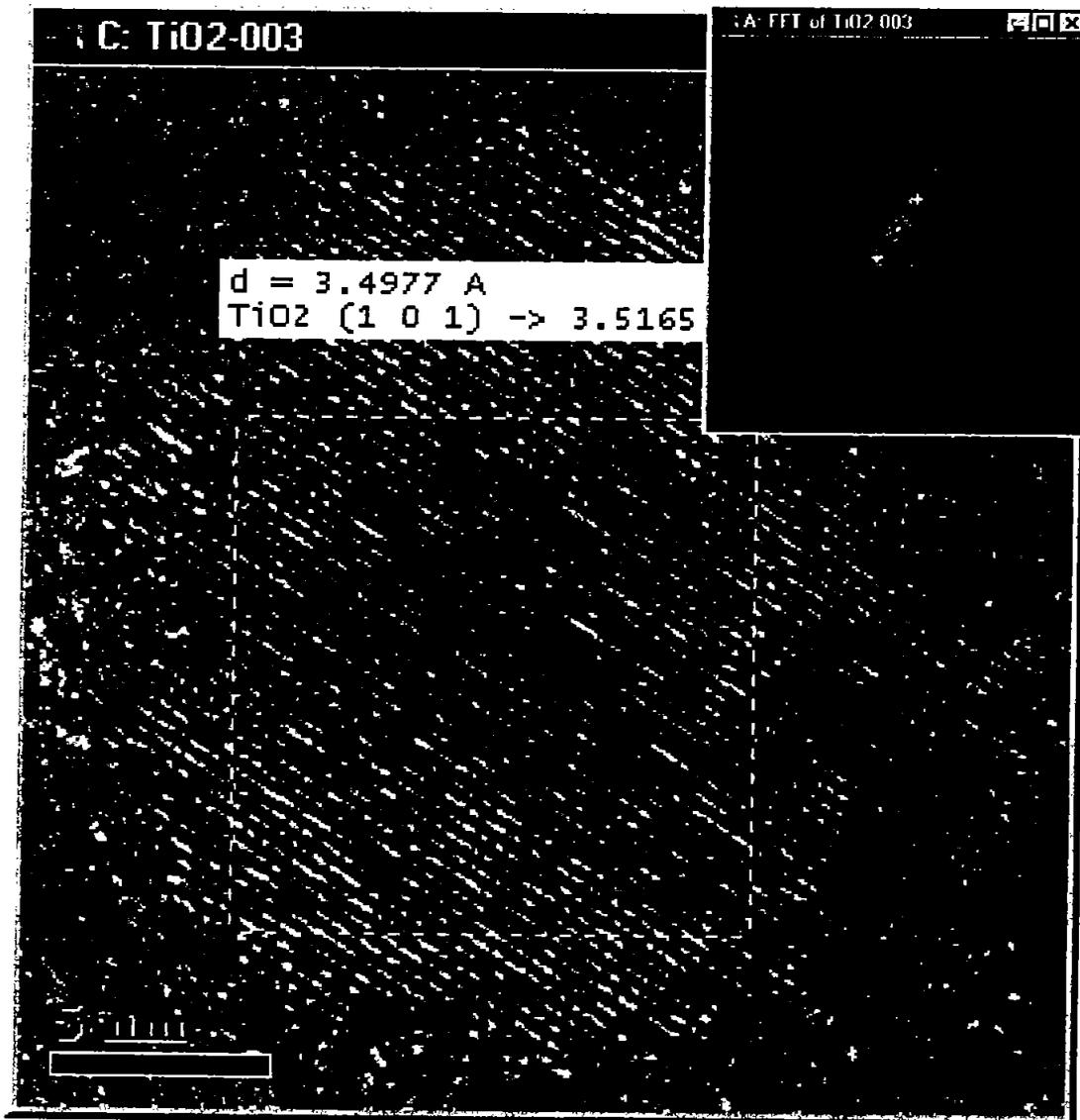


Figura 3.3a Aspecto típico de películas puras de TiO₂, bajo el microscopio electrónico. Plano observado (101). Inserto se muestra el patrón de difracción asociado a las regiones enmarcadas con línea punteada.

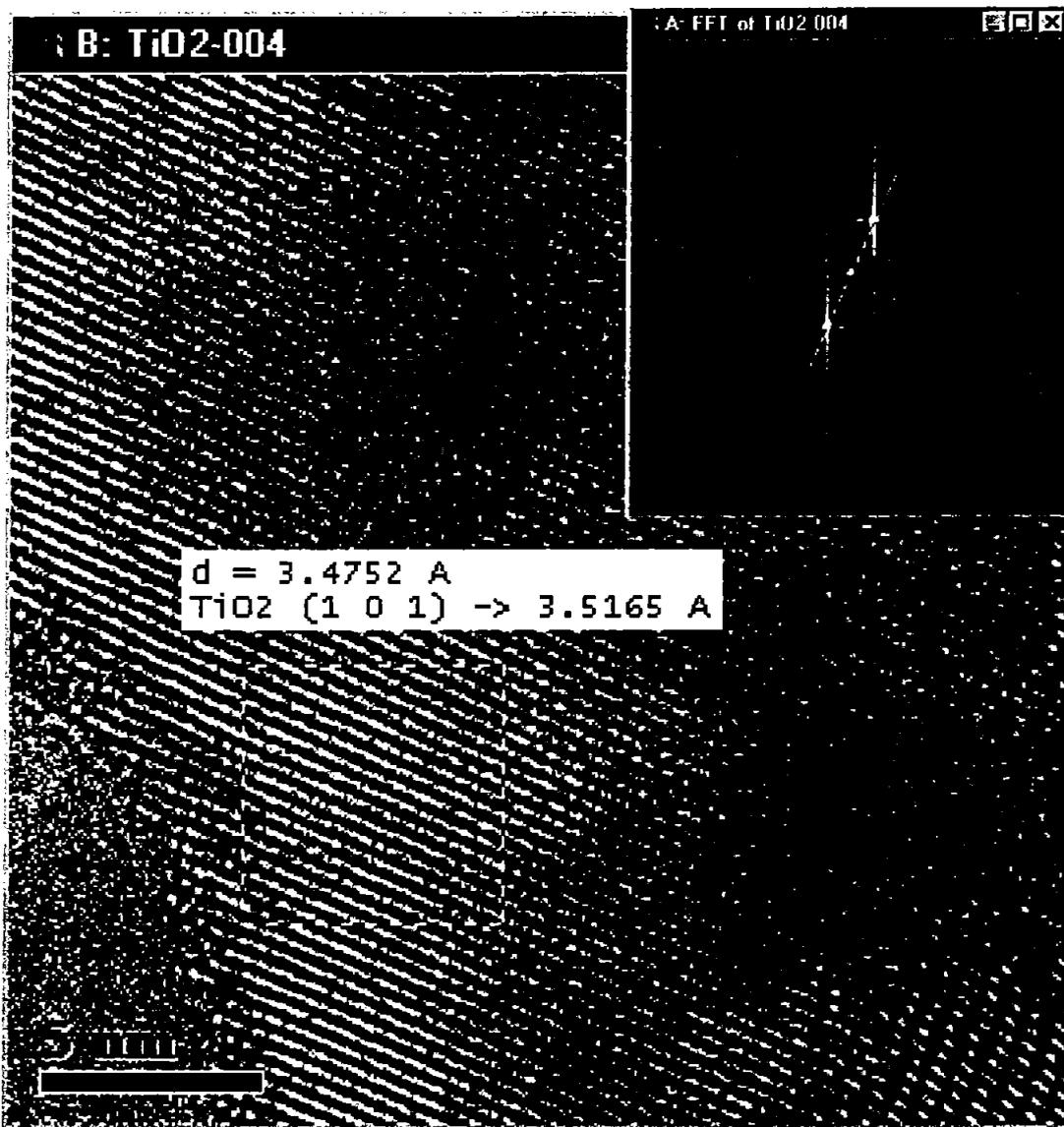


Figura 3.3b Aspecto típico de películas puras de TiO₂, bajo el microscopio electrónico. Plano observado (101). Inserto se muestra el patrón de difracción asociado a las regiones enmarcadas con línea punteada.

Bajo el microscopio electrónico, la muestra de TiO₂ puro aparece como un arreglo de amplias capas de gran uniformidad, con buenos reflejos, según se puede apreciar en la Figuras 3.3 a 3.5. El plano (101) se aprecia en las Figuras 3.3. En general, éste fue el aspecto que con mayor frecuencia se observó en las 30 fotografías que se obtuvieron para este material, y corresponde al plano que genera el principal reflejo en el análisis por RXD. En la esquina inferior derecha de la Figura 3.3b, se alcanza a apreciar la superposición de planos del cristal que conforma las películas.

En algunas de las fotografías (Figura 3.4 y 3.5) fue posible identificar otros planos, el (004) y el (103), respectivamente. Los planos se han podido asignar de manera inequívoca al contrastar la distancia interplanar con datos de referencia (JCPDS).

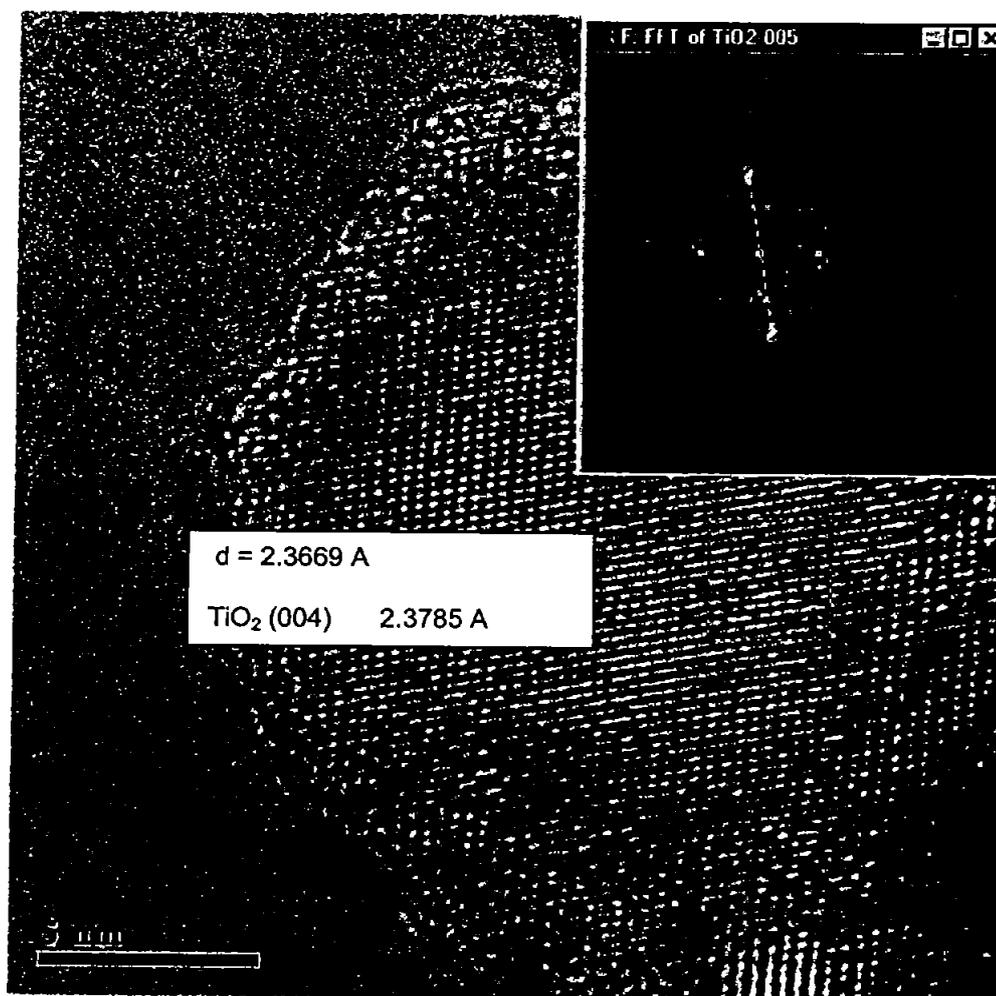


Fig. 3.4 Aspecto de una película de TiO₂ pura donde se puede observar el plano (004).

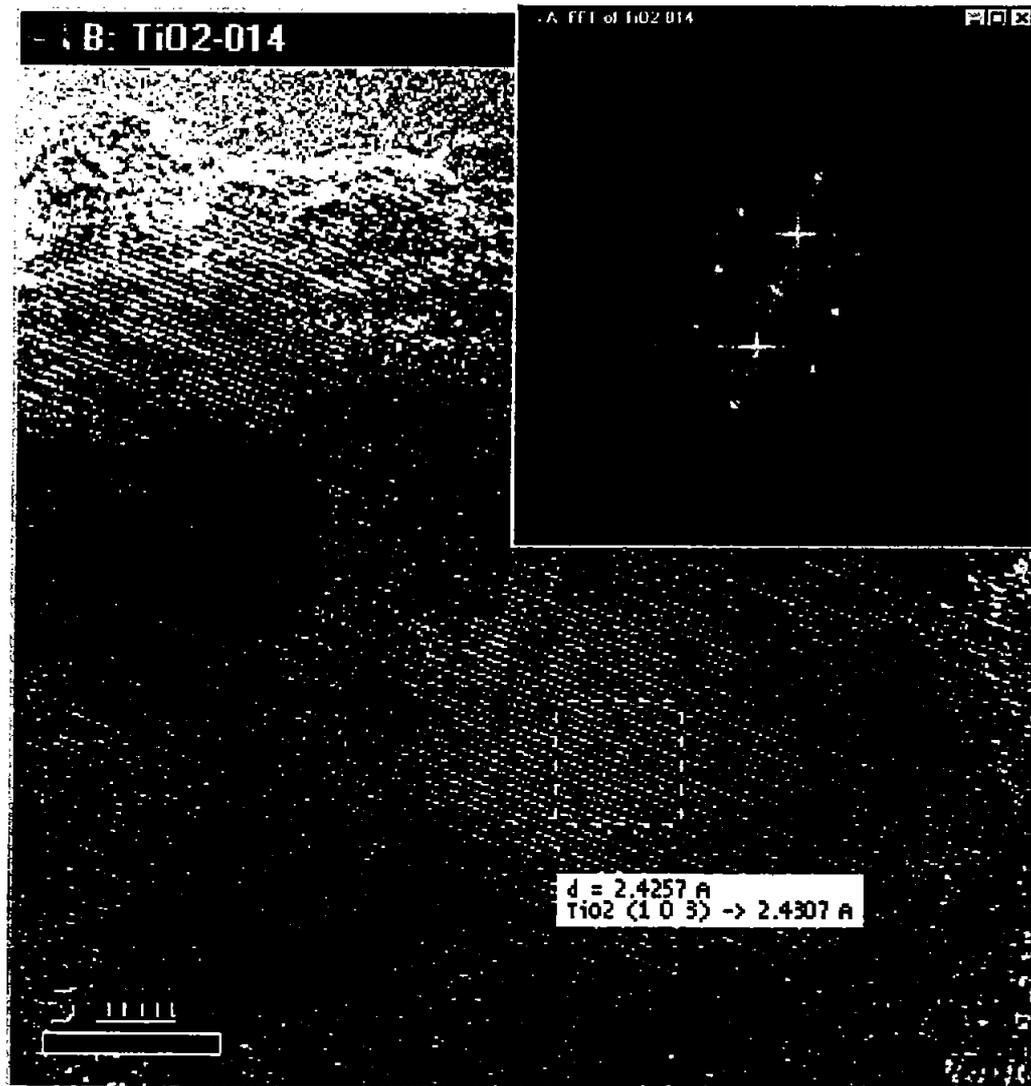


Figura 3.5 Microfotografía de una película de TiO₂ puro en donde se observa el plano cristalográfico (103).

En la Fig. 3.5 se alcanza a observar la superposición de varios planos del cristal, se observan incluso diversas capas del material. La formación de capas sucesivas está asociado al proceso de depósito sol-gel con que fueron preparadas estas películas.

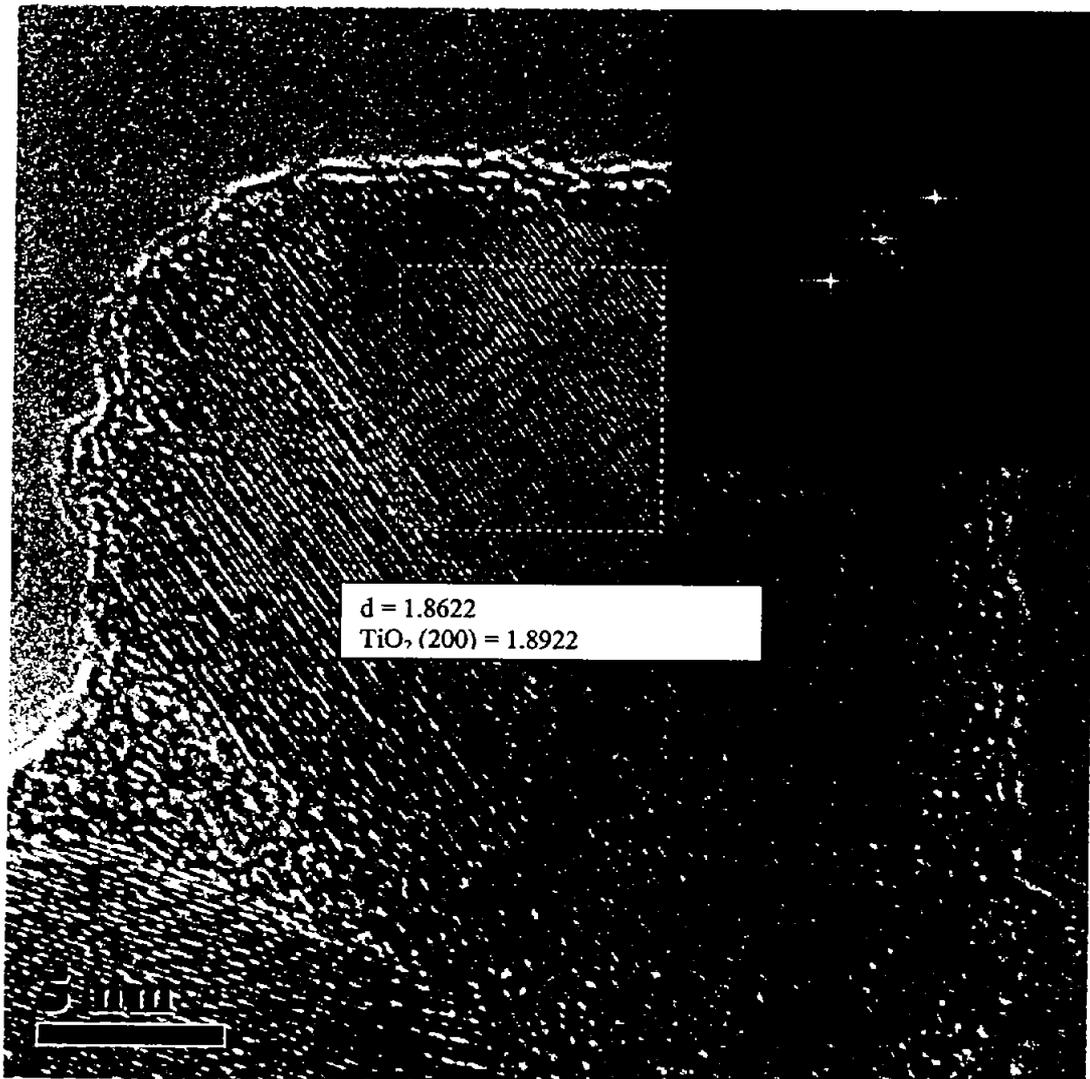


Figura 3.6 Microfotografía de una película de TiO₂ puro en donde se observa el plano cristalográfico (200).

Tres de los principales planos asociados a las difracciones observadas en el análisis por DRX son identificados en las fotografías al microscopio electrónico. De acuerdo con la tabla de la JCPDS, las intensidades asignadas a cada reflejo son:

(101) 999	(105) 149	(004) 185	(211) 152
(200) 243	(204) 110	(103) 59	

esto explica la presencia recurrente del plano (101) en las fotografías, a diferencia de otras señales que prácticamente no pudieron ser detectadas.

3.4.3 Espesor y cantidad de TiO₂ en la película inmovilizada

El espesor promedio obtenido para una película de tres inmersiones fue de 600 nm, lo cual está en acuerdo con estudios previamente obtenidos, donde se encontró una relación lineal entre el espesor alcanzado y el número de ciclos de inmersión del sustrato en el gel (Mondragón, 2001). Estas películas fueron consideradas suficientemente buenas en cuanto a su transmitancia óptica en el intervalo UV y su fotorrespuesta, como se verá más adelante, para ser utilizadas en el proceso de fotocatalisis.

El valor de espesor determinado en las películas sobre vidrio plano fue utilizado para calcular la cantidad de TiO₂ inmovilizado sobre los anillos de vidrio, considerando el mismo empaquetamiento que en el cristal y una densidad de la anatasa de 3.41 g cm⁻³, valor informado por Bokhimi *et al* (1995). Al tomar en cuenta el número total de anillos y el volumen del fotorreactor utilizado, se calculó una relación de 1.2 g de TiO₂ inmovilizado por litro de agua a tratar (1.5 x 10⁻² mol/L); esta relación es 20% mayor a la de 1g/L que se trabajó para los experimentos comparativos con TiO₂ en polvo.

3.4.4 Transmitancia y reflectancia óptica del sistema TiO₂ inmovilizado

La Figura 3.8 muestra espectros de transmitancia y reflectancia óptica de una película de TiO₂ de 600 nm de espesor. Las modulaciones observadas tanto en el espectro de transmitancia como en el de reflectancia son indicativas de películas homogéneas y bien adheridas al sustrato de vidrio. Para un espesor de 600 nm, se observa una transmitancia óptica promedio de la película que se incrementa del 42 al 60% cuando la longitud de onda varía de los 370 a los 1100 nm. Estos valores explican que la radiación solar penetre a través de todos los cilindros, tal y como es espectacularmente observado en el concentrador solar DICEF durante eventos de degradación fotocatalítica.

Una observación cuidadosa del espectro de transmitancia muestra que la transmitancia óptica decrece rápidamente por debajo de los 380 nm, punto que se indica sobre la curva con una flecha. Esto indica que la absorción importante de las películas de TiO₂ comienza a esta longitud de onda, así que se espera que el valor de E_g sea cercano al energía asociado a 380 nm (E= hν =3.26 eV).

Por otro lado, la reflectancia óptica presenta un valor promedio de 20 a 24% en el intervalo de longitudes de onda de los 350 a los 1100 nm.

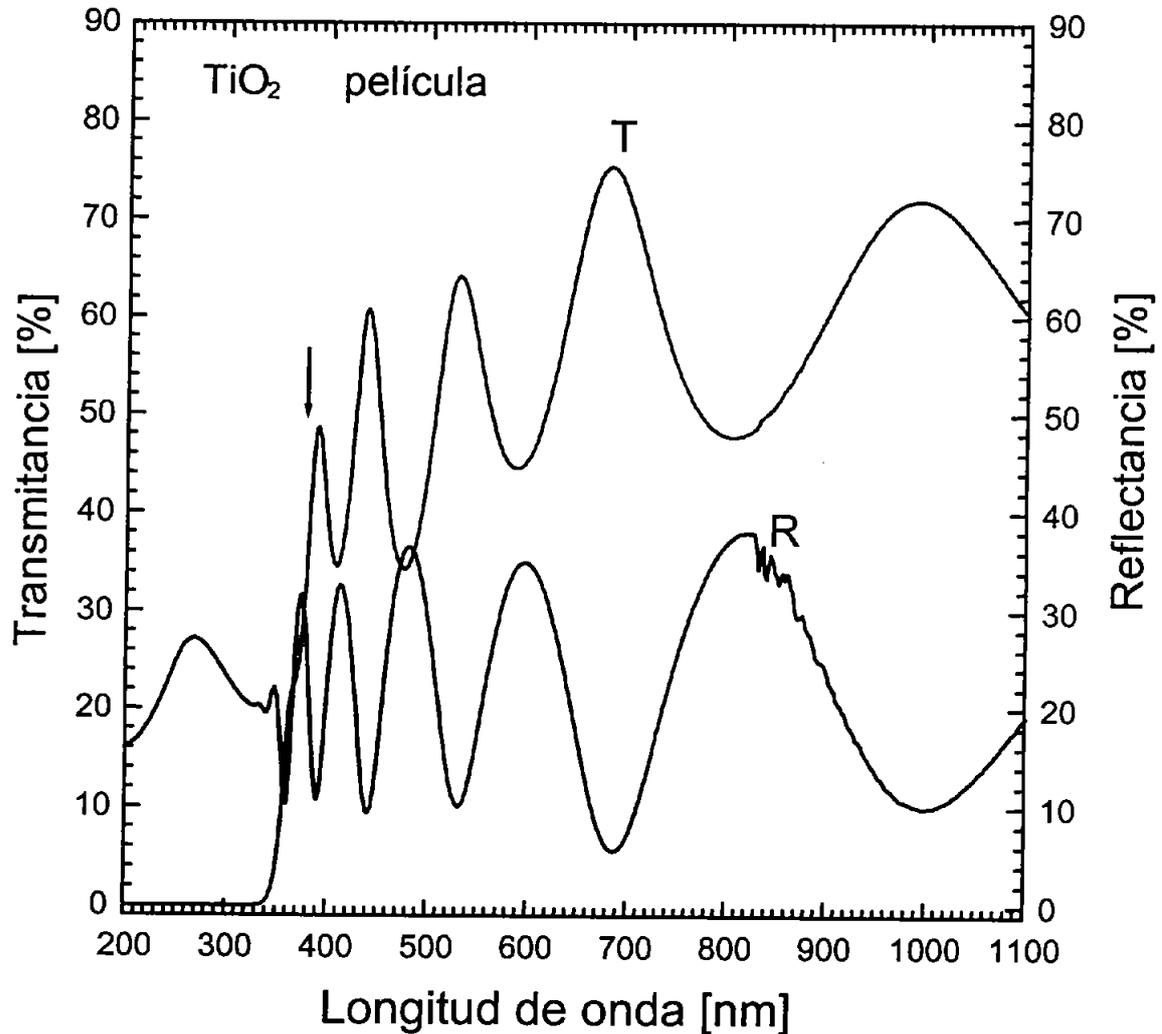


Figura 3.7 Transmitancia y reflectancia óptica de películas de TiO₂ puro inmovilizado sobre vidrio plano Corning.

3.4.5 Banda de energía prohibida.

Utilizando la información mostrada en la Figura 3.7, fue posible determinar el coeficiente de absorción y el valor de la banda de energía prohibida para las películas de TiO₂ puro. Como ya se había indicado, la expresión para el coeficiente de absorción α es $(1/d) \times \ln [(100 - R)/T]$, donde d es el espesor de película, R es la reflectancia especular y T la transmitancia, ambas expresadas en porcentaje. Asimismo, el valor de la banda de energía prohibida, E_g , para transiciones indirectas permitidas es evaluado por extrapolación en la gráfica de la función $\alpha^{1/2} (h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente, como se muestra en la Figura 4.3 (Madelung, 1981; Smith, 1978). La disminución abrupta de la transmitancia óptica de las películas en la región del UV es causada por la absorción de la radiación en el semiconductor. Las películas de TiO₂ presentan

una banda de energía prohibida, asociada a una transición indirecta, el valor experimental obtenido es $E_g = 3.08$ eV, que es el valor intermedio entre los valores 3.26 y 2.9 eV extrapolados sobre el eje X y que toma en cuenta la contribución del fonón (Pankove, 1975; Lewis y Rosenbluth, 1989). El valor es cercano al informado por otros investigadores (3.03 eV Serpone y Khairutdinov, 1996).

Para complementar el estudio de la banda de energía prohibida, se realizó el cálculo de este parámetro para transiciones directas permitidas. Éste se obtuvo del análisis de los datos experimentales plasmados en la curva $\alpha^2 (h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Figura 3.9), el valor obtenido es $E_g = 3.56$ eV. Con ambos valores de banda prohibida de energía, directo e indirecto, es posible visualizar la naturaleza de los fenómenos que ocurren en la zona de energías prohibidas en el semiconductor TiO₂. Si una muestra se irradiara con luz monocromática, conforme la energía de la radiación alcanzara el valor de la transición indirecta de la banda prohibida ($E_g = 3.09$ eV), las excitaciones de la banda de valencia a la banda de conducción tomarían lugar, posteriormente, cuando la energía de la radiación alcanzara el valor energético para transiciones directas ($E_g = 3.56$ eV), éstas también ocurrirían.

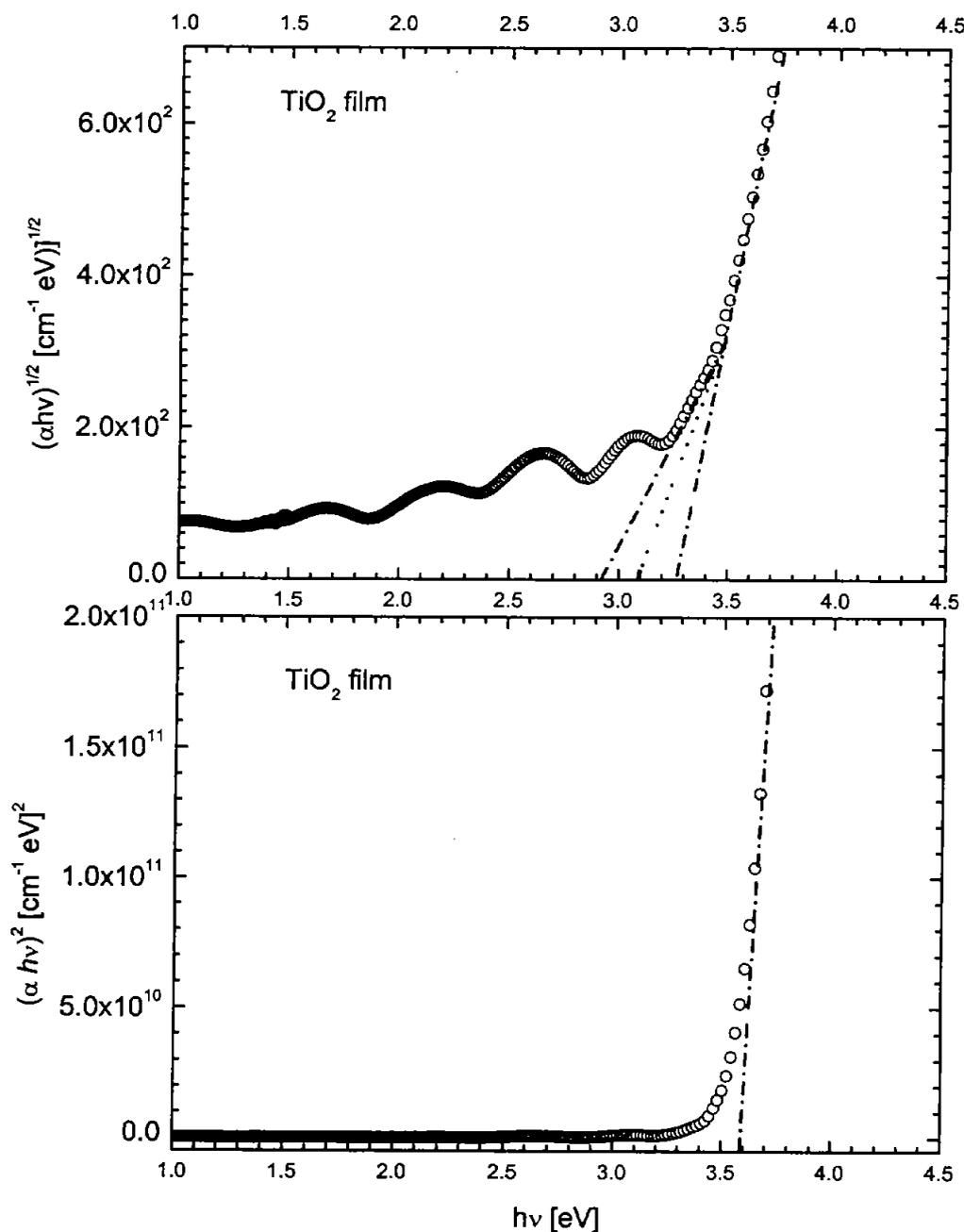


Figura 3.8 a Curva $\alpha^{1/2} (h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, para el cálculo de la banda de energía prohibida para transiciones electrónicas indirectas ($E_g = 2.9 + (3.27 - 2.92)/2 = 3.09$ eV).

Figura 3.8b Curva $\alpha^2 (h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el cálculo de la banda de energía prohibida para transiciones electrónicas directas permitidas ($E_g = 3.56$ eV).

3.4.6 Fotorrespuesta y fotosensitividad de películas de TiO₂

Tener el catalizador en forma de película ofrece una variedad de ventajas: En primer lugar, ventajas operacionales, ya que ahorra tiempo de separación del catalizador en muestras para análisis de control, así como para la separación al final del tratamiento. Y segundo, ofrece una mejor posibilidad para su caracterización experimental, comparada con el catalizador en polvo.

Una curva de fotorrespuesta es una medida directa de la capacidad del material semiconductor para generar pares electrón-hueco bajo iluminación. A partir de ella se calculan la conductividad eléctrica en oscuridad (σ_{osc}) y bajo iluminación (σ_{luz}). La conductividad eléctrica esta dada por la siguiente relación: $\sigma = (1/d)(I/Rx)$ [$\Omega \text{ cm}$]⁻¹; en esta expresión d es el espesor de la película, l su longitud (1 cm), x su ancho (1 cm) y R la resistencia eléctrica expresada en Ohms.

La Figura 3.10 muestra la curva de fotorrespuesta (fotocorriente) de una película de TiO₂ de 598 nm, la película presenta una corriente en oscuridad de 2.1×10^{-10} A (parte inicial del gráfico), con este valor se calculó una conductividad en oscuridad $\sigma_{osc} = 3.5 \times 10^{-7}$ [$\Omega\text{-cm}$]⁻¹. Para explicar la conductividad en oscuridad, basta recordar que el dióxido de titanio es un semiconductor tipo n . Es bien sabido que el carácter tipo n de los óxidos metálicos está dado por deficiencias de oxígeno, sitios que actúan como donadores de electrones, situación que es favorecida por tratamientos térmicos (Kopfstadt 1983; Kroeger 1956). La ausencia de oxígeno implica la presencia de átomos de metal no enlazados, cuyos electrones contribuyen a la conducción.

Bajo iluminación, la corriente eléctrica se incrementa drásticamente, casi dos ordenes de magnitud respecto a la corriente en oscuridad, lo cual es debido a la absorción de fotones con energía igual o mayor que el valor de energía de la banda prohibida. La excitación incrementa la concentración de electrones en la banda de conducción y por tanto la corriente (fotocorriente) medida a través del semiconductor. El cálculo de la conductividad eléctrica bajo iluminación da un valor $\sigma_{luz} = 1.17 \times 10^{-4}$ [$\Omega\text{-cm}$]⁻¹.

Para la película de la Figura 3.9, considerando un espesor de película de 600 nm, se calcula un valor de fotosensitividad $S=(\sigma_{light} - \sigma_{dark})/\sigma_{dark}$ de 3.32×10^2 . Éste es un valor alto de fotosensitividad si se le compara con los valores de los catalizadores comerciales en polvo, que en general presentan una fotosensitividad menor de diez.

El último segmento de la curva de fotorrespuesta se define una vez que se suspende la iluminación y donde el proceso predominante es la recombinación de los pares hueco-electrón. Aunque siempre está presente, la recombinación en este punto se manifiesta plenamente; al no haber más fotones, cesa la generación de pares electrón-hueco y aquellos que habían sido generados durante la iluminación

no duran más de algunos nanosegundos o milisegundos, por lo que la corriente decae inmediatamente. En general tanto el ascenso como el descenso de corriente al iniciar-suspender la iluminación son muy agudos, por lo que se puede afirmar que el material es puro y que hay una presencia casi nula de estados de trampa dentro de la banda prohibida. Los electrones pueden descender a la banda de valencia por fluorescencia o excitando electrones Auger como principales procesos de relajación.

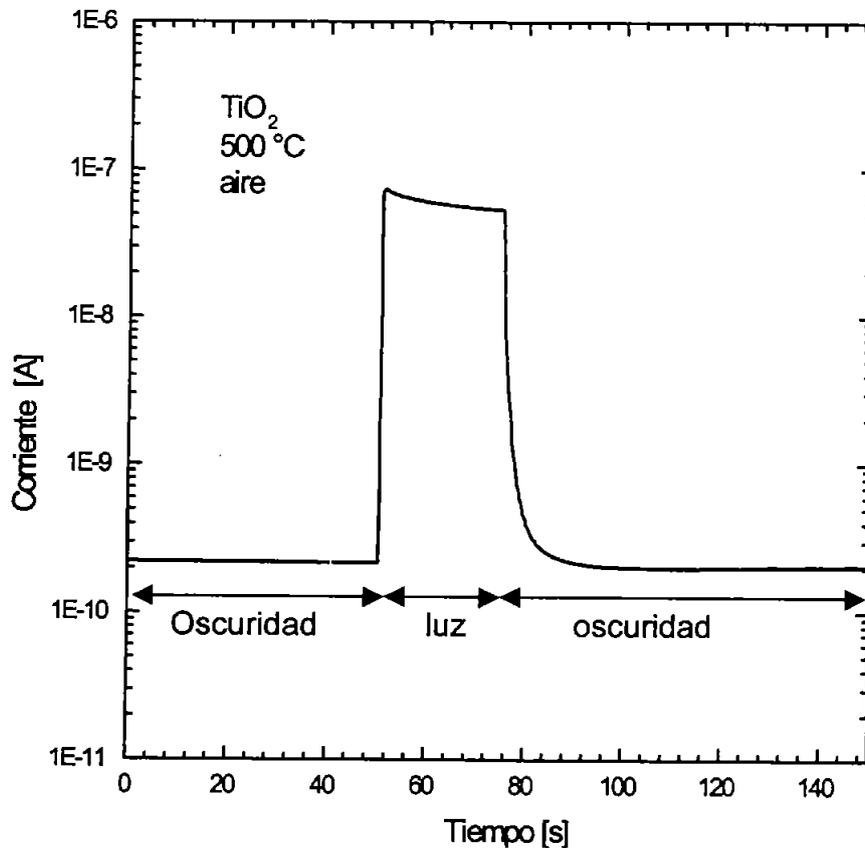


Figura 3.9 Fotorrespuesta para una película semiconductor de TiO₂ de 598 nm (medición de corriente a través del semiconductor en un evento de oscuridad-iluminación-oscuridad; 50:25:75 s)

3.5 Conclusiones del capítulo

El análisis por Rayos-X de las películas de dióxido de titanio puro reveló la presencia de anatasa como fase cristalina predominante. Los principales planos cristalográficos, fueron observados en las imágenes de la muestra bajo el microscopio electrónico. También del análisis por Rayos-X se calculó el tamaño de partícula obteniéndose un valor de 15 nm.

Con base en los resultados aquí presentados, se seleccionaron las películas de 600 nm de espesor, para fines prácticos de aplicación a procesos de oxidación en agua, ya que presentaron el mejor compromiso entre alta transmitancia en el rango UV-VIS (aproximadamente 70%), y una alta fotosensitividad (6.1×10^2). Ambas propiedades garantizan una alta producción de pares hueco-electrón, factor que favorece el desarrollo de las reacciones redox.



Capítulo 4

Películas de TiO₂ Sensibilizadas

Preparación y caracterización. Resultados y discusión.

En este capítulo se describe la preparación y caracterización de películas de TiO₂ sensibilizadas, asimismo se presentan los resultados y su discusión.

Inicialmente se prepararon películas de TiO₂ sensibilizadas con tres tipos de ftalocianinas, ftalocianinas de zinc, aluminio y hierro. Mediciones optoelectrónicas (sección 4.3.1) y experimentos de degradación preliminares (sección 4.3.2) permitieron seleccionar a la ftalocianina de hierro como el mejor sensibilizador, con el cual, se prepararon películas sensibilizadas y se caracterizaron de manera muy detallada, como se podrá apreciar en este capítulo.

4.1 Preparación de las películas sensibilizadas

Para preparar las películas de TiO₂ sensibilizadas se preparó un sol, según lo descrito en el capítulo 3, y a él se añadió la ftalocianina metálica, suspendida en piridina. Para sensibilizar al TiO₂, se utilizaron las siguientes ftalocianinas ZnPc, AlPcCl y FePc, las cuales fueron adicionadas (cada una por separado) a una disolución de isopropóxido de titanio en etanol antes de la hidrólisis, como se indica en el diagrama de la Figura 7.1. Los sustratos en que se realizó el depósito, tenían una base de TiO₂ puro, preparada según lo descrito en el capítulo 3.

La cantidad de ftalocianina se manejó como una variable; las cantidades añadidas correspondieron a 0.5, 1.5 y 3.1 mmol de ftalocianina por mol de dióxido de titanio. Por ejemplo FePc 0.5 indica una mezcla de dióxido de titanio con ftalocianina de hierro a una razón de 0.5 mmoles de FePc por mol de TiO₂.

Sólo para el caso de la ftalocianina de hierro se prepararon, adicionalmente, películas añadiendo la ftalocianina después de hidrolizar el isopropóxido de titanio (bloques con marco punteado en la Figura 4.1). En este último caso, se realizó el depósito de la mezcla sol-gel directamente sobre vidrio y se homeó a 250°C en una atmósfera de nitrógeno a presión de 2 mTorr. Se formaron películas de una, dos y tres inmersiones. También se prepararon películas de la mezcla obtenida por adición de la ftalocianina post-hidrólisis sobre sustratos previamente cubiertos con una y dos capas de TiO₂ puro. En la tabla 2 se presenta un resumen de todos los tipos de película que se trabajaron. Cabe aclarar que las películas con ZnPc se homearon a 150° C para evitar la destrucción de la ftalocianina.

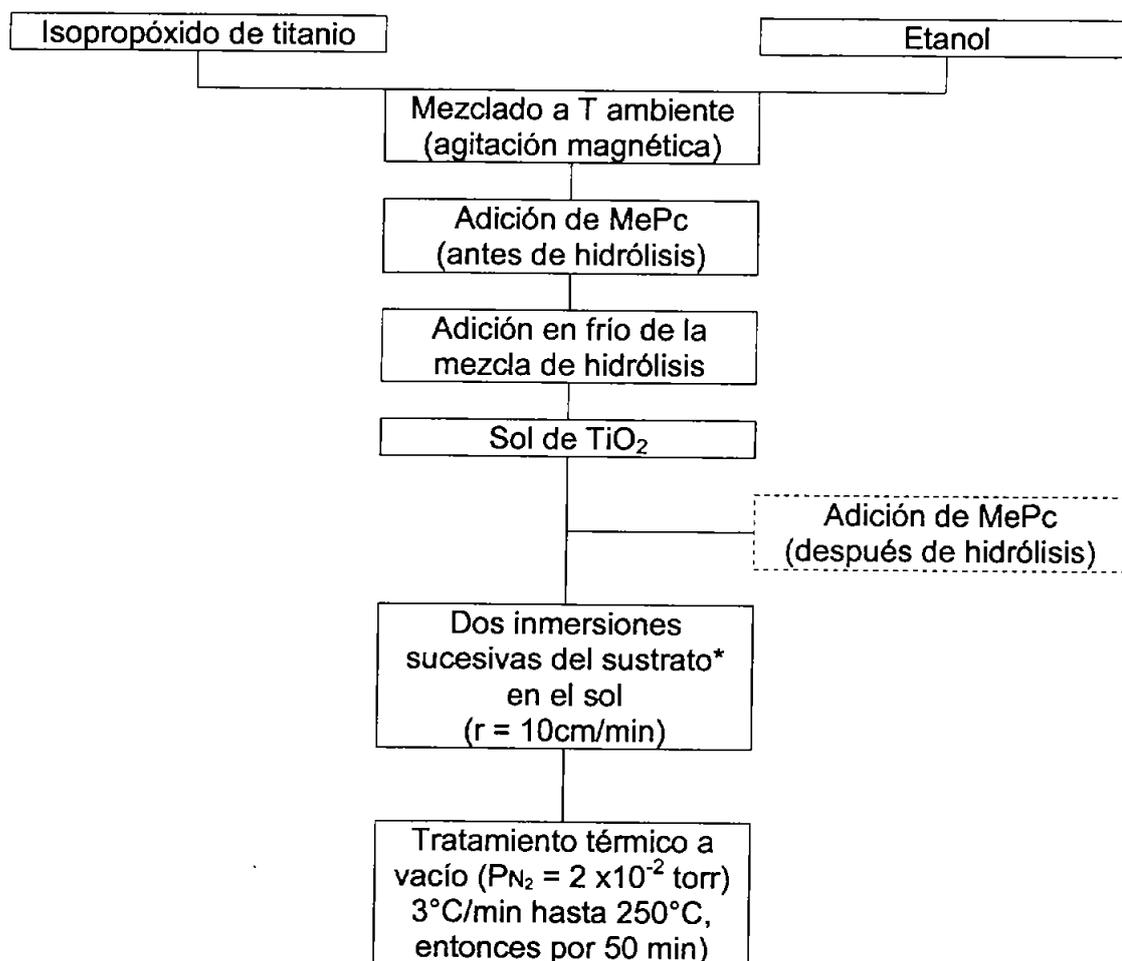


Figura 4.1 Diagrama de bloques que resume la preparación de películas sensibilizadas.

Cuadro 4.1. Resumen del tipo de películas sensibilizadas.

Nombre	Moles FePc por mol TiO ₂ .	Depósito sobre	T sinterizado (° C)
FePc 0.5	0.5 mmol	TiO ₂ -3i*	250
FePc 1.5	1.5 mmol	TiO ₂ -3i*	250
FePc 3.1	3.1 mmol	TiO ₂ -3i*	250
FePc 1.5 **dh	1.5 mmol	vidrio	250
FePc 1.5 **dh	1.5 mmol	TiO ₂ -1i*	250
FePc 1.5 **dh	1.5 mmol	TiO ₂ -3i*	250
ZnPc 0.5	0.5 mmol	TiO ₂ -3i*	150
ZnPc 3.1	3.1 mmol	TiO ₂ -3i*	150
AlPc 0.5	0.5 mmol	TiO ₂ -3i*	250
AlPc 1.5	1.5 mmol	TiO ₂ -3i*	250
AlPc 3.1	3.1 mmol	TiO ₂ -3i*	250

Presión de sinterizado = 2×10^{-2} torr, en atmósfera de nitrógeno.

TiO₂ -ni* Película de TiO₂ formada por "n" inmersiones en el sol-gel, y sinterizado, después de cada inmersión, a 500°C durante 10 min.

**dh la ftalocianina se añadió después de la hidrólisis del isopropóxido

4.2 Caracterización

Paralelamente a la caracterización de las películas sensibilizadas y con fines comparativos, se realizó la caracterización experimental de las ftalocianinas de hierro, zinc y aluminio mediante FTIR, así como el estudio por Microscopía Electrónica de la ftalocianina de hierro depositada sobre vidrio por evaporación al vacío.

4.2.1 Técnicas de medición y equipo experimental

Los equipos y técnicas para la determinación de las propiedades optoelectrónicas de las películas sensibilizadas, se encuentran descritos en la sección 3.2 del capítulo 3 de esta tesis. A continuación sólo se describen aspectos específicos del trabajo ya sea con las ftalocianinas puras o con las películas sensibilizadas.

Banda de energía prohibida para la ftalocianina de hierro. Se siguió la metodología presentada en la sección 3.3 para el cálculo de las bandas de energía prohibida para la ftalocianina de hierro correspondientes a transiciones directas permitidas. Para esta determinación se formaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) con la ftalocianina en proporción de 1 mg del colorante por cada 100 mg del bromuro.

Espectroscopía FTIR. La obtención de los espectros FTIR se realizó en un equipo BRUKER modelo Equinox 55 con capacidad de medición en el mediano infrarrojo (7000-350 cm⁻¹). Las ftalocianinas puras fueron analizadas en pastilla de KBr, en modo transmitancia. Para la determinación de las ftalocianinas sobre las películas de TiO₂, se prepararon películas de este material sobre placas de acero inoxidable 316, ya que a diferencia del vidrio el acero inoxidable no absorbe en esa región. Para el análisis FTIR de las películas de TiO₂ sensibilizadas con ftalocianinas se midió en el modo de reflectancia especular.

Mediciones de transferencia de carga en el plano de la muestra. Con el propósito de identificar en que sentido se transfiere la carga eléctrica en el semiconductor de TiO₂ sensibilizado cuando este es irradiado (ya sea con luz UV o luz visible), esto es, del TiO₂ hacia el sensibilizador (ftalocianina) o viceversa, se diseñaron una serie de experimentos de fotorrespuesta, los cuales se ilustran a continuación. En un sustrato de vidrio se depositó una película de TiO₂ puro, en el extremo se sobrepuso a ésta una película del dióxido de titanio con la ftalocianina (extremo izquierdo de cada sustrato en color azul de la Fig. 4.2). La ubicación de los electrodos para cada uno de los arreglos se muestra en la Fig. 4.2.

La zona no iluminada, fue cubierta siempre con una película plástica negra, para mantener la zona libre de radiación electromagnética. En todos los casos se buscó observar la corriente eléctrica que se difunde a lo largo del plano horizontal sobre el sustrato de vidrio.

Se pudo obtener la fotorrespuesta de la zona sensibilizada (arreglo I), de la zona con TiO₂ puro (arreglo II) y de la zona mixta (arreglo III y IV). El último de los arreglos (V) se usó para observar la transferencia de carga desde la zona sensibilizada hacia la zona de TiO₂. En este caso, sólo se iluminó la zona sensibilizada y se aplicó una diferencia de potencial en los electrodos colocados en la región de TiO₂ puro, a fin de determinar si había transferencia de carga de la zona sensibilizada hacia la zona de TiO₂.

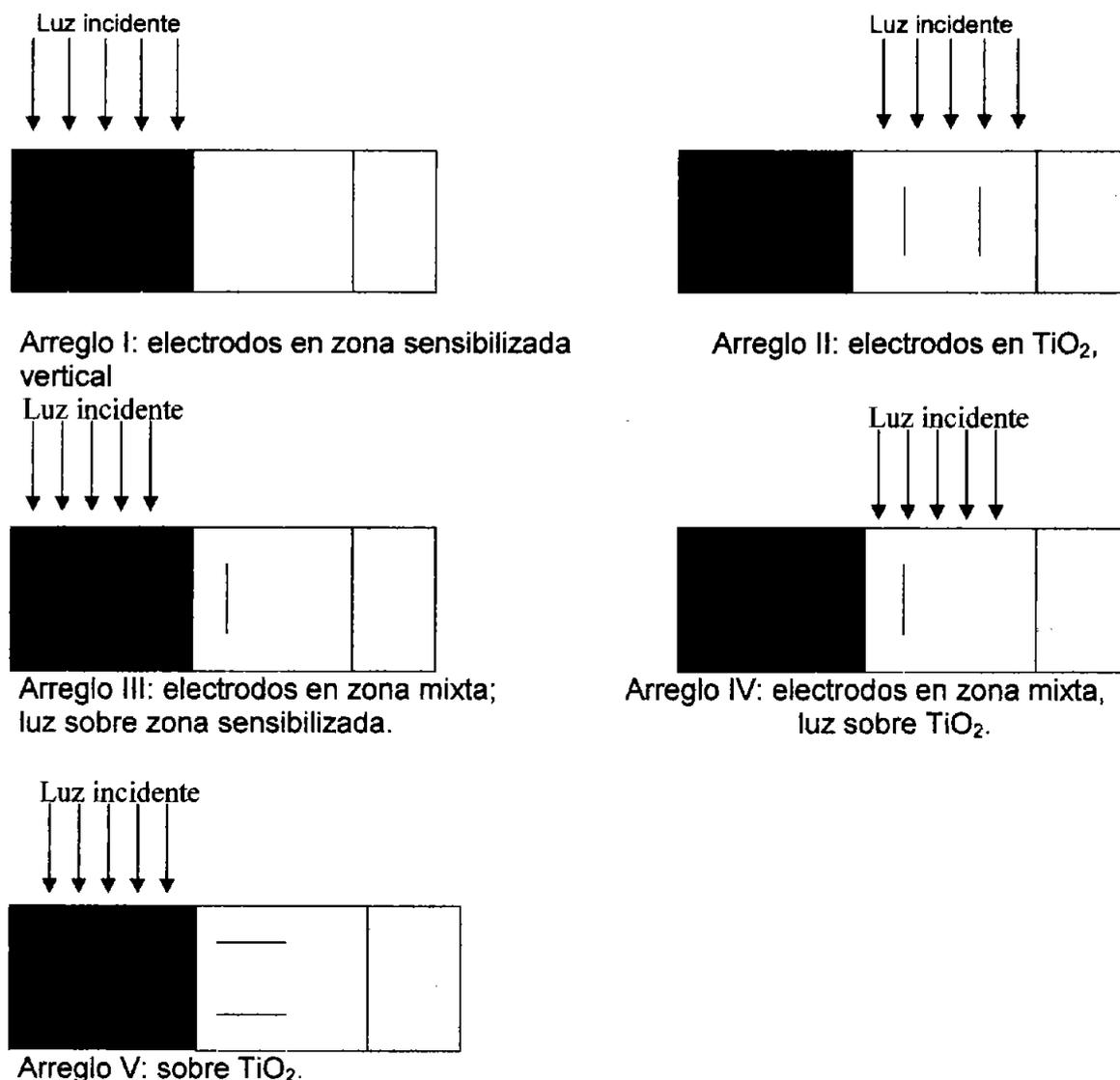


Figura 4.2 Arreglo de electrodos empleados durante la medición de la fotocorriente en películas sensibilizadas (Azul, área sensibilizada (FePc/TiO_2). Blanco, TiO_2 . Gris, vidrio)

Mediciones de transferencia de carga perpendicular al plano de la muestra. Para realizar el estudio de transferencia de carga en la dirección perpendicular al plano de la muestra bajo irradiación, se aplicó una diferencia de potencial al sistema sensibilizado FePc/TiO_2 como se muestra en la Figura 4.3. Para medición de la carga transferida en este caso se aplicó una diferencia de potencial entre electrodos que varió de -10 a $+10$ V, con incrementos de 0.2 V. Al mismo tiempo se determinó la corriente entre electrodos. A partir de estas mediciones, se trazó la gráfica de la curva I vs V obtenida en este arreglo experimental. En este caso, las películas del sistema sensibilizado se prepararon sobre acero inoxidable (Al 316), el cual representa un electrodo de medición en la parte posterior del TiO_2 , tal y como es mostrado en la Figura 4.3. El otro electrodo de medición se pintó, con un gel de plata, sobre el sistema sensibilizado. Para propósitos de referencia, se preparó un arreglo equivalente pero con una película de TiO_2 puro sobre acero inoxidable.

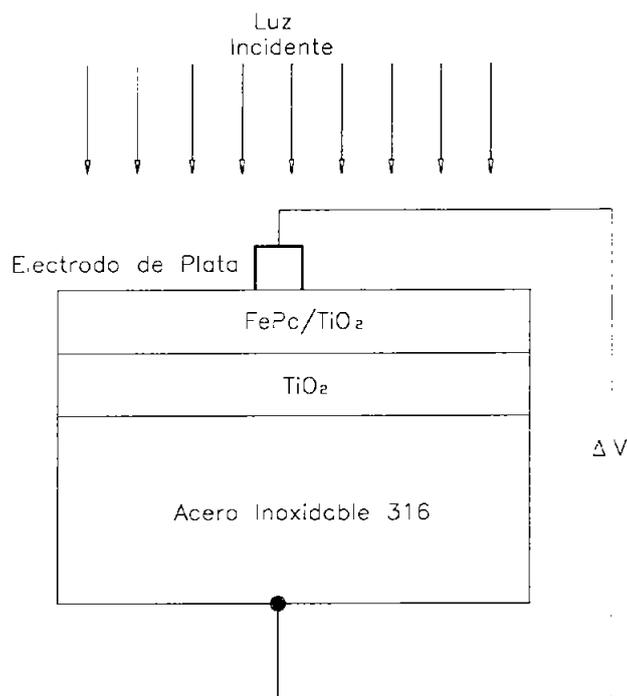


Figura 4.3 Arreglo experimental para la determinación de las curvas I vs. V en películas sensibilizadas.

4.3 Películas de TiO_2 sensibilizadas con ftalocianinas metálicas. Resultados y discusión

4.3.1 Estudio por FTIR de películas de TiO_2 sensibilizadas con ftalocianinas metálicas

Durante el proceso de sensibilización del TiO_2 con ftalocianinas de zinc, aluminio y hierro, se utilizó la espectroscopía IR para la caracterización de las películas, ya que esta técnica puede evidenciar, gracias a la presencia de bandas características debidas a la absorción de energía vibracional de los enlaces moleculares, la presencia de cada una de estas moléculas.

Debido a que la absorbancia tanto del vidrio como del TiO_2 en la región de 700 a 2000 cm^{-1} constituyen fuertes interferencias para la observación de las bandas de absorción de la ftalocianinas, se prepararon películas sobre acero inoxidable.

Películas con FePc. Se determinó el espectro de IR de las películas en donde coexisten la ftalocianina de hierro y el dióxido de titanio. El espectro así obtenido se comparó con el espectro de transmitancia de la ftalocianina en KBr, utilizado como referencia. Como resultado de la comparación se encontró coincidencia entre las principales señales encontradas en la región de 350 a 2000 cm^{-1} , tal y como se muestra en las figuras 4.3 a 4.5, en donde se han incluido los espectros de las ftalocianinas metálicas en KBr como referencia.

El espectro de transmitancia (FTIR) de la ftalocianina en pastilla de KBr fue claramente observado y usando reflectancia especular, pudo evidenciarse la presencia de la ftalocianina en las películas sensibilizadas, depositadas sobre acero inoxidable T-316, después del homeado (figura 4.3). Las señales encontradas muestran que el proceso de formación de la película durante el homeado no altera de manera importante la estructura de la ftalocianina y que la ftalocianina permanece, al menos parcialmente, después del homeado.

En cuanto a otras propiedades, las películas sensibilizadas con ftalocianina de hierro presentaron buena fotorrespuesta.

Películas con AlPcCl. Las películas preparadas con la ftalocianina de aluminio, aunque mostraron la mejor retención de color durante el sinterizado, no mostraron fotorrespuesta. Obtener evidencia de la presencia de la ftalocianina después del sinterizado fue difícil ya que el espectro IR de esta ftalocianina dio señales de muy baja intensidad (figura 4.5), aún así se alcanzan a distinguir sus señales características.

Películas con ZnPc. Al utilizar la ftalocianina de zinc se presentaron varios problemas. Su fotorrespuesta no fue repetitiva: en ocasiones no dio fotorrespuesta y en otras, la misma recordaba el tipo de fotorrespuesta que se obtiene para óxido de zinc (Jiménez-González *et al.*, 1998). Este comportamiento se consideró un indicativo de la descomposición, al menos parcial, de la ftalocianina. La adición de esta ftalocianina condujo a soles poco estables con alta tendencia a gelación. Las señales de ZnPc en el IR, presentaron también intensidad baja lo que dificultó un poco su detección en las películas sensibilizadas (figura 4.6).

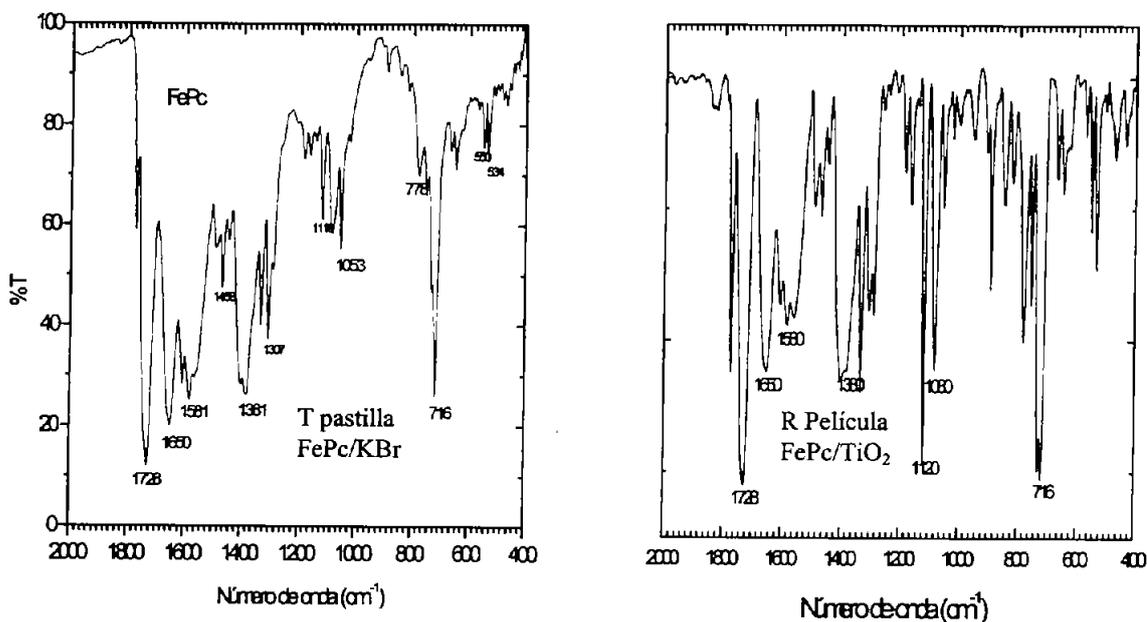


Figura 4.4 Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable de FePc sol-gel (derecha). A la izquierda espectro de transmitancia para FePc en pastilla de KBr.

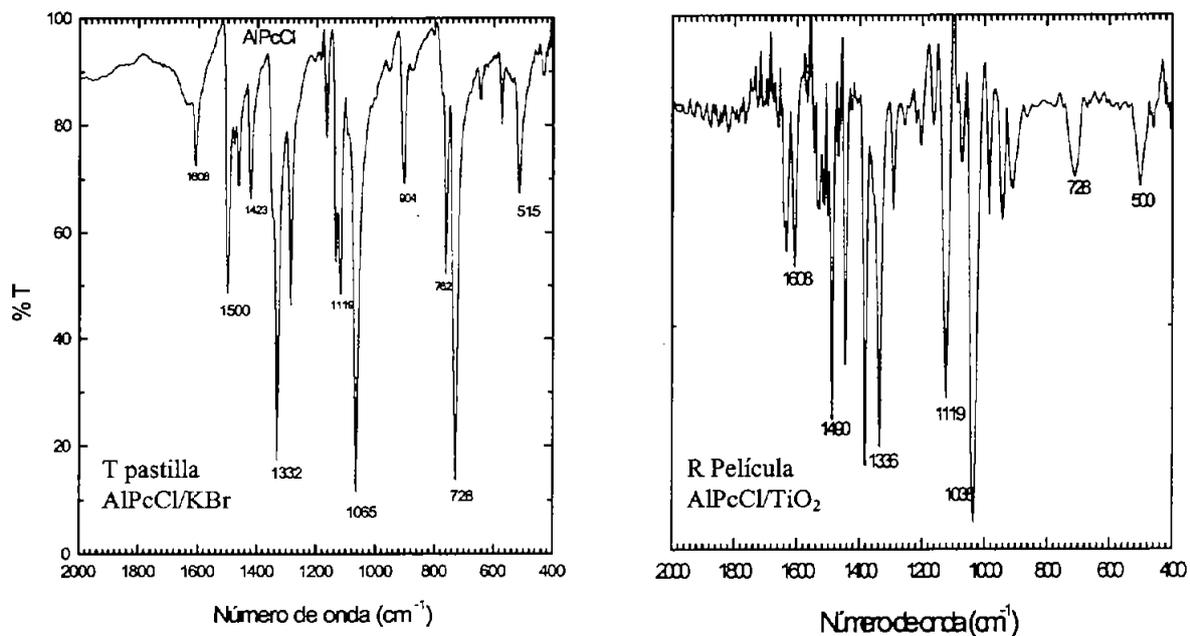


Fig. 4.5 Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable, de AlPcCl (derecha). A la izquierda, espectro de transmitancia para AlPcCl en pastilla de KBr.

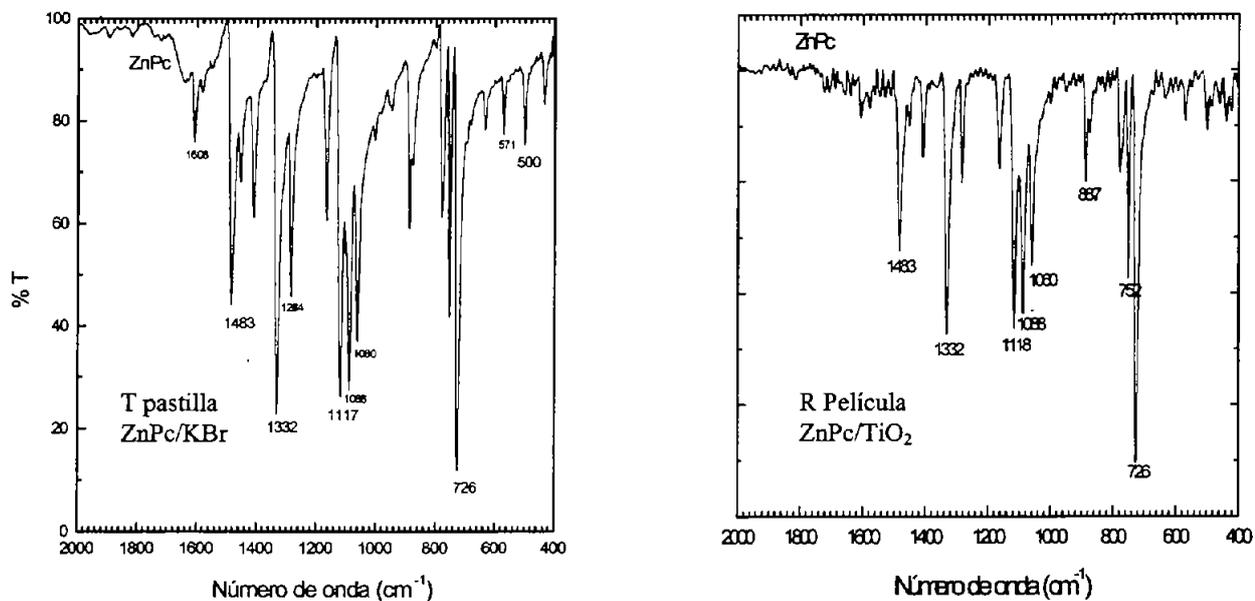


Fig. 4.6 Espectros FTIR para películas (sol-gel) sobre acero inoxidable de ZnPc (derecha). A la izquierda espectro de transmitancia para ZnPc en pastilla de KBr.

En las gráficas de la derecha de la Fig. 4.4 y 4.5, se observa el espectro de reflectancia especular obtenido para películas depositadas sobre acero inoxidable, después de restar el fondo. Se debe enfatizar la presencia de bandas características que se ubican por comparación directa con los espectros de transmitancia, obtenidos en pastilla de KBr.

4.3.2 Estudio preliminar de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO₂ sensibilizadas con ftalocianinas metálicas

En esta sección, se presentan los resultados de la capacidad fotocatalítica de las películas de TiO₂ sensibilizadas con ftalocianinas metálicas bajo luz solar no concentrada. Los experimentos fueron realizados en viales de veinte mililitros que se expusieron al sol de manera simultánea, formando un lote. Cada vial contenía diez mililitros de una disolución 1.55×10^{-4} M de 4-clorofenol y dos sustratos de vidrio de $2.5 \times 1.5 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$, sobre las que se encontraban depositas las películas sensibilizadas con las diferentes ftalocianinas. Cada lote de viales fue expuesto al sol, en dos condiciones: bajo irradiación directa del sol (luz UV+VIS) y utilizando un filtro de policarbonato, ($E_g = 3.16 \text{ eV}$, $\lambda = 392 \text{ nm}$, ver figura 7.4). Con el filtro se buscaba reducir la cantidad de luz ultravioleta que llegaba a los viales, por lo que sería denominada luz visible.

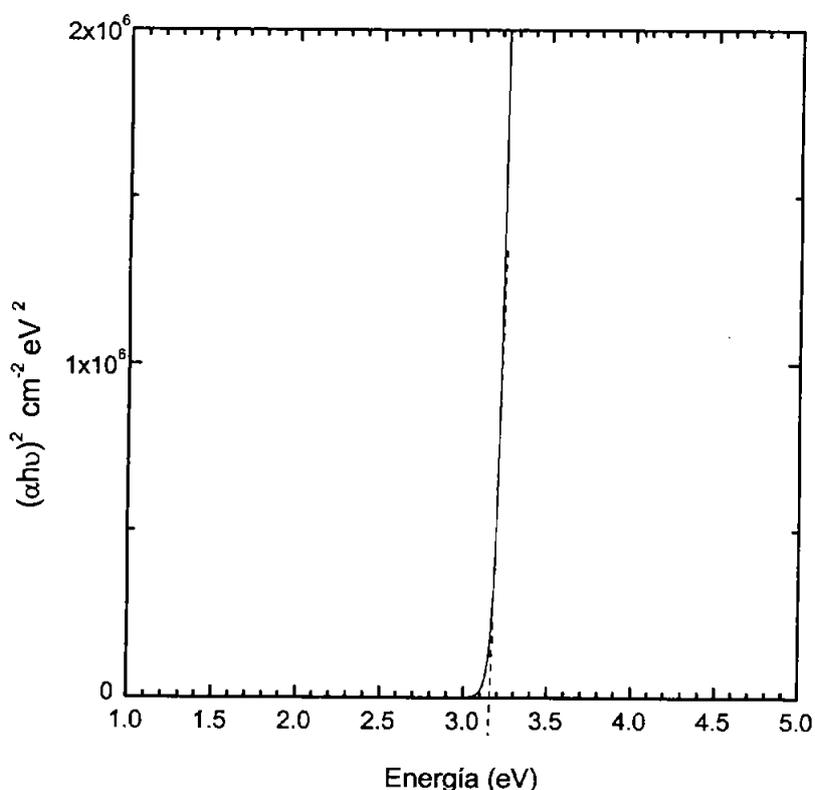


Figura 4.7 Cálculo de banda de energía prohibida (E_g) para el filtro utilizado para trabajar con la fracción de luz visible del espectro solar.

A 400 nm el porcentaje de luz transmitida por el filtro es de 38%, a 384 nm es menor al 1% y menor de 0.01% para 380 nm (figura 4.6). De acuerdo con la evaluación experimental realizada previamente (sec. 3.3), el valor de banda de energía prohibida de las películas de dióxido de titanio es de 3.28 eV ($\lambda = 378$ nm), por lo que la fracción de luz ultravioleta que no es capaz de retener el filtro ($\lambda < 392$ nm, cerca de un 5.4%), activa la parte de las películas compuesta por dióxido de titanio y desencadena las reacciones de oxido-reducción que transforman al 4-clorofenol, hasta en un 26% (extremo derecho de la figura 4.7).

La figura 4.8 muestra los resultados de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol utilizando el catalizador sensibilizado bajo irradiación con a) luz UV+VIS, b) luz visible (VIS) y como referencia se han incluido los valores obtenidos al utilizar películas de dióxido de titanio puro.

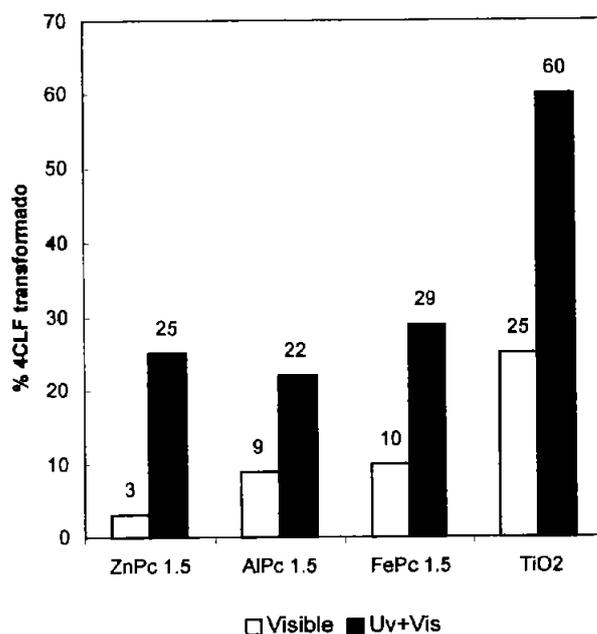


Figura 4.8 Resultados comparativos de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con catalizador puro y sensibilizado. a) luz solar (barras azules) b) sólo la fracción visible (barras en blanco).

Esta comparación entre eventos realizados con luz solar (UV+VIS) y luz visible (VIS), se considera aproximada, ya que corresponden a niveles de radiación diferentes por haberse realizado en días diferentes. Sin embargo, se pueden comparar mejor si se considera como referencia el desempeño de las películas de TiO₂ puro.

Con el dióxido de titanio puro se alcanzaron los mayores porcentajes de degradación, 60% para luz UV+VIS y 25% con luz visible. El que haya degradación cuando se utiliza luz visible se debe, como ya se ha explicado, a que hay una fracción de luz ultravioleta que logra pasar el filtro, suficiente para excitar el dióxido de titanio y oxidar al 4-clorofenol. En cuanto a las películas sensibilizadas, las películas con ftalocianina de hierro son las que mostraron mejor desempeño, al transformar 29 % de 4-clorofenol bajo luz solar completa (UV+VIS) y 10 % con luz visible.

De manera general, se encuentra que las películas sensibilizadas con ftalocianina de hierro (a razón de 1.5 mmol por cada mol de TiO₂) presentan el mejor desempeño. La eficiencia fotocatalítica de las películas bajo luz solar es, de mayor a menor: TiO₂ puro > FePc/TiO₂ > ZnPc/TiO₂ > AlPcCl/TiO₂. Cuando se usó la fracción visible, el orden fue: TiO₂ puro > FePc/TiO₂ ≈ AlPcCl/TiO₂ > ZnPc/TiO₂.

El mejor desempeño, como fotocatalizador sensibilizado tanto con luz visible como con luz solar no concentrada, lo presentaron las películas sensibilizadas con ftalocianina de hierro. De acuerdo con este resultado, el estudio se acotó a la preparación y caracterización de películas preparadas con este sensibilizador, cuyos resultados se presentan a continuación.

4.4 Caracterización optoelectrónica de películas sensibilizadas con FePc.

4.4.1 Estructura cristalina y tamaño de grano

A continuación se muestra el patrón de difracción de rayos-x de películas de FePc/TiO₂, sinterizadas a 250° C, sobre una base de TiO₂ (≈ 600 nm de espesor) sinterizado a 500° C (línea en color oscuro de figura 4.9). El patrón de difracción revela la presencia de anatasa, por sus señales características en $2\theta = 25.28, 37.8, 48.05$ y 62.69 grados.

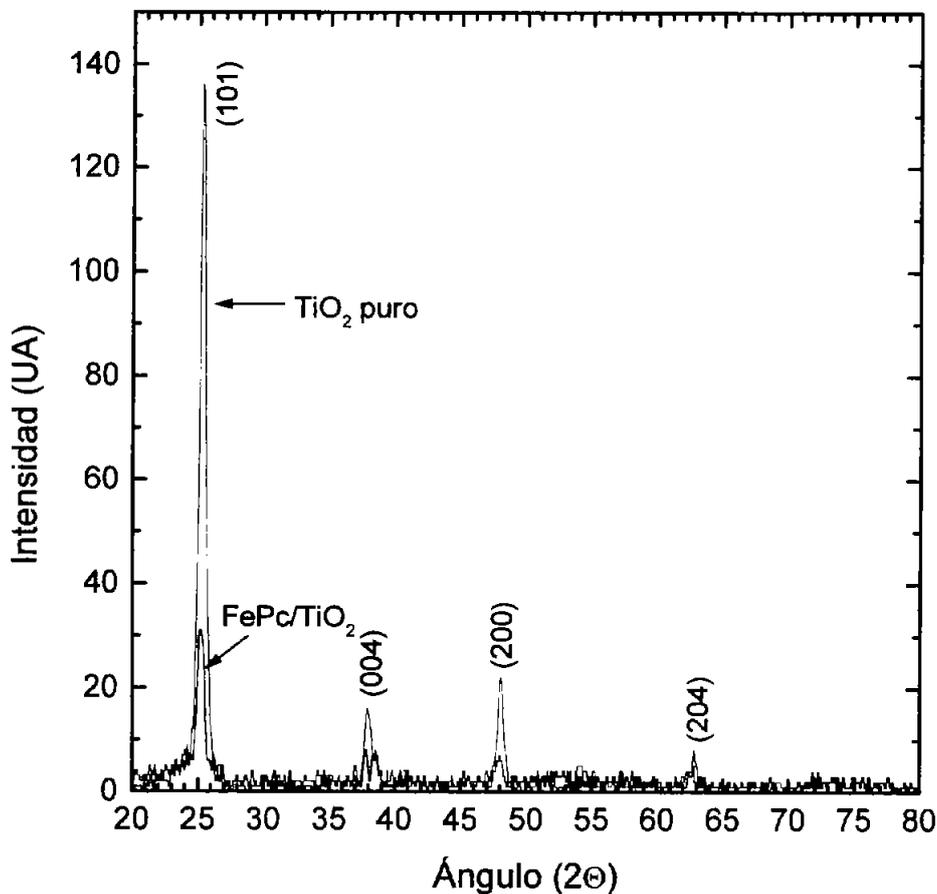


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos-x típico para una película de TiO₂ sensibilizada con ftalocianina de hierro.

En el sistema sensibilizado, las señales son de baja intensidad, lo que puede indicar que el material es de baja cristalinidad, es decir menor tamaño de grano y menor proporción de ellos en el material. Esto no resulta extraño considerando la temperatura de sinterizado (250°C). A esta temperatura, apenas empieza la cristalización, detectable por difracción de rayos-x del dióxido de titanio (véase figura 3.2). Es posible que las señales se deban en parte a la cristalinidad de la base de TiO₂ formada por tres capas sinterizadas a 500° C. En la misma figura se ha incluido, como referencia, el patrón de difracción de rayos-X de una muestra de TiO₂ puro.

4.4.2 Espesor de película

Se realizó la determinación del espesor para películas sensibilizadas con la ftalocianina de hierro a tres concentraciones. A continuación se resumen los espesores obtenidos.

Tipo de película	Número de inmersiones	Espesor total de la película (nm)	Espesor de la porción sensibilizada (nm)
TiO ₂ puro	3	619	----
FePc 0.5 mmol	2 (sobre 3 de TiO ₂)	1132	513
FePc 1.5 mmol	2 (sobre 3 de TiO ₂)	1420	801
FePc 3.1 mmol	2 (sobre 3 de TiO ₂)	1821	1202

Cuadro 4.2. Espesores para películas sensibilizadas

En general, el espesor de película se incrementa al aumentar la cantidad de ftalocianina usada para la sensibilización. Las mezclas sol-gel con mayores cantidades de ftalocianina presentaron mayor viscosidad. La estabilidad del sol disminuyó al aumentar la concentración de ftalocianina, observándose un aumento en la tendencia a la gelación de la mezcla a mayor concentración, ésto y la baja solubilidad de la ftalocianina, dificultó trabajar con mezclas de mayor concentración.

4.4.3 Estudios de fotorrespuesta en el plano de la muestra

En las siguientes figuras se pueden observar los perfiles de fotorrespuesta para películas sensibilizadas con FePc, mismos que se comparan con la fotorrespuesta de películas de TiO₂ puro.

Las muestras se mantuvieron protegidas de la luz durante tres días previos a la determinación, para permitir que se alcanzara el equilibrio en oscuridad antes de la medición. Se determinó la fotorrespuesta empleando luz de una lámpara de 100 W de halogeno-tungsteno (UV+VIS) y como luz visible esta misma luz filtrada a través de la pantalla de policarbonato descrita en 7.1.

Como se observa en la figura 4.10, la corriente en oscuridad para la muestra sensibilizada con FePc (2×10^{-12} A) es inferior a la de TiO₂ puro ($\sim 4 \times 10^{-10}$ A). Esta diferencia de casi dos ordenes de magnitud en los valores de la corriente en oscuridad de la película sensibilizada es atribuida a la baja temperatura de tratamiento, 250 °C, de la porción más superficial de las películas. El carácter tipo *n* de óxidos metálicos está dado por deficiencias de oxígeno. La presencia de estas vacancias de oxígeno se

favorece con los tratamientos térmicos. Las vacancias de oxígeno funcionan como donadores de electrones lo que hace que la concentración de portadores de carga en la banda de conducción $n(e)$ se incremente con la temperatura. Al favorecerse el carácter tipo n del semiconductor tratado a 500° C se obtienen mayores fotocorrientes.

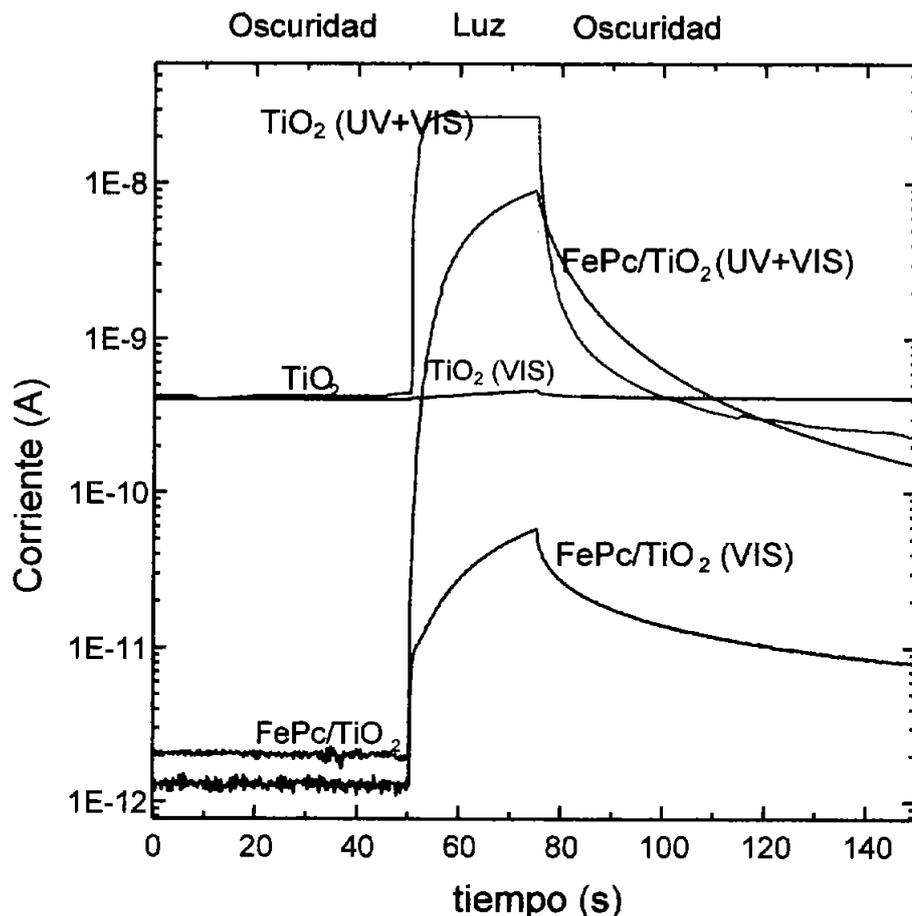


Figura 4.10 Corrientes en la oscuridad y bajo luz UV+VIS y sólo VIS, de películas de TiO₂, puro y sensibilizado con ftalocianina de hierro (FePc/TiO₂).

Una vez que se inicia la iluminación, la fotocorriente en la zona sensibilizada se incrementa notablemente, más de tres órdenes de magnitud, alcanzando un valor máximo de 6.8×10^{-9} A, ligeramente menor que el valor máximo obtenido para TiO₂ puro de 2.7×10^{-8} A.

Hay diferencias importantes en cuanto a la forma de las curvas para el sistema FePc/TiO₂ y el TiO₂ puro. En el TiO₂ puro se observan cambios bruscos en la corriente al iniciar y suspender la irradiación de la muestra. En contraste, la corriente en el sistema FePc/TiO₂ bajo irradiación, se incrementa poco a poco (región entre 50 y 75 s). El incremento/decremento gradual en la fotocorriente para el sistema sensibilizado es indicativo de la presencia de niveles de trampa. Es decir, la sensibilización de TiO₂ con

la ftalocianina de hierro, induce la formación de niveles de trampa dentro de la banda prohibida de energía del TiO₂.

La presencia de niveles de trampa se hace evidente durante los procesos no estacionarios, cuando es posible que sucedan desviaciones en el decaimiento esperado. En el caso que nos ocupa, el incremento/decremento en la fotocorriente es gradual, en la parte central y final de la curva. Esto es indicativo de la presencia de niveles de trampa, y contrasta con lo observado en las películas de TiO₂ puro en donde el incremento es abrupto al iniciar y terminar la irradiación. En TiO₂ se presenta una menor concentración de niveles de trampa.

La presencia de niveles de trampa dentro de la banda de energía prohibida puede ocasionar que algunos portadores de carga decaigan de la banda de conducción a los niveles de trampa, permanezcan ahí y con ello se incremente el tiempo de vida media de los portadores antes de la recombinación.

Una vez que ha cesado la iluminación, en el TiO₂ se observa una rápida caída en la corriente, hasta alcanzar prácticamente el valor de la corriente en la oscuridad inicial, e incluso valores ligeramente inferiores. En contraste, en las películas con ftalocianina, al cesar la iluminación, la corriente decrece lentamente sin alcanzar, dentro del período de observación, los valores de fotocorriente en la oscuridad inicialmente medidos. Al iluminar la ftalocianina se forman especies excitadas de corta vida media, suficiente sin embargo, para transferir electrones a la banda de conducción del TiO₂ mediante un proceso de des-excitación energéticamente favorable, que da como resultado radicales catión del colorante. Mientras no reaccione (con agua, o cualquier otra molécula oxidable), este radical catión permanece vivo contribuyendo a la permanencia de la corriente después de que cesa la iluminación. Por otro lado, en el dióxido de titanio existirá un exceso de portadores (electrones), que no se puede compensar por recombinaciones, como sucedería en un material puro, pues el número de huecos es menor que el número de los electrones generados intrínsecamente más los inyectados por el sensibilizador.

Cuando se utilizó únicamente luz visible, la muestra de TiO₂, presentó un salto apenas perceptible. En contraste, la película sensibilizada mostró un salto de casi dos ordenes de magnitud. El salto es menor al que se observó con luz completa y su forma es similar a la de la curva obtenida con luz total.

Resumiendo, lo que se puede observar en estas gráficas, es lo siguiente:

1. El incremento en la corriente ($I_{luz} - I_{osc}$) al iluminar la muestra es ligeramente mayor en película sensibilizada que en TiO₂ puro, sea que se use luz visible o UV+VIS. La sensibilidad bajo luz UV+VIS para películas sensibilizadas (1132 nm de espesor) fue de 4.5×10^3 , un orden de magnitud mayor que el de películas de TiO₂ puro (3.3×10^2).
2. El mayor salto en la fotorrespuesta (casi 4 ordenes de magnitud) se obtiene para las películas sensibilizadas bajo irradiación UV+ VIS.
3. La fotorrespuesta del TiO₂ puro bajo luz visible es muy pequeña, de hecho se esperaría nulo incremento. La variación en la corriente se explica porque el filtro utilizado no es muy bueno, su longitud de onda de corte está en ~ 380 nm, tal y como

se discutió en la sección 7.1. En contraste, la zona sensibilizada muestra un importante incremento en la corriente bajo luz visible, debido a la fotoexcitación de la ftalocianina.

4. El que la fotorrespuesta en películas sensibilizadas ante luz visible sea cercana a dos órdenes de magnitud, es un indicativo de la posibilidad del aprovechamiento de la luz visible en procesos fotocatalizados empleando TiO₂ sensibilizado con FePc.

4.4.4 Transferencia de carga a lo largo del plano de la muestra

En esta sección se presenta el comportamiento observado en la curva de fotorrespuesta medida en el plano horizontal del sistema FePc/TiO₂.

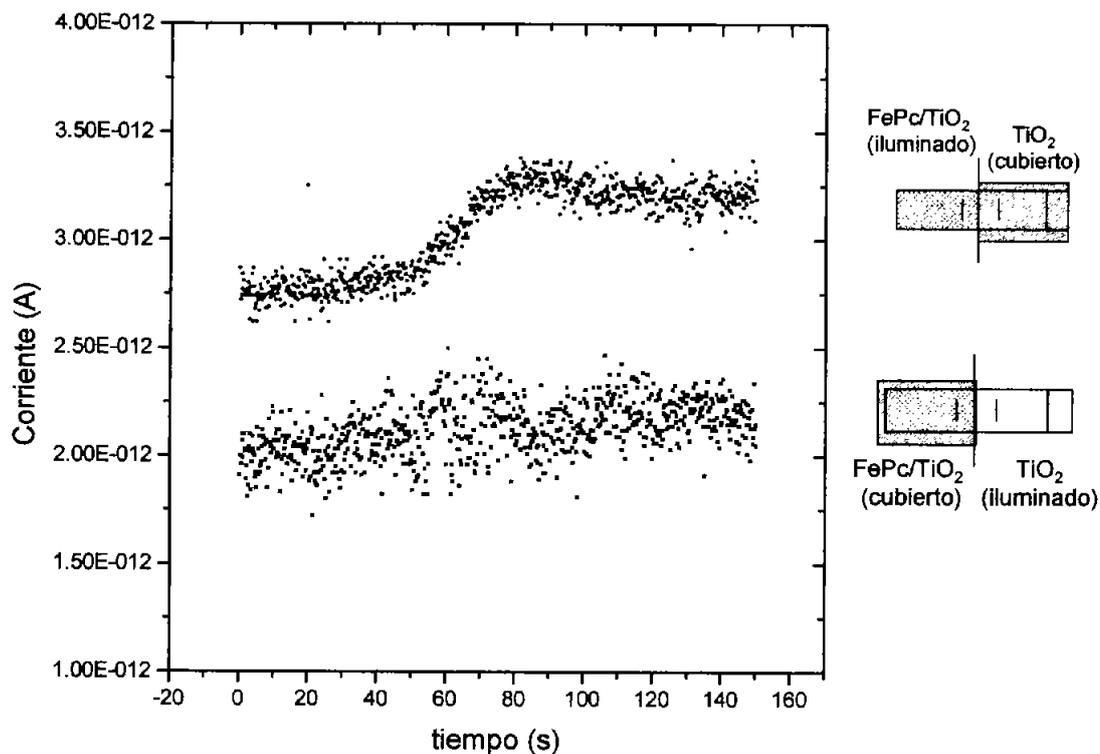


Figura 4.11 Corriente en oscuridad y bajo iluminación con luz visible ($\lambda=636 \pm 5$ nm)

Para determinar si hay movimiento de carga desde el TiO₂ iluminado con luz visible hacia la zona sensibilizada, los electrodos fueron colocados sobre la zona sensibilizada con FePc. Ahora, el área sensibilizada se cubrió durante la irradiación del dióxido de titanio, tal y como se muestra en la parte inferior derecha de la figura 4.10 (frente a cada curva se ilustra el arreglo utilizado para la medición). Se emplearon filtros de color que transmiten una pequeña banda de longitudes de onda ($\lambda=636 \pm 5$ y 650 ± 5 nm), para irradiar las muestras según el arreglo mostrado, los resultados se encuentran en las figuras 4.11 y 4.12.

La corriente fotogenerada es muy baja (femtoamperes) debido a la baja intensidad de luz que pasa el filtro, a pesar de ello resulta claro que cuando se inicia la iluminación de la muestra sensibilizada (50 s), la corriente medida manifiesta un pequeño incremento, de 2.75×10^{-12} A a 3.25×10^{-12} A, como se muestra en la figura 4.11.

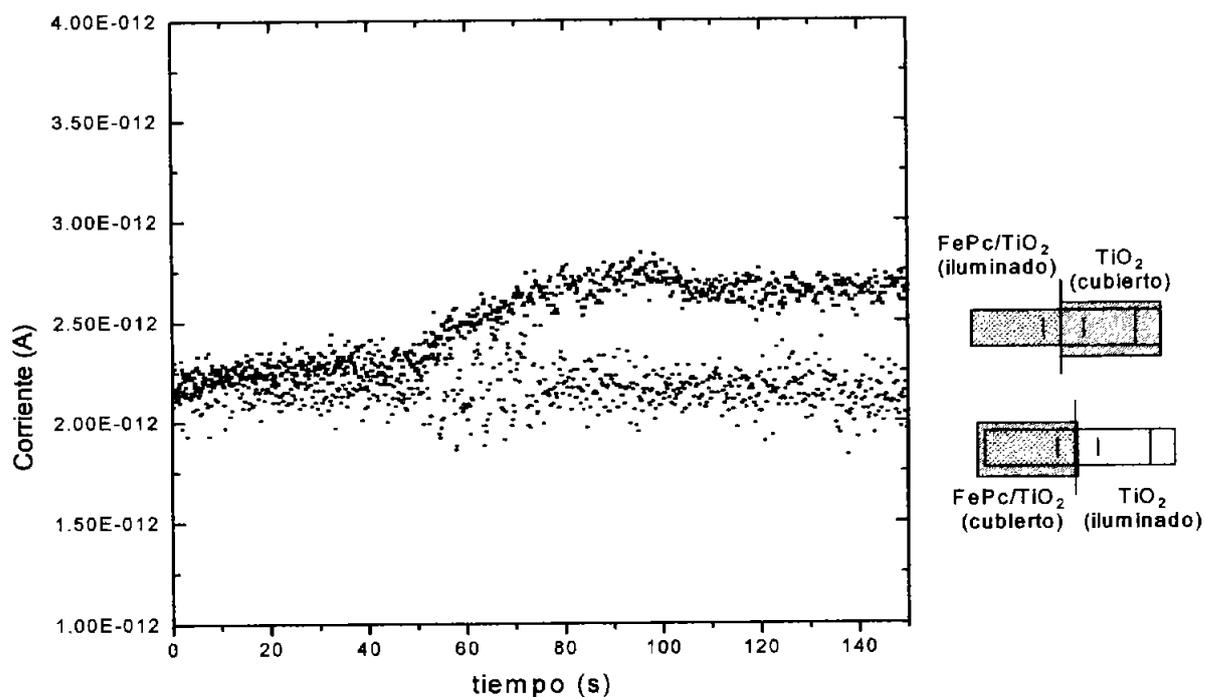


Figura 4.12 Corriente en la oscuridad y bajo iluminación con luz visible ($\lambda=650 \pm 5$ nm).

En la Fig. 4.11, la corriente en oscuridad para el sistema FePc/TiO₂ es un poco mayor debido probablemente a que la muestra no se hallaba en equilibrio. Es decir que había recibido iluminación y no se le permitió suficiente reposo para alcanzar su estado de equilibrio. En otro experimento (Fig. 4.12) la corriente en oscuridad para ambos sistemas sí fue la misma.

De estos resultados se desprende que la carga fotogenerada se desplaza de la zona sensibilizada con ftalocianina de hierro hacia el TiO₂.

4.4.5 Procesos de transferencia de carga en la dirección perpendicular al plano de la muestra

En la Figura 4.13 se han graficado los resultados para la curva corriente-voltaje medida para una película de FePc-TiO₂ de acuerdo con el arreglo experimental (dentro del gráfico).

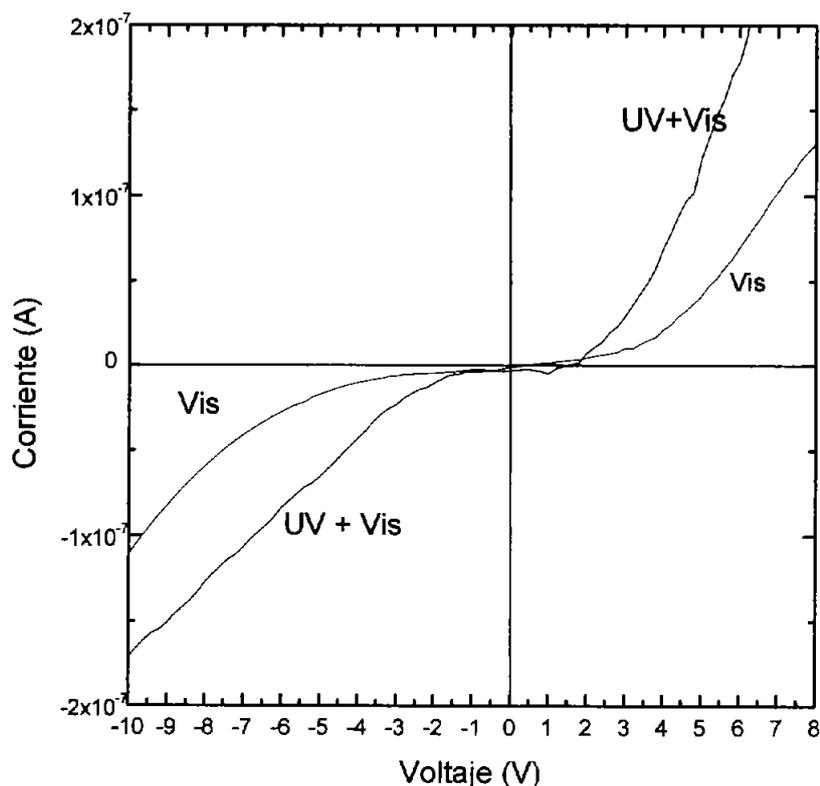


Figura 4.13 Curva I vs. V para TiO₂ sensibilizado con FePc.

La forma de la curva I vs. V de la figura 4.13 está de acuerdo con el resultado que predice la teoría de semiconductores para una unión $p-n$. A diferencia de la respuesta ohmica encontrada para películas de TiO₂ puro (figura 4.14), el gráfico I vs. V para la película sensibilizada, muestra que la corriente es rectificadora y no pasa por cero, tal y como sucede en una unión $p-n$. Este comportamiento indica la presencia de un material heterogéneo, en donde la ftalocianina es el semiconductor p y el TiO₂ es el semiconductor tipo n . Por los resultados observados en la figura 4.13 se descarta que las películas sensibilizadas estén constituidas por una mezcla homogénea, de la ftalocianina dispersa en el dióxido de titanio, ya que en tal caso la respuesta observada al aplicar el potencial sería una respuesta ohmica promedio y no la rectificación de la corriente claramente observada.

La intensidad de corriente en la curva I vs. V bajo luz visible es de menor valor que la generada cuando el material se ilumina con luz UV+VIS. Esto se debe principalmente a dos razones, por un lado a la menor intensidad que recibe la muestra a causa del filtro, y por otro al hecho de que bajo luz UV+VIS, ambos, la ftalocianina y el TiO₂, son

excitados dando origen a portadores de carga que son medidos como corriente eléctrica bajo el potencial aplicado.

La figura 4.14 muestra la curva I vs. V obtenida para una película de TiO₂ puro, la cuál es claramente una línea recta que pasa por el origen, donde el inverso de la pendiente de la curva corresponde a la resistencia del material y cuyo comportamiento corresponde totalmente con la ley de Ohm. Hacia los extremos se observan los valores de saturación del instrumento a ± 0.1 A.

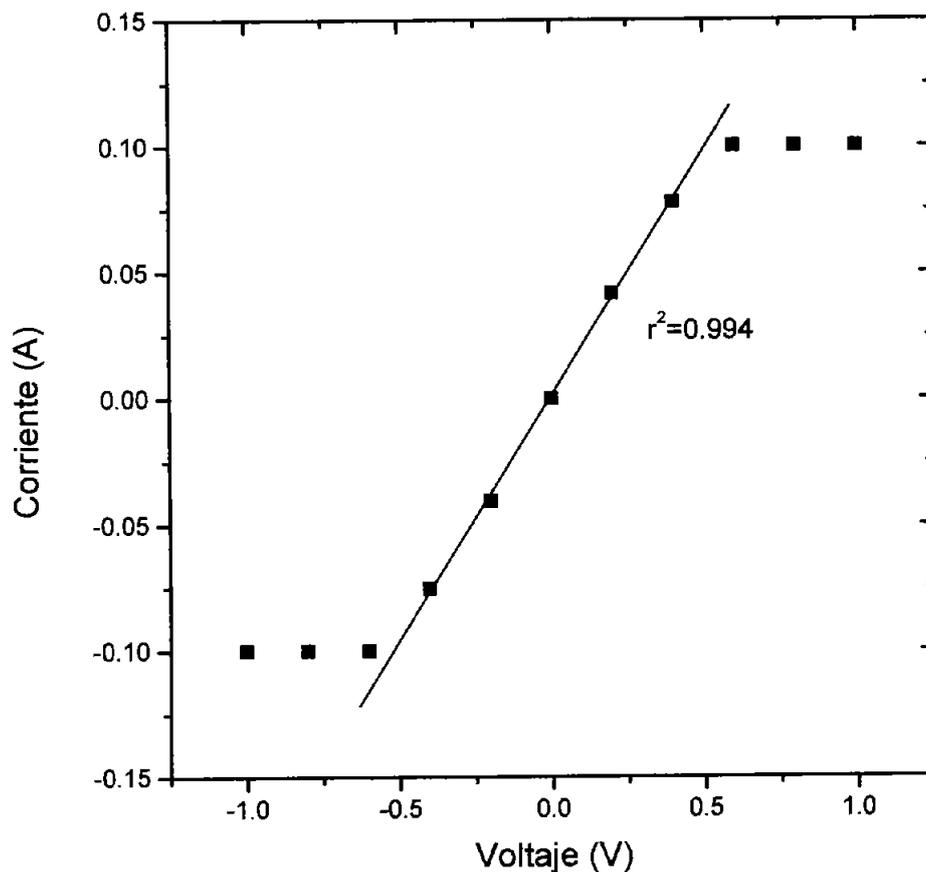
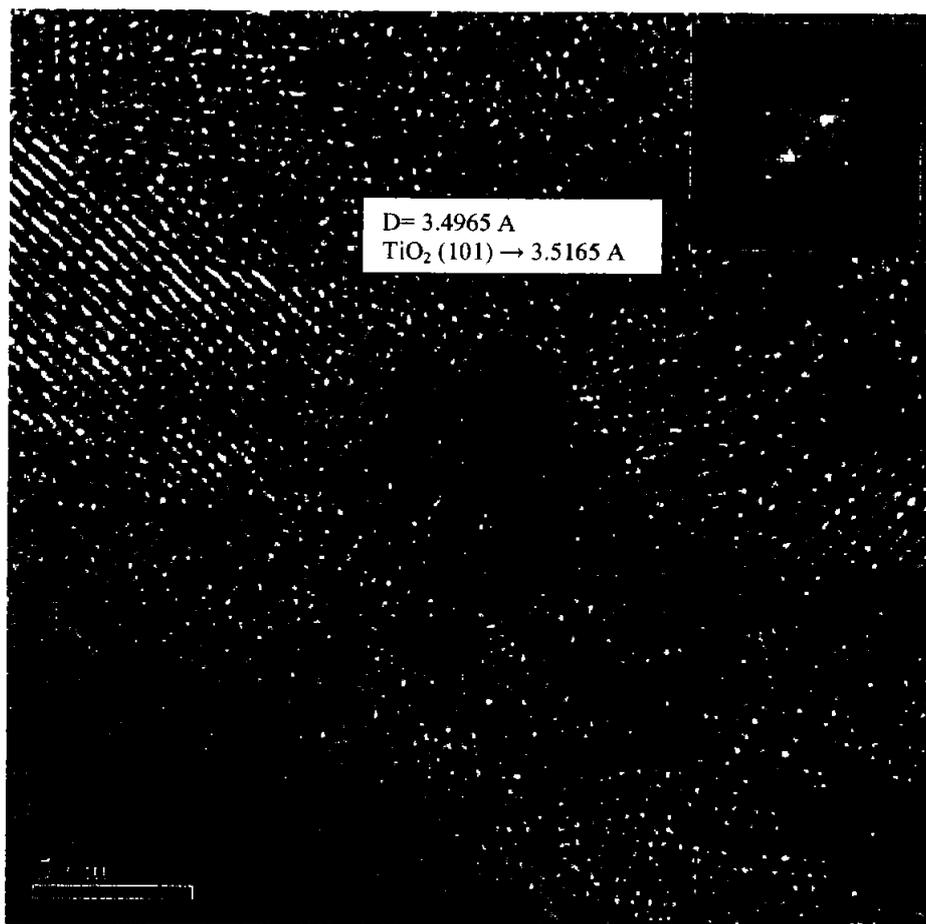


Figura 4.14 Curva I vs. V para película de TiO₂ puro sobre acero inoxidable Al-316T.

4.4.6 Microscopía electrónica del sistema FePc/TiO_2

La observación al microscopio electrónico de muestras de las películas de dióxido de titanio sensibilizadas con ftalocianina de hierro reveló la presencia de TiO_2 en su fase cristalina anatasa, así como también zonas muy posiblemente asociadas a la presencia de ftalocianina y nanopartículas de óxidos de hierro cuya presencia fue inesperada, aunque entendible, como se discute a continuación. Una imagen típica se muestra en la figura 4.15



4.15 Aspecto típico de las fotografías de dióxido de titanio sensibilizado (FePc/TiO_2 sobre vidrio) bajo el microscopio electrónico.

Sobre lo que se observa en la fotografía 4.15 se discutirán tres puntos.

1.- En primer lugar se observa la presencia de TiO_2 . En el lado izquierdo de la microfotografía se percibe claramente la presencia del dióxido de titanio, plano (101) cuyo patrón de difracción se incluye en la parte inferior derecha de la misma figura. Las películas fueron tratadas en una atmósfera de nitrógeno a 2×10^{-2} Torr durante 50 minutos. El sinterizado se realizó a sólo 250°C , lo que explica la poca extensión de las zonas cristalinas de TiO_2 , comparadas con muestras tratadas a 500°C (véase Cap. 3).

2.- Son muestras en las que se observó de manera consistente la presencia de nanopartículas, como pequeñas manchas oscuras, con estructura cristalina definida, de

entre 5 y 10 nanómetros (Figs. 4.15 y 4.16). De los análisis HR-TEM, EDXS y EELS de estas estructuras (los dos últimos no mostrados), se concluyó que están constituidas por óxidos de hierro. La presencia de estos óxidos (Fe₂O₃ y Fe₃O₄) aunque inesperada, puede explicarse si se considera que 250° C es una temperatura suficientemente alta para lograr la oxidación de la ftalocianina, una sustancia primordialmente orgánica.

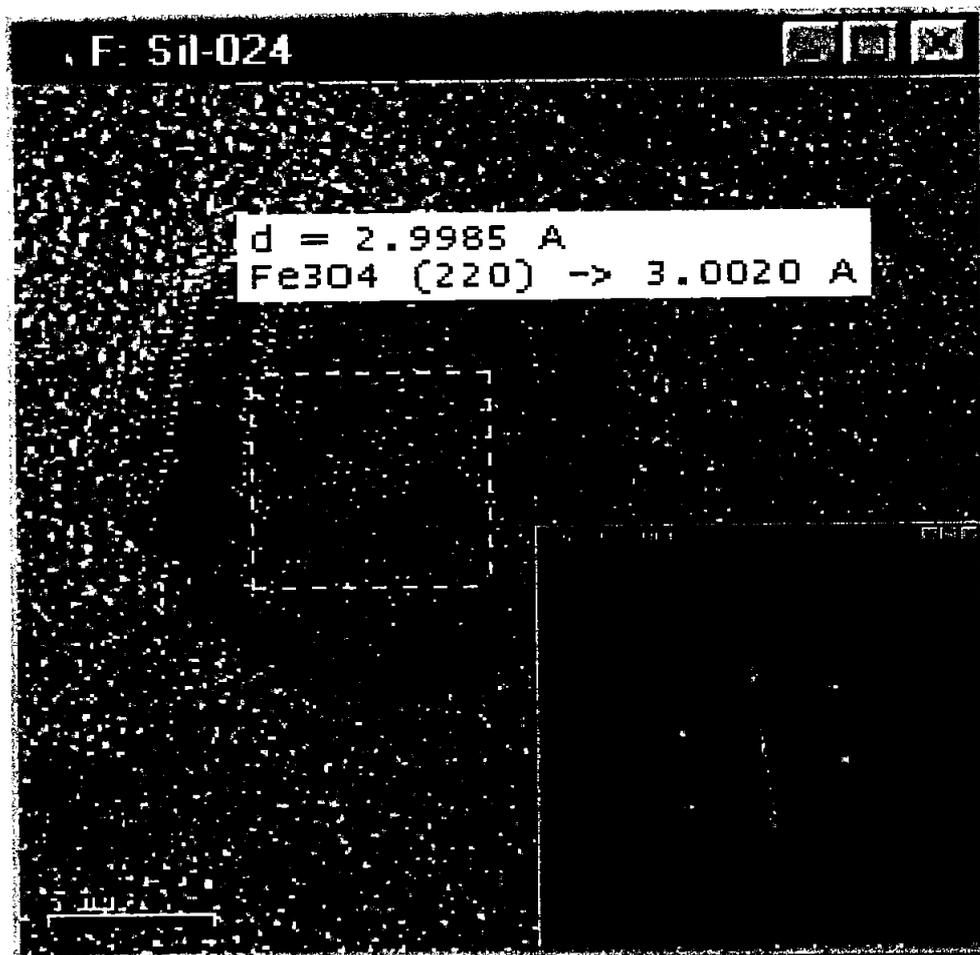


Fig. 4.16 Nanopartícula observada en las películas sensibilizadas de FePc-TiO₂ (adición de la ftalocianina después de la hidrólisis) depositadas en vidrio.

Aunque hay reportes de que los óxidos empiezan a ser detectables por difracción de rayos-X cuando la FePc se calienta a los 450° C (Wu y Kim, 1999), la presencia de estos cúmulos de óxido es inequívoca a pesar de que la temperatura de trabajo, como ya se mencionó, fue de sólo 250° C. Su presencia se interpreta como una prueba indirecta de que la ftalocianina se encuentra en forma de cúmulos en la matriz de dióxido de titanio. De otra manera, durante el sinterizado tendría que ocurrir la migración de moléculas o pequeños agregados moleculares hasta formar las nanopartículas observadas. Este mecanismo parece menos probable que aquel que supone que antes de realizar el sinterizado ya existen cúmulos de la ftalocianina, a partir de los cuales se derivan fácilmente cúmulos de óxido.

3. Alrededor de las nanopartículas se observan zonas de material no cristalino asociadas a la ftalocianina. El aspecto que presenta la muestra alrededor de la

nanopartícula en la figura 4.16 recuerda el aspecto observado para la ftalocianina de hierro, depositada por evaporación al vacío sobre vidrio (Fig. 4.17).

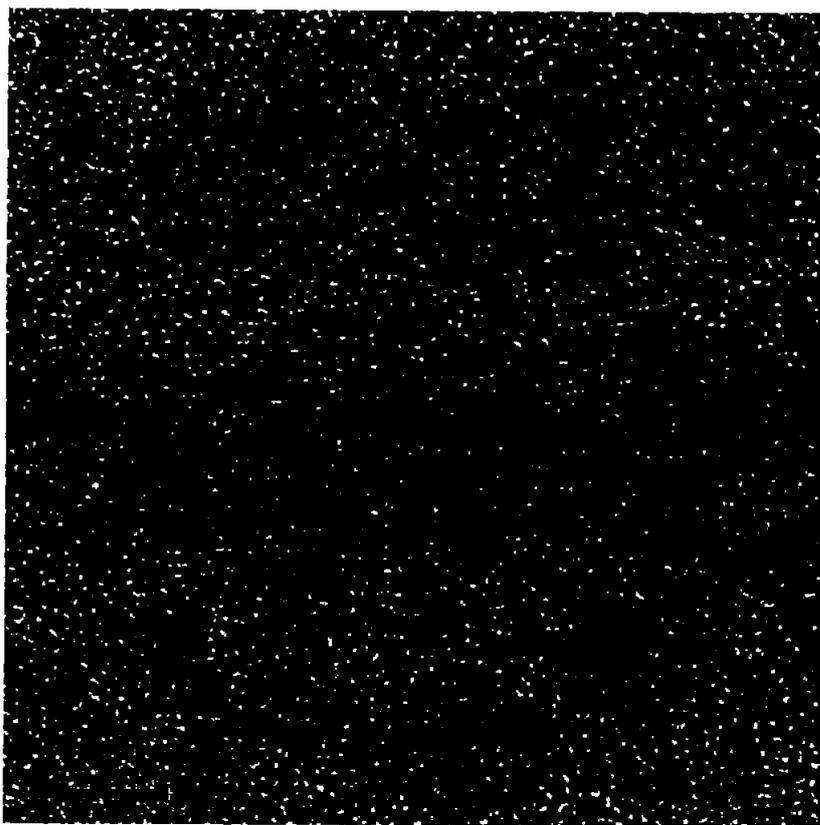


Figura 4.17 Aspecto de la Ftalocianina de hierro depositada al vacío sobre vidrio.

Tanto en las películas de ftalocianina pura como en las películas sensibilizadas FePc/TiO_2 , se detectó la presencia de hierro por análisis HAADF (no presentado) aunque en las primeras no fue tan claro como en las películas sensibilizadas. Esto se atribuyó a que no hay una matriz (TiO_2) que permita el contraste para la clara detección del hierro.

En la Fig. 4.18 se muestra el contraste, observado al microscopio electrónico entre los tres de materiales encontrados en las películas de TiO_2 sensibilizadas. Por un lado el dióxido de titanio perfectamente definido en su estructura cristalina (4.18a). Por otro, la ftalocianina pura, depositada sobre un sustrato de vidrio al vacío, que no forma estructuras cristalinas (4.18b), y finalmente, cúmulos de óxido de hierro inmersos en la matriz observada (4.18c).

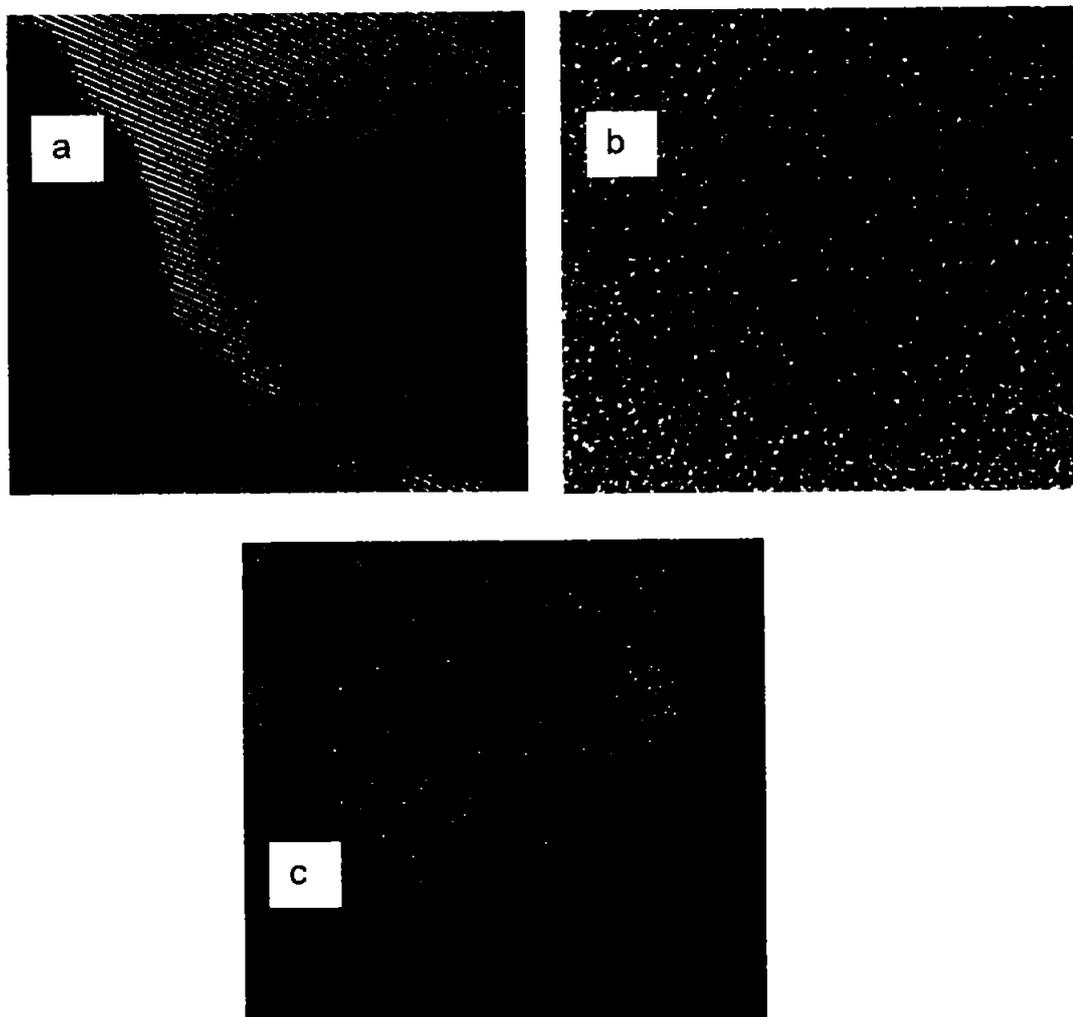


Fig. 4.18 a) Dióxido de titanio puro b) Ftalocianina de hierro pura c) películas de dióxido de titanio sensibilizadas con ftalocianina de hierro, las manchas oscuras son cúmulos de óxido de hierro.

Las películas sensibilizadas con FePc presentan nanopartículas de unos 5-10 nm, que mostraron contener hierro y que fueron identificadas como cúmulos de óxido de hierro (Fe₂O₃ y Fe₃O₄). El efecto en el proceso fotocatalítico de la presencia de estos óxidos, requeriría de experimentación más allá de los objetivos de este trabajo, por lo que queda como una probable línea de trabajo para aclarar el funcionamiento de este sistema fotocatalítico mixto.

Determinar la forma en que se incorporan las moléculas de ftalocianina a la red del dióxido de titanio, no resulta fácil. Una pista la ofrece la curva corriente-voltaje I vs. V para la película sensibilizada. De acuerdo con la teoría de semiconductores, en una curva I vs. V de una unión $p-n$ se observa corriente rectificada, ésto es lo que se observa para la película formada por la mezcla sol-gel FePc/TiO₂ sobre TiO₂.

4.5 Banda de energía prohibida para la ftalocianina de hierro.

En la Figura 4.19 se muestra el espectro de transmitancia óptica obtenido para una pastilla formada con cien miligramos de KBr y un miligramo de ftalocianina de hierro, cuyo espesor fue de 0.2 mm. Se realizó el cálculo de los valores de su banda prohibida de energía, asociados a transiciones electrónicas directas permitidas, despreciándose la contribución de la reflectancia óptica que fue menor a 0.01 unidades de absorbancia en todo el intervalo de medición.

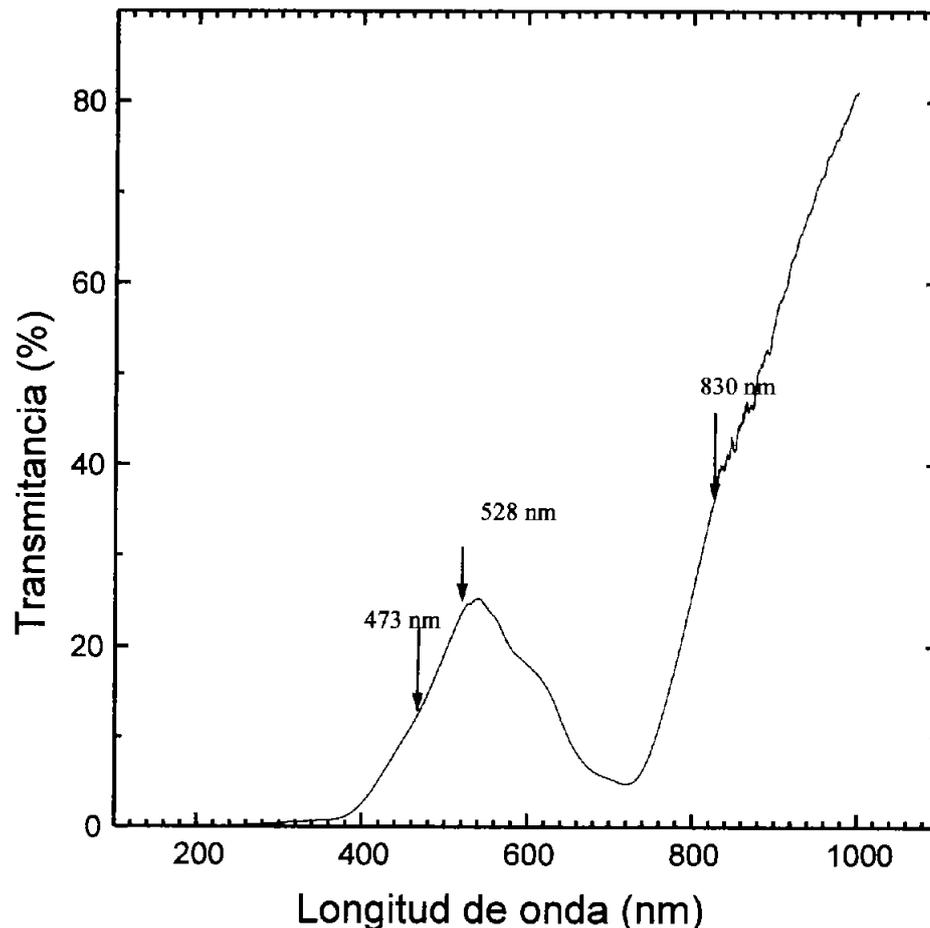


Figura 4.19 Espectro de transmitancia de la ftalocianina de hierro (II) en KBr.

Sobre la curva de transmitancia óptica se han indicado con flechas los puntos donde se inicia una fuerte absorción de energía asociada, presumiblemente, con transiciones electrónicas a través de una zona prohibida de energía. Dichos valores corresponden a longitudes de onda de 831, 528 y 473 nm y sus equivalentes en energía (1.49, 2.43 y 2.62 eV) como aproximaciones asociadas al proceso de absorción de energía radiante a través de zonas prohibidas de energía.

Considerando los mismos principios básicos que se aplicaron en el caso del dióxido de titanio puro, se realizó el cálculo de los valores de banda prohibida de energía para la

ftalocianina de hierro en pastilla de KBr. La figura 4.20 muestra la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el cálculo de transiciones electrónicas directas permitidas.

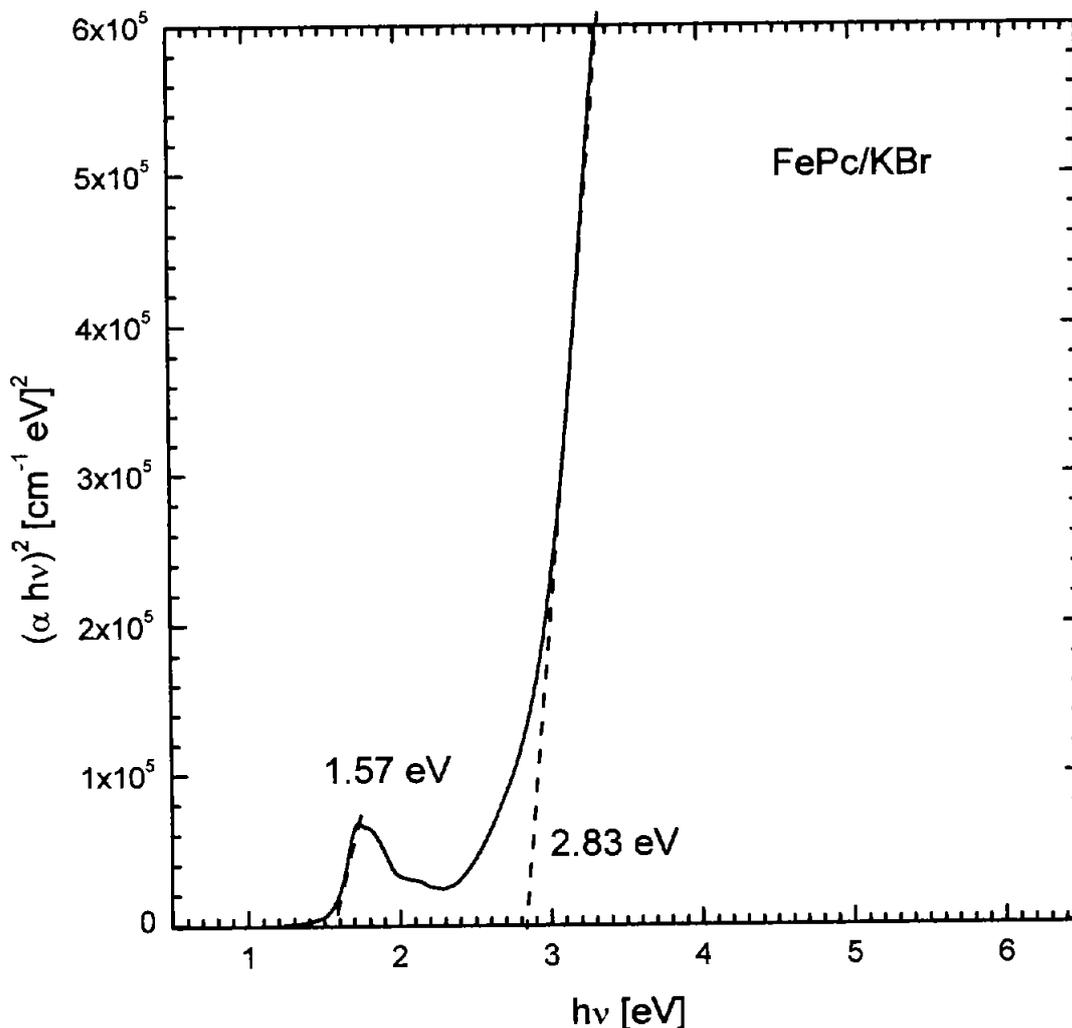


Figura 4.20 Cálculo de E_g , energía de banda prohibida, para ftalocianina de hierro.

Sobre la figura 4.20 se han extrapolado los crecimientos drásticos que experimenta la curva $(\alpha h\nu)^2$ conforme aumenta la energía de la radiación. Al extrapolar las tangentes geométricas (líneas discontinuas) se corta el eje horizontal en 1.57 y 2.83 eV. El primer punto de corte corresponde a la primera banda de energía prohibida de la FePc localizada en $E_g = 1.57$ eV (789 nm), este valor es próximo a 1.38 eV, valor de E_g experimental referido por Liao y Scheiner (2001) para la transición $1_{eg} \rightarrow 2_{eg}$ (ver diagrama de orbitales moleculares para la ftalocianina de hierro en el capítulo 1).

El siguiente incremento fuerte del valor de $(\alpha h\nu)^2$ aparece a 2.83 eV (438 nm) mismo que corresponde a otra banda de energía prohibida. Es claro que el coeficiente de absorción en esta región es muy alto si se compara con el observado para la transición a 1.57 eV, esto indica que para una misma intensidad de radiación, se puede generar un mayor número de pares electrón-hueco en la región de los 438 nm que para longitudes de onda cercanas a los 800 nm.

La figura 4.21 muestra la curva de absorbancia de la ftalocianina de hierro evaporada sobre un sustrato de vidrio Corning y como referencia el espectro de absorbancia del sustrato. Como se aprecia, el espectro presenta mayor detalle que el obtenido en pastilla de KBr. La banda de absorción en la región del espectro visible-cercano IR (500-820 nm) se compone de una señal triple con absorciones centradas en 560, 630 y 710 nm. Asimismo, se observa una ligera señal simple en 450 nm.

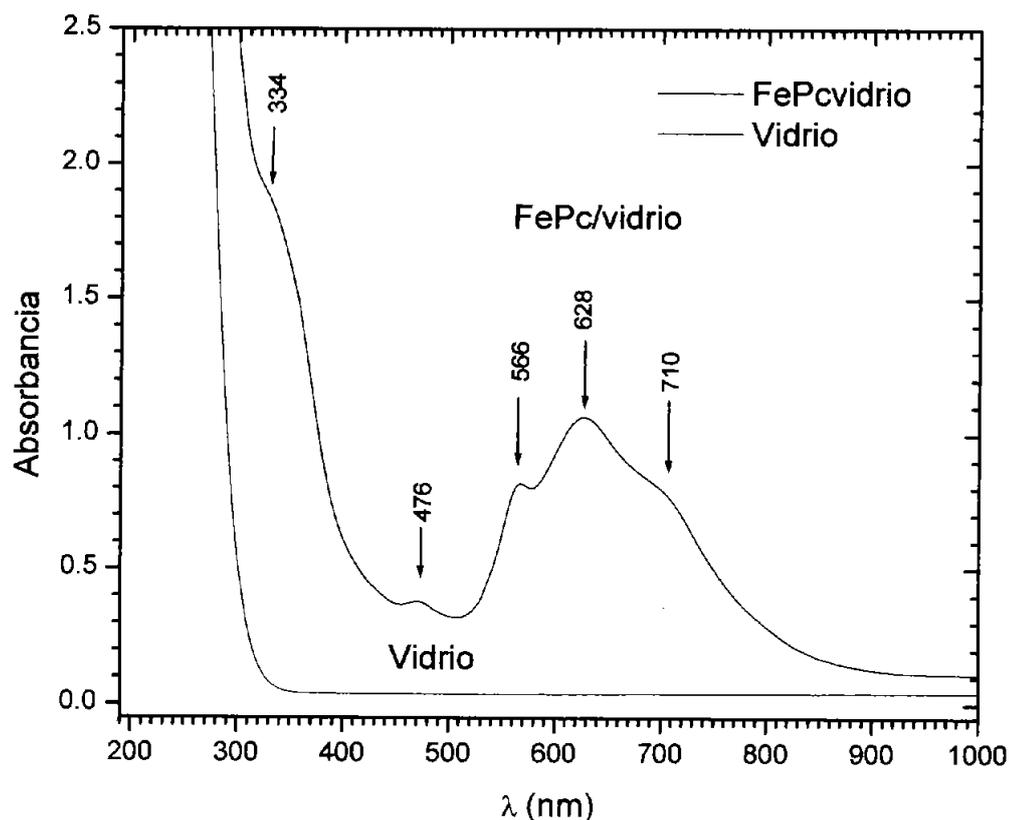


Figura 4.21 Curva de absorbancia de FePc evaporada sobre sustrato de vidrio (Jiménez *et al.*, 2003).

Finalmente, cerca del UV, en 334 nm, se observa una fuerte señal de absorción. Las señales en la figura 4.21 son debidas a la naturaleza de las transiciones cuánticas en la molécula de ftalocianina. La mayoría de las moléculas poseen un número par de electrones, la absorción de la radiación puede promover un electrón de un orbital ocupado hacia un orbital de más alta energía. En algunos casos, el electrón conserva su espín dando lugar a un estado excitado de singulete. En otros, el espín del electrón se invierte dando lugar a un estado de triplete (Patrick y Kamat, 1992).

4.6 Modelo de heteroestructura FePc-TiO₂

En la Figura 4.22 se presenta el diagrama de bandas de energía que se propone para la unión *p-n* entre la ftalocianina de hierro y el dióxido de titanio. En él se representa el E_g para la ftalocianina (1.57 eV) correspondiente a la transición entre los niveles HOMO y LUMO de la molécula. Los valores de ancho de banda han sido estimados a *grosso modo* a partir del espectro de absorbancia (Fig. 4.21), considerando que el ancho a la base de la banda de absorbancia guarda cierta equivalencia con el ancho de banda en que se alojan los electrones. Los valores 1.57 y 2.83 corresponden a transiciones directas permitidas, asociados a la absorción en la región de ~700 nm y de 330 nm respectivamente.

Por otro lado, el valor de banda prohibida E_g de la anatasa es bien conocido y la anchura de su banda de valencia tiene un valor de aproximadamente 16 eV (Serpone & Khairutdinov, 1996)

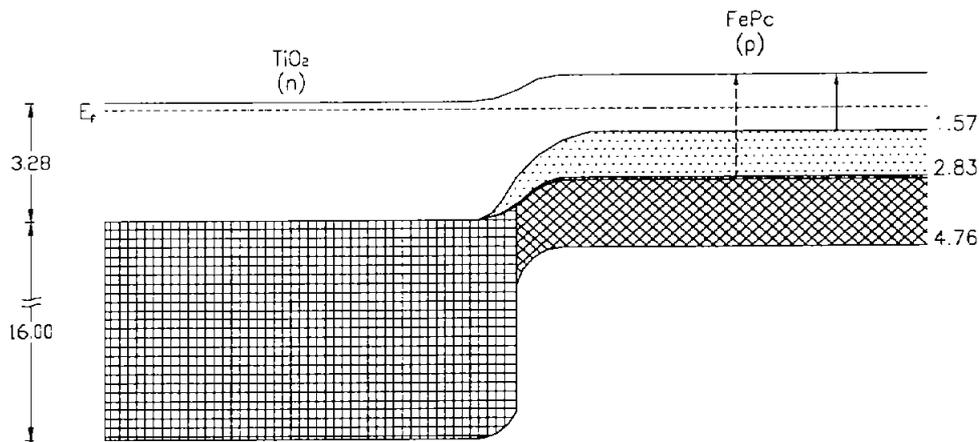


Figura 4.22 Diagrama de bandas propuesto para el acoplamiento entre la ftalocianina de hierro y el dióxido de titanio.

Bajo iluminación una gran cantidad de portadores de carga se genera a ambos lados de la unión, a condición de que la energía de los fotones incidentes sea mayor que E_g para los dos materiales que la forman. Los electrones fotogenerados en la ftalocianina cerca de la región de transición son barridos por el potencial interno hacia el lado *n* de la unión y descienden hasta la banda de conducción del dióxido de titanio. Por su parte los huecos fotogenerados por la radiación electromagnética en el dióxido de titanio son arrastrados por el potencial interno hacia la interfaz alcanzando finalmente la banda de valencia de la ftalocianina, el resultado neto de esto es una acumulación de huecos en el lado de la ftalocianina y una acumulación de electrones en el TiO₂.

Estas condiciones recuerdan al caso de la unión *p-n* bajo polarización directa. El exceso de portadores mayoritarios comienza a difundir más allá de la unión, lo que crea una corriente de difusión llamada corriente de fotogeneración que se opone a la corriente del diodo (ver Cap. 2).

Cuando la unión se ilumina con luz visible o luz de longitud de onda mayor a los 405 nm, en el lado de la ftalocianina es posible la generación de portadores de carga, en tanto que en el dióxido de titanio no, por lo que, es de esperarse que electrones

fotogenerados en la ftalocianina pasen al TiO₂, y no se presentará movimiento alguno de huecos del TiO₂ hacia la ftalocianina ya que no hay generación de pares hueco-electrón en el TiO₂. En estas condiciones el sistema alcanza un estado estacionario, diferente del alcanzado cuando la luz incidente es energéticamente suficiente para generar pares hueco-electrón a ambos lados de la unión. En ese estado el flujo de portadores minoritarios se ve muy disminuido y es posible que debido a ello se tenga una disminución de la transferencia de carga hacia la disolución.

Establecer correlaciones entre las propiedades optoelectrónicas del catalizador inmovilizado puro y sensibilizado, y las eficiencias de fotodegradación requiere de experimentación más allá de los alcances del presente trabajo. Hasta este momento lo que queda claro es que la fotoexcitación del semiconductor conduce a la formación de pares hueco-electrón, como consecuencia, los electrones ganan una cantidad de energía equivalente a la de la banda prohibida de energía del semiconductor. El mínimo de la banda de conducción (E_c) y el máximo de la banda de valencia energía (E_v) puede visualizarse como el potencial que conduce las reacciones redox en el semiconductor. De hecho, el fotovoltaje generado depende del E_g , así a mayor valor de E_g corresponde un mayor valor de fotovoltaje generado.

Desde el punto de vista de los potenciales de oxidación y reducción, el diagrama de la Fig. 4.23 muestra los niveles energéticos para la ftalocianina y el dióxido de titanio. El valor de potencial redox para el par Fe(III)Pc/Fe(II)Pc se tomó como 0.64 V, valor reportado por Aguirre *et al*, (2002). En el esquema se ilustran las dos posibles transiciones electrónicas en la ftalocianina, en ambos casos el sistema excitado FePc* es suficientemente energético para inyectar electrones en la banda de conducción del TiO₂.

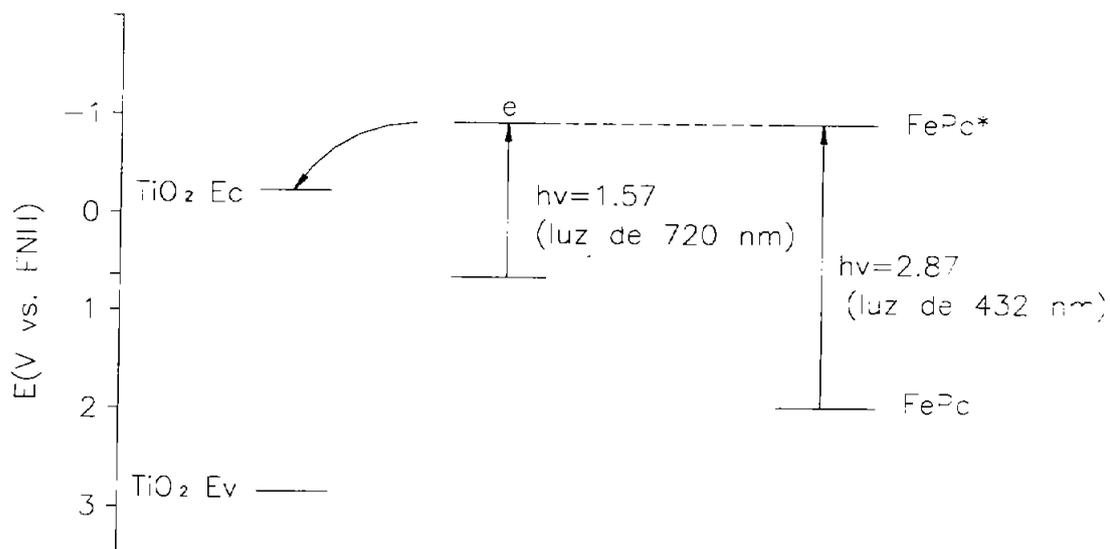


Figura 4.23 Esquema energético en que se ubican el dióxido de titanio y la ftalocianina de hierro. La inyección de electrones desde el estado excitado es favorecida energéticamente.

El hecho de que el hueco de la ftalocianina sea menos oxidante explicaría porque el sistema sensibilizado FePc/TiO₂ no es capaz de oxidar al ácido oxálico (resultado no publicado), en similitud a lo encontrado por Hodak *et al.* (1996) para la carboxiftalocianina de aluminio, de la misma manera que se puede esperar que la oxidación de 4-clorofenol no sea tan cuantitativa como en el sistema catalizado por TiO₂ puro.

4.7 Conclusiones del capítulo

La ftalocianina de hierro representa la mejor opción para la sensibilización de dióxido de titanio, por su mayor fotorrespuesta y por su mejor rendimiento en la reacción de oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol bajo luz solar no concentrada, en comparación con las ftalocianinas con zinc y aluminio.

En relación con la caracterización de las películas sensibilizadas, la presencia de la ftalocianina de hierro, aún después del horneado, fue observada por FTIR. Esto es muy importante, porque garantiza que se trabaja con un sistema en que está presente la ftalocianina, aunque no se sabe en que proporción.

Mediante este estudio se logró evidenciar la transferencia de carga en materiales compuestos en donde el dióxido de titanio y la ftalocianina de hierro coexisten en estado sólido. En un arreglo experimental diseñado especialmente para ello, se determinó de manera inequívoca, la inyección de carga desde una zona de coexistencia de ftalocianina de hierro y dióxido de titanio hacia una zona de TiO₂ puro, cuando el material sensibilizado es iluminado con luz visible. También se mostró que bajo las mismas circunstancias no sucede transferencia de carga desde el dióxido de titanio hacia la zona en que se encuentra la ftalocianina de hierro.

Bajo el microscopio electrónico se evidenció la presencia de nanopartículas de óxidos de hierro en las películas de óxido de titanio sensibilizadas con ftalocianina de hierro. Su presencia se asocia a la oxidación de la ftalocianina que la lleva hasta el óxido, durante el proceso de sinterizado de la muestra. La presencia de estas partículas se considera una evidencia indirecta de que la ftalocianina se encuentra distribuida en cúmulos en la matriz de dióxido de titanio antes de ser horneada. Esta inferencia es consistente con las características de la curva I vs. V que revela la presencia de un material heterogéneo, que forma una unión p - n , esperada para estos materiales.

De todos los datos obtenidos en la etapa de caracterización, se deriva que las muestras sensibilizadas, bajo las condiciones aquí probadas, constituyen un sistema mixto en donde coexisten el dióxido de titanio, la ftalocianina y óxidos de hierro.

Por otro lado, mediante el estudio espectroscópico de la ftalocianina de hierro en pastilla de KBr, se obtuvo un gráfico del coeficiente de absorción, en realidad $(\alpha h\nu)^2$, contra energía, en el que se observan claramente dos transiciones directas permitidas entre bandas prohibidas, una de ellas de baja energía (1.57 eV) y una más a energías de 2.83 eV, siendo esta última muy intensa, lo que implica un coeficiente de absorción del orden o incluso mayor que el del mismo dióxido de titanio. Esto desde luego tiene fuertes implicaciones en los fenómenos de fotorrespuesta y fotocatalisis, que aún deben ser analizados y que han quedado sin cubrir en este trabajo.



Capítulo 5

Fotocatálisis

Exploración de las posibilidades de aplicación a la oxidación de contaminantes orgánicos en agua.

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas de las películas tanto de dióxido de titanio puro como de las sensibilizadas con ftalocianina de hierro, materiales cuyas características han sido presentadas y discutidas en los capítulos 3 y 4.

En primer término se presentan los resultados de las pruebas realizadas con las películas de dióxido de titanio puro como fotocatalizador. Como sistema de comparación se utilizó Degussa P-25, una forma comercial del dióxido de titanio reconocida por su alta eficiencia fotocatalítica.

Se presentan los resultados para dos tipos de películas sensibilizadas en el tratamiento fotocatalítico del 4-clorofenol. La diferencia entre ambos tipos de película radica en la preparación, específicamente en el momento de adición de la ftalocianina durante la preparación del gel. Ambos tipos: FePc antes de la hidrólisis y FePc post-hidrólisis, son examinados y comparados con su referencia obligada, las películas de dióxido de titanio puro. Se presentan los resultados obtenidos con luz solar no concentrada y luz solar concentrada, y se establecen los paralelismos existentes entre ambos sistemas.

5.1 Técnicas de medición y equipo experimental

Para realizar las prueba fotocatalíticas se seleccionó la geometría cilíndrica ya que en ella se aprovecha no solo el área superficial exterior para hacer el depósito, sino también el área interior del cilindro que, sumadas, dan un valor de área superficial mayor que cualquiera de las otras geometrías de configuración sólida. El espesor de la película de TiO_2 se seleccionó de tal manera que la radiación electromagnética penetrara al cilindro y así aquella porción no utilizada al atravesar el catalizador, tuviera oportunidad de salir por la pared posterior y de esta manera evitar un efecto de sombra hacia el interior del fotorreactor, efecto que ocurre mayormente en partículas de configuración sólida.

Propiedades fotocatalíticas bajo luz solar concentrada. El dispositivo experimental utilizado en el tratamiento de agua contaminada es un colector parabólico, Figura 5.1, con seguimiento automático del movimiento aparente del sol, que concentra 41 veces la radiación solar. A lo largo de la línea focal del canal parabólico se ubica el fotorreactor; un tubo de vidrio Pyrex (1.7m longitud x 2.5 cm diámetro interno), donde son oxidados los contaminantes presentes en el agua. Otra parte del colector solar es el sistema de recirculación del fluido, el cual conduce la disolución por el fotorreactor. Los creadores de este equipo lo nombran DICEF, acrónimo de Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis (Román *et al.*, 1995, Jiménez *et al.*, 2000). En el fotorreactor se colocaron los pequeños cilindros cubiertos con TiO_2 , tal y como se muestra a la

derecha de la Figura 5.1. Para propósitos de comparación, se utilizaron suspensiones del dióxido de titanio en polvo (Degussa P-25). Las muestras sintéticas de los contaminantes fueron recirculadas e irradiadas en este mismo dispositivo. Para las fechas en que se realizaron los experimentos, se tuvo una radiación solar directa promedio de 645 W/m^2 . Las pruebas fueron realizadas en el IMTA ubicado en Jiutepec, Morelos.



Figura 5.1 Fotografía del concentrador solar DICEF (izquierda). Tubos de vidrio Pyrex cubiertos con el catalizador TiO_2 inmovilizado, dentro del fotorreactor (derecha).

5.1.1 Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos con películas de TiO_2 puro

Se emplearon dos contaminantes como modelo, carbarilo y 4-clorofenol. En ambos casos se prepararon disoluciones sintéticas de 1.5 L con agua desionizada, a una concentración de 20 mg/L, mismas que fueron recirculadas a razón de $27.5 \pm 0.3 \text{ ml/s}$ en el DICEF durante 4 horas bajo radiación solar concentrada. Para alcanzar la meseta de adsorción, las muestras se recircularon cinco minutos antes de la irradiación. Alícuotas de 5 mL fueron tomadas a tiempos previamente establecidos para su análisis. Las muestras que contenían TiO_2 polvo (1g/L), fueron filtradas antes del análisis, el catalizador se separó usando filtros de nylon de $13 \text{ mm} \times 0.2 \mu\text{m}$ (usados en jeringas para HPLC), inmediatamente después de tomar la muestra. Las variaciones en la concentración de carbarilo durante procesos de fotodegradación fueron seguidas por los cambios en los espectros de absorbancia de la mezcla de la reacción en la región UV. La absorbancia se determinó en un espectrofotómetro HP-8542 con arreglo de diodos ($\lambda = 288 \text{ nm}$). En algunos experimentos seleccionados, la concentración de carbarilo fue medida por HPLC. En el caso del 4-clorofenol (4-CP), las variaciones de la concentración se determinaron utilizando un sistema HPLC-UV (columna C18, fase móvil de acetonitrilo:agua 30:70, con detección a $\lambda = 280 \text{ nm}$). Se trabajó en régimen isocrático, utilizando un flujo de 1 ml/min a una temperatura de 23° C .

Se realizaron algunas pruebas agregando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como una fuente adicional de radicales $\bullet OH$. En el caso de carbarilo, el H_2O_2 se agregó antes de la irradiación (3g/L). Para el 4-clorofenol, se agregaron 30 microlitros de H_2O_2 grado comercial (50%) después de retirar cada alícuota para la determinación de contaminante a los: 0, 15, 30, 60, 90 y 120 min. Para evitar la sobrestimación en la concentración del 4-clorofenol remanente, debido a la presencia del peróxido, fue necesario preparar un blanco específico para cada medida durante la cuantificación por espectrofotometría UV de 4-CP.

5.1.2 Determinación de la toxicidad después del tratamiento fotocatalítico con películas de TiO_2 puro.

Sólo en el caso del 4-clorofenol, se obtuvieron las medidas de toxicidad inicial y al final del tratamiento, mediante Microtox®.

Microtox® es un sistema estandarizado de prueba de la toxicidad que es rápido, sensible, reproducible, ecológicamente pertinente y económico. Se reconoce y es utilizado en todo el mundo como una metodología estandarizada para pruebas de toxicidad aguda en agua. El procedimiento emplea la bacteria bioluminiscente marina, *Vibrio fischeri*, como el organismo de prueba. Las bacterias son expuestas a una gama de concentraciones de la muestra a probar. La reducción en la intensidad de la luz emitida por las bacterias se mide en las muestras, junto con muestras control y disoluciones estándar de tóxicos de respuesta conocida. El cambio en la producción de la luz y la concentración del tóxico produce una relación dosis/respuesta. Los resultados se normalizan y se calcula la EC_{50} , que es la concentración que produce un 50% de reducción en la luz.

La relevancia ecológica de la prueba Microtox® se fundamenta en numerosos estudios y en la gran cantidad de datos publicados que comparan el sistema de Microtox® con valores de toxicidad para peces, crustáceos y algas para una gran variedad de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. Los estudios han mostrado una correlación excelente.

El sistema Microtox® es ecológicamente conveniente en una manera más fundamental. La aplicación más común es para probar la toxicidad de mezclas químicas complejas tales como efluentes, lixiviados o aguas intersticiales en sedimentos. Es bien sabido que no hay una prueba única que pueda discernir una gama de compuestos y sus efectos tóxicos, pero si el objetivo último de probar la toxicidad es proteger el ambiente de agentes tóxicos, entonces la prueba debe tener una buena sensibilidad hacia una amplia gama de sustancias tóxicas tal y como se ha demostrado con Microtox®.

La toxicidad se midió con *Vibrio fischeri* como organismo de prueba en un equipo Microtox®. La concentración efectiva, aquella que causa un 50 % en la disminución en la luminosidad de los organismos de prueba, EC_{50} , (Standard Methods) fue medida en las muestras iniciales y finales.

5.2 Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO₂ puro utilizando carbarilo

A continuación se presenta la comparación de los resultados obtenidos para la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo, un plaguicida carbámico, empleando dos formas del dióxido de titanio: en su forma comercial en polvo (catalizador Degussa P-25; curva 5.2a) y como catalizador inmovilizado en forma de película sobre vidrio Corning; curva 5.2b. La curva 5.2c corresponde al caso del uso de películas puras de TiO₂ con la adición, a la disolución, de peróxido de hidrógeno.

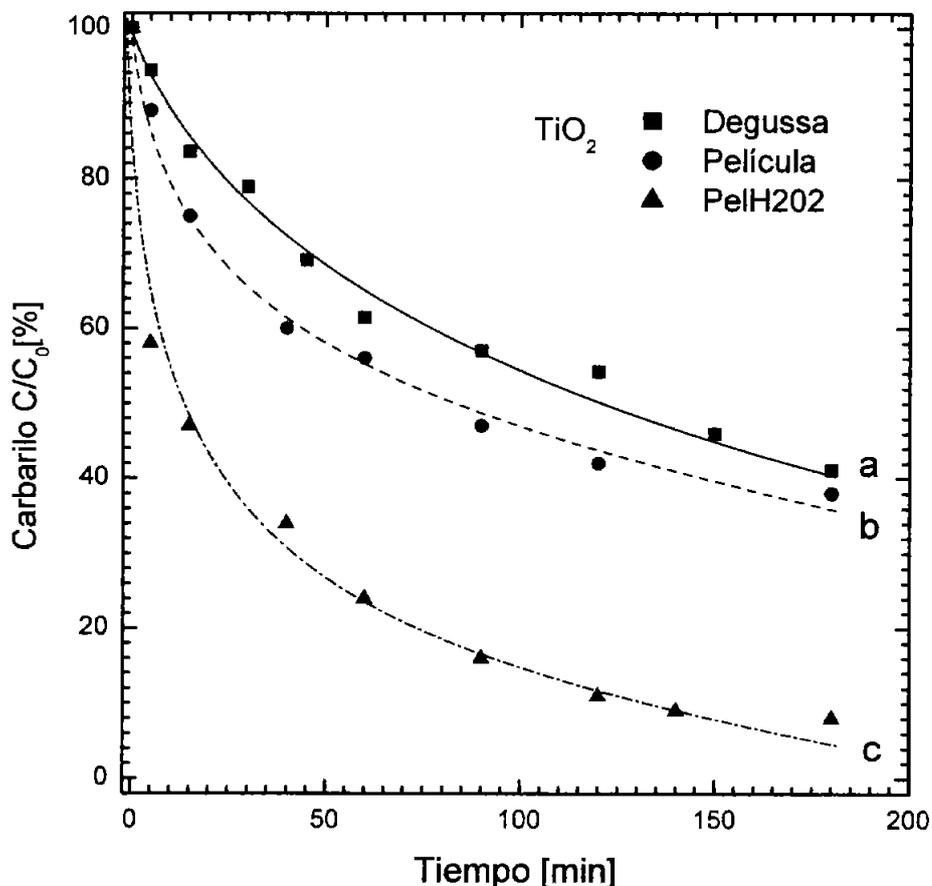


Figura 5.2 Concentración de carbarilo como función del tiempo de irradiación ($C_0 = 20$ mg/L = 1.6×10^{-4} M) utilizando como fotocatalizador TiO₂ en forma de a) polvo b) película delgada y c) película más H₂O₂.

Cuando se utiliza el catalizador en polvo Degussa-P25 (curva 5.2a), se encuentra un decaimiento tipo exponencial del contaminante y después de 180 minutos de irradiación, la concentración remanente de carbarilo (medida por espectrofotometría óptica; $\lambda = 288$ nm) alcanza valores cercanos al 40% de la concentración inicial (20 mg/L), equivalente a unos 8 mg/L. La concentración de carbarilo medida por HPLC (valores no mostrados) fue siempre menor que la determinada por espectrofotometría.

Después del tratamiento fotocatalítico, la concentración final de carbarilo, medida por HPLC, fue cercana a 34.7%. Es claro que la medida de absorbancia puede no ser exclusiva de carbarilo, sino también de otras especies, como el naftol y naftoquinonas que son productos de la foto-transformación de carbarilo en solución (Brahmia y Richard, 2003).

Cuando se utiliza el catalizador inmovilizado de TiO_2 (curva 5.2b), el comportamiento es muy similar al caso en que se usa polvo (5.2a) y después de 180 minutos de irradiación se alcanza una degradación del 62%. De acuerdo con estos resultados, ambas formas del catalizador son igualmente eficientes. Este resultado es muy importante por las ventajas operacionales que presenta la forma inmovilizada, sin detrimento en su eficiencia (Gelover y Jiménez, 2001).

La adición del peróxido de hidrógeno mejora la eficiencia de las películas de TiO_2 , alcanzando niveles de degradación del 93%, como es claro al observar la curva 5.2c. El uso del peróxido es prometedor, aunque debe indicarse que su aplicación conlleva el desprendimiento de alguna porción del catalizador, mismo que se observa como una capa blanquecina en el agua al final del tratamiento. Quizá sea posible buscar mejorar la adherencia del catalizador al sustrato, a fin de aplicar esta metodología a mayor escala sin detrimento del catalizador y con mejorados rendimientos de oxidación de los compuestos orgánicos blanco. Otro aspecto a considerar es la necesidad de eliminar el exceso de peróxido al final del tratamiento o antes del análisis de muestras.

5.3 Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO_2 puro utilizando 4-clorofenol

El buen desempeño del catalizador inmovilizado fue corroborado al probarlo en la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol. La Figura 5.3, muestra las curvas de degradación que describen la disminución de la concentración de este fenol sustituido como función del tiempo de irradiación, en similitud a lo presentado para el caso del carbarilo.

En el caso del 4-clorofenol, se observa una importante adsorción sobre el catalizador en polvo, no así en las películas. Unos pocos minutos, necesarios para formar una mezcla homogénea de la muestra a tratar con el catalizador en polvo, son suficientes para que aproximadamente un 30% del clorofenol se adsorba sobre el catalizador, por lo que a pesar de emplear la misma concentración inicial, para el tiempo cero la concentración de contaminante disuelto es ya diferente.

Como en el caso anterior, es posible observar un decaimiento tipo exponencial. Después de 3 h de irradiación con luz solar concentrada, la concentración en disolución del 4-clorofenol, al emplear el polvo Degussa (curva 5.3b), es aproximadamente un 25% de su valor inicial en tanto que alcanza el 30% en el caso de las películas (curva 5.3a). Esto quiere decir que, ambas formas del catalizador tienen aproximadamente la misma eficiencia fotocatalítica (Gelover *et al.* 2004).

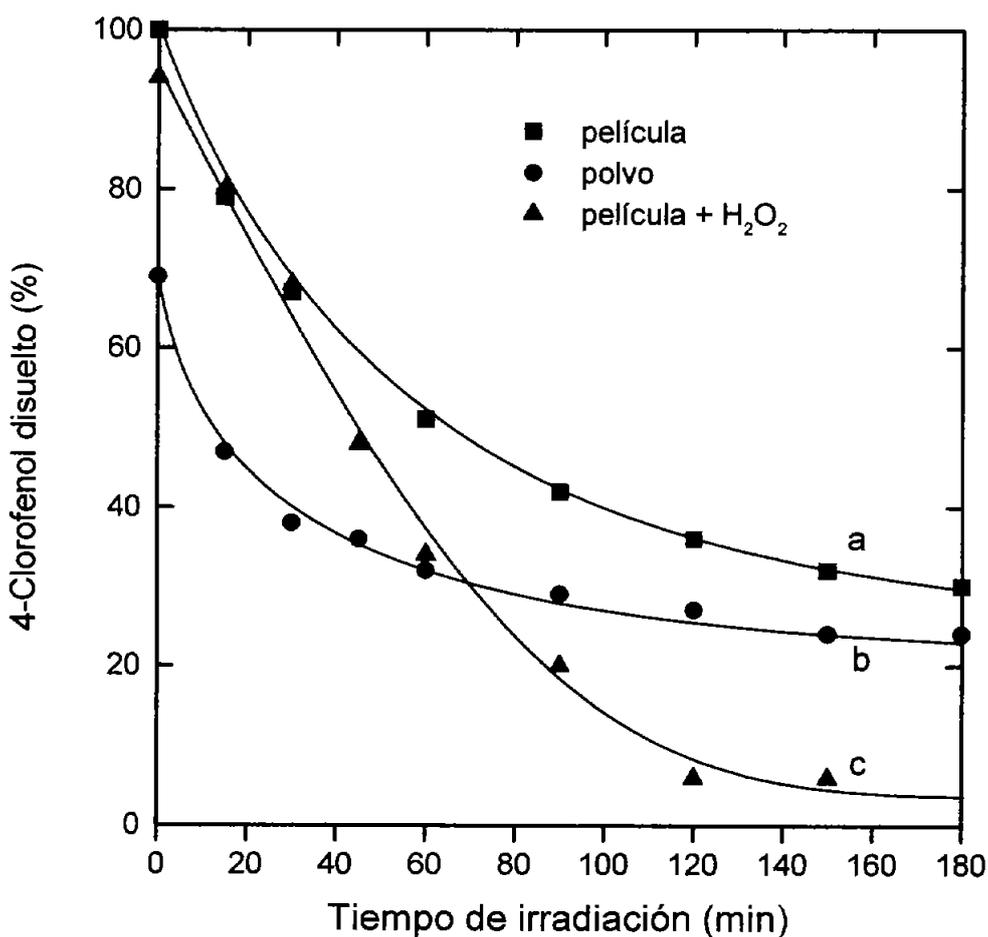


Figura 5.3 Concentración del 4-clorofenol ($C_0 = 20 \text{ mg/L} = 1.55 \times 10^{-4} \text{ M}$) como función del tiempo de irradiación utilizando TiO_2 en forma de a) película y b) polvo. La curva c se obtuvo con el catalizador inmovilizado y H_2O_2 .

Nuevamente se demuestra el buen desempeño de la forma inmovilizada del catalizador, aunado a las amplias ventajas operacionales que ofrece. El uso de las películas implica mucha limpieza, se evita el manejo de suspensiones que manchan fácilmente el material de vidrio y otras superficies con las que entre en contacto.

Similarmente a lo encontrado para carbarilo, cuando se utilizó el H_2O_2 como agente aceptor de electrones, se encontró un incremento considerable en la degradación del 4-clorofenol, alcanzando niveles de degradación del 97%, como aparece en la curva c) de la Figura 5.3.

En cuanto a los productos de degradación, se realizó un incipiente análisis de los productos de oxidación por HPLC. Debido a algunas complicaciones experimentales el

trabajo en esta dirección no fue concluido, los avances logrados se presentan al final en el apéndice A.

5.3.1 Reducción de la toxicidad.

La toxicidad determinada para muestras iniciales y después de tratamiento se encuentra de manera resumida en el cuadro 5.4. Es importante notar que un valor más alto de EC_{50} implica que la muestra debe ser diluida un mayor número de veces que otra con un valor de EC_{50} menor, para causar el mismo efecto sobre el organismo de prueba, de esta manera a mayor valor de EC_{50} menor toxicidad de la muestra.

Cuadro 5.1. Valores de EC_{50} para las muestras inicial y finales de la fotocatalisis de 4-clorofenol.

Muestra	EC_{50}
4-clorofenol inicial	5
4-clorofenol, después del tratamiento con película de TiO_2	15
4-clorofenol, después del tratamiento con TiO_2 Degussa	6

De acuerdo a los datos del cuadro 5.1, cuando se usa el catalizador en polvo, la toxicidad permanece casi invariable, pero se reduce cuando se utiliza la forma inmovilizada del catalizador. Conocer el mecanismo detallado que gobierna al proceso de fotocatalisis sobre el catalizador inmovilizado requeriría experimentación adicional. Una posible explicación para las diferencias entre ambos catalizadores, está en relación a los complejos fenómenos de adsorción-desorción de los contaminantes, así como de sus productos de oxidación, lo que modifica la distribución y abundancia de especies (Sttaford *et al.*, 1997) y conduce a diferentes valores de toxicidad.

5.4 Resultados de la evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas de TiO_2 sensibilizado

En esta sección se presentan los resultados para el tratamiento fotocatalítico del 4-clorofenol para los dos tipos de película preparados, que se denominan justamente FePc antes de la hidrólisis y FePc post-hidrólisis, y se comparan con los obtenidos con películas de dióxido de titanio puro. Se presentan los resultados obtenidos con luz solar no concentrada y luz solar concentrada, y se establecen los paralelismos existentes entre ambos.

5.4.1 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas TiO_2 puro y sensibilizado con FePc utilizando luz solar no concentrada.

Las pruebas con luz solar no concentrada se realizaron en viales que se colocaron sobre un soporte plano inclinado 19° respecto a la horizontal para compensar por la latitud local y garantizar la incidencia normal de los rayos del sol. En cada vial se colocaron dos sustratos de vidrio, recubiertos con las películas de TiO_2 sensibilizadas

5.4.2 Evaluación de la capacidad fotocatalítica de películas TiO_2 puro y sensibilizado, con luz solar concentrada.

En esta sección se presentan los resultados comparativos de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol empleando luz solar concentrada, usando los catalizadores puro y sensibilizado con FePc por adición de la ftalocianina antes de la hidrólisis (Fig. 5.6). Ambos catalizadores fueron inmovilizados sobre pequeños cilindros de vidrio Pyrex y colocados en el fotorreactor del DICEF. Las películas sensibilizadas fueron preparadas con FePc a razón de 1.5 mmol por mol de TiO_2 .

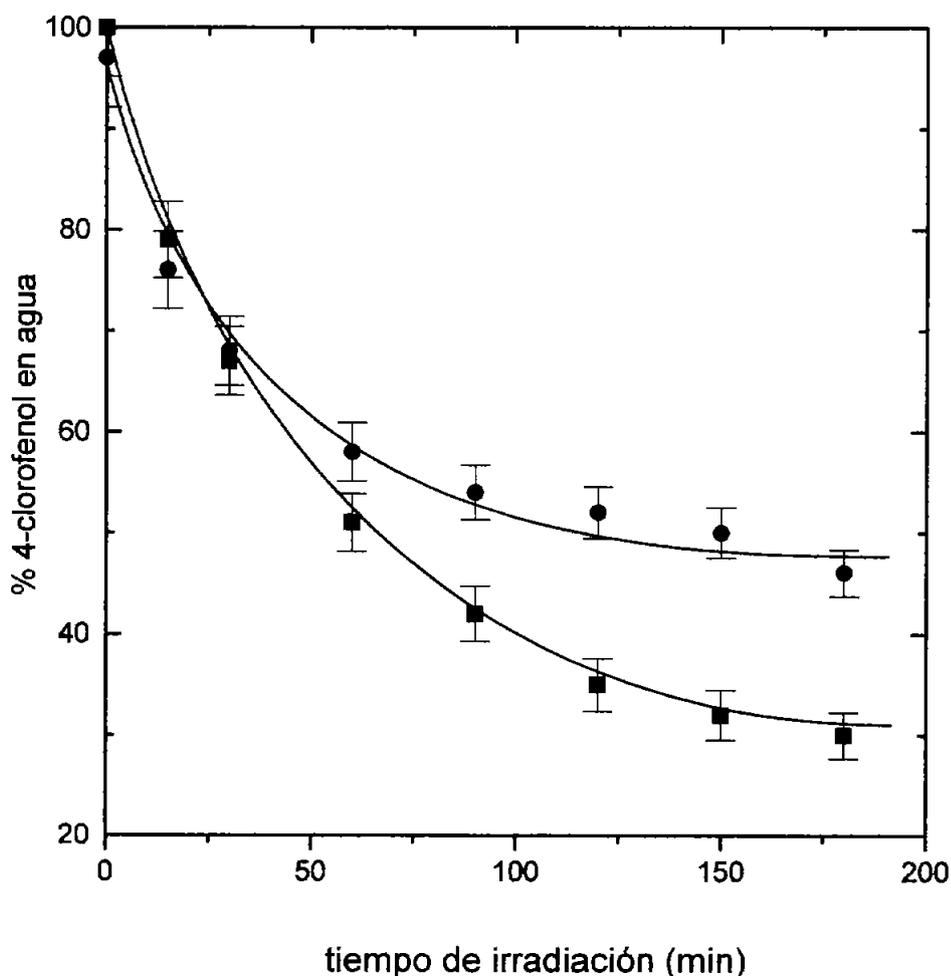


Figura 5.6 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas de TiO_2 puro (■), y sensibilizado (●) empleando luz solar concentrada.

En la gráfica se aprecian las curvas que describen la disminución en la concentración de 4-clorofenol como función del tiempo de irradiación. Ambas curvas prácticamente se sobreponen para los primeros 30 minutos, sin embargo, después de una hora de irradiación se separan, quedando la curva para el catalizador sensibilizado ligeramente

por arriba de la del catalizador puro. Este comportamiento se mantuvo para tiempos mayores de irradiación así, después de tres horas de irradiación, ambas curvas están claramente separadas. La concentración final de 4-clorofenol en el sistema catalizado con TiO_2 puro es aproximadamente 30% de la inicial, en tanto que para el sistema sensibilizado ésta es muy cercana al 50%. Esto indica que la eficiencia del catalizador sensibilizado, medida por su capacidad para oxidar fotocatalíticamente al 4-clorofenol, es menor que la de las películas de dióxido de titanio puro.

Este resultado es consistente con el obtenido en el proceso de oxidación del 4-clorofenol con películas bajo luz solar no concentrada. De acuerdo con lo presentado en la sección 5.3, el TiO_2 puro permitía la oxidación del 4-clorofenol en mayor porcentaje (63 %) en comparación con las películas sensibilizadas con FePc adicionada antes de la hidrólisis (36 %) y FePc añadida después de la hidrólisis (58 %). Las películas cuyo resultado se presenta aquí fueron preparadas por adición de la ftalocianina antes de la hidrólisis, por lo que es posible esperar que si se trabajara con luz solar concentrada y películas de FePc preparadas por adición de la ftalocianina después de la hidrólisis se obtendría un grado de oxidación del 4-clorofenol intermedio, es decir un valor entre 30 y 50%.

5.4.3 Estudio por HPLC y CG-EM de los productos de oxidación en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, con luz solar concentrada.

En la figura 5.7 se muestra un cromatograma típico de una muestra de 4-clorofenol antes de realizar el proceso de oxidación fotocatalizado. Es un cromatograma bastante limpio en donde se observa la señal del 4-clorofenol a 13.4 min, y sólo algunas pequeñas señales de impurezas a tiempos de retención menores a los 10 min.

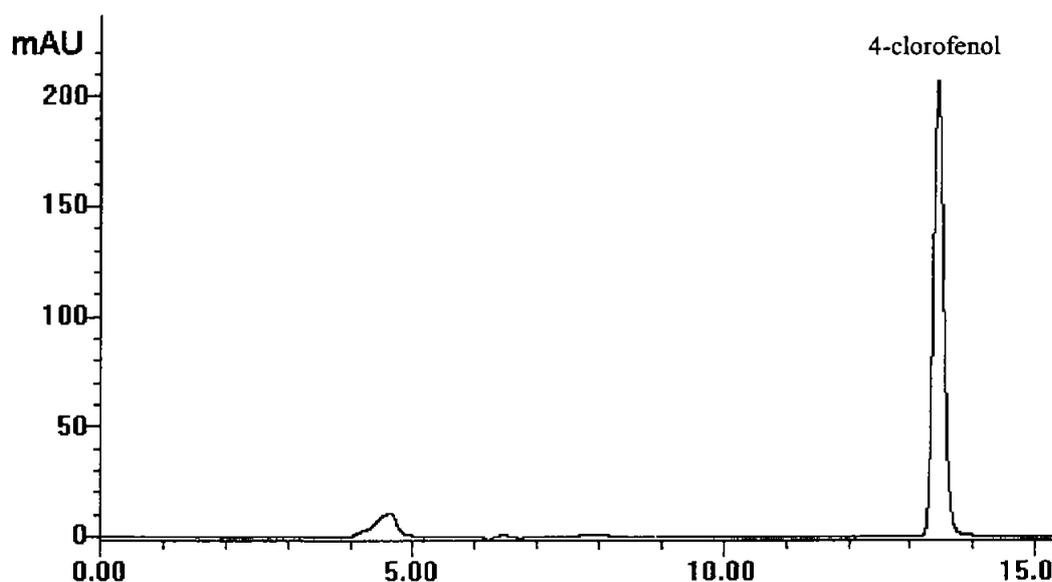


Figura 5.7 Cromatograma típico para una muestra inicial de 4-clorofenol, obtenido por HPLC

Muestras del 4-clorofenol fueron irradiadas en el DICEF durante tres horas, después de lo cual se tomó una alícuota que se inyectó directamente al cromatógrafo de líquidos. Las figuras 5.8 y 5.9 muestran los cromatogramas de la mezcla final de reacción para cuando se utilizaron películas de dióxido de titanio puro y dióxido de titanio sensibilizado como catalizador, respectivamente.

Cuando se compararon los cromatogramas (HPLC) de las muestras finales para ambos catalizadores, se determinó que el cromatograma (a 280 nm) de la muestra tratada con el TiO_2 puro (Fig. 5.11) fue más limpio, indicando la presencia de menos productos de oxidación, que cuando se utilizaron las películas sensibilizadas con FePc (1.5, antes de hidrólisis), figura 5.10.

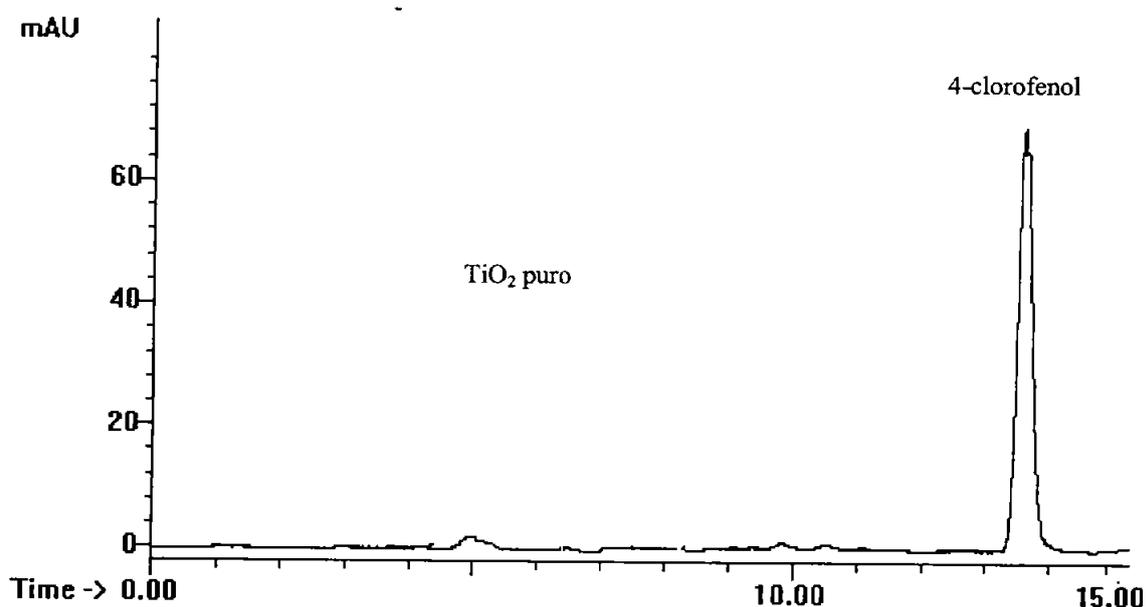


Figura 5.8 Cromatograma (HPLC) para una muestra obtenida durante la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas de TiO_2 puro.

Cuando se usó el catalizador sensibilizado se observó la presencia de una señal cromatográfica adicional (señalada en el cromatograma de la figura 5.9 con una flecha) con tiempo de retención mayor que el 4-clorofenol, su intensidad fue siempre pequeña, aproximadamente un décimo de la señal cromatográfica del 4-clorofenol, después de 4h de tratamiento, y aunque no se logró identificar, representa una diferencia entre el sistema sensibilizado y el puro, ya que en éste último no se detecta.

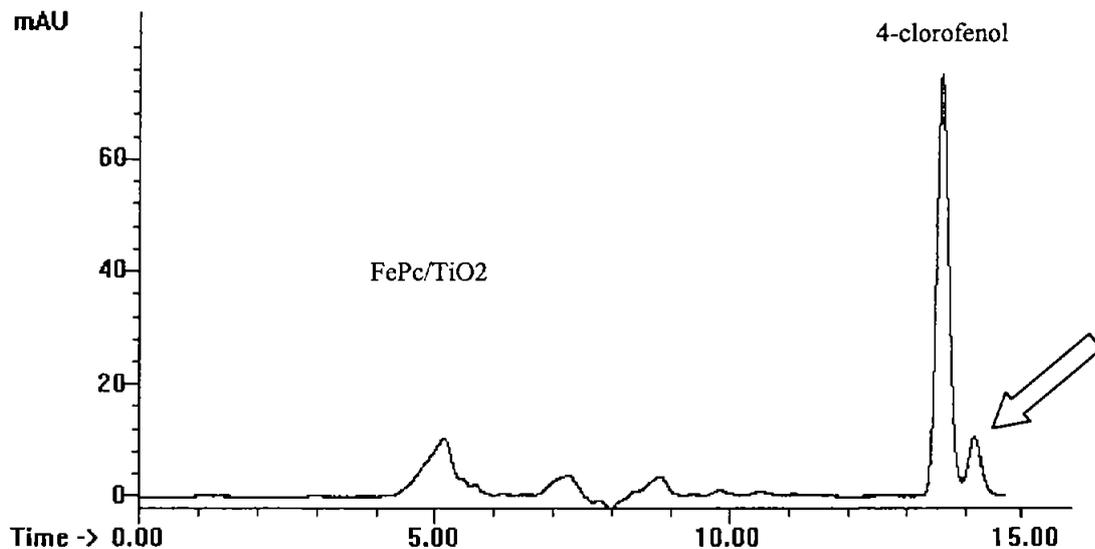


Figura 5.9 Cromatograma (HPLC) para una muestra obtenida durante la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol con películas sensibilizadas con FePc.

A continuación se presentan los cromatogramas, obtenidos por cromatografía de gases-espectrometría de masas, de los extractos de las muestras finales para ambos catalizadores, sensibilizado (Figura 5.10) y TiO_2 puro (Fig. 5.11) después de 5h de irradiación en el DICEF.

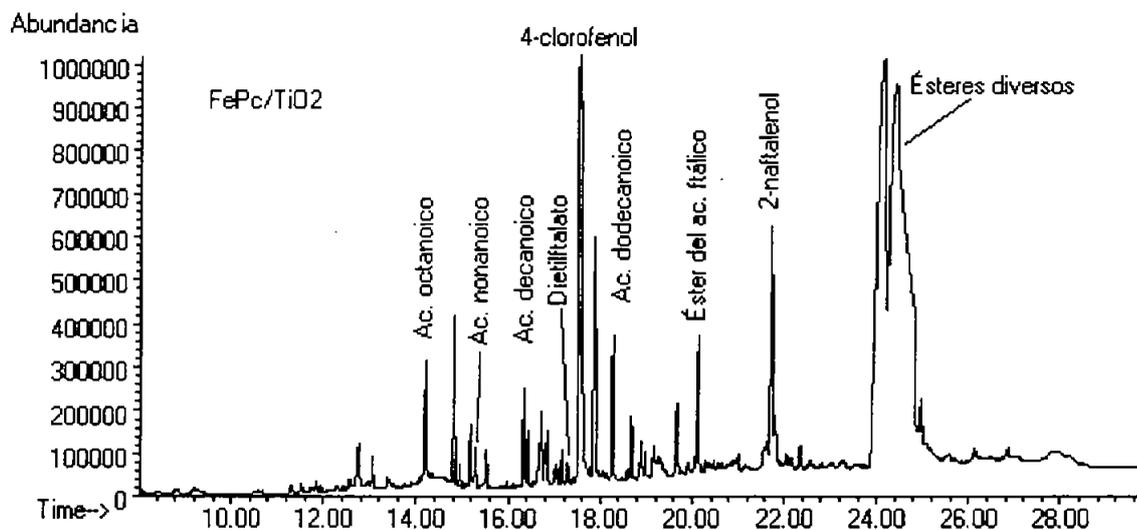


Figura 5.10 Cromatograma de iones totales para el extracto de la muestra final, tratada con FePc/ TiO_2 .

Para la muestra obtenida después del tratamiento con las películas de dióxido de titanio sensibilizadas se observa el 4-clorofenol a $t_r = 17.6$ min, así como numerosas señales cromatográficas a menores y mayores tiempos de retención, que se pueden asociar a los compuestos de oxidación del 4-clorofenol. La identificación inequívoca de cada pico requeriría del uso de herramientas analíticas adicionales, como alguna espectroscopía ya sea de IR o de RMN. A falta de ellas se hizo una asignación presuntiva considerando únicamente la espectrometría de masas. Es por ello que son pocas las señales cromatográficas que se pudieron identificar.

Con fines de comparación cualitativa, los cromatogramas permiten cotejar y observar las diferencias para ambos catalizadores. La escala es la misma en ambos casos lo que simplifica la comparación. Se observa claramente que el cromatograma obtenido para la muestra catalizada con las películas sensibilizadas contiene un número mayor de señales cromatográficas, lo que se traduce en un mayor número de intermediarios. El cromatograma de la muestra catalizada con las películas de TiO_2 puro (Fig. 5.11) muestra un perfil cromatográfico más limpio, con señales de menor intensidad que las comentadas con anterioridad. De hecho, en este cromatograma ya no se detecta al 4-clorofenol, ni es posible reconocer los patrones de fragmentación de los ácidos carboxílicos detectados en la muestra catalizada con películas sensibilizadas. Estas observaciones vienen a confirmar lo observado en cromatografía de líquidos, en cuanto a que el proceso con las películas de TiO_2 puro es más limpio, genera menos intermediarios, y tiene un mayor rendimiento en la oxidación del 4-clorofenol.

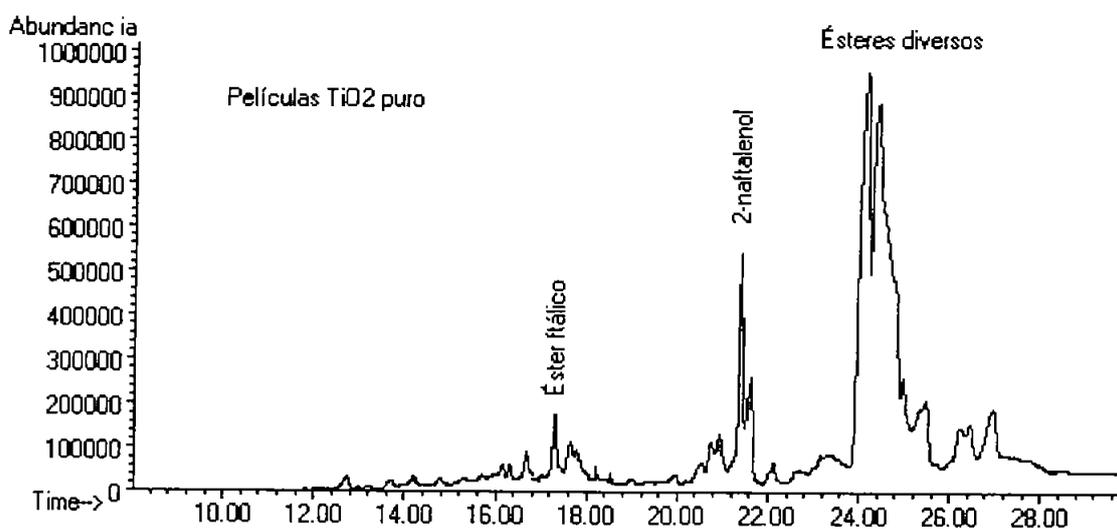


Figura 5.11 Cromatograma de iones totales para el extracto de la muestra final, tratada con películas de TiO_2 puro.

Un punto a destacar es la persistencia de los ésteres después del tratamiento, su presencia confirma la gran estabilidad de los ésteres hacia los procesos fotocatalíticos, como ya se había observado previamente en otros procesos de oxidación fotocatalítica con TiO_2 (Gelover *et al.*, 2000).

Como se puede ver, sólo se encontró 4-clorofenol en la muestra tratada con las películas sensibilizadas, la cantidad presente en el caso del tratamiento con TiO_2 puro es mucho menor, al grado de no ser detectable (<0.02 mg/l). El cromatograma, en general, es más limpio que cuando se utilizó el catalizador sensibilizado FePc/TiO_2 .

Con auxilio de la biblioteca del equipo se logró la identificación de algunas de las señales, mismas que se indican en los cromatogramas y se resumen a continuación.

Cuadro 5.2 Productos de oxidación

Producto de oxidación	TiO_2 puro	FePc/TiO_2
Ac. Octanoico	ND	Detectado
Ac. Nonanoico	ND	Detectado
Ac. Decanoico	ND	Detectado
Di-etilftalato	Detectado	Detectado
4-clorofenol	ND	Detectado
Ac. Dodecanoico	ND	Detectado
Butil-ftalato	Detectado	Detectado
2-naftalenol	Detectado	Detectado
Ester del ac. Hexanedioico	Detectado	Detectado
Di-isooctil-ftalato	Detectado	Detectado

Una comparación de los valores de COT final para ambos tipos de catalizador, así como los valores para la toxicidad final de ambos, aparece en el cuadro 5.3.

Cuadro 5.3 COT y toxicidad inicial y final

Muestra	COT (mg/l)	Toxicidad (EC_{50})
Inicial	11.2	5
Catalizador: TiO_2 puro	10.6	15
Catalizador: FePc/TiO_2	11.0	4.6

Los valores de COT son prácticamente los mismos para ambos catalizadores, por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que el catalizador sensibilizado tiene prácticamente la misma capacidad fotocatalítica, medida como disminución de la COT, que el catalizador puro. La toxicidad al utilizar el catalizador puro disminuye, posiblemente debido a la destrucción de compuestos intermediarios de la oxidación, misma que no ocurre de la misma manera en presencia del catalizador sensibilizado.

La diferencia en los cromatogramas de las muestras finales para ambos catalizadores se puede apreciar en las Figuras 5.10 y 5.11. Cuando se utiliza como catalizador el TiO_2 puro se observa, en general, un cromatograma más limpio, una menor cantidad de 4-clorofenol (no detectable) y un menor número de señales cromatográficas, Aunque podría esperarse que esto estuviera asociado con un menor COT; esto no fue así, debido probablemente a la presencia de otros productos intermediarios no detectables por esta metodología y sí medibles en el COT.

5.5 Conclusiones del capítulo.

La eficiencia fotocatalítica películas de TiO_2 puro fue muy similar a la de Degussa P-25 para los dos compuestos probados: carbarilo y 4-clorofenol. La forma inmovilizada tiene la ventaja de ser muy sencilla de trabajar y ser reutilizable sin detrimento considerable de su eficiencia. Estos resultados hacen prever la utilización del catalizador inmovilizado como una opción realmente atractiva pues el proceso de fotocátalisis se simplifica enormemente, y permiten visualizarlo como un proceso limpio y efectivo.

La eficiencia del catalizador mejoró significativamente en presencia de peróxido de hidrógeno, sin embargo su uso se recomienda con reservas ya que se observó desprendimiento de las películas.

Las películas de dióxido de titanio puro y sensibilizado, mostraron la mismas tendencias en su desempeño, tanto bajo luz solar no concentrada como concentrada. De manera general se puede decir que empleando luz visible las películas sensibilizadas lograron las mejores eficiencias. Aunque, cuando se emplea la luz solar completa indudablemente el mejor desempeño lo presentan las películas de dióxido de titanio puro.

La degradación de 4-clorofenol con películas de TiO_2 puro y sensibilizado con ftalocianina de hierro mostró que las películas de TiO_2 puro, utilizando luz solar concentrada, dan lugar a un proceso más eficiente ya que reducen en mayor medida la concentración del 4-clorofenol y generan menos productos intermediarios.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

6.1 Resumen general

Se prepararon películas de TiO_2 puro y sensibilizado. Las propiedades fotoelectrónicas de las películas, han sido investigadas con la finalidad de evaluarlas como fotocatalizador aplicable en procesos de oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua. Películas de TiO_2 puro de aproximadamente 600 nm de espesor, fueron depositadas sobre vidrio Pyrex y Corning mediante inmersión en un sol de TiO_2 , obtenido por hidrólisis de isopropóxido de titanio, y tratamiento térmico al aire a 500°C . Los resultados de la caracterización, se resumen a continuación:

1 Las películas de TiO_2 , de 600 nm de espesor, muestran valores de fotocorriente máxima de 6×10^{-8} A y fotosensibilidad de 3.32×10^2 .

2 Las películas están formadas por la fase cristalina anatasa, misma que pudo observarse por las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de alta resolución.

3 Su desempeño como fotocatalizador en las reacciones de oxidación de carbarilo y 4-clorofenol resultó muy similar al de la forma comercial Degussa P-25, usado en suspensión.

Se prepararon películas de TiO_2 sensibilizado con ftalocianina de zinc, aluminio y hierro. Sólo la ftalocianina de hierro resultó un sensibilizador adecuado. Las películas sensibilizadas con ftalocianina de hierro fueron preparadas sobre vidrio Pyrex mediante inmersión en un sol de TiO_2 , conteniendo la ftalocianina, y tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 250°C . Los resultados de la caracterización, se resumen a continuación:

1 Las películas de TiO_2 sensibilizadas de 600 nm de espesor, muestran valores de fotocorriente máxima de 9×10^{-8} A y fotosensibilidad de 4.5×10^3 .

2 Las películas sensibilizadas presentan la fase anatasa, aunque el número y tamaño de granos formado a la temperatura de sinterizado, resulta menor cuando se compara con las películas de TiO_2 puro.

3 Del estudio por FTIR se desprende que la ftalocianina está presente en las películas sensibilizadas. En apoyo a esta observación se tienen los datos obtenidos por microscopía electrónica que revelan tres componentes en el sistema: TiO_2 en su fase anatasa, la ftalocianina y nanopartículas de óxidos de hierro, formadas por descomposición de la ftalocianina.

4 Al ser irradiadas con luz visible las películas sensibilizadas, pudo evidenciarse el proceso de transferencia de carga, mismo que sucede desde la ftalocianina hacia el TiO_2 .

5 Las películas sensibilizadas son capaces de rectificar la corriente, evidenciando el tipo de heteroestructura obtenido, una unión *p-n*. Esto permitió la elaboración de un diagrama para la heteroestructura, considerando los valores experimentalmente obtenidos para la banda de energía prohibida tanto para TiO_2 como para FePc.

6.2 Conclusiones

En este trabajo se demostró la preparación y aplicación práctica de películas de TiO_2 puro en procesos de fotocátalisis empleando luz solar.

La forma inmovilizada del catalizador presenta amplias ventajas operacionales. No se requieren etapas de separación del catalizador para la realización de análisis durante el proceso ni tampoco al final del tratamiento. No se generan residuos de catalizador después de cada corrida, y se mantienen limpias las tuberías del sistema de recirculación, por lo que se considera una forma limpia del catalizador.

El procedimiento de generación de las películas es sencillo y podría optimizarse para hacer económicamente factible su preparación a mayor escala. Por ahora sólo se prepararon tres lotes de material, haciendo un total de aproximadamente 1.0 Kg de anillitos de vidrio Pyrex recubiertos con TiO_2 , lo que representa del orden de 1.5 g de titania inmovilizada.

En las condiciones probadas, las películas demostraron ser tan eficientes como la forma comercial Degussa P-25, superándola en ventajas operativas, ya que constituye un sistema limpio.

Hasta donde fue probado, el catalizador es robusto, no se desprende del soporte y puede usarse repetidamente sin menoscabo de su eficiencia. Sólo se observó desprendimiento de material cuando se utilizó peróxido de hidrógeno, por lo que no se recomienda su uso, aunque, ciertamente, abate la concentración de los contaminantes. Para aprovechar esta gran ventaja hace falta mejorar la adhesión de la película al vidrio soporte, sin alterar sus propiedades fotocatalíticas.

El manejo del catalizador en forma de películas permite una caracterización sencilla. Parámetros como la fotosensitividad y conductividad eléctrica, estrechamente relacionada a la producción de portadores de carga son fácilmente medibles, aspecto que no tiene paralelo con el catalizador en polvo. Esto hace que la optimización de parámetros de preparación del material pueda realizarse de manera más accesible que al trabajar con polvos.

Se logró la oxidación fotocatalítica del carbarilo en un 62 % con las películas de TiO_2 puro y 58% con Degussa. En tanto que para el 4-clorofenol las concentraciones después de 4h de irradiación con luz solar concentrada fueron 30% de la concentración inicial para películas y 25% de la concentración inicial en el caso del TiO_2 Degussa.

De las tres ftalocianinas probadas como sensibilizadores (zinc, aluminio y hierro), la ftalocianina de hierro ofrece la mejor perspectiva. La fotorrespuesta de las películas sensibilizadas con el cloruro de la ftalocianina de aluminio fue prácticamente nula por lo que su uso como sensibilizador, al menos en las condiciones aquí probadas, queda descartado. Por otro lado, la ftalocianina de zinc es poco estable térmicamente, por lo que limita las temperaturas de sinterizado y con ello la cristalización del dióxido de titanio. Como ya se sabe, es preferible usar la anatasa, cuya formación se espera a temperaturas mayores a los 250° C.

Existe la posibilidad de sensibilizar al dióxido de titanio empleando ftalocianina hierro. Los fenómenos de transferencia de carga han quedado evidenciados en los resultados obtenidos durante la caracterización optoeléctrica de las películas sensibilizadas. Se demostró que bajo luz visible ocurre transferencia de carga desde la ftalocianina de hierro hacia el dióxido de titanio, por lo que se confirma que en este sistema la ftalocianina de hierro es un semiconductor p y el dióxido de titanio un semiconductor tipo n , lo que permite describir los fenómenos que ocurren en las películas sensibilizadas cuando están bajo luz visible así como durante la iluminación con luz ultravioleta-visible.

En la preparación de película sensibilizadas con ftalocianina de hierro, se estudió el efecto del momento de la adición de la ftalocianina al sistema sol-gel ftalocianina-TiO₂, es decir antes o después de la reacción de hidrólisis. De los resultados obtenidos, se concluyó que las películas preparadas por adición de la ftalocianina después de la hidrólisis, bajo luz visible, fueron mejores catalizadores en la oxidación de 4-clorofenol, que cualquiera de las otras películas sensibilizadas.

Bajo luz solar no concentrada, películas sensibilizadas preparadas por adición de la ftalocianina antes de la hidrólisis mostraron una menor capacidad de oxidación hacia el 4-clorofenol, que las películas de dióxido de titanio puro, ésta misma tendencia se presentó con luz solar concentrada.

El 4-clorofenol, con un potencial redox de 0.8 V respecto al ENH (Stafford *et al.*, 1996), puede ser mayormente oxidado por el TiO₂ que por la ftalocianina. Esto se debe a que el potencial redox del 4-clorofenol, se encuentra más favorablemente situado, dentro de los niveles de conducción y de valencia del TiO₂ que dentro de la FePc.

La aplicación de la teoría de semiconductores al sistema FePc/TiO₂ ha permitido describirlo adecuadamente como una unión $p-n$. En este sentido, se logró observar la rectificación de la corriente y la transferencia de carga desde la ftalocianina hacia el dióxido de titanio.

6.3 Perspectivas

Como una perspectiva de este trabajo se plantea la sensibilización con ftalocianinas sustituidas, del tipo de las sulfoftalocianinas o carboxiftalocianinas, compuestos para los que se encuentran publicados algunos resultados que las identifican como mejores sensibilizadores que las ftalocianinas no sustituidas, en principio gracias a su capacidad de coordinación hacia el titanio (Iliev 2002, Mele *et al.*, 2002).

De los resultados obtenidos es posible esperar que al modificar las condiciones de preparación de las películas sensibilizadas, sus propiedades cambien, por lo que se podrían estudiar otras condiciones de preparación y sus implicaciones hacia su aplicación a los procesos de fotocátalisis heterogénea utilizando la porción visible del espectro solar.

BIBLIOGRAFÍA.

- Aguirre Ma. J., Isaacs M., Armijo F., Basáez L. y Zagal J. H. (2002). Effect of the substituents on the ligand of iron phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes on their activity for the electrooxidation of 2-mercaptoethanol. *Electroanalysis* 14(5), 356-362.
- Ambily S. y Menon C.S. (1999). The effect of growth parameters on the electrical, optical and structural properties of copper phthalocyanine thin films. *Thin solid films*, 347, 284-288
- Bandala E, Gelover S., Leal T., Arancibia-Bulnes C., Jiménez A. y Estrada C. (2002). Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis today*, 76, 189-199
- Bialek B, Kim I G, Lee J I. (2003) First principles study on the electronic structures of iron phthalocyanine monolayer. *Surface Science* 526, 367-374
- Blake D M, Webb J., Turchi C y Magrini K. (1991). Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. *Solar Energy Materials*. 24, 584-593
- Bokhimi A.M, Novaro O., López T., Sánchez E. y Gómez R.(1995). Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. *J. Mater. Res.* 10 (11), 2788-2796
- Brahmia O y Richard C. (2003). Phototransformation of carbaryl in aqueous solution Laser-flash photolysis and steady-state studies. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156, 9-14
- Calatayud M., Mori-Sánchez P., Beltrán A., Martín P. A., Francisco E., Andrés J., Recio J.M. (2001). Quantum-mechanical analysis of the equation of state of anatase TiO₂. *Physical Review B*, Vol. 64, 184113-1 a 184113-9
- Chereminosoff N. P. y Graffia M. Handbook of Pollution and Hazardous Materials Compliance. Marcel Dekker, Inc. Chapter 4. (1996)
- Christman J. R. Fundamentals of Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc.(1988)
- Cullity, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Addison-Wesley Publishing Company. Menlo Park, London, Amsterdam, Sidney (1978)
- Deng H, Mao H, Lu Z y Xu H. (1998). Influence of the molecular aggregation and orientation on the photoelectric properties of tetrasulfonated gallium phthalocyanine self-assembled on microporous TiO₂ electrode. *Thin solid Films*, 315, 244-250

- Ehrman S H, Friedlander S, K y Zachariah M R. (1999). Phase segregation in binary $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles aerosols formed in a premix flame. *J. Mat. Res.*, Vol. 14 (12), 4551-4561
- Evangelisti M., Bartolomé J., Jongh de L. J., Filoti G. (2002). Magnetic properties of α -iron (II) phthalocyanine. arxiv: *Condensed Matter*.
- Fan F. R. F. y Bard A J. (1979). Spectral Sensitization of the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hydroquinone in Aqueous Solutions at Phthalocyanine-Coated TiO_2 Powders. *JACS* 101:20, 6139-6140
- Fujishima A., Rao T N y Tryk D A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochemistry Reviews*, 1, 1-21
- Gelover S, Leal T, Bandala E, Román A, Jiménez A y Estrada C. (2000). Catalytic photodegradation of alkyl surfactants. *Water Science and Technology* , 42 (5-6) 101-106
- Gelover S S, Jiménez G J A. (2001). Inmovilización del catalizador TiO_2 y su uso en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua. Documento AQC-19-02. Memorias de la XXV Semana de Energía Solar. San Luis Potosí. México.
- Gelover S , Mondragón P, Jiménez A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165, 241-246
- Giraudeau A., Fan Fu-Ren F., Bard A. J. (1980). Semiconductor electrodes. 30. Spectral sensitization of the semiconductors n- TiO_2 and n- WO_3 with metal phthalocyanines. *JACS* 102:16, 5137-5142
- Glaze W H, Kang J W y Chapin D H (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. and Engin.*, 9, 335-352
- González R D, López T, Gómez R. (1997). Sol-gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis today* 35, 293-317
- Grätzel M. En *Semiconductor Nanoclusters*. Kamat and Meisel (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 103. Elsevier Science B. V. (1996)
- Guay, Tourillon, Gastonguay, Dodelet, Nebesny, Armstrong y Garret. (1991). Highly Photoactive Chemically modified Thin Films of Chloroaluminum (and Bromoaluminum) Phtalocyanine Probed by NEXAFS and UPS. Determination of the Electronic Structure and Molecular Orientation. *J. Phys. Chem.* 95, 251-257

- Hodak J., Quinteros C, Litter M I y San Román E. (1996). Sensitization of TiO_2 with phthalocyanines. Part I.- Photo-oxidations using hydroxoaluminium tricarboxyamide- phthalocyanine adsorbed on TiO_2 . *J. Chem. Soc., Faraday Translation*, 92(24), 5081-5088
- Huheey J E Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad. Harla S.A de C.V., 950pp. (1981)
- Hutchinson B., Spencer B., Thompson R y Neill P. (1987). Metal-nitrogen stretching assignments in some metallophthalocyanines and μ -oxo-(Pephtalocyanine)₂. *Spectrochimica Acta*. Vol. 43 A. No. 5, 631-635
- Iliev V. (2002). Phthalocyanine-modified titania-catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 151, 195-199
- Ilisz I, László Z, Dombi A. (1999). Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics. *Applied Catálisis A: General* 180, 25-33
- Jiménez C B. La contaminación ambiental en México, causas, efectos y tecnología apropiada. Limusa, México D F, 925 pp. (2001)
- Jiménez A. E., Estrada C.A., Cota A. D. y Román A. (2000). Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60, 85-95
- Jiménez G A, Figueroa M J y Suárez P R (2003). Estudios transferencia de carga en sistemas de TiO_2 sensibilizados. Artículo AQC 19-02. Memorias de la XXVIII Semana de Energía Solar. Chihuahua, Chihuahua. México.
- Jiménez-González A E, Soto U J A, Suárez-Parra R. (1998). Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique. *J. Crystal Growth* 192, 430-438
- Kaliya O., Lukyanets E A y Vorozhtsov G. (1999). Catalysis and Photocatalysis by Phthalocyanines for Technology, Ecology and Medicine. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 592-610
- Kalyanasundaram K, Vlachopoulos N., Krishnan V., Monnier A y Grätzel M. (1987). Sensitization of TiO_2 in the visible Light Region Using Zinc Porphyrins. *J. Phys. Chem.*, 91, 2342-2347
- Kamat P y Vinodgopal K. TiO_2 Mediated Photocatalysis Using Visible Light: Photosensitization Approach. En: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Ollis D F y Al-Ekabi H (Editors). Elsevier Sci. Pub. B. V. (1993)

- Kang M G., Han H-E., Kim K-J. (1999) Enhanced photodesomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 125, 199-125
- Karunagaran B., Rajendra Kumar R T, Viswanathan C., Mangalaraj D., Narayandass Sa K y Rao G M. (2003). Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Cryst. Res. Technol.* 38, 9, 773-778
- Kisch H, Zang L, Lange C, Maier W F, Antonius C and Meissner D. (1998). Modified amorphous titania - a hybrid semiconductor for detoxification and current generation by visible lighth. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, No 21, pags. 3034-3036
- Klofta, T.J., P.C. Rieke, C.A. Linkous, W.J. Buttner, A. Nanthakumar, T.D. Mewborn, and N.R. Armstrong, (1987). "Tri- and Tetravalent Phthalocyanine Thin Film Electrodes: Comparison with Other Metal and Demetallated Phthalocyanine Systems," *J. Electrochem. Soc.* 132: 2134-2144
- Kopfstadt P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Krieger, Malabar, FL. (1983)
- Kroeger F.H. y Vink H.. Solid State Physics, Vol. 3. Eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, (1956)
- Kuznetsova N. A, Anosov V N, Gretsova N S., Negrimovskii V M, and Kaliya O.L (1997). Sensitization of Titanium Dioxide to Visible Light by Dyes of the Phthalocyanine Series. *Russian Journal of Physical Chemistry Vol. 71, No. 9, pp. 1521-1524. Translated from Zhurnal Fizicheskai Khimmi. Vol. 71 (9), pp. 1690-94*
- Lewis N S y Rosenbluth M L. (1989). Preparation and characterization of semiconductors. En Photocatalysis. Fundamentals and applications. Edited by Nick Serpone y Ezio Pellizetti. John Wiley & Sons.
- Liao Meng-Sheng., Scheiner S. (2001). Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *J. Chem Phys.* 114 (22) 9780-9791
- Livage J, Sánchez C, y Toledano P (1992). Sol-gel synthesis of metal oxide clusters and colloids. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 272, pp 3-14
- López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y. y Gómez R (1992). FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel. *Materials Chemistry and Physics.* 32, 141-152
- Madelung O. Introduction to solid state theory. Springer Series in Solid State Sciences 2. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York. (1981)

Mele G., Ciccarella G., Vasapollo G., García-López E., Palmisano L. y Schiavello M. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO_2 samples impregnated with Cu(II) -phthalocyanine. *Applied Catalysis B: Environmental* 38, 309-319

Meunier B., y Sorokin A. (1997). Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines. *Acc. Chem. Res.* 30, 470-476

McKelvey J P. (1980) Física del estado sólido y de semiconductores. Ed. Limusa. México

Mills A, Morris S y Davies R (1993). Photomineralisation of 4-clorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 70, 183-191

Mondragón R. Pedro (2001). Desarrollo de catalizadores prototipo de TiO_2 puros para uso en procesos de degradación fotocatalítica. Tesis profesional. Instituto Tecnológico de Zacatepec. Zacatepec, Morelos.

Naito H, Kishimoto K., Nagashi T. Transient photoconductivity study of localized-state distributions in metallophthalocyanines. *Thin solid films*, 331, 82-88. (1998).

Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 5th Ed. Wiley-Interscience. (1997)

Nyokong T, Gasyna Z y Stillman M J (1987). Phthalocyanine π -Cation-Radical Species: Photochemical and Electrochemical Preparation of $[\text{ZnPc}(-1)]^{+\cdot}$ in solution. *Inorganic Chem* 26, 548-553

Pankove J I. (1975) Optical processes in semiconductors. Dover Publications, Inc. New York.

Parmon V N (1997). Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis today*, 137, 144

Patrick B. y Kamat P. (1992). Photosensitization of Large-Bandgap Semiconductors. Charge Injection from Triplet Excited Thionine into ZnO Colloids. *J. Phys. Chem.*, 96, 1423-1428

Pozzo R, Baltanás M, Cassano A. (1999). Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalyst for water detoxification processes. *Catalysis today*, 54, 143-157

Ranjit K T, Willner I, Bossmann S y Braun A. (1999). Modified Titanium Dioxide Photocatalysts for the enhanced photodegradation of organic substrates. *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 25, No. 8, pp 733-756

Román A., Estrada C. A y Jiménez A. (1995). Dispositivo Concentrador Para El Estudio De La Fotocatálisis: Dicesf. XIX Semana Nacional de Energía Solar, ANES. La Paz B. C., México. Pags. 31-34

Seelan S., Agashe M. S., Srinivas D., y Sivasanker S. (2001). Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes. *J. Molecular Catalysis. A:Chemical* 168 (2001) 61-68

Serpone N y Khairutdinov R F. En: Semiconductor Nanoclusters. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 103. Kamat P V y Meisel D (Eds). Elsevier Sci. B. V. (1996).

Serpone N y Khairutdinov R F. En: Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. Vol. 103. Kamat P V y Meisel D (Eds). Elsevier Sci. B. V. (1996).

Sclafani A y Herrmann J M (1996). Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 100, 13655-661.

Smith R A Semiconductors. Cambridge University Press. London, N. Y New Rochelle, Melbourne, Sidney. (1978).

Sorokin A y Meunier B. (1996). Oxidative Degradation of Polychlorinated Phenols Catalyzed by Metallosulfophthalocyanines. *Chem. Eur. J.*, 2 (10), 1308-1317

Stafford U., Gray K.A., Kamat P. V. (1996). Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and related model compounds. *Heterogeneous Chemistry Reviews*. Vol. 3, 77-104.

Stafford U., Gray K.A., Kamat P. V. (1997). Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol: The effects of Varying TiO₂ concentration and light wavelength. *Journal of Catalysis*. 167, 25-32.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edited by: APHA. AWWA, WEF, 19th Ed. (1995.) Eaton A. D., Clesceri L. S. and Greenberg A.E. (Eds.),

Taira S., Miki T y Yagani H. (1999). Dye-sensitization of n-TiO₂ single-crystal electrodes with vapor-deposited oxometal phthalocyanines. *Applied Surface Science*, 143, 23-29

Takikawa H, Matsui T, Sakakibara T, Bendavid A y Martin P J. (1999). Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 348, 145-151

Tang H, Prasad K, Sanjinès R., Schmid P E y Lévy F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* 75 (4), 2042-2047

Terzian G., Moubaraki B., Mossoyan-Deneux M., y Benlian D. (1989). Low frequency infrared spectra of metallophthalocyanines and their chloroderivatives. *Spectrochimica Acta*. Vol. 45 A. No. 6, 675-677

Vinodgopal K., Stafford U., Gray K A, Kamat P V. (1994). Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films. *J. Phys. Chem.* 98, 6797-6803

Vinodgopal K., Hua X., Dahlgren R.L., Lappin A. G., Patterson L.K. y Kamat P.V. (1995). Photochemistry of Ru(bpy)₂(dcbpy)²⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ Surfaces. An insight into the Mechanism of Photosensitization. *J. Phys. Chem.* 99, 10883-10889.

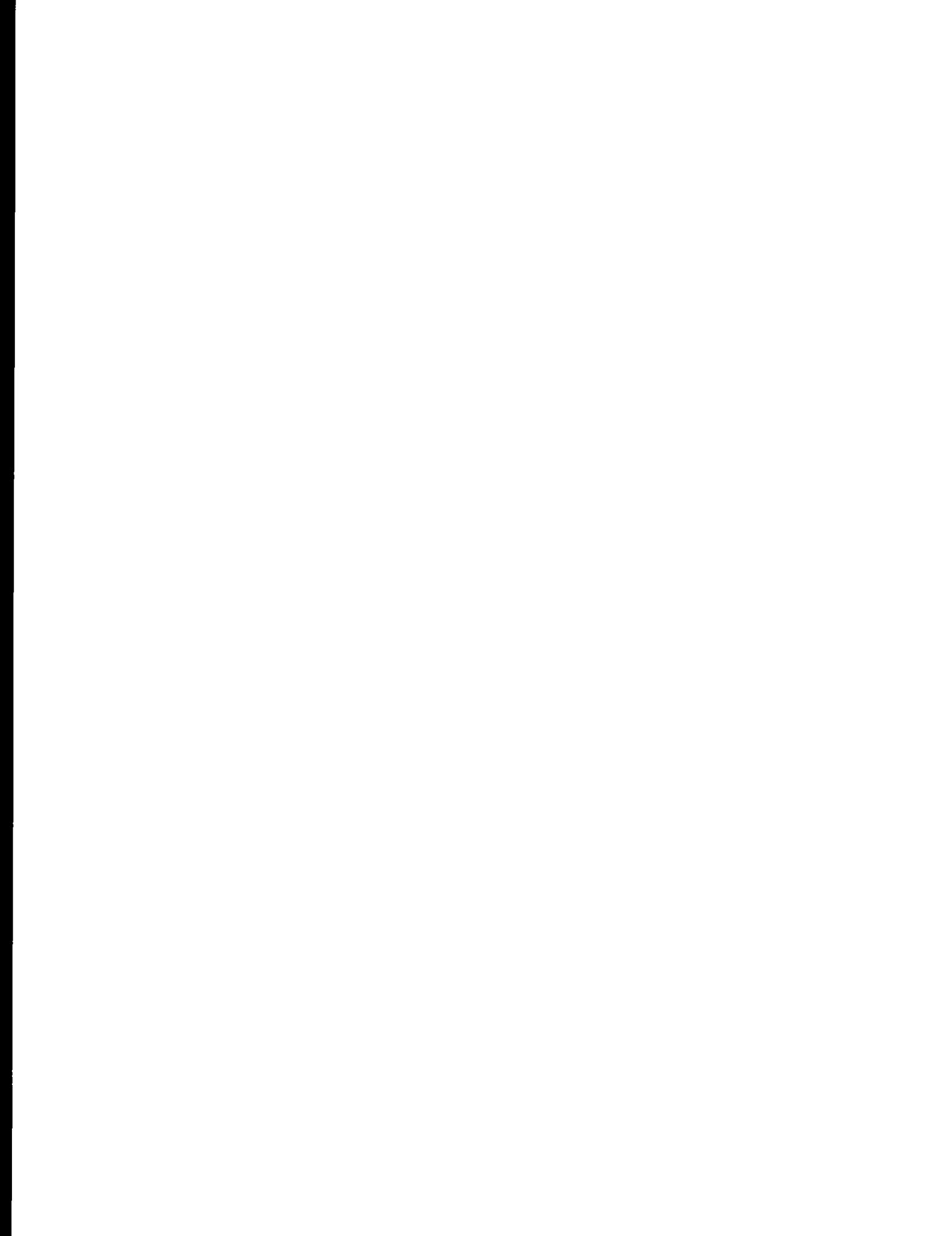
Wienke J, Schaafsma T J y Goossens A. (1999). Visible Light Sensitization of Titanium Dioxide with Self-Organized Porphyrins: Organic P-I-N Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 103, 2702-2708

Williams V. S, Mazundar S., Armstrong N. R, Ho Z.Z., y Peyghambarian (1992). Femtosecond Excited-state in Fluoro and Chloroaluminum Phthalocyanine thin films. *J. Phys. Chem.* 96, 4500-4505

Wu X. y Kim S-B (1999). Synthesis and electrode properties of α -Fe₂O₃ from Iron Phthalocyanine. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2(4), 184-186.

Yanagi H., Chen S., Lee P. A., Nebesny K. W., Armstrong N. R. Y Fuhishima A. (1996). Dye-Sensitizing Effect of TiOPc Film on n-TiO₂ (001) Surface. *J. Phys. Chem.* 100, 5447-5451.

Yoko T, Kamiya K y Sakka S. (1987). Photoelectrochemical properties of TiO₂ films prepared by the sol-gel method. *Yogyo-Kyokai-Shi* 95 (2), 150-155



Glosario de términos y abreviaturas.

- AlPcCl Cloruro de ftalocianinato de aluminio (III).
- COT Carbono orgánico total
- Eg símbolo para representar el valor de la banda de energía prohibida.
- FePc Ftalocianina de hierro. PM 568 g/gmol
- FePc 0.5 se refiere a una mezcla sol-gel (o a una película formada con ella) en que se tiene una mol de TiO_2 y 0.5 mmoles de ftalocianina de hierro.
- FePc 1.5 se refiere a una mezcla sol-gel (o a una película formada con ella) en que se tiene una mol de TiO_2 y 1.5 mmoles de ftalocianina de hierro.
- FePc 3.1 se refiere a una mezcla sol-gel (o a una película formada con ella) en que se tiene una mol de TiO_2 y 3.1 mmoles de ftalocianina de hierro.
- FTIR espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.
- CG-EM Cromatografía de gases-espectrometría de masas
- HPLC Cromatografía de líquidos de alta resolución.
- Luz UV+Vis, así se denomina en este trabajo a la luz proveniente del sol tal y como llega a la superficie terrestre y también se refiere así a la luz proveniente de una lámpara de halogeno-tungsteno.
- Luz visible, en este trabajo se denomina luz visible a la fracción del espectro con longitud de onda menor de 400 nm. Para trabajar con luz visible se utiliza un filtro de policarbonato cuyo canto de corte es de 386nm. A 400 nm tiene cerca de un 45% de transmisión
- MePc metaloftalocianina, ftalocianina(s) metálica(s).
- TiO_2 Dióxido de titanio, material semiconductor (Eg ~3.3 eV). Presenta tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita.
- ZnPc Ftalocianina de zinc (II).
- TEM Microscopía electrónica de transmisión, es utilizada para observar la morfología de las muestras, determinar diferentes parámetros relacionados a la estructura cristalina e identificación de diversos defectos y características en redes cristalinas usando experimentos de campo claro y oscuro. Un modo particular de TEM es STEM, barrido por transmisión.

HRTEM, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, mediante esta técnica es posible obtener una imagen directa de la red cristalina. La aplicación de este método está limitada por la resolución de la TEM. La técnica es usada para la determinación de fases intergranulares muy finas, para el examen de interfaces en estructuras multicapas, así como investigaciones de diferentes defectos y estructuras de redes cristalinas.

EDXS. Con este método es posible realizar análisis químico de partículas muy pequeñas. Es utilizada de manera rutinaria en análisis cualitativo y semicuantitativo, pero su aplicación a análisis cuantitativo de pequeñas partículas y de fases conteniendo elementos ligeros (C,N,O) es verdaderamente complicada y muy tardada.

Anexo I: Semiconductores, algunos conceptos relevantes

Conceptos básicos de mecánica estadística de electrones y huecos en semiconductores.

Un semiconductor en el que los huecos y electrones se crean exclusivamente por excitación térmica, se conoce como semiconductor intrínseco. En este caso los huecos y electrones así generados son denominados portadores intrínsecos. Sus concentraciones son necesariamente iguales y son el origen de la conductividad intrínseca.

La población de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente por la función de distribución Fermi-Dirac y las funciones de densidad de estados para las bandas de valencia y conducción.

La densidad de estados de la banda de conducción es:

$$g_c(\epsilon) d\epsilon = \frac{8}{h^3} (2\pi)^{1/2} m_n^{*3/2} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} d\epsilon \quad (\epsilon > \epsilon_c) \quad \dots(1)$$

en tanto la de la banda de valencia es:

$$g_v(\epsilon) d\epsilon = \frac{8}{h^3} (2\pi)^{1/2} m_p^{*3/2} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} d\epsilon \quad (\epsilon < \epsilon_v) \quad \dots(2)$$

siendo m_n^* la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción y m_p^* la masa efectiva de los huecos en la banda de valencia. Si la masa efectiva de los portadores de carga negativa m_n^* es igual a la de los portadores de carga positiva m_p^* , la energía de Fermi debe quedar exactamente en medio de la región de energías prohibidas. Pero si $m_n^* \neq m_p^*$, que es el caso general, la energía de Fermi sufre un pequeño ajuste hacia arriba o hacia abajo, por lo que queda cerca, mas no exactamente en medio de la zona de energías prohibidas.

En condiciones de equilibrio térmico, el número de electrones por unidad de volumen dn_o con energía en el intervalo $\epsilon + d\epsilon$ en la banda de conducción de cualquier semiconductor, intrínseco o con impurezas es:

$$dn_o = f_o(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon = \frac{8}{h^3} (2\pi)^{1/2} m_n^{*3/2} \frac{(\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}} \quad \dots(3)$$

donde $f_o(\epsilon)$ es la función de distribución de Fermi en equilibrio
y $g_c(\epsilon)$ la densidad de estados.

Considerando que la banda prohibida de energía es del orden de 1 eV y que kT adquiere valores de 1/40 eV para temperatura ambiente, si la energía de Fermi está dentro de la banda prohibida a varias unidades kT del borde de la banda de

conducción, dicho de otra manera, si se cumple que $\epsilon_c - \epsilon_f \gg kT$, entonces para todas las energías de la banda de conducción, el factor exponencial del denominador de la función de distribución de Fermi es mucho mayor que la unidad. En este caso la función de distribución de Fermi se puede representar, en relación con la banda de conducción, como:

$$f_0(\epsilon) \approx e^{-(\epsilon - \epsilon_f)/kT} \quad \dots(4)$$

a ésta se llama la aproximación de Boltzmann y permite calcular, por integración de la ecuación 3, expresar la densidad de electrones en la banda de conducción como una función de la temperatura:

$$n_0 = U_c e^{-(\epsilon_c - \epsilon_f)/kT} \quad \dots(5)$$

donde U_c adquiere el valor de $2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a $T=300 \text{ }^\circ\text{K}$.

En equivalencia con lo anterior, el número de huecos por unidad de volumen en la banda de valencia p_0 , se puede expresar como:

$$p_0 = U_c e^{-(\epsilon_f - \epsilon_v)/kT} \quad \dots(6)$$

El producto $n_0 p_0$ es una función exclusiva de la banda prohibida de energía, las masas efectivas y la temperatura y es independiente del nivel de Fermi así como del contenido de impurezas. El producto $n_0 p_0$ está dado por:

$$n_0 p_0 = 4 \left[(2\pi(m_p^* m_n^*))^{1/2} kT/h^2 \right]^3 e^{-\Delta\epsilon/kT} \quad \dots(7)$$

Ya que para una sustancia semiconductor, el valor de la banda prohibida de energía $\Delta\epsilon$ y las masas efectivas son fijas, el producto $n_0 p_0$ resulta ser una función exclusiva de la temperatura.

Para un semiconductor intrínseco $p_0 = n_0 = n_i(T)$, donde $n_i(T)$ representa el número de huecos o electrones por unidad de volumen dentro de una muestra intrínseca a la temperatura T . Este número $n_i(T)$ coincide con el valor del producto $n_0 p_0$ para el caso en que este material presente impurezas.

Muchos dispositivos semiconductores dependen para su operación de la distribución de electrones cuando se han añadido pequeñas cantidades de ciertas impurezas. Se dice que estos emiconductores han sido impurificados (*doped*, en inglés). Los átomos de las impurezas reemplazan a los átomos huésped en la estructura cristalina y, debido a que los átomos de impurezas tienen un número diferente de electrones, la distribución de electrones en el sólido cambia.

Átomos con cinco electrones en su capa de valencia como fósforo, arsénico y antimonio, son usados frecuentemente como agentes impurificantes. A cero grados Kelvin, cuatro de los cinco electrones de las impurezas ocupan estados en la banda de valencia, mientras que el quinto está en un estado que está localizado cerca del átomo impureza. Su función de onda es similar a la de un orbital

atómico, pero con extensión considerablemente mayor porque la energía potencial es más baja en el sólido que en el átomo aislado. Su energía está en la brecha que separa la banda de conducción y la banda de valencia.

En el caso de semiconductores con impurezas, cuando se trata de átomos donadores, la concentración de donadores no ionizados n_d viene dada por la expresión:

$$n_d = N_d / (1 + 1/2 e^{(\epsilon_d - \epsilon_f)/kT}) \quad \dots(8)$$

donde: N_d es la concentración de átomos donadores (impurezas)

ϵ_d es la energía de los niveles donadores

ϵ_f es la energía de Fermi

De manera equivalente, cuando las impurezas son aceptores, entonces la concentración de huecos asociada con los átomos receptores p_a , o densidad de aceptores no ionizados, está dada por:

$$p_a = N_a / (1 + 1/2 e^{(\epsilon_f - \epsilon_a)/kT}) \quad \dots(9)$$

donde: N_a es la concentración de receptores

ϵ_a es la energía de los niveles receptores

En cuanto a la energía de Fermi, ésta puede expresarse como:

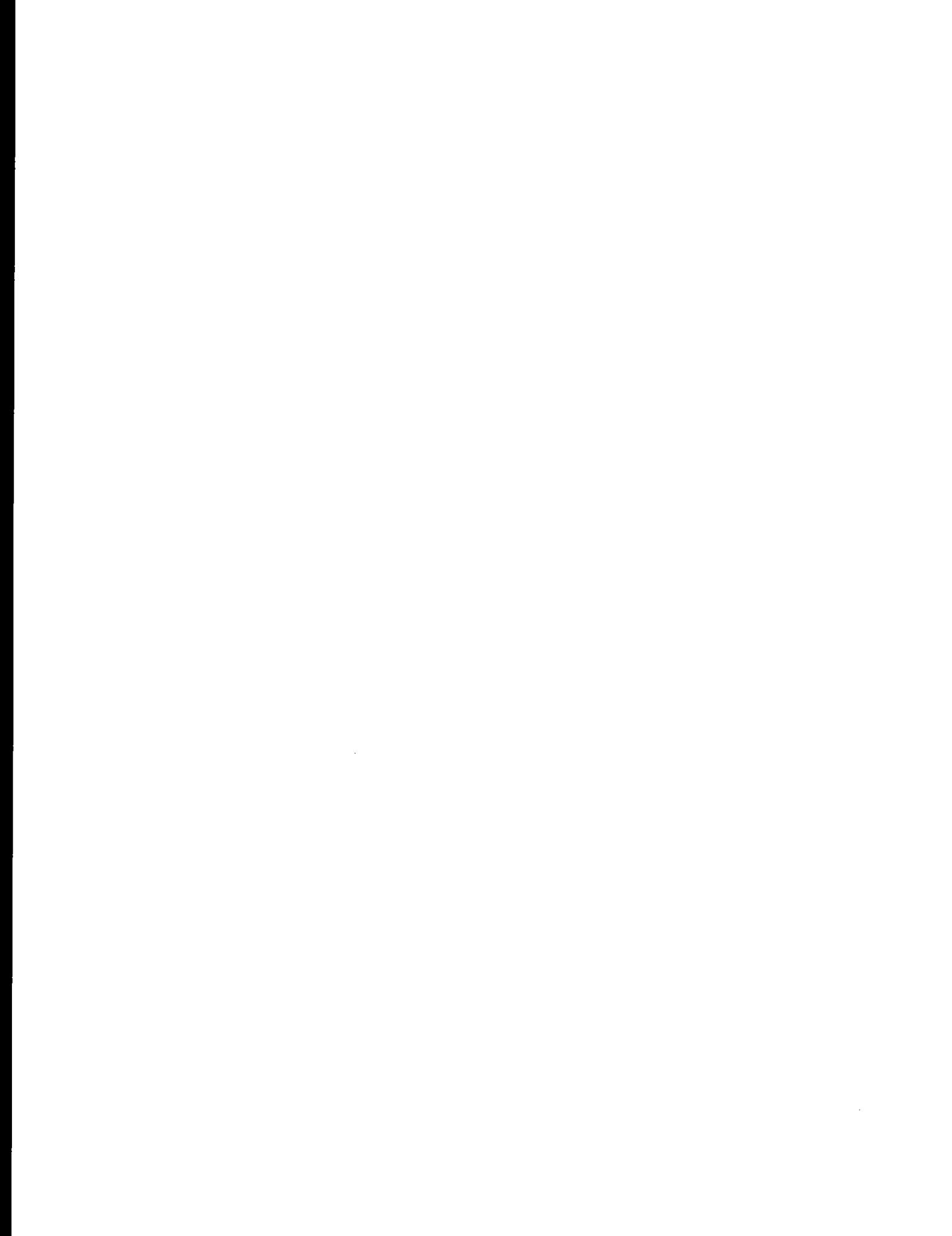
$$\epsilon_f = \epsilon_{fi} \pm kT \ln |N_d - N_a| / n_i \quad \dots(10)$$

donde: ϵ_{fi} es el nivel de Fermi para el semiconductor intrínseco.

N_d es la concentración de átomos donadores

N_a es la concentración de receptores

El signo más se usa para el caso de materiales tipo n ($N_d > N_a$) y el signo menos para el tipo p ($N_a > N_d$).



ANEXO II Microscopía electrónica

En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones pasan a través de la muestra y son recibidos en una pantalla fluorescente al fondo de la columna del microscopio. El contraste en la imagen es causado por la densidad electrónica de la muestra. A mayor densidad electrónica de la muestra, menor número de electrones logra pasar a través de la muestra y más oscura será la imagen.

En microscopía electrónica de transmisión, el contraste en las imágenes se da por diferencias en el número atómico y cristalinidad. Un área cristalina difracta los electrones incidentes haciendo que la imagen sea más oscura que en regiones de material amorfo. La orientación de la región cristalina con respecto al haz de electrones también puede afectar el contraste. Si dos partículas se superponen, el área superpuesta aparecerá más oscura que el resto de las partículas.

Los electrones interactúan con las muestras de muchas maneras. Las emisiones resultantes de la muestra pueden proporcionar información detallada a cerca de la química y la estructura de la muestra. Una de estas emisiones está constituida por Rayos-X. Cuando un electrón del rayo incidente interactúa con los electrones de los átomos dentro de la muestra se emiten rayos-x. La energía de estos rayos-x depende unívocamente de los átomos desde donde son emitidos. Al medir la energía e intensidad de los rayos-X es posible determinar el tipo y cantidad de las especies presentes en la muestra. Esta técnica es llamada Espectroscopía de rayos-x por energía dispersiva, EDXS. Ésta es una técnica de microanálisis que usa el espectro característico de rayos-x emitido por el espécimen después de la excitación por electrones de alta energía, para obtener información de su composición elemental.

En TEM los electrones pasan a través de la muestra, sin embargo algunos pasan a través de ella sin interactuar, en tanto otros pierden energía en el trayecto. La cantidad de energía perdida depende y es única para cada átomo con que interactúan los electrones. Al medir la pérdida de energía, es posible determinar el tipo y cantidad de átomos presentes en la muestra. Al examinar el espectro, es también posible determinar el estado químico de los átomos. La técnica es llamada Espectroscopía de pérdida energética de electrón (EELS). Un espectro EELS consiste de un fondo monótonicamente decreciente sobre el cual se superponen varios picos, cada uno caracteriza a un particular proceso de dispersión.

Para elucidar las correlaciones entre propiedades y estructuras cristalinas, incluyendo nanoquímica (composición química y enlaces), de un material cristalino, además de las técnicas por imágenes de la microscopía electrónica, particularmente de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se pueden utilizar técnicas microanalíticas como la EDXS y la EELS. Los intervalos de elementos detectables por EDXS Y EELS son en realidad complementarios. EDXS es generalmente más útil para detectar elementos de alto

número atómico, en tanto EELS puede detectar fácilmente elementos de bajo número atómico.

Otra técnica usada en TEM, es la de Campo oscuro anular de alto ángulo (High Angle Annular Dark Field, HAADF), también conocida como contraste Z. El detector HAADF toma los electrones que son dispersados por la muestra a grandes ángulos, (3-5 grados o 30 a 50 mrad) que son los electrones que al interactuar con la muestra sufren dispersión de Rutherford, también llamada dispersión térmica. Esta señal es muy sensible al número atómico precisamente por ser debida a la dispersión de Rutherford que es elástica (los electrones no pierden energía, pero es una señal incoherente). Este sistema permite determinar un alto contraste entre una matriz y partículas que contengan elementos de mayor peso atómico.

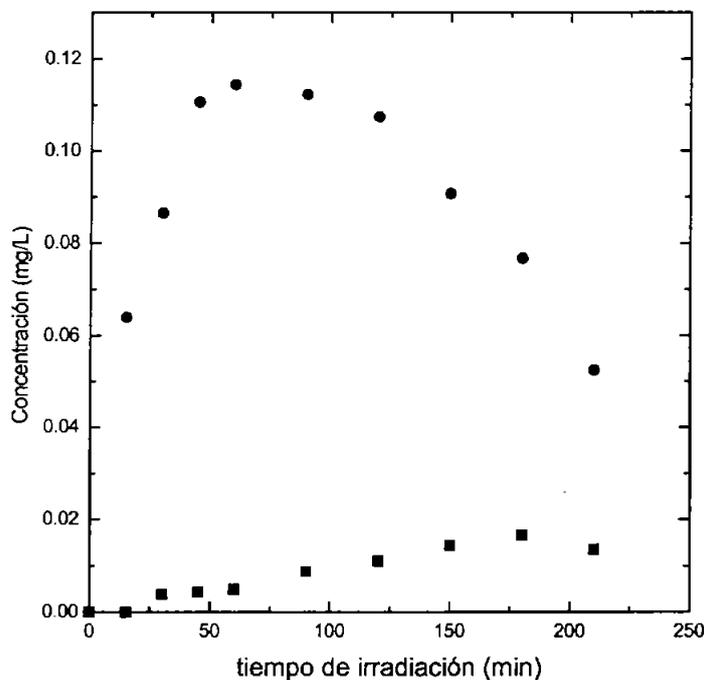
La observación de las muestras se realizó en un Microscopio electrónico JEM 2010 FASTEM, las imágenes de alta resolución se tomaron en foco óptico de Scherzer. El microscopio posee un detector para análisis químico elemental EDXS (-electron dispersive x-ray spectroscopy), y también un GIF (GATAN image filter) con el que se puede hacer filtrado de imagen y obtener EELS (electron energy loss spectrometry). El microscopio tiene también otros dos detectores. Uno denominado High Angle Annular Dark Field (HAADF) y otro que es de Bright Field (campo claro).

La técnica utilizada es llamada Scanning Transmission Electron Microscopy que es un barrido por transmisión porque el haz de electrones se enfoca en la muestra con un tamaño de haz de hasta 2 Amstrongs y se barre el haz sobre la zona de interés. El voltaje fue de 200 KeV y la resolución del microscopio punto a punto es 1.9 Å

ANEXO III. Productos de oxidación del 4-clorofenol. Análisis por HPLC para el sistema catalítico de TiO₂ puro.

Durante la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol se origina una serie de compuestos intermedios, además de los productos finales esperados CO₂, H₂O y cloruros. Estos productos han sido identificados por diversos autores, para la reacción fotocatalizada por dióxido de titanio en suspensión, encontrándose en la literatura cierto desacuerdo en cuanto a cuáles de ellos son los más abundantes durante el proceso.

Se ha reportado que la hidroquinona y la benzoquinona son los dos productos de oxidación más importantes (Vinodgopal *et al.*, 1994), aunque otros autores indican que el 4-clorocatecol y el resorcinol son los prioritarios (Stafford *et al.*, 1996). Al parecer las diferencias observadas dependen de la concentración del catalizador y se originan en el diferente nivel de adsorción del dióxido de titanio hacia cada uno de estos subproductos. Se ha encontrado que la velocidad de degradación de 4-clorofenol es poco sensible a la concentración de catalizador. En contraste, se ha observado que la velocidad de degradación de las especies orgánicas, medida como COT, es significativamente mayor para altas concentraciones del catalizador.



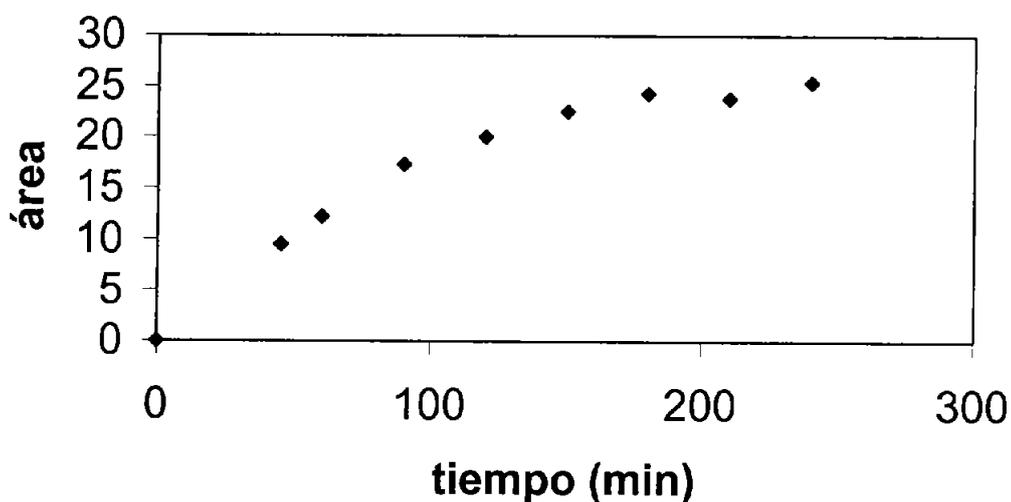
A-1 Perfil de concentración para la hidroquinona.

Se realizaron algunas corridas para medir los productos de oxidación intermedios como hidroquinona, benzoquinona y 4-clororesorcinol. Todos ellos se midieron por HPLC, a $\lambda=286$, 250 y 286 nm, respectivamente.

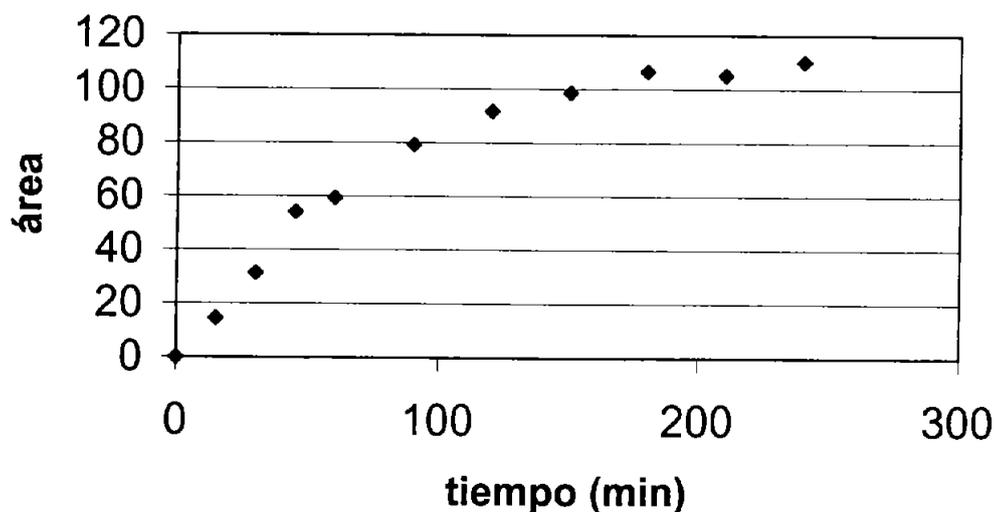
En el mismo sistema de análisis, se observaron otros productos de oxidación, que también presentan absorción en el UV, pero que no fueron identificados.

Se ha graficado el área cromatográfica, que es proporcional a la concentración. Se observa el típico perfil de aparición-desaparición de intermediarios de oxidación fotocatalítica. En el gráfico A-1 aparece en cuadros la concentración de benzoquinona durante el proceso de oxidación fotocatalítica. En rombos, la concentración de benzoquinona medida al realizar un experimento de fotólisis (es decir, sin TiO_2). Se observa que el proceso de irradiación con luz solar concentrada (fotólisis), genera un poco de benzoquinona, pero las concentraciones no alcanzan ni la quinta parte de lo que se genera durante la oxidación fotocatalítica del p-clorofenol cuando se usa como catalizador TiO_2 en forma de película.

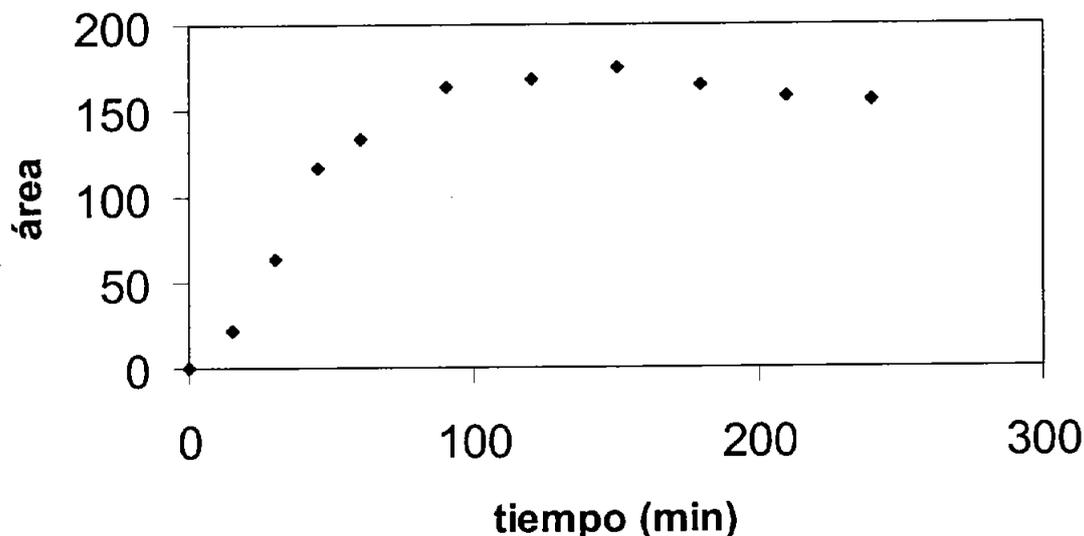
Perfil para la señales a $t_r = 8.6$ y $t_r = 33$ min en función del tiempo de irradiación



$t_r = 33$



Perfil para 4-CC en función del tiempo de irradiación



Lo aquí mostrado es sólo el resultado de una pequeña incursión en la determinación de la naturaleza de los productos de oxidación durante un proceso de fotocatalisis promovida por TiO_2 bajo luz solar concentrada. Un estudio profundo de este tópico constituiría por sí sólo un tema de tesis doctoral, por lo que al abordarlo en la presente tesis el objetivo fue realizar sólo un pequeño ejercicio para visualizar la complejidad de un proceso que en la literatura aparece muchas veces como totalmente cuantitativo logrando la oxidación total de los compuestos orgánicos. Durante este trabajo no se logró tal grado de oxidación, aún en el caso en que se utilizó el ampliamente documentado catalizador Degussa P-25. Es posible que fuese necesaria la optimización de parámetros de proceso antes de obtener dichos rendimientos y que al estar esta optimización fuera de los objetivos de la tesis, nuestros resultados disten de las altas eficiencias encontradas consistentemente en la literatura.

