



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO.**

FACULTAD DE QUÍMICA.

**“Estabilización de las propiedades fotocatalíticas
del ZnO en película delgada mediante
nanopartículas de Au y Pt”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO SOLÍS VIVAS



MÉXICO, D. F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís.
VOCAL: Dr. Rafael Herrera Nájera.
SECRETARIO: Dra. Monserrat Bizarro Sordo.
1er. SUPLENTE: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.
2° SUPLENTE: Dr. Alfonso Durán Moreno.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

ASESOR DEL TEMA: DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO.

SUSTENTANTE: MARCO ANTONIO SOLÍS VIVAS

Agradecimientos.

“Bendice, alma mía a Jehová, y bendiga todo mi ser su santo nombre. Bendice, alma mía, a Jehová, y no olvides ninguno de sus beneficios.” Salmo 103:1-2.

A Dios, gracias, porque por su amor e infinita misericordia me permitió alcanzar este logro, porque por medio de mis padres me dio lo necesario para seguir adelante y porque por su grande fidelidad es porque podemos estar aquí.

A mis padres, gracias, porque me apoyaron en todo momento, no sólo económicamente sino moral y espiritualmente, que es lo más importante. Por sus consejos y regaños, por su paciencia, por su amor, por su comprensión.

A mi padre, porque aunque a veces no me comporté de la mejor manera siempre me apoya, porque eres el mejor padre que pude haber deseado, porque me regañaste cuando fue necesario pero también me felicitaste cuando hacíamos las cosas bien, porque me enseñaste muchos valores con el ejemplo y porque me enseñaste a no rendirme nunca. Por todo el amor recibido, mil gracias.

A mi madre, porque siempre estuviste allí para escucharme y darme tus valiosos consejos, porque tu fortaleza nos levantó cuando la tristeza nos inundaba, porque soportas mis juegos bruscos, porque nos atiendes con esa dedicación y sin pedir nada a cambio como tú sólo sabes. Por tu cariño, amor y alegría, muchas gracias.

A mis hermanas, Tania y Sara, gracias por su amistad y cariño, por su compañía y complicidad, por los juegos y ratos tristes pero juntos. Por las bromas que sólo nosotros hacemos, por la manera en que siempre nos llamamos, porque aunque a veces peleamos deseo que siempre estemos juntos, por esto y más, gracias.

A los nuevos integrantes de la familia, César y Génesis, porque con la llegada de ambos nos han dado enormes alegrías en tiempos de dolor, porque con su alegría y ruido nos han alegrado la vida también, porque con una sonrisa tuya nos alegras la vida a todos incluso si el día fue devastador o desgastante. Por su compañía y cariño, gracias.

A Ismaelito gracias, porque aunque sólo estuviste con nosotros un corto tiempo, nos llenaste de ilusiones, porque tú nos enseñaste a ser valientes, porque fuiste un pequeño gran guerrero y porque por dar tu vida diste vida a otras personas. Porque ahora estás en el cielo cuidando de nosotros junto a tu bisabuela, gracias.

A mi familia entera mil gracias y que Dios los bendiga mucho.

A mi segunda familia, mis amigos muchas gracias. A Suna, Lucy, Gerardo, Nury, Javier, Verito, Alfredo, Omar, Arnold, Toñito, Fabys, Niltze, Dieguito, Phanie, Rubén, Irving, David, Juan Carlos, Anahí, Merit, Antonio, Gisel, Lupita. Muchas gracias, por el tiempo que pasamos juntos, por la diversión, los días de fiesta, por las clases que nos saltábamos juntos, por los partidos de futbol, por el apoyo y horas de trabajo juntos. Muchas gracias y ojalá esto no sea un adiós sino hasta pronto, porque esta pequeña familia no debe olvidarse nunca.

A Edith gracias, porque me enseñaste el significado del amor. Porque me has soportado todo este tiempo, por tu cariño, por tu comprensión, por tu paciencia, por las horas felices que hemos pasado juntos, por todo este tiempo lleno de felicidad contigo, por tu consejos y apoyo incondicional, por el tiempo que aún nos falta por recorrer, por los sueños compartidos que se han hecho realidad y por los que faltan, por tus abrazos, por tu sonrisa, por la felicidad que me has hecho experimentar. Por tu amor, muchas gracias.

A la UNAM y la Facultad de Química, muchas gracias. Por todo el conocimiento recibido, por ser el lugar donde me formé como ingeniero, por el dinero invertido en mí. Porque en sus aulas encontré grandes amigos, compañeros y maestros. Porque siempre estaré orgulloso de ser universitario y tendré tatuados el color azul y oro en la piel.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades para realizar este trabajo.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su tiempo, por sus enseñanzas, por su paciencia, por su comprensión, por su amistad y por ser parte importante de este trabajo.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por permitirme trabajar en sus laboratorios y por el uso de sus equipos.

Gracias por el apoyo técnico recibido por la M. en C. Adriana Tejeda Cruz en rayos X y al Dr. Omar Novelo Peralta por su apoyo en microscopia electrónica.

Por el apoyo económico recibido mediante los proyectos IACOD IA100811 e IB101912, así como al apoyo recibido mediante la Beca para las mujeres en la ciencia L'Oreal-UNESCO-AMC 2011.

En fin, a todos ustedes muchas gracias y si alguno me faltó, mil disculpas.

México, Pumas, Universidad, Goya...

Índice.

Resumen	1
Objetivos	2
Objetivos particulares	2
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1. Fotocatálisis directa.....	5
1.2. Fotocatálisis indirecta	6
1.3. Semiconductores.....	6
Referencias	9
Capítulo 2. Técnicas de trabajo	11
2.1. Técnicas de depósito.....	11
2.1.1 Rocío pirolítico neumático	11
2.1.2 Sputtering.....	13
2.2. Técnicas de caracterización	13
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido	13
2.2.2 Perfilometría.....	14
2.2.3 Difracción de rayos X	14
2.2.4 Espectrometría UV-vis	16
Referencias.....	18
Capítulo 3. Desarrollo experimental	19
3.1. Preparación de las soluciones	19
3.2. Preparación de los sustratos	20
3.3. Depósito de las películas.....	21
3.4. Caracterización.....	22
3.5. Degradación del colorante anaranjado de metilo	23
Referencias.....	23

Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados	24
4.1 Caracterización.....	24
4.1.1 Cantidad de película	24
4.1.2 Perfilometría.....	25
4.1.3 Difracción de rayos X.....	25
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	27
4.1.5 Transmitancia de películas.....	30
4.2. Degradación del colorante.....	32
Referencias.....	43
Capítulo 5. Conclusiones	44
Apéndice 1	46

Resumen.

El presente trabajo presenta una alternativa limpia al tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria textil. Los colorantes empleados son muy contaminantes por su difícil remoción, pues no son degradables por los métodos convencionales de tratamiento de agua, por lo que son causantes de muchos problemas ambientales. La alternativa estudiada es la fotocatalisis aplicada a la degradación del colorante anaranjado de metilo. Como fotocatalizador se utilizó óxido de zinc en película delgada el cual se depositó mediante la técnica de rocío pirolítico neumático.

Para mejorar la actividad fotocatalítica y lograr una mayor estabilidad catalítica del material se depositaron nanopartículas de platino o de oro sobre las películas de ZnO. Se comparó el efecto de ambos metales en la eficiencia de la degradación del ZnO. El platino se depositó mediante la técnica de rocío pirolítico neumático variando el tiempo de depósito para obtener la cantidad más adecuada de platino en la superficie. Los tiempos estudiados fueron 2, 4, 6, 8, 10, 15 y 20 min de rocío de una solución $1 \cdot 10^{-3}$ M de acetilacetato de platino. Por otro lado, el depósito de nanopartículas de oro en las películas de ZnO se llevó a cabo mediante la técnica de sputtering. El depósito de oro varió en función del espesor de las nanopartículas depositadas, siendo los espesores de 0, 0.4, 0.9, 1.3, 1.8, 2.4 y 3 nm.

Una vez depositadas las películas, se procedió a realizar su caracterización, a saber, medición del espesor y rugosidad, transmitancia óptica de las películas (para determinar la brecha prohibida), determinación de la estructura del compuesto depositado mediante difracción de rayos X, así como la determinación de la cantidad de oro o platino depositado y morfología de la película mediante microscopia electrónica de barrido.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo con una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L durante tres horas usando luz ultravioleta. Estas pruebas se repitieron durante 5 ciclos de degradación para observar la estabilidad del material. La película que mostró mejores resultados fue la de ZnO/Au con un espesor de oro de 1.8 nm, alcanzando una degradación del 87% del colorante.

Se depositaron nuevas películas con estas condiciones y se sometieron nuevamente a 5 ciclos de degradación pero irradiando con luz blanca y luz solar, con el propósito de ver el comportamiento mostrado bajo esas condiciones. Se observó que bajo luz blanca los porcentajes de degradación fueron de entre el 21

y 50 %, mientras que para la luz solar, alcanzaron una degradación entre el 86 y 88 %. Lo que las convierte en una excelente alternativa para la remoción de los colorantes de las aguas residuales aprovechando la luz del sol.

Objetivo.

Producir películas de óxido de zinc por la técnica de rocío pirolítico y agregarles nanopartículas de oro o de platino en la superficie para mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO puro. Estudiar el efecto de estas nanopartículas en la estabilización de la actividad fotocatalítica de las películas.

Objetivos particulares:

- Realizar el depósito de películas delgadas de óxido de zinc por la técnica de rocío pirolítico neumático.
- Depositar nanopartículas de oro o platino en diferentes porcentajes sobre la superficie de las películas de ZnO.
- Realizar la caracterización de las películas obtenidas para ver sus propiedades estructurales y morfológicas en función del metal depositado.
- Realizar pruebas de degradación del colorante anaranjado de metilo para estudiar la actividad fotocatalítica de las películas.
- Realizar ciclos de degradación para ver si sufre cambios la actividad fotocatalítica de las películas y conocer el porcentaje óptimo de depósito del metal en cuestión.
- Reproducir la muestra con mejores propiedades fotocatalíticas para realizar pruebas de degradación con diferentes tipos de iluminación (luz visible y luz solar).

1. Antecedentes.

La contaminación ambiental y la sustentabilidad en las industrias es un tema que está tomando cada día más fuerza, debido a las repercusiones que la primera tiene sobre el planeta, sus efectos y las consecuencias que afectan a los seres vivos. La sustentabilidad como consecuencia de la contaminación ambiental ha tomado un papel importante, pues se requiere que las nuevas industrias utilicen nuevas tecnologías que sean amigables con el ambiente además de ser eficientes.

La contaminación del agua es una de las más importantes formas de contaminación, debido a que es un recurso no renovable y está disminuyendo considerablemente la cantidad de agua potable disponible.

Uno de los contaminantes más grandes del agua son los colorantes, principalmente utilizados en la industria textil, debido a su alta toxicidad, a que no son biodegradables y a su potencial carcinógeno (1). Los colorantes orgánicos son de los más utilizados por esta industria y se documenta que cerca del 11% de dichos colorantes se pierde en los efluentes, ocasionando un gran problema de contaminación en el agua (2).

Los métodos antiguos de remoción de estos contaminantes consistían únicamente en una separación física, tales como adsorción, precipitación, floculación, ósmosis inversa, flotación con aire y filtración; lamentablemente estas técnicas no son destructivas pues el colorante no es degradado en su totalidad y los subproductos de estos métodos son iguales o más contaminantes que los predecesores.

Una alternativa para resolver este problema es la utilización de los procesos avanzados de oxidación (PAO), que tienen como característica principal la formación de radicales activos que reaccionan con la materia orgánica oxidándola casi por completo, obteniendo subproductos inofensivos para el ambiente (2).

Entre los principales PAOs están:

- Fotólisis (UV).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2).
- Ozono (O_2).
- Fotocatálisis.
- La combinación de uno o varios de los anteriores.

El proceso de fotocatalisis es el más prometedor, debido a que usa como catalizador semiconductores, los cuales son baratos en comparación con los reactivos usados por los otros procesos; además de que es más efectiva pues puede mineralizar con más facilidad los compuestos orgánicos.

La decoloración de los colorantes por fotocatalisis tiene el siguiente mecanismo de reacción: los electrones del semiconductor presentes en la banda de valencia, al recibir la energía suficiente para ser excitados (UV principalmente), pasan de esta banda a la de conducción, generando un par electrón-hueco el cual puede migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con las especies adsorbidas en ella. Generalmente el electrón reacciona con el oxígeno disuelto en el agua para formar el radical superóxido, mientras que el hueco reacciona con el agua para formar radicales hidroxilo e hidronio.

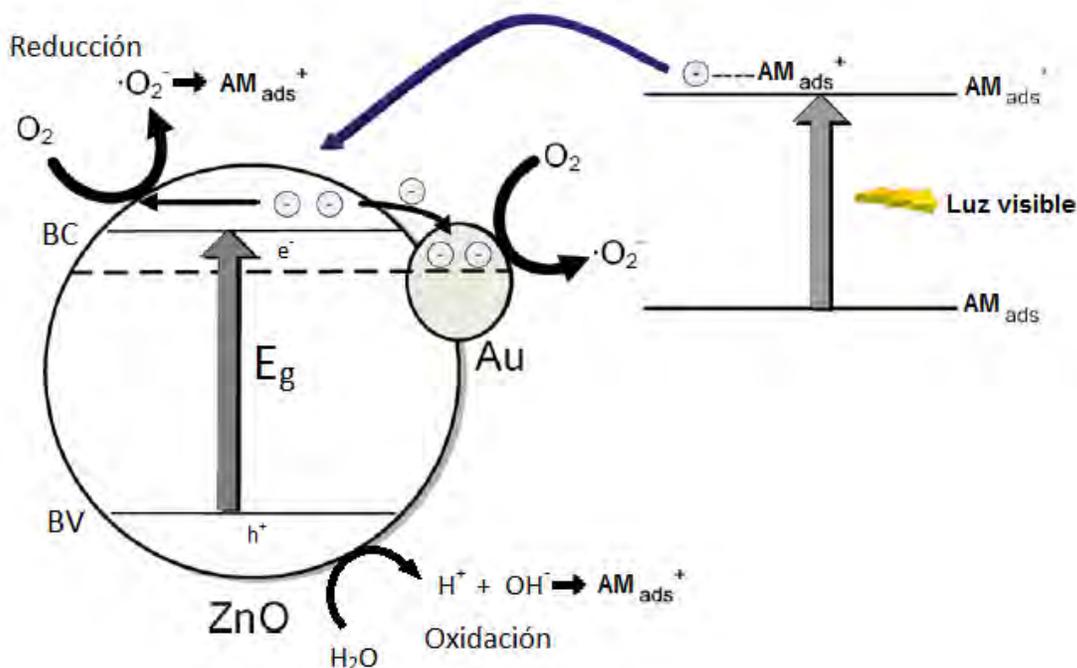
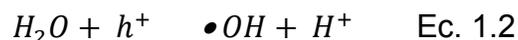
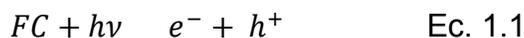


Imagen 1.1. Mecanismo de formación de los pares electrón-hueco en ZnO/Au, en presencia del colorante Anaranjado de Metilo (AM)*.

*P. Chen, G. Lee, S. Anandan, J. J. WuM; Synthesis of ZnO and Au tethered ZnO pyramid-like microflower for photocatalytic degradation of orange II: Materials Science and Engineering B 177 (2012) 190– 196.

La recombinación de los pares hueco-electrón en los semiconductores es más lenta que el caso de los conductores, por ello se pueden llevar a cabo las reacciones de fotocatalisis. Al llevarse a cabo las reacciones de fotocatalisis, la recombinación se da en un lapso de tiempo mayor, lo que ayuda a una mayor eficiencia fotocatalítica. Esto ocurre debido a que los radicales formados degradan el colorante, forman otros radicales o interaccionan entre sí, evitando la recombinación.

Se sugieren dos mecanismos de reacción de la fotocatalisis: la fotocatalisis directa y la fotocatalisis indirecta (2).

1.1. *Fotocatalisis directa.*

Fotocatalisis heterogénea- el proceso Langmuir- Hinshelwood.

Este proceso ocurre en la catálisis heterogénea y se basa en la producción de los pares hueco-electrón debido a la fotoexcitación del catalizador. Los huecos son atrapados por el colorante que se adsorbe en la superficie del catalizador formando un estado de radicales activos. Estos radicales degradan al colorante y al recombinarse con otro electrón regeneran al catalizador. El modelo cinético para este proceso, se basa en la isoterma de Lagmuir-Hinshelwood.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a c} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde:

- r = rapidez de reacción (mg/L min)
- k_r = constante de la rapidez de reacción para la oxidación del colorante (mg/L min).
- K_a = constante de equilibrio de la reacción (L/mg)
- C = concentración del colorante (mg/L).

En los casos que la concentración del colorante es muy pequeña ($1 \cdot 10^{-3}$ M), la expresión de la rapidez de la reacción se puede simplificar a una cinética de primer orden aparente.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} t \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde la K_{app} es la constante cinética de primer orden aparente con unidades (1/t). Para obtener el valor de la constante cinética sólo es necesario realizar la

gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs t y se obtiene una línea recta, siendo la pendiente de dicha recta el valor de la constante aparente.

El modelo de Lagmuir-Hinshelwood se usa para observar la dependencia de la concentración inicial en la reacción de degradación del colorante.

1.2. Fotocatálisis indirecta.

En este proceso se forman los pares electrón-hueco por la excitación del catalizador mediante fotones con la energía suficiente para ello, los pares electrón-hueco migran a la superficie del catalizador donde el hueco reacciona con el agua para formar radicales $\bullet OH$ y H^+ , mientras que los electrones reaccionan para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), estos radicales a su vez reaccionan para formar iones OH^- .

El conjunto de todos los radicales formados, es el responsable de la degradación por oxidación de la materia orgánica. A continuación se muestran las reacciones que se llevan a cabo en este proceso (3).



1.3. Semiconductores.

Uno de los semiconductores más utilizados para la fotocatálisis es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su capacidad de degradar una gran variedad compuestos orgánicos contaminantes llegando a la mineralización casi por completo, así como la desactivación y aniquilación de microorganismos patogénicos. Además, tiene rapidez de reacción altas lo que se traduce en un tiempo de tratamiento corto y tiene la capacidad de generar radicales hidroxilo, responsables en buena parte de la descomposición de la materia orgánica (4). Posee un gap de 3.2 eV, que hace

que absorba una buena cantidad de energía del espectro de luz visible y una parte del espectro de luz UV (1). Tiene un costo relativamente bajo pero lamentablemente para uso industrial no es una buena opción debido a que los costos se elevan mucho, por lo que se han buscado alternativas baratas para la sustitución de este semiconductor a nivel industrial.

El óxido de zinc (ZnO) en su forma de wurzita hexagonal es un semiconductor de brecha directa utilizado también para la fotocatalisis, tiene un gap de 3.37 eV (5) y es una muy buena alternativa para sustituir al dióxido de titanio a nivel industrial debido a que tiene un menor costo y posee características que hacen que su comportamiento en la degradación de compuestos orgánicos sea mejor o igual (8).

Entre esas características están la mayor movilidad de los electrones que posee el ZnO contra el TiO_2 lo que reduce la resistencia eléctrica y aumenta la transferencia de electrones para las reacciones de degradación (6); también la eficiencia en la generación, movilidad y separación de los pares electrón-hueco formados durante la irradiación. Debido a la diferencia del tamaño del gap que tiene contra el dióxido de titanio, tiene la capacidad de absorber una mayor fracción del espectro UV, lo cual se ve reflejado en una mayor cantidad de pares electrón-hueco formados (7).

El óxido de zinc tiene una buena actividad para degradar una extensa variedad de compuestos orgánicos, entre ellos los colorantes provenientes de la industria textil y papelería, llegando a la mineralización total de estos compuestos. Esto es de gran importancia debido a que si no se da una mineralización completa, los intermediarios formados podrían ser iguales o más peligrosos para el ambiente que sus precursores (5, 7, 8). Se ha reportado que tiene un mejor rendimiento en la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa.

Ahora bien, se desean mejorar algunas propiedades del óxido de zinc como es el tamaño de la brecha prohibida con el fin de hacerla menor. Con esto la energía necesaria para excitar los electrones y pasen de la banda de valencia a la banda de conducción sería menor.

Una manera de resolver esto es mediante la adición de agentes que permitan que el rango de absorción del óxido de zinc no esté limitado a solo un 5% de la radiación ultravioleta, sino que también pueda abarcar la parte de la radiación de la luz visible.

Se ha comprobado que metales nobles como el Pt, Au, Ag y Pd pueden ser esos agentes, ya que tienen la habilidad de atrapar electrones generados por la excitación y con esto se reduce el tamaño de la brecha prohibida, con lo cual la

energía necesaria para excitarlos puede ser la correspondiente a la de la luz visible. Además se controla la rapidez con la que se da la recombinación de los pares electrón-hueco, permitiendo así que un número mayor de moléculas del colorante se degraden (9-12).

Para el presente trabajo se hizo la elección de utilizar los metales nobles Pt y Au para mejorar la estabilidad de las películas de ZnO, así como para aprovechar su afinidad para atrapar los electrones excitados para regular la rapidez de la recombinación de los pares electrón-hueco (11). De esta manera se espera que el tamaño de la brecha prohibida se vea disminuido y la actividad fotocatalítica aumente.

Referencias.

1. S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud; Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts; *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 581-590.
2. M. A. Rauf, S. Ashraf; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution; *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10-18.
3. M. Bizarro; Materiales para combatir la contaminación del agua; *Materiales Avanzados* 16 (2011) 15-21.
4. H. Choi, E. Stathatos, D. D. Dionysiou; Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems; *Desalination* 202 (2007) 199-206.
5. N. V. Kaneva, D. T. Dimitrov, C. D. Dushkin; Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light; *Applied Surface Science* 257 (2011) 8113-8120.
6. Z. Zhang, M. F. Hossain, T. Arakawa, T. Takahashi; Facing-target sputtering deposition of ZnO films with Pt ultra-thin layers for gas-phase photocatalytic application; *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 973-978.
7. O. Mekasuwandumrong, P. Pawinrat, P. Praserttham, J. Panpranot; Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye; *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 77-84.
8. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo; Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003) 65-82.
9. P. Chen, G. Lee, S. Anandan, J. J. Wua; Synthesis of ZnO and Au tethered ZnO pyramid-like microflower for photocatalytic degradation of orange II; *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 190-196.
10. J. B. Zhong, J. Z. Li, X. Y. He, J. Zeng, Y. Lu, W. Hu, K. Lin; Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO; *Current Applied Physics* 12 (2012) 998-1001.
11. P. Pawinrat, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot; Synthesis of Au-ZnO and Pt-ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its

application for photocatalytic degradation of dyes; *Catalysis Communications* 10 (2009) 1380-1385.

12. C. Ren, B. Yang, M. Wu, J. Xu, Z. Fu, Y. Lv, T. Guo, Y. Zhao, C. Zhu; Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance; *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 123-129.

2. Técnicas de trabajo.

En el siguiente capítulo, se hará una pequeña descripción de los fundamentos teóricos de las técnicas de depósito usadas como son el rocío pirolítico neumático y el sputtering. Se describirán también las técnicas usadas para la caracterización de las películas depositadas, tales como perfilometría, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, así como la espectrofotometría para la determinación del porcentaje de degradación del colorante a través de la medida de la absorbancia del colorante.

2.1 Técnicas de depósito.

2.1.1 Rocío pirolítico.

La técnica de rocío pirolítico neumático es ampliamente usada para el depósito de películas delgadas. Las ventajas que tiene esta técnica son la presión de trabajo (atmosférica) y la posibilidad de depositar en un área mayor que otras técnicas (sputtering, CVD, evaporación, etc.). Esta técnica se basa en la transformación mecánica de la solución precursora en pequeñas gotas por acción de un atomizador y una corriente de aire comprimido. Las gotas son rociadas sobre un sustrato que está sobre una superficie caliente, en donde se lleva a cabo la reacción para formar el compuesto deseado (1).

En comparación con otras técnicas de depósito de películas delgadas (CVD, sputtering, epitaxia de haces moleculares, ablación láser, etc.) tiene la ventaja de ser una técnica relativamente simple y de bajo costo. Con ésta técnica se pueden preparar películas densas, películas porosas o sintetizar polvos sin requerir altas purezas en los reactivos (2).

El equipo principal utilizado en esta técnica es: rociador, calentador del sustrato, controlador de temperatura, compresor de aire, rotámetros para la medición de los flujos de aire y solución, mangueras para flujo de aire y solución precursora. El rociador es del tipo ráfaga de aire (air blast), debido a que una corriente de aire es la encargada de realizar la atomización.

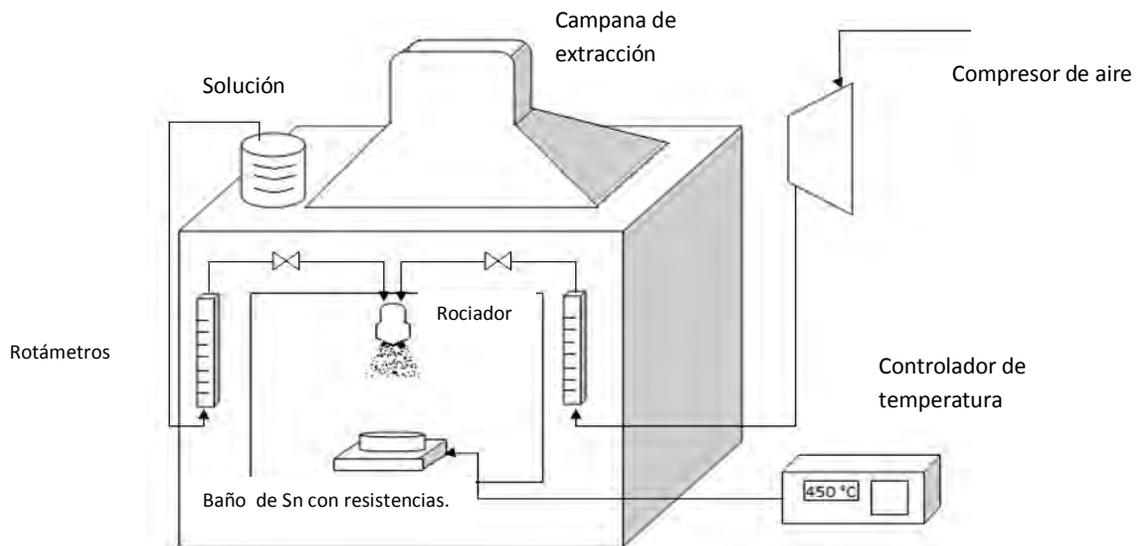


Imagen 2.1. Sistema de depósito por rocío pirolítico neumático.

Las propiedades de la película depositada dependen de los siguientes parámetros de depósito: temperatura de sustrato, flujo de solución, flujo de gas acarreador (aire). Por otro lado, el espesor de las películas también depende de la distancia entre el rocíador y el sustrato (3). A continuación se menciona la influencia de la temperatura, la solución precursora, el flujo de solución y el flujo de gas en las propiedades de la película.

- **Temperatura:** Tiene repercusiones en la evaporación del solvente y la descomposición del precursor principalmente, por lo que la temperatura de sustrato es el principal parámetro para controlar la morfología y cristalinidad de la película así como sus propiedades ópticas y eléctricas. La porosidad de la película aumenta conforme aumenta la temperatura de depósito (3).
- **Solución precursora:** Es la segunda variable de proceso en importancia. El solvente, el tipo de sal, la concentración e influencia de aditivos son los que influyen en las propiedades de la solución precursora, lo que se ve reflejado en la morfología de la película (aumenta o disminuye la porosidad), en la cristalinidad y en el compuesto formado, pues a grandes concentraciones de solución, la formación del compuesto deseado puede ser muy lenta o incluso quedar incompleta (3).
- **Flujo de solución:** Este parámetro es de suma importancia, pues la cantidad de solución precursora enviada al sustrato depende de él. Para garantizar un adecuado depósito del compuesto deseado el flujo de solución no debe ser ni muy grande, pues podría quedar incompleta la reacción del precursor, ni muy bajo, pues el tiempo de formación de una película con un espesor deseado tardaría mucho tiempo.

- Flujo de gas: Este parámetro es de suma importancia para el tamaño de las gotas formadas, las cuales influyen en la morfología de las películas depositadas. El flujo de gas debe ser bien controlado, para evitar la formación de gotas grandes, así como para evitar que los sustratos se vuelen por un flujo excesivo.

2.1.2 Sputtering.

La técnica de sputtering está basada en el bombardeo de partículas con alta energía. La descarga luminosa (glow discharge) es el principal método para generar estas partículas, mediante el cual se genera un plasma del gas utilizado (argón), formando iones positivos, electrones, radicales e iones negativos. El plasma formado golpea el blanco (placa del metal a depositar) provocando que algunas partículas se desprendan y se depositen en el sustrato (4). Como consecuencia del bombardeo de iones sobre el blanco, se producen electrones secundarios, los cuales son de suma importancia para el mantenimiento del plasma generado (5). Este bombardeo también afecta a la película formada por lo que pueden cambiar el tamaño de grano, el tamaño y orientación de las partículas depositadas, las propiedades eléctricas y ópticas, la morfología, etc (6).

2.2 Técnicas de caracterización.

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento de alta resolución para el estudio de la superficie de sólidos. Nos puede brindar información de la orientación cristalina, composición química, estructura magnética o el potencial eléctrico de la muestra (7).

Su funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de la muestra a observar, por medio de un haz de electrones de sección transversal pequeña de alta energía cuyo diámetro se encuentra entre 4 y 200 nm. Este diámetro es formado por la acción de lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de bobinas. El barrido se da primeramente de manera horizontal y luego diagonalmente sin tocar la superficie, así hasta barrer la última línea del área rectangular elegida. De la interacción del haz de electrones con la muestra se generan varios tipos de señales, una de electrones primarios y otra de electrones secundarios. Estas señales generan una imagen punto a punto de la muestra, para ello los electrones generados son recolectados por medio de detectores apropiados y son utilizados para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos (monitor TV), de tal forma que cada punto generado por el haz de

electrones, será proyectado directamente como un punto sobre el monitor, lo que producirá una imagen de la topografía de la superficie de la muestra (7, 8).

EDS (Espectrometría de energía dispersada).

Es un analizador de rayos X con el cual se identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra de estudio, de tal manera que se obtienen gráficas (espectros) o imágenes con la distribución encontrada. El EDS tiene un amplio rango de elementos perceptibles que van desde el carbono hasta elementos radiactivos como el uranio; esto se da en superficies planas o en secciones finas de muestra (8).

2.2.2 Perfilometría.

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial en 2 dimensiones y nos permite de manera rápida y sencilla determinar el espesor y la rugosidad de las películas depositadas que pueden ir de unas decenas de nanómetros hasta micrómetros. Esta técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la aguja a medida que se va realizando un barrido lineal horizontal manteniendo una fuerza constante sobre la superficie de la muestra. El perfilómetro tiene incluido un microscopio estereoscópico el cual nos permite posicionar la aguja sobre un punto deseado de la muestra. La aguja se debe colocar un poco antes de la frontera entre el escalón formado por la película y la parte sin película, para que el barrido se lleve a cabo en ambas partes y así conocer el espesor de la película depositada (9).

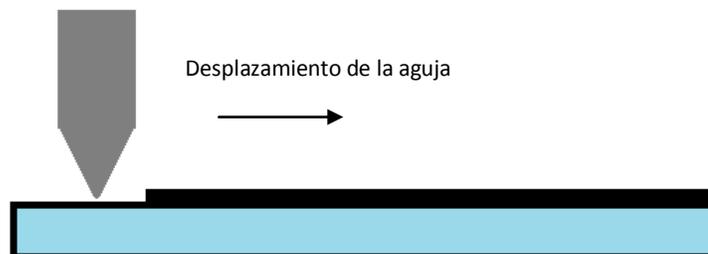


Imagen 2.2. Forma del desplazamiento de la aguja del perfilómetro sobre la muestra.

2.2.3 Difracción de rayos X.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con alta energía y corta longitud de onda, comparable a los espacios interatómicos de los sólidos.

La difracción de los rayos X se presenta cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente (electrones de átomos o iones), que son capaces de dispersar una onda y están separados por distancias comparables en

magnitud a la longitud de la onda dispersada. La difracción también es consecuencia de las relaciones establecidas entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos. Entre estas relaciones se encuentran la interferencia constructiva, que es el reforzamiento de las ondas dispersadas, pues suman sus amplitudes debido a que están en fase (los máximos y mínimos coinciden). Otra de las relaciones es la interferencia destructiva, pues las ondas no están en fase, obteniéndose como resultado la anulación de las amplitudes.

La difracción de los rayos X está apoyada en la Ley de Bragg, donde se relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. La ley de Bragg se cumple para interferencias constructivas, si no se cumple implica que es una interferencia no constructiva.

$$\text{Ley de Bragg } n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

- n : orden de difracción (cualquier entero, siempre y cuando $n < 1$).
- d_{hkl} : distancia interatómica.

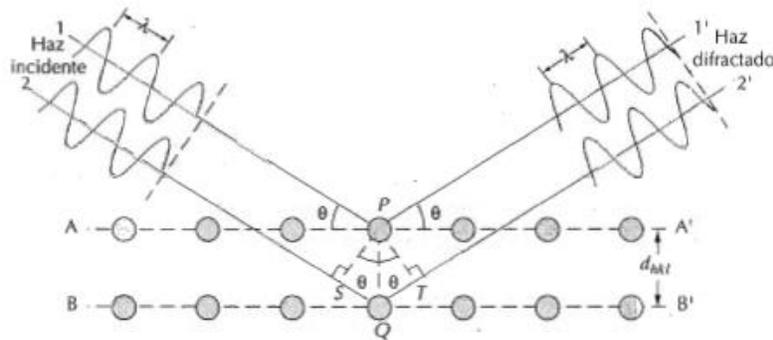


Imagen 2.3. Difracción de los rayos X por los planos atómicos A-A' y B-B' (10).

Cabe señalarse que la Ley de Bragg no describe totalmente la difracción en cristales reales, pues se aplica a celdas unitarias donde los átomos están sólo en los vértices.

El difractómetro de polvos fue el utilizado para realizar los difractogramas, el cual determina los ángulos en los que ocurre la difracción en las muestras pulverizadas, para así hacer su caracterización (10).

2.2.4 Espectrometría UV-vis.

La espectrofotometría UV-Visible es un método óptico que permite hacer análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos en solución o en película delgada. Tiene como principio de medición la absorción y/o transmisión de energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia. Se dice que es un método espectroscópico porque se basa en la medida de la intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante. Cabe mencionarse que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración del compuesto. El rango del espectro de la energía utilizada es de la ultravioleta a la visible que va desde 195 hasta 780 nm.

Como ya se mencionó, esta técnica se basa en la absorción de energía luminosa la cual puede ser almacenada en forma de energía interna. Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto de un estado basal a uno de mayor energía o excitado, absorbiéndose únicamente la energía que permita realizar ese salto. Cada molécula tiene una serie de estados excitados como consecuencia de la absorción a diferentes longitudes de onda, lo que hace que se forme el espectro de absorción característico. Finalmente la energía absorbida es liberada hasta regresar al estado basal inicial.

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

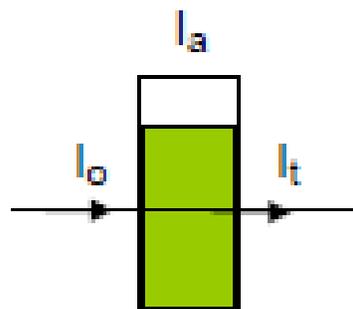


Imagen 2.4. Absorción de un haz de luz.

Ahora bien, la transmitancia es la relación de la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que se ha atravesado la muestra (I_t) y la que incidió sobre ella (I_0). Se representa en porcentaje de la siguiente manera: $\% T = (I_t/I_0) * 100$. La relación entre la transmitancia y la concentración no es lineal.

La absorbancia es la cantidad de luz absorbida por una muestra y se define como: $A = \log 1/T = -\log (I_t/I_0)$. La cantidad absorbida de luz depende de la distancia que atraviesa la luz a través del compuesto y de su concentración.

Para hacer estas medidas se emplean espectrofotómetros, los cuales pueden ser de haz simple y de doble haz. En nuestro caso se utilizó uno de doble haz lo que permitió una mayor estabilidad, mayor exactitud y reducción del número de pasos

de la medición en comparación con uno de un solo haz. Los espectrofotómetros tienen dos escalas: la fotométrica, donde se localiza la transmitancia y la absorbancia, su alcance es de 0-100% T y 0-2 α respectivamente, y la escala de medición de longitud de onda cuyo alcance va de 190 a 900 nm (11).

Los espectrofotómetros constan de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente que contenga la muestra, preferentemente de cuarzo.
4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.

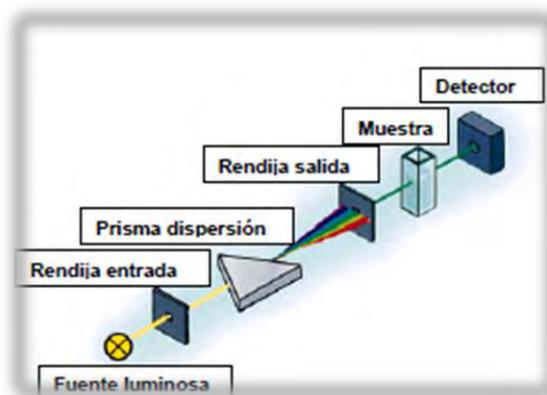


Imagen 2.5. Modo de operación de un espectrofotómetro (12).

Finalmente la operación del espectrofotómetro es de la siguiente manera: se mide primeramente la absorbancia del disolvente utilizado (blanco) al cual se le asigna un valor de cero, de tal manera que la intensidad incidente y la transmitida sean iguales ($I_o = I_t$) y por lo tanto la absorbancia es cero. En seguida se inserta la muestra en la segunda celda para determinar la absorbancia del compuesto, para posteriormente realizar las pertinentes comparaciones (12).

Referencias.

1. N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain; ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution Properties; Current Applied Physics 30 (2012) 1-5.
2. D. Perednis, L. J. Gauckler; Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis; Journal of Electroceramics 14 (2005) 103-111.
3. P. S. Patil; Versatility of chemical spray pyrolysis technique; Materials Chemistry and Physics 59 (1999) 185-198.
4. A. Kinbara, E. Kusano, I. Kondo; Fundamentals of plasma and sputtering processes; Vacuum 51 (1998) 475-478.
5. P.J. Kelly, R.D. Arnell; Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications; Vacuum 56 (2000) 159-172.
6. V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickynganova, K. Schtereva, E. Vavrinsky; Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films; Thin Solid Films 515 (2007) 8756-8760.
7. M. J. Yacamán, J. Reyes G; Microscopía electrónica, Una misión del microcosmos; 1era Edición, Fondo de cultura económica, México (1995) 34-39.
8. G. González M, M. E. Noguez A; Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos, 1era Edición, UNAM, México (2006) 40-41, 47-48.
9. W. R. Runyan; Semiconductor measurements and instrumentation; McGraw- Hill, New York (1975) 181.
10. W. D. Callister Jr., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales; 8va Edición, Wiley, New Jersey (2010) 55-59.
11. Boletín La guía MetAs, Metrología óptica, espectrofotómetros de UV-Visible; 4 (2007) 1-6.
12. N. A. Díaz, J. A. Bárcena, E. Fernández, A. Galván, J. Jorrín, J. Peinado, F. T. Meléndez-Valdés, I. Túnez; Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas; 2006.

3. Desarrollo experimental.

El depósito de las películas de óxido de zinc con nanopartículas de oro y platino se lleva a cabo en dos pasos, en el primero se hace el depósito del óxido de zinc sobre un sustrato de vidrio y en el segundo se lleva a cabo el depósito del oro o el platino según sea el caso.

Para el depósito del óxido de zinc y el depósito del platino, se utiliza la técnica de rocío pirolítico neumático, mientras que para el depósito del oro se usa la técnica de sputtering.

En la técnica de rocío pirolítico, es necesaria la preparación de las soluciones a rociar, la cual se describirá a continuación.

Para la depósito del óxido de zinc, es necesaria una solución de acetato de zinc, que servirá como precursora, pues al estar en contacto con el sustrato caliente (450°) y el oxígeno atmosférico, se lleva a cabo la reacción de oxidación, lo que tiene como producto, la formación de la película de óxido de zinc sobre el sustrato de vidrio.

3.1. Preparación de las soluciones.

Para la preparación de esta solución, se utilizó acetato de zinc ((CH₃COO)₂Zn*2H₂O; Sigma-Aldrich, 98 % de pureza) y agua desionizada. La solución tiene una concentración de 0.2 M que fue elegida en función de experimentaciones anteriores (1).

Para determinar la cantidad de acetato de zinc para preparar la solución se usó la siguiente ecuación:

$$\left(X \frac{\text{mol Ac. Zn}}{\text{L sol.}}\right) \left(\frac{X \text{ g Ac. Zn}}{1 \text{ mol Ac. Zn}}\right) (X \text{ L sol.}) = X \text{ g Ac. Zn}$$

Ahora bien, como la concentración que se utilizó en nuestro caso fue de 0.2 M y el volumen fue de 250 mL, la cantidad de acetato de zinc fue la siguiente.

$$\left(0.2 \frac{\text{mol Ac. Zn}}{\text{L sol.}}\right) \left(\frac{219.5 \text{ g Ac. Zn}}{1 \text{ mol Ac. Zn}}\right) (0.25 \text{ L sol.}) = 10.975 \text{ g Ac. Zn}$$

La cantidad determinada de acetato de zinc se pesó en una balanza analítica y posteriormente se aforó a 250 mL con agua desionizada. Ya preparada la solución, se vierte en una matraz Erlenmeyer para su futura utilización.

Para el caso de la solución de platino, se usó como precursor, acetilacetato de platino (II) ($C_{10}H_{14}O_4Pt$, 97% de pureza, Aldrich Chem. Co.) con una concentración de $1 \cdot 10^{-3}$ M; la cantidad de acetilacetato de platino usada fue la siguiente para una cantidad de 100 mL.

$$\left(1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol Ac. ac. Pt}}{\text{L sol.}}\right) \left(\frac{393.31 \text{ g Ac. ac. Pt}}{1 \text{ mol Ac. ac. Pt}}\right) (0.1 \text{ L sol.}) = 0.0393 \text{ g Ac. ac. Pt}$$

El acetilacetato de platino se vertió al matraz aforado de 100 mL y se aforó con una mezcla al 50% v/v de acetona en agua, con el propósito de ayudar a una disolución del acetilacetato.

De igual manera que la solución de acetato de zinc, se vertió en un matraz Erlenmeyer para su posterior utilización.

3.2. Preparación de los sustratos.

Los sustratos donde se depositaron las películas fueron de vidrio Corning. Se prepararon sustratos de tres diferentes tamaños. El más grande de (2.5 x 1.25 cm) es el que sirvió para hacer las pruebas de degradación, aclarando que se usan dos sustratos por muestra, estando unidos vidrio con vidrio para que la película esté expuesta. El sustrato mediano (1 x 1 cm aprox.) tiene como propósito ser utilizado para la caracterización de las películas, como la medición de espesor, rugosidad y transmitancia. El tercer sustrato (0.5 x 0.5 cm) se utilizó para cubrir una parte del sustrato mediano con la finalidad de formar un escalón al momento de depositar la película. De esta manera, sobre ese sustrato queda una parte con película y otra sin película formando dicho escalón.

Los sustratos de vidrio se obtienen de portaobjetos, que fueron cortados previamente con un lapicero con punta de diamante. Una vez cortados los sustratos, se colocan dentro de unos recipientes especiales para su limpieza, cuidando de que no estén pegados pues esto impide una limpieza adecuada.

La limpieza consta de tres pasos en los cuales se adicionan tres diferentes disolventes (uno a la vez) al recipiente y se agita en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Los disolventes utilizados fueron tricloroetileno, acetona y metanol, en el orden mencionado.

Los primeros dos se desechan en recipientes especiales para ello, mientras que el metanol se deja en el recipiente para evitar que los sustratos vuelvan a ensuciarse mientras se secan. Los sustratos se secan con nitrógeno a presión.

Al término del secado de los sustratos, se procedió a marcarlos con un número en la parte inferior derecha, con un lapicero con punta de diamante, para su identificación.

Finalmente se pesaron los sustratos grandes, por pares, para determinar la cantidad en mg de película depositada y a continuación se barnizaron los sustratos con grafito disuelto en alcohol isopropílico en la cara en la que se marcaron los números, esto con el fin de evitar que el estaño líquido se quede adherido al sustrato.

Para el depósito, los sustratos chicos se colocaron sobre una parte de los sustratos medianos, con el objetivo de evitar que se depositara óxido de zinc en esa parte y así poder medir el espesor de las películas. Debido a que los depósitos se hicieron en dos pasos, fue necesario pegar los sustratos escalones con pintura de plata sobre los sustratos medianos, para evitar que se depositara metal dopante sobre la parte protegida del escalón.

3.3. Depósito de las películas.

Una vez listos los sustratos y las soluciones para el depósito, se procedió a realizar el mismo.

El depósito de las películas, como antes se mencionó, fue llevado a cabo en dos pasos.

El primer paso fue el depósito de la película de óxido de zinc mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. Para este primer paso se mantuvieron constantes todos los parámetros de depósito, como son la concentración de la solución de acetato de zinc (0.2 M), la temperatura de depósito (450 °C, elegida con base en experimentos anteriores), el flujo de aire ($F_g=835$ mL/min) y el flujo de solución ($F_s=5.3$ mL/min), elegidos para garantizar un buen depósito en los sustratos, así como evitar que se volaran los mismos del baño de estaño al momento del depósito. De igual manera el tiempo de rocío de la solución sobre los sustratos fue de 15 minutos por muestra.

Para el segundo paso en el caso del oro, el depósito se realizó mediante la técnica de sputtering debido a cuestiones de disponibilidad del reactivo. El depósito se llevó a cabo teniendo fijos parámetros como la presión de vacío (0.03 mbar) y la presión de argón (0.12 mbar), mientras que el espesor de la película de oro depositada fue el parámetro que varió.

El depósito del platino se llevó a cabo mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. Los parámetros de depósito se mantuvieron constantes como en la

primera parte del depósito, la única variación fue el tiempo de rocío de la solución de platino sobre los sustratos.

A continuación se muestra una tabla con las diferentes muestras, su nomenclatura y el parámetro que varió.

Tabla 3.1. Nomenclatura de muestras y parámetro variable.

ORO		PLATINO	
nomenclatura	Espesor (nm)	nomenclatura	t depósito (min)
MZA1	0	MZP1	0
MZA2	0.4	MZP2	2
MZA3	0.9	MZP3	4
MZA4	1.3	MZP4	6
MZA5	1.8	MZP5	8
MZA6	2.4	MZP6	10
MZA7	3	MZP7	15
		MZP8	20

Al término de los depósitos, se procedió a quitarle el grafito remanente a los sustratos así como el estaño que estuviera pegado, para posteriormente pesarlo y conocerla masa de las películas depositadas.

3.4. Caracterización.

Las películas sintetizadas fueron caracterizadas mediante la determinación de varias propiedades.

El espesor de las películas y su rugosidad se determinó con el perfilómetro Sloan Dektac IIA; la transmitancia de las películas se determinó con un espectrofotómetro UV-vis (Perkin Elmer Lambda 35). La transmitancia se determinó para poder obtener por medio de ella un valor de la brecha prohibida (gap), con el fin de conocer si se modificó debido al dopante depositado.

La morfología de las películas fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como la cantidad de dopante en porcentaje atómico, en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F).

Finalmente se determinó la estructura del óxido de zinc y de sus dopantes mediante difracción de rayos X con un difractómetro de polvos (Bruker D8 Advance, $\text{CuK}\alpha 1\text{-}1.5406 \text{ \AA}$).

3.5. Degradación del colorante anaranjado de metilo.

Para realizar el estudio de la actividad fotocatalítica de las películas, éstas se sometieron a pruebas de degradación del colorante anaranjado de metilo. La concentración del colorante utilizado fue de $1 \cdot 10^{-5}$ M. Para las pruebas de degradación se vertieron 10 mL de colorante en viales de borosilicato de 15 mL de capacidad, posteriormente se colocan dentro las películas (por pares) unidas por el lado del vidrio, a manera que la película de óxido de zinc con las nanopartículas metálicas quedara expuesta por ambos lados del sustrato.

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo en un pequeño reactor consistente en una lámpara UV de 7 watts, un portamuestras y una cubierta (tubo de PVC) para evitar que la radiación proveniente de la lámpara escapara al exterior.

Las muestras se colocaron en el portamuestras que posteriormente se introdujo al reactor, inmediatamente después se encendió la lámpara UV para irradiar las muestras.

La degradación se llevó a cabo por periodos de 30 minutos, hasta completar un tiempo total de 3 horas (6 periodos). Entre un periodo y otro, se midió la absorbancia de las muestras mediante un espectrofotómetro UV-vis (Perkin Elmer Lambda 35) para determinar el pseudorden de la rapidez de la reacción y el porcentaje de degradación del colorante.

Para el estudio de un posible decaimiento en la actividad de las películas, éstas se sometieron a 5 ciclos de degradación, sin un pre o post tratamiento.

Referencias.

1. M. Bizarro, A. Sanchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso, A. Ortiz; Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties; Catalysis Today 166 (2011) 129-134.

4. Resultados y análisis de resultados

4.1. Caracterización.

4.1.1. Cantidad de película.

Para determinar la cantidad de película que se depositó en los sustratos se calculó la diferencia en peso (mg) de los sustratos ya depositados con las películas y los sustratos limpios al inicio del depósito.

Los resultados se muestran a continuación.

Para las muestras de platino tenemos.

Tabla 4.1. Cantidad de película depositada de ZnO/Pt sobre los sustratos.

	Masa (g)
Muestra	Masa película (± 0.1 mg)
MZP1	0.7
MZP2	3.1
MZP3	2.7
MZP4	3
MZP5	2.9
MZP6	3.3
MZP7	4
MZP8	4.7

Análogamente para las muestras de oro se tienen los siguientes resultados.

Tabla 4.2. Cantidad de película depositada de ZnO/Au sobre los sustratos.

Muestra	Masa (g)
	Masa película (± 0.1 mg)
MZA1	3.2
MZA2	2.2
MZA3	2.7
MZA4	3.1
MZA5	6.3
MZA6	3.9
MZA7	4.8

4.1.2. Perfilometría.

Mediante perfilometría se determinó el espesor de las películas depositadas, así como la rugosidad de las mismas. Para la determinación de estas propiedades, fue necesario realizar tres diferentes mediciones de tal manera que el promedio de dichas mediciones es el que se tomó en cuenta.

Películas dopadas con platino.

Tabla 4.3. Espesor y rugosidad de películas de ZnO/Pt.

Muestra	Espesor (Å)	Rugosidad (Å)
MZP1	3589	364
MZP2	25100	422
MZP3	14558	202
MZP4	23328	611
MZP5	23741	490
MZP6	7090	94
MZP7	9671	195
MZP8	15775	483

Tabla 4.4. Espesor y rugosidad de películas de ZnO/Au.

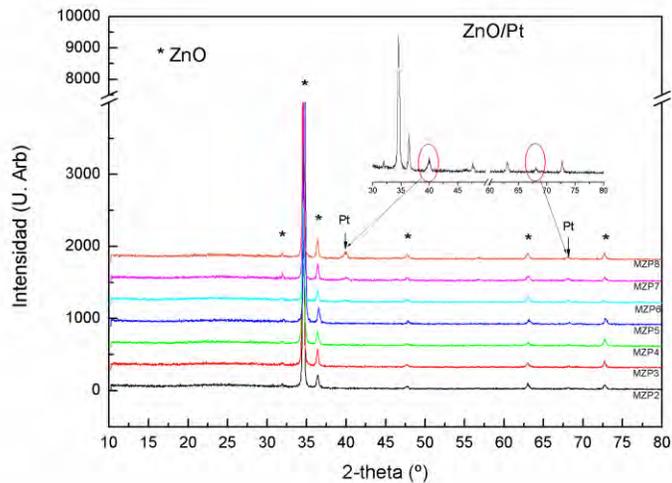
Muestra	Espesor (Å)	Rugosidad (Å)
MZA1	5802	254
MZA2	11190	525
MZA3	15353	367
MZA5	9956	938
MZA6	11632	4319
MZA7	9793	247

Cabe aclarar que para la muestra MZA4 fue imposible realizar la determinación del espesor y la rugosidad de la película, debido a que el sustrato chico se despegó del sustrato mediano al momento del depósito, evitando así la formación del escalón, indispensable para estas mediciones. Pero sí se utilizó para las demás pruebas.

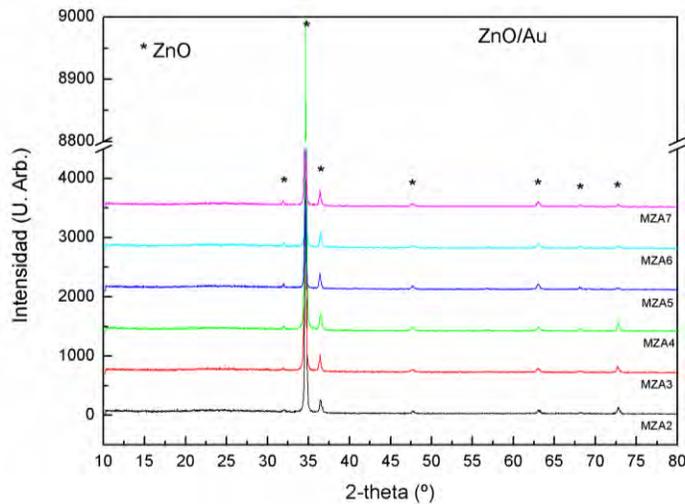
Es necesario aclarar que los espesores de las películas variaron entre 1.5 y 0.5 micras, debido a ligeras variaciones en los parámetros de depósito, así como a perturbaciones en el sistema.

4.1.3. Difracción de rayos X.

Para poder determinar la formación de películas de óxido de zinc sobre los sustratos y para determinar la presencia de los metales dopantes en las mismas, se procedió a obtener los difractogramas de las diferentes muestras.



Gráfica 4.1. Difractogramas de películas ZnO/Pt.



Gráfica 4.2. Difractogramas de películas ZnO/Au.

La gráfica 4.1 muestra los espectros de rayos X de las películas de ZnO con nanopartículas de platino; éstas se presentan acomodadas de abajo hacia arriba en orden ascendente de tiempo de rocío de platino. Las muestras mostradas van de la MZP2 a la MZP8. Como se alcanza a apreciar, a bajos tiempos de rocío de la solución de platino, la presencia de éste es imperceptible en el espectro de rayos X y conforme aumenta el tiempo de rocío la presencia del platino se manifiesta con la aparición de los picos correspondientes a dicho metal localizados en los ángulos 39.8 y 67.5.

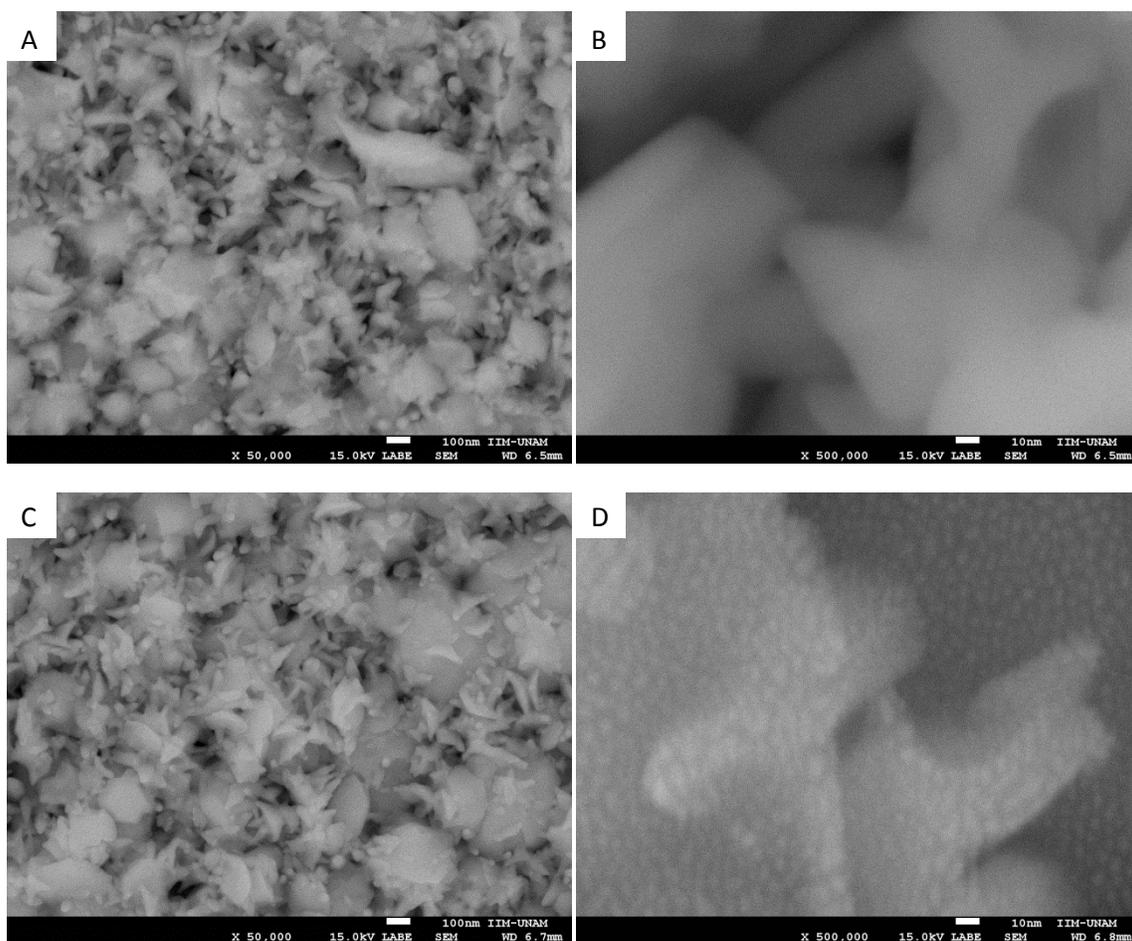
Las muestras de ZnO con nanopartículas de oro de igual manera se presentan en orden ascendente de espesor de la capa de oro de abajo hacia arriba en la gráfica 4.2. En este caso la presencia de oro es imperceptible en los espectros de rayos

X, posiblemente debido a que la pequeña cantidad depositada está fuera de los límites de detección del equipo.

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para observar la morfología formada por el óxido de zinc sobre los sustratos y para observar si las nanopartículas producían algún cambio en esa estructura. De manera simultánea también se llevó a cabo una espectroscopía de energía dispersada (EDS) en todas las muestras, con el fin de determinar si se encontraban presentes los metales dopantes y la cantidad en la que estaban presentes.

En las imágenes mostradas a continuación se puede apreciar que la morfología de las películas con nanopartículas de oro no se modifica de manera importante en comparación con las de óxido de zinc solo (imágenes A, óxido de zinc solo y C óxido de zinc con oro).



Imágenes SEM. A y B) ZnO puro, C y D) MZA6, ZnO/Au.

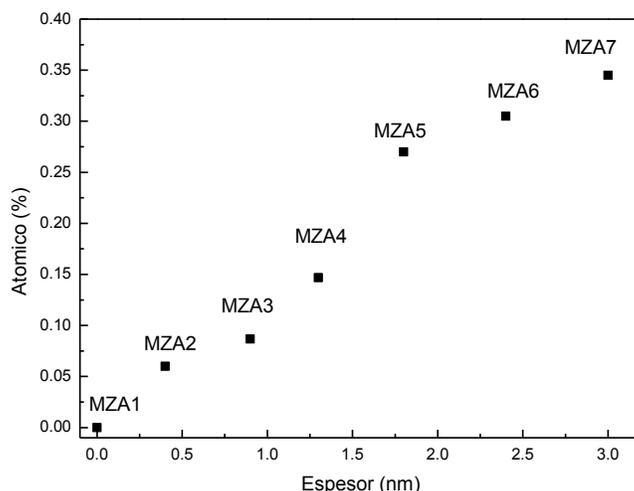
Sin embargo, al realizar un aumento mucho mayor a dichas imágenes (500,000 X), es posible apreciar pequeños puntos blancos sobre la superficie de las muestras con oro (imagen D) que no se observaron en las de óxido de zinc puro (imagen B). Con esto se concluye que efectivamente hay nanopartículas de oro de 5 nm de diámetro aproximadamente sobre las películas de ZnO.

Al efectuarse los análisis de EDS se confirmó la presencia de oro obteniéndose un porcentaje muy pequeño, como se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 4.5. Porcentajes atómicos de las muestras dopadas con Au.

Clave	% Atómico Au
MZA1	0
MZA2	0.06
MZA3	0.09
MZA4	0.15
MZA5	0.27
MZA6	0.31
MZA7	0.35

La tendencia en la cantidad de oro depositado va aumentando de manera lineal.



Gráfica 4.3. Tendencia de la cantidad de oro depositada en las películas.

Para el caso del platino, sí se alcanza a apreciar el platino depositado en las imágenes de SEM y va aumentando según el tiempo de depósito. Conforme aumenta la cantidad de platino se puede apreciar una mayor cantidad de puntos blancos, los cuales corresponden al platino depositado. Las nanopartículas de platino se van agregando a medida que se aumenta el tiempo de depósito, por lo

que se ve un aumento en su tamaño que va de unos 5 nm para 6 minutos de depósito hasta 30 nm aproximadamente para aquella con 20 minutos de depósito.

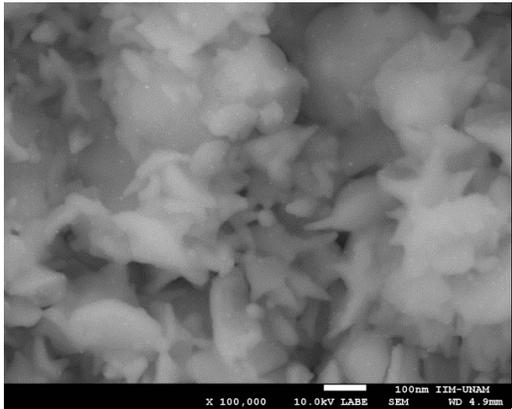


Imagen 4.1. Imagen SEM muestra MZP3

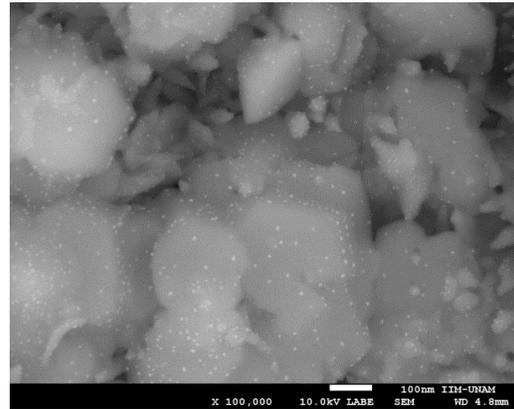


Imagen 4.2. Imagen SEM muestra MZP4

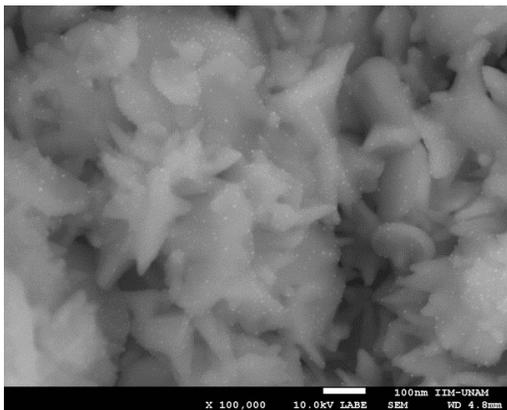


Imagen 4.3. Imagen SEM muestra MZP5

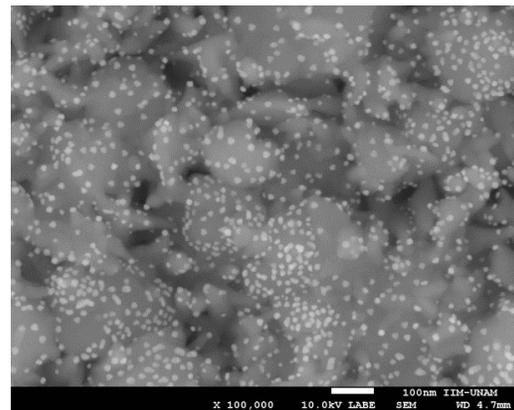


Imagen 4.4. Imagen SEM muestra MZP6

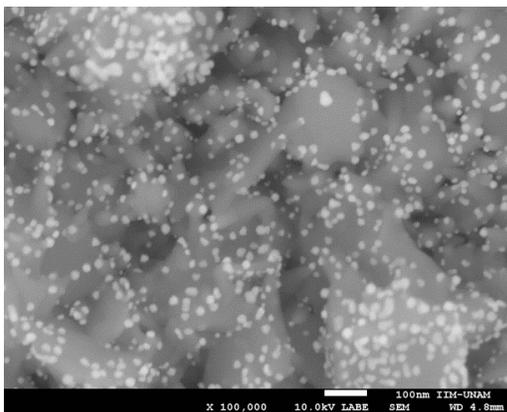


Imagen 4.5. Imagen SEM muestra MZP7

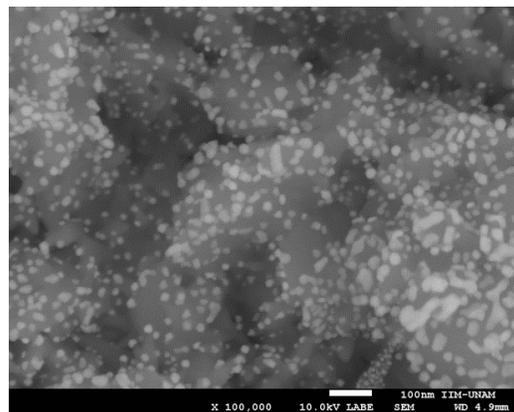


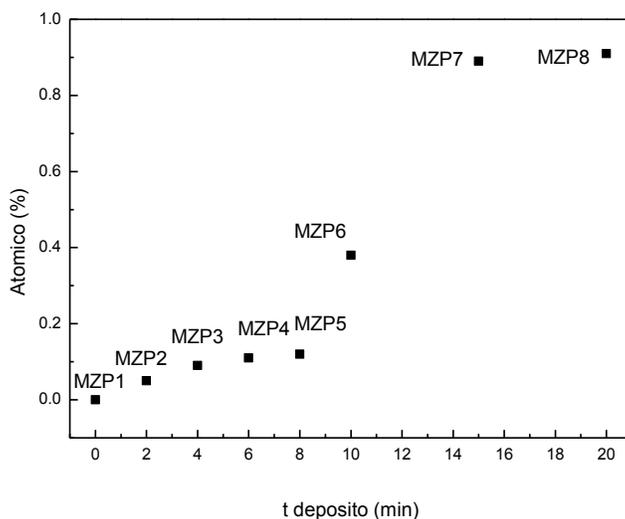
Imagen 4.6. Imagen SEM muestra MZP8

El EDS realizado a las muestras de ZnO con nanopartículas de platino arrojó los siguientes resultados de la cantidad depositada del mismo sobre las películas de óxido de zinc.

Tabla 4.6. Porcentajes atómicos de las muestras dopadas con Pt

Clave	% Atómico Pt
MZP1	0.00
MZP2	<0.09
MZP3	0.09
MZP4	0.11
MZP5	0.12
MZP6	0.38
MZP7	0.89
MZP8	0.91

En este caso no se muestra una tendencia lineal como se esperaba, esto puede ser debido a perturbaciones en el sistema de depósito, tal y como se presentaron cuando se realizó el depósito de las películas de óxido de zinc.



Gráfica 4.4. Tendencia de la cantidad de platino depositada en las películas.

4.1.5. Transmitancia de películas.

El óxido de zinc tiene una brecha prohibida (gap) de 3.27 eV y como se ha encontrado en publicaciones recientes (1), ésta puede variar en función de los dopantes adicionados al mismo.

Para la determinación del gap se utilizó la técnica de transmitancia, que es una forma indirecta de determinarlo, basada en la Ley de Lambert-Beer para la absorción de la luz por parte de un cuerpo sólido.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde

- I_0 = Intensidad inicial de la luz.
- I = Intensidad de la luz después de atravesar el material
- α = Coeficiente de absorción.
- d = Espesor de la muestra.

En el apéndice 1 se muestra el desarrollo de la ecuación 4.1, y el procedimiento para obtener la brecha prohibida (a).

Se determinó la brecha prohibida para todas las muestras con platino y oro y los resultados se muestran en la tabla 4.7.

Platino.

Tabla 4.7. Valor de la brecha prohibida para las muestras con Pt.

Muestra	Gap (eV)	% Atómico Pt
MZP1	3.29	0
MZP2	3.25	<0.09
MZP3	3.24	0.09
MZP4	3.25	0.11
MZP5	3.25	0.12
MZP6	3.25	0.38
MZP7	3.2	0.89
MZP8	3.18	0.91

En este caso, se puede notar que la película MZP1, que no contiene platino, tiene un gap muy cercano al reportado en la literatura.

(a) M. Fox, Optical properties of solids; 1era Edición, Oxford University Press, New York (2001) 58-59.

De manera análoga, se determinó el valor de la brecha prohibida para las películas con oro, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 4.8. Valor de la brecha prohibida para las muestras con Au.

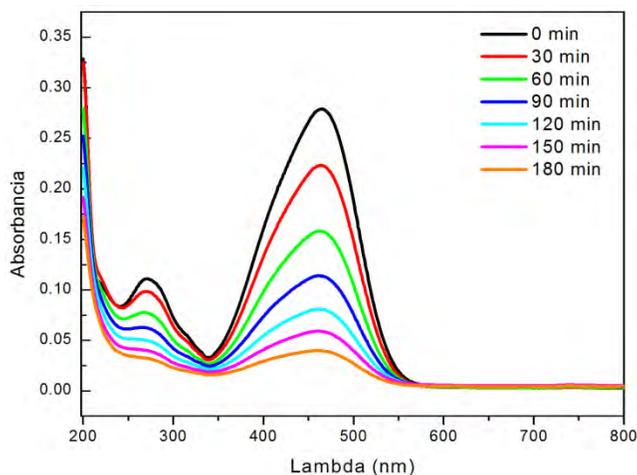
Muestra	Gap (eV)	% Atómico Au
MZA1	3.27	0
MZA2	3.24	0.06
MZA3	3.19	0.09
MZA4	3.17	0.15
MZA5	3.16	0.27
MZA6	3.23	0.31
MZA7	3.25	0.35

Los cambios mostrados en la brecha prohibida de las películas con oro o platino no son significativos, por lo que no se puede asegurar que son debidos a la presencia de dichos metales.

4.2. Degradación del colorante.

Las películas de ZnO con nanopartículas de oro y platino se utilizaron para realizar pruebas de degradación del colorante anaranjado de metilo. Las muestras fueron irradiadas con luz ultravioleta. Estas pruebas se llevaron a cabo durante periodos de tiempo de 30 minutos con un tiempo total de 3 horas de degradación. Las pruebas de degradación se repitieron durante 5 ciclos usando las mismas películas sin realizarle un post tratamiento. De los resultados obtenidos se calculó la constante cinética (k) y los porcentajes de degradación. El propósito de los ciclos de degradación es identificar si las películas pierden actividad en función de los ciclos de reuso.

Para la degradación del colorante todas las muestras mostraron el siguiente comportamiento.



Gráfica 4.5. Tendencia en la degradación del colorante en función del tiempo.

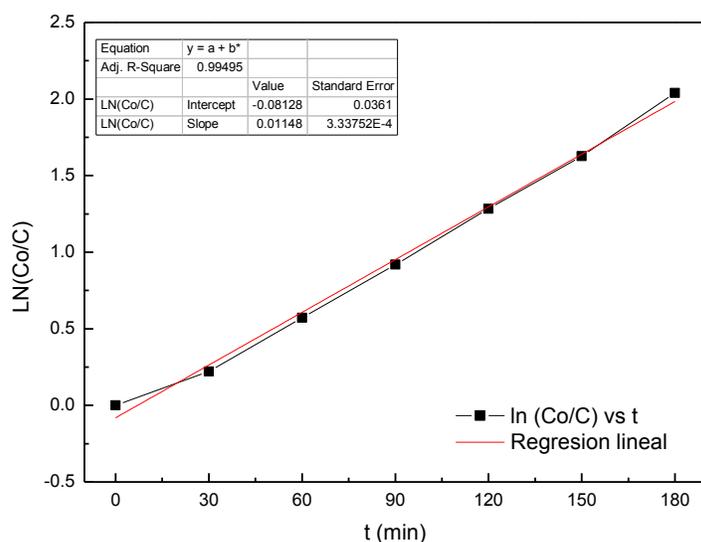
Una vez que se obtuvieron los perfiles de degradación, se procedió a realizar el tratamiento de los datos obtenidos para determinar el porcentaje de degradación, así como la constante cinética de la degradación.

Para determinar el porcentaje de degradación se utilizó la siguiente relación.

$$\% Deg. = \left(1 - \left(\frac{C_0}{C} \right) \right) * 100 \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde C_0 es la concentración inicial del colorante y C es la concentración a un tiempo t . Se usa como valor de la concentración final, el punto máximo de cada espectro de absorción a su respectivo tiempo y como concentración inicial el punto máximo del espectro de absorción al tiempo cero. De esta manera podemos obtener el porcentaje de degradación del colorante.

La constante cinética se obtuvo del valor de la pendiente de la gráfica $\ln (C_0/C)$ vs t , pues la reacción ajusta a una cinética de primer orden.



Gráfica 4.6. Determinación de la constante cinética de la degradación del colorante.

Los resultados del porcentaje de degradación final y de la constante cinética para la degradación del colorante anaranjado de metilo, para los 5 ciclos con las películas de ZnO/Au y ZnO/Pt se muestran enseguida.

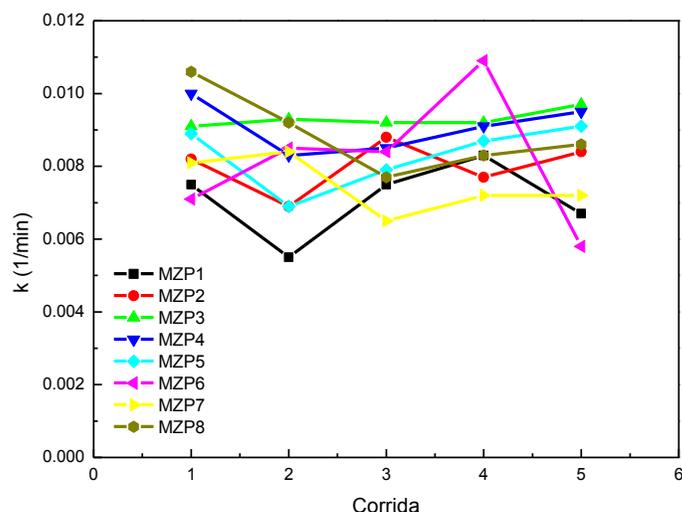
Platino.

Tabla 4.9. Valor de las constantes cinéticas para los 5 ciclos de las muestras dopadas con Pt.

Corrida	K (1/min)							
	MZP1	MZP2	MZP3	MZP4	MZP5	MZP6	MZP7	MZP8
1	0.0075	0.0082	0.0091	0.01	0.0089	0.0071	0.0081	0.0106
2	0.0055	0.0069	0.0093	0.0083	0.0069	0.0085	0.0084	0.0092
3	0.0075	0.0088	0.0092	0.0085	0.0079	0.0084	0.0065	0.0077
4	0.0083	0.0077	0.0092	0.0091	0.0087	0.0109	0.0072	0.0083
5	0.0067	0.0084	0.0097	0.0095	0.0091	0.0058	0.0072	0.0086

Tabla 4.10. Porcentajes de degradación para los 5 ciclos de las muestras dopadas con Pt.

Corrida	Degradación (%)							
	MZP1	MZP2	MZP3	MZP4	MZP5	MZP6	MZP7	MZP8
1	73	77	79	83	79	74	77	85
2	62	71	80	77	70	78	78	81
3	74	79	81	78	76	77	70	76
4	76	75	80	81	79	86	73	78
5	72	78	82	81	80	64	73	79



Gráfica 4.7. Tendencia de la constante cinética en función de las corridas.

Como se puede ver en la gráfica 4.7, las muestras con nanopartículas de platino no muestran una mejora tan notable en la actividad que la de óxido de zinc puro (MZP1), además de su variación en los valores obtenidos de las constantes cinéticas. También con base en esta gráfica se puede notar que la película que mostró un mejor comportamiento es la MZP3, debido a que su actividad durante los ciclos de degradación no varió mucho y además tiene un valor de la constante de degradación por encima del valor promedio de la película sin dopar que fue de 0.0075 1/min. Esta muestra contiene el 0.09 % atómico de Pt, concluyendo que este porcentaje de platino fue el óptimo.

Oro.

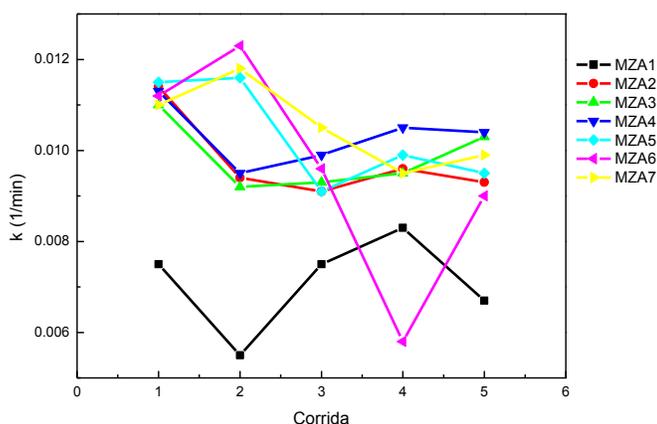
Para las muestras dopadas con oro se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 4.11. Valor de las constantes cinéticas para los 5 ciclos de las muestras dopadas con Au

Corrida	k (1/min)						
	MZA1	MZA2	MZA3	MZA4	MZA5	MZA6	MZA7
1	0.0075	0.0114	0.011	0.0113	0.0115	0.0112	0.011
2	0.0055	0.0094	0.0092	0.0095	0.0116	0.0123	0.0118
3	0.0075	0.0091	0.0093	0.0099	0.0091	0.0096	0.0105
4	0.0083	0.0096	0.0095	0.0105	0.0099	0.0058	0.0095
5	0.0067	0.0093	0.0103	0.0104	0.0095	0.009	0.0099

Tabla 4.12. Porcentajes de degradación para los 5 ciclos de las muestras dopadas con Au.

Corrida	Degradación (%)						
	MZA1	MZA2	MZA3	MZA4	MZA5	MZA6	MZA7
1	73	87	86	87	87	87	86
2	62	80	81	82	87	89	88
3	74	80	81	83	80	82	85
4	76	82	82	84	84	65	83
5	72	80	84	85	82	80	83



Gráfica 4.8. Tendencia de la constante cinética en función de las corridas.

Para el caso del oro se encontró que las películas tienen mejores propiedades fotocatalíticas, evidenciado por la mejora en la constante cinética en comparación con el óxido de zinc puro; así como la estabilidad alcanzada en la degradación del colorante a través de los diferentes ciclos de degradación.

Las películas con nanopartículas de oro que mostraron el mejor comportamiento fueron la MZA4 y la MZA5, con 0.15 y 0.23 % atómico respectivamente. De estas películas se eligió a una para realizar su reproducción y para hacer pruebas de degradación irradiando las muestras con diferentes tipos de luz, para evaluar su eficacia bajo diferentes condiciones en cuanto al espectro de emisión de la luz irradiada.

La película elegida fue la MZA5, debido a que no presentó caída en la constante cinética en los primeros dos ciclos de degradación, así como a la estabilidad mostrada.

Una vez elegida esta muestra (MZA5) se realizaron varios depósitos bajo las mismas condiciones de flujo de solución, flujo de aire, temperatura, concentración de la solución y espesor de la capa de oro depositada, con el fin de obtener varias

muestras con las mismas características que la elegida. En total se depositaron 5 películas con esas características siendo de la MZAB1 a la MZAB5, cabe aclararse que la película MZAB5 sólo contiene ZnO.

Las películas MZAB1 a MZA4 se sometieron nuevamente a 5 ciclos de degradación del colorante anaranjado de metilo usando dos tipos diferentes de luz, la luz blanca (sin contribuciones UV) y la luz solar. Las películas fueron irradiadas con el tipo de luz que se muestra a continuación.

Tabla 4.13. Muestra y tipo de luz con la que fue irradiada.

Nomenclatura	Luz irradiada
MZAB1	blanca
MZAB2	solar
MZAB3	solar
MZAB4	solar

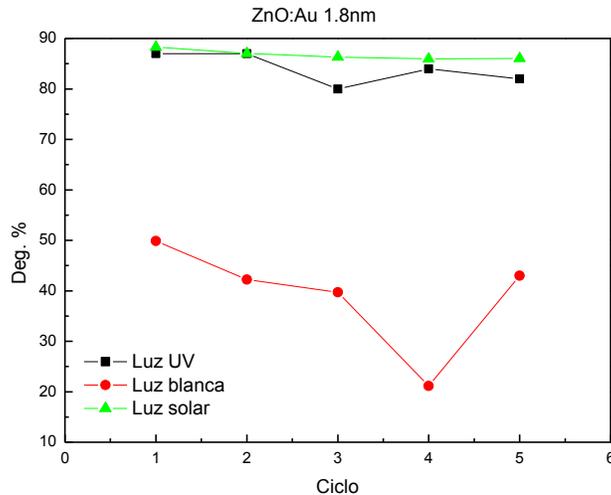
Los ciclos de degradación, de igual manera se llevaron a cabo durante un tiempo de 3 horas midiendo la absorción del colorante cada 30 minutos.

Los resultados obtenidos de los ciclos de degradación se muestran a continuación y corresponden a las muestras MZAB1 para el caso de la luz blanca y MZB3 para el caso de la luz solar.

Tabla 4.14. Porcentajes de degradación para cada ciclo y tipo de luz irradiada

Corrida	% Degradación	
	luz blanca	luz solar
1	50	88
2	42	87
3	40	86
4	21	86
5	43	86

El comportamiento mostrado para la luz solar fue muy bueno, pues la actividad no decayó y el porcentaje de degradación se mantuvo prácticamente constante, alcanzando un porcentaje de degradación máximo del 88 %, mientras que para la luz blanca el porcentaje de degradación fue más bajo, debido a que la luz blanca no tiene contribución ultravioleta, por lo cual la energía absorbida es menor y por lo tanto la cantidad de electrones excitados también es menor.



Gráfica 4.9. Tendencia del porcentaje de degradación para cada tipo de luz irradiada.

Como se puede apreciar en la gráfica de arriba, el porcentaje de degradación para la muestra irradiada con luz solar se mantiene prácticamente constante, mientras que para la luz visible se evidencia una caída en la actividad fotocatalítica, pues los porcentajes de degradación son muy variables.

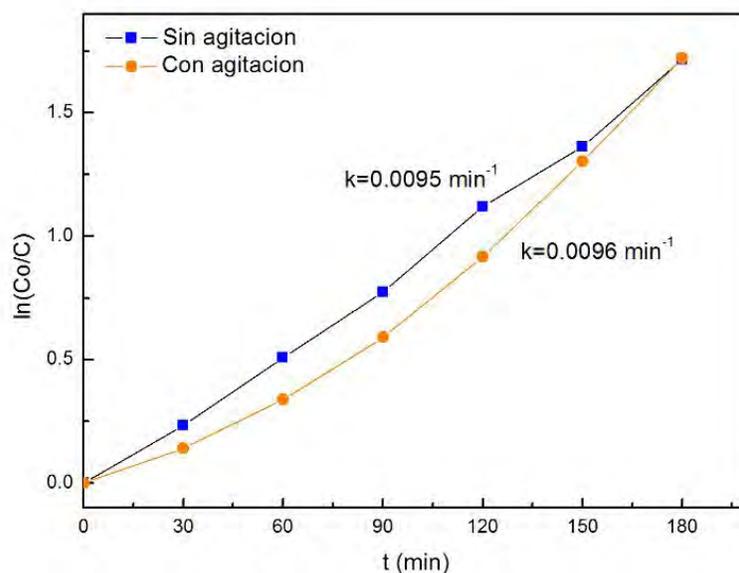
Finalmente se puede notar que la diferencia en la estabilidad y en el porcentaje de degradación se mantiene más constante para la muestra irradiada con luz solar que cuando se irradió con luz UV. Por lo que se puede concluir que las partículas de oro son una buena opción para mejorar la estabilidad y la actividad fotocatalítica de las películas de óxido de zinc para la degradación de colorantes textiles.

Adicionalmente se realizó una prueba de degradación del colorante anaranjado de metilo iluminando con la lámpara UV y el simulador solar, incluyendo agitación. Esto se realizó con el objetivo de notar posibles problemas en la difusión de los productos de la reacción al seno del líquido, lo cual afecta la cinética de la reacción. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación.

Luz UV.

Tabla 4.15. Porcentajes de degradación en muestras irradiadas con luz UV.

t (min)	Muestra	
	UV S/A	UV C/A
	%D	%D
0	0	0
30	21	13
60	40	29
90	54	45
120	67	60
150	74	73
180	82	82



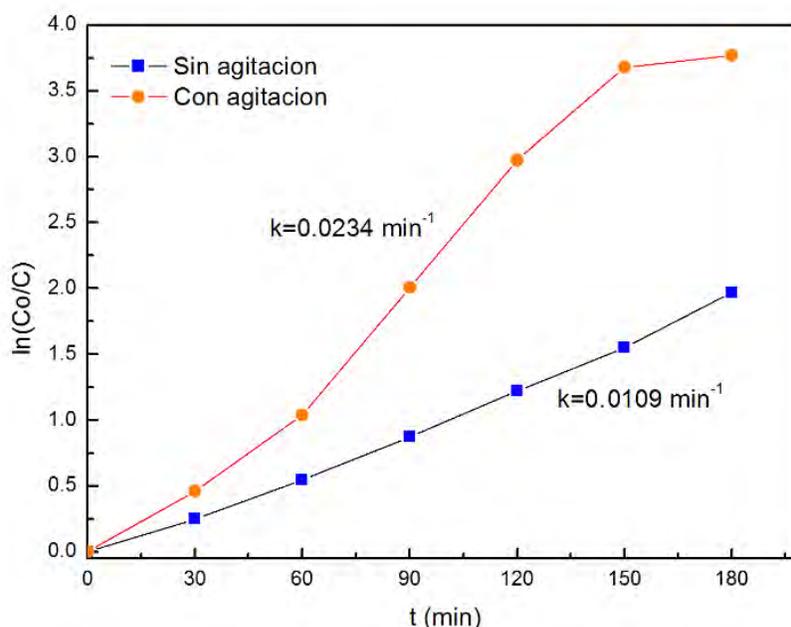
Gráfica 4.10. Pruebas de degradación con luz UV con y sin agitación.

Como se puede apreciar en la tabla 4.15 no se encontraron diferencias significativas en el porcentaje de degradación para las pruebas realizadas con luz ultravioleta con y sin agitación. Esto debido a que en este caso no se presentaron problemas de difusión de los productos al seno del líquido. Como consecuencia de lo anterior en la gráfica 4.10 no se encontraron variaciones significativas en la constante cinética.

Luz solar.

Tabla 4.16. Porcentajes de degradación en muestras irradiadas con luz Solar.

t (min)	Muestra	
	solar S/A	solar C/A
	%D	%D
0	0	0
30	22	37
60	42	65
90	58	87
120	71	95
150	79	97
180	86	98



Gráfica 4.11. Pruebas de degradación con luz solar con y sin agitación.

Los resultados para los porcentajes de degradación con luz solar sí muestran diferencias considerables entre un experimento y otro, con lo que se concluye que en este caso sí se presentaron problemas de difusión de los productos de la reacción. Se puede apreciar en la gráfica 4.11 que la constante de reacción se duplicó, esto se respalda con los datos de degradación obtenidos, pues para la muestra sin agitación se alcanzó un porcentaje de degradación del 86% en 3 h, mientras que en la muestra con agitación se alcanzó en un tiempo de 1.5 h.

El experimento revela que el factor condicionante de la reacción es la cantidad de fotones disponibles para interactuar con el catalizador para que éste a su vez provoque las reacciones redox que decoloran la solución. Cuando la cantidad de fotones es baja (como en el caso de la lámpara UV) la cantidad de producto generado en la superficie del fotocatalizador no afecta la difusión del colorante al seno del líquido, pues esta concentración también es baja. De esta manera nuevas moléculas del colorante alcanzan la superficie de la película iluminada y así continúa la degradación del colorante.

En el caso de las muestras irradiadas con luz solar, al recibir una gran cantidad de fotones se activó de manera más eficiente el catalizador lo que provocó un mayor número de reacciones de degradación, con esto la concentración de productos en las vecindades del catalizador aumentó de manera considerable impidiendo la libre difusión del reactivo al catalizador, pasando así a ser la difusión de productos al seno del líquido el paso limitante de la reacción. Se comprobó que al agitar estas muestras se podían evitar estos problemas debidos a la difusión y así hacer más eficiente la reacción.

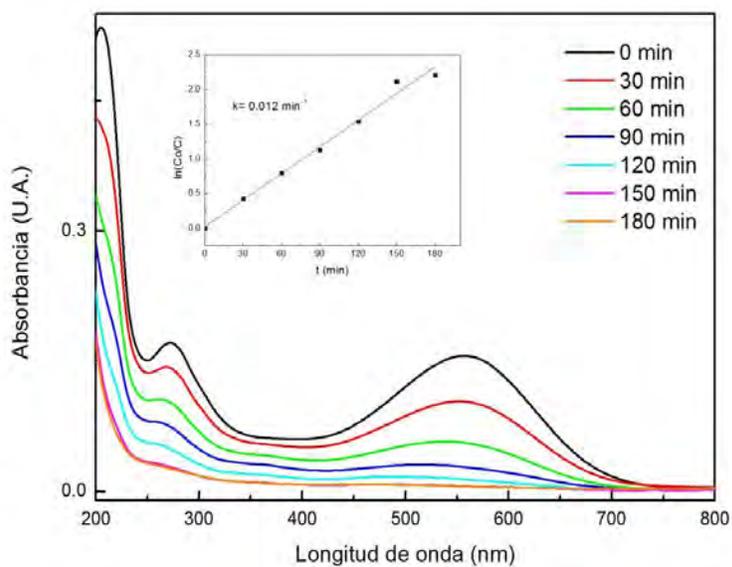
A partir de estos resultados, podemos inferir que si la lámpara UV fuera de mayor intensidad, las reacciones igualmente se acelerarían haciendo el proceso más eficiente.

Finalmente y de manera adicional se llevó a cabo la degradación de los colorantes rojo ácido 151 y azul ácido 103 con las películas de óxido de zinc con nanopartículas de oro, bajo las mismas condiciones de degradación que las pruebas con anaranjado de metilo e irradiadas con luz UV. La concentración de ambos colorantes fue de $1 \cdot 10^{-5}$ M.

Se obtuvo un porcentaje de degradación para el colorante rojo ácido 151 del 96%, mientras que el colorante azul ácido 103 fue del 89 %. Con lo que se puede decir que las películas de óxido de zinc con nanopartículas de oro se pueden utilizar para la degradación de otros colorantes usados en la industria textil.

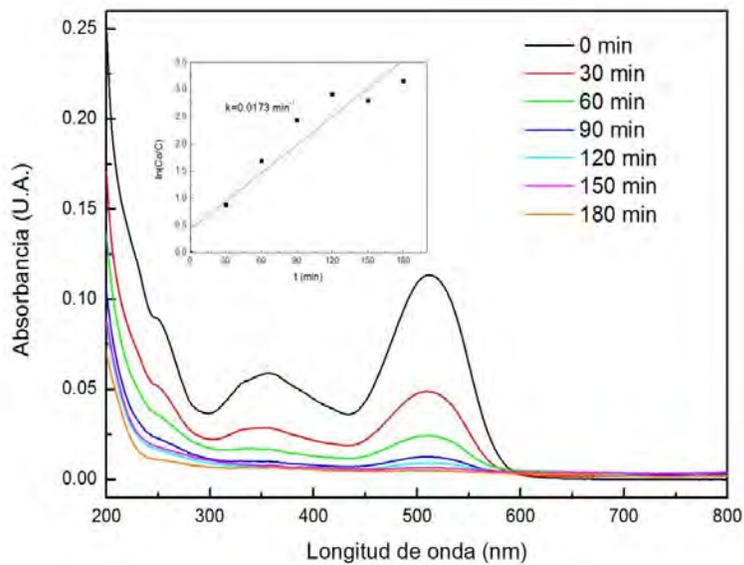
A continuación se muestran los espectros de absorción de los colorantes usados en función del tiempo.

Azul ácido103.



Gráfica 4.12. Degradación del colorante azul ácido103 en función del tiempo.

Rojo ácido 151.



Gráfica 4.13. Degradación del colorante rojo ácido 151 en función del tiempo.

Referencias.

1. A. Jain, P. Sagar, R.M. Mehra; Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films; Solid-State Electronics 50 (2006) 1420-1424.

5. Conclusiones.

- Se obtuvieron películas de ZnO por la técnica de rocío pirolítico neumático. Los parámetros óptimos de depósito fueron: concentración de solución de acetato de zinc 0.2 M, temperatura de depósito 450 °C, flujo de aire $F_g=835$ mL/min y flujo de solución $F_s=5.3$ mL/min. El tiempo de rocío de la solución sobre los sustratos fue de 15 minutos por muestra.
- Se lograron depositar nanopartículas de oro y platino sobre las películas de ZnO usando las técnicas de rocío pirolítico neumático en el caso del platino y sputtering en el caso del oro. Para el oro se varió el espesor de la capa depositada mientras que para el platino se varió el tiempo de depósito.
- Las películas tuvieron un espesor promedio de 1.1 micras y una rugosidad de 0.028 micras.
- La brecha prohibida de las películas de ZnO con Au o con Pt no se modificó significativamente; sin embargo el oro permitió una mayor absorción de luz tanto en la región UV como en el visible, que se tradujo en un aumento en la actividad fotocatalítica.
- La caracterización de las películas mediante difracción de rayos X mostró que el oro es imperceptible en las películas de óxido de zinc que lo contenían, mientras que el platino sí fue perceptible. El pico característico del metal aumentó en tamaño conforme aumentó la cantidad de platino depositado.
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron que no hay cambios en la morfología de las películas de óxido de zinc con o sin nanopartículas metálicas. Sin embargo, fue posible observar la presencia tanto del oro como del platino en forma de puntos blancos, que aumentaron en cantidad y tamaño a medida que aumentó el tiempo de depósito y por consecuencia la cantidad de metal depositado.
- Las nanopartículas de Pt incrementaron ligeramente la actividad del ZnO; mientras que el Au sí mostró un aumento significativo en la actividad del ZnO, evidenciado por el aumento en la constante de rapidez de la reacción de degradación del colorante.
- Para el platino se encontró que el tiempo óptimo de rocío de solución fue de 4 minutos, pues se mostró la mejor estabilidad y buenos porcentajes de degradación (79-82%). Las películas con nanopartículas de oro que mostraron el mejor comportamiento fueron aquellas con espesores de 1.3 y 1.8 nm de oro, alcanzando porcentajes de degradación entre el 81 y 87 % en 3 horas.

- Se reprodujo la película que dio mejores resultados en la fotocatalisis que fue la de 1.8 nm de espesor de la capa de oro. Se estudió su estabilidad durante 5 ciclos de degradación y se estudió su activación con luz blanca y luz solar. Se observó que bajo luz blanca se alcanzó un porcentaje de degradación máximo de 50%, mientras que para la luz solar, se alcanzó una degradación del 88 % después de 3 horas de irradiación que se mantuvo después de los 5 ciclos.
- La agitación es muy importante en este sistema, pues las pruebas con agitación demostraron que si ésta última no se encuentra presente, se pueden presentar importantes problemas de difusión de la superficie de la película al seno del líquido.
- El fotocatalizador es útil para degradar varios colorantes y compuestos orgánicos de difícil degradación, por ejemplo el rojo ácido 151 y el azul ácido 103, entre otros.

Se puede concluir que las películas de óxido de zinc con nanopartículas de oro en la superficie son una alternativa bastante viable ambiental y económicamente para la degradación de compuestos poco degradables, pues con ellas se obtienen altos porcentajes de degradación, pueden activarse con luz blanca, los productos finales son inofensivos, tienen buena estabilidad y son relativamente baratas.

Apéndice 1.

El siguiente apéndice muestra el procedimiento para determinar el tamaño de la brecha prohibida a partir de la transmitancia de las películas depositadas, usando como base de cálculo la Ley de Lambert. Beer (A).

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. A.1.}$$

Donde

- I_0 = Intensidad inicial de la luz.
- I = Intensidad de la luz después de atravesar el material
- α = Coeficiente de absorción.
- d = Espesor de la muestra.

Para este caso el espesor de la muestra se despreció, pues para los fines que se utilizó la ecuación, no era un parámetro muy influyente.

La ecuación queda de la siguiente manera:

$$I = I_0 e^{-\alpha} \quad \text{Ec. A.2.}$$

Y despejando α , se obtiene la siguiente forma.

$$\alpha = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Ec. A.3.}$$

Ahora bien, nosotros contamos con la medida de transmitancia, por lo que podemos usarla en lugar de la intensidad, y dado que la transmitancia se denota en porcentajes, la transmitancia inicial (T_0) es igual a 1, por lo cual, la ecuación final es.

$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. A.4.}$$

Una vez teniendo el coeficiente de absorción (α), procedemos a obtener los siguientes parámetros que utilizamos. De la definición de la energía de un fotón tenemos que:

$$E = h\nu \quad \text{Ec. A.5.}$$

De la cual

- h = constante de Planck.
- ν = frecuencia.

La frecuencia (ν) se puede escribir de la siguiente manera.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec. A.6.}$$

Siendo.

- c = velocidad de la luz
- λ = longitud de onda.

Sustituimos la ecuación (A.6) en la ecuación (A.5), de manera que se obtiene.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. A.7.}$$

Para tener una ecuación más sencilla, se sustituyen los valores de la velocidad de la luz y de la constante de Planck, además de las pertinentes conversiones de nm a m en la longitud de onda y de J a eV en el caso de la energía. Pues el resultado se necesita en eV.

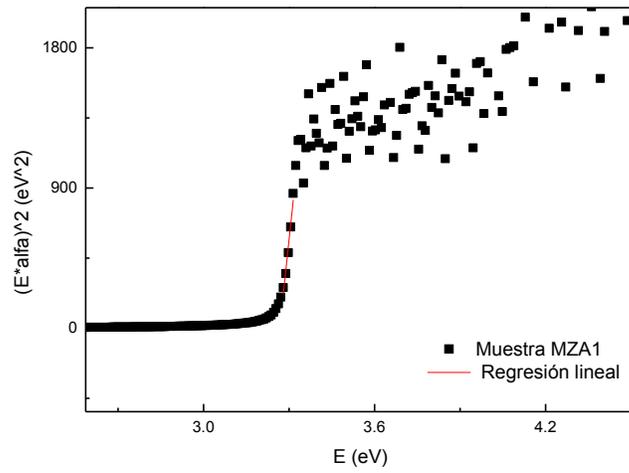
$$E = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}) (3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{\lambda \text{ nm} (\frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}})} * \left(\frac{6.2415 \cdot 10^{18} \text{ eV}}{1 \text{ J}} \right) \quad \text{Ec. A.8.}$$

De modo que la ecuación finaliza de la siguiente manera.

$$E (eV) = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Ec. A.9.}$$

Finalmente, para conocer el valor del gap se grafica $(E\alpha)^2$ vs E , y se ajusta una recta en la región lineal. De esta recta se obtiene la abscisa al origen y ese es el valor del gap.

La determinación del gap de esta manera se debe a que el coeficiente de absorción y la frecuencia son proporcionales a la densidad de estados en el semiconductor utilizado (a). De acuerdo a la relación: $\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ la cual al agregarle la constante correspondiente, se puede linealizar y así determinar el gap.



Gráfica A.1. Determinación del valor de la brecha prohibida (gap).