



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

Obtención de Recubrimientos  $TiO_2-SiO_2$ :  
Propiedades Fotocatalíticas.

Tesis que presenta

Alejandra García García

para obtener el Grado de

Maestro(a) en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director (a) de la Tesis:

Dr. Juan Francisco Pérez Robles

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

Santiago de Querétaro, Qro.

Octubre de 2005.

CLASIF.: T404.2 .G37 2005
ADQUIS.: SST-064
FECHA: 29 MAYO 2006
PROCED.: D001-2006
\$ _____

I.D. 124605 - 2001



## AGRADECIMIENTOS

*Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría; así como el apoyo brindado mediante el proyecto 45210/A-1.*

*Al Centro de investigación y estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro por la oportunidad de ingresar a la Maestría en Materiales.*

*Al Dr. Juan Francisco Pérez R. agradezco la confianza y amistad que tuvo conmigo a lo largo de esta etapa en mi formación académica.*

*Agradezco al Dr. Jesús González Hernández por todo el apoyo que nos brindó para realizar el presente trabajo.*

*A los sinodales Dr. Yuri V. Vorovieb, Dr. Alejandro Manzano R. y Dr. J. Gabriel Luna Barcenas. Por sus valiosos y oportunos comentarios durante el transcurso de este proyecto.*

*A los auxiliares: M. en C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, al Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, al M. en C. Rivelino Flores Farías, Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde; al Ing. José Alfredo Muñoz Salas y al Técnico Agustín Galindo Sifuentes por el apoyo brindado en las técnicas de caracterización durante la realización de este trabajo.*

*Al Dr. Gerardo Torres y a la Q. en A. Cynthia Zúñiga por las facilidades para el uso del perfilómetro.*

---

*A todo el personal administrativo del Cinvestav, pero especialmente al personal de conmutador: Mónica Hernández y Ma. Eugenia Vázquez Chávez, a Coordinación Académica (Raquel, Elvia e Irene) y a Recursos financieros: (Sonia y Adrián), por su valioso apoyo.*

*A mi Hija Montserrat (Monchis) y a Edson por ser mi fuerza y mi alegría día a día; por caminar a mi lado y conmigo.*

*A mis papas y a mi hermano por alentarme siempre a seguir adelante, y luchar por alcanzar mis metas y realizar mis sueños.*

*A mis amigos, los de ayer, los de hoy y los de siempre. Gracias por ser parte de mi vida.*

---



---

## ÍNDICE.

### *CAPITULO 1.*

1. INTRODUCCIÓN.	1
------------------	---

### *CAPITULO 2.*

2. OBJETIVO	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2.2 HIPÓTESIS	5

### *CAPITULO 3.*

3. MARCO TEÓRICO	6
3.1 FOTOCATÁLISIS	6
3.1.1 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE ORGÁNICOS.	7
3.1.2 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE INORGÁNICOS.	9
3.2 PARAMETROS INFLUYENTES EN EL PROCESO DE FOTOCATALISIS.	11
3.3 MATERIALES SOPORTADOS.	12
3.3.1 SUSTRATOS.	13
3.3.1.1 VIDRIO.	13
3.3.1.2 METALES (acero inoxidable).	14
3.3.2 INTERACCIÓN SUSTRATO TiO <sub>2</sub> .	14
3.4 TiO <sub>2</sub> MODIFICADO.	15
3.5 SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.	15
3.5.1 ESTRUCTURA DE BANDAS.	16
3.5.2 ABSORCIÓN DE LUZ.	17
3.5.2.1 ABSORCIÓN INTRÍNSECA DE LA LUZ EN TRANSICIONES DIRECTAS.	18
3.6 FORMAS POLIMORFICAS DEL TiO <sub>2</sub> .	19
3.7 POTENCIAL ZETA.	21
3.7.1 COLOIDES.	22
3.7.2 DOBLE CAPA	23
3.7.3 BALANCE DE REPULSIÓN Y ATRACCIÓN.	25
3.8 PROCESO SOL-GEL.	28
3.8.1 VENTAJAS DEL METODO SOL-GEL	31

---



---

## **CAPITULO 4.**

<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>32</b>
<b>4.1 MATERIALES.</b>	<b>32</b>
<b>4.2 METODO DE PREPARACION DE LA SOLUCION PARA LOS RECUBRIMIENTOS.</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1 RECUBRIMIENTOS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2 RECUBRIMIENTOS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>33</b>
<b>4.3 PREPARACION DE LOS SUSTRATOS.</b>	<b>34</b>
<b>4.4 OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS</b>	<b>35</b>
<b>4.5 TECNICAS DE CARACTERIZACION.</b>	<b>37</b>
<b>4.5.1 TAMAÑO DE PARTICULA.</b>	<b>38</b>
<b>4.5.2 POTENCIAL ZETA.</b>	<b>39</b>
<b>4.5.3 MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA.</b>	<b>40</b>
<b>4.5.4 PROPIEDADES MECANICAS Y OPTICAS.</b>	<b>44</b>
<b>4.5.4.1 PROPIEDADES MECANICAS.</b>	<b>44</b>
<b>4.5.4.2 PROPIEDADES OPTICAS. Espectroscopia de absorción/transmisión.</b>	<b>46</b>
<b>4.5.5 ESPECTROSCOPIA DE IR.</b>	<b>49</b>
<b>4.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.</b>	<b>50</b>

## **CAPITULO 5.**

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>51</b>
<b>5.1 TAMAÑO DE PARTICULA.</b>	<b>51</b>
<b>5.1.1 COMPORTAMIENTO EN FUNCION DEL METODO DE DISPERSION.</b>	<b>51</b>
<b>5.2 POTENCIAL ZETA.</b>	<b>53</b>
<b>5.2.1 SUSPENSION TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>53</b>
<b>5.2.2 SUSPENSION TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>56</b>
<b>5.3 ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA.</b>	<b>57</b>
<b>5.3.1 DRX.</b>	<b>57</b>
<b>5.3.1.1 PARTICULAS SIN ADITIVOS.</b>	<b>57</b>
<b>5.3.1.2 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>57</b>
<b>5.3.1.3 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>59</b>
<b>5.3.2 MORFOLOGIA.</b>	<b>60</b>
<b>5.3.2.1 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>60</b>
<b>5.3.2.2 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>62</b>
<b>5.3.3 ESPESORES.</b>	<b>64</b>
<b>5.3.3.1 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>64</b>
<b>5.3.3.2 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>65</b>
<b>5.4 ADHERENCIA PARA PELÍCULAS.</b>	<b>66</b>
<b>5.4.1 PELICULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>66</b>

---



---

5.4.2 PELICULAS TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> SG.	68
5.5 PROPIEDADES OPTICAS.	69
5.5.1 TRANSMITANCIA.	69
5.5.1.1 PELICULAS TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> SG.	69
5.5.1.2 PELICULAS TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> SG.	70
5.5.2 IR.	71
5.5.2.1 PELICULAS TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> SG.	71
5.5.2.2 PELICULAS TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> SG.	74
5.6 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.	76

## ***CAPITULO 6***

6. CONCLUSIONES.	78
7. BIBLIOGRAFIA.	79

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>FIGURA 3.1 PROCESO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA</b>	<b>7</b>
<b>FIGURA 3.2 METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLADORES DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA DE BANDAS.</b>	<b>16</b>
<b>FIGURA 3.3a ABSORCIÓN INTRÍNSECA PARA TRANSICIONES ENTRE BANDAS DIRECTAS</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 3.3b TRANSICIONES ÓPTICAS EN UN SEMICONDUCTOR CON BANDAS DE ENERGÍA COMPLEJA.</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 3.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ANATASA Y RUTILO.</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA 3.5 DIAGRAMA DE ESQUEMATIZACIÓN DE LOS MECANISMOS DE UN SISTEMA COLOIDAL.</b>	<b>23</b>
<b>FIGURA 3.6 DOBLE CAPA.</b>	<b>25</b>
<b>FIGURA 3.7 MUESTRA LA RELACIÓN ENTRE EL POTENCIAL ZETA Y POTENCIAL SUPERFICIAL.</b>	<b>25</b>
<b>FIGURA 3.8a CURVA DE REPULSIÓN ELECTROSTÁTICA</b>	<b>27</b>
<b>FIGURA 3.8b MUESTRA LA ATRACCIÓN DE VAN DER WAALS.</b>	<b>27</b>
<b>FIGURA 3.9 MUESTRA LA CURVA DE ENERGÍA NETA DE INTERACCIÓN.</b>	<b>28</b>
<b>FIGURA 3.10 FORMACIÓN DEL GEL A PARTIR DE UNA SOLUCION COLOIDAL</b>	<b>29</b>
<b>FIGURA 4.1 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PREPARACIÓN DE SÍLICE SOL-GEL</b>	<b>33</b>
<b>FIGURA 4.2 PREPARACION DE LA SOLUCION <math>\text{TiO}_2</math>-<math>\text{TiO}_2</math> SG.</b>	<b>34</b>
<b>FIGURA 4.3 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PREPARACIÓN DE <math>\text{TiO}_2</math>-<math>\text{TiO}_2</math> SG.</b>	<b>34</b>
<b>FIGURA 4.4 PULIDORA DE BANCO.</b>	<b>35</b>

---



---

<b>FIGURA 4.5 MÉTODO DE INMERSIÓN-REMOCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.</b>	35
<b>FIGURA 4.6 INMERSOR CON CONTROLADOR DE VELOCIDAD.</b>	36
<b>FIGURA 4.7 MUFLA FELISA CON CONTROLADOR DIGITAL DE TEMPERAURA.</b>	36
<b>FIGURA 4.8 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.</b>	37
<b>FIGURA 4.9 CONFIGURACIÓN DE FLUJO DEL ACOUSTO SIZER II<sub>s</sub></b>	39
<b>FIGURA 4.10 CONTENEDOR PARA AGITACIÓN.</b>	40
<b>FIGURA 4.11 DIFRACTÓMETRO DE RX.</b>	41
<b>FIGURA 4.12 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.</b>	43
<b>FIGURA 4.13a KIT DE ADHERENCIA.</b>	46
<b>FIGURA 4.13b NORMA ASTM D-3359.</b>	46
<b>FIGURA 4.14 FILM TEK 3000 (SCI, Inc).</b>	48
<b>FIGURA 5.1 MUESTRA EL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA EN FUNCIÓN DEL MÉTODO DE DISPERSIÓN.</b>	52
<b>FIGURA 5.2 MUESTRA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA USANDO ULTRASONIDO COMO TÉCNICA DE DISPERSIÓN.</b>	53
<b>FIGURA 5.3 MUESTRA EL COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL ZETA RESPECTO AL VOLUMEN DE SÍLICE SOL-GEL ADICIONADO.</b>	55
<b>FIGURA 5.4 POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DEL pH DE ACUERDO AL VOLUMEN ADICIONADO DE SÍLICE SOL-GEL.</b>	55
<b>FIGURA 5.5 PATRON DE DIFRACCIÓN DE POLVOS DE TiO<sub>2</sub>.</b>	57
<b>FIGURA 5.6 MUESTRA LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN PARA PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	58

---



---

<b>FIGURA 5.7 MUESTRA LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN PARA PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	59
<b>FIGURA 5.8 MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	60
<b>FIGURA 5.9 MUESTRA AGLOMERADOS RODEADOS POR GRIETAS.</b>	61
<b>FIGURA 5.10 DISTRIBUCIÓN DE TiO<sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE DEPÓSITOS.</b>	61
<b>FIGURA 5.11 MUESTRA LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	62
<b>FIGURA 5.12 MUESTRA LA DISTRIBUCIÓN DEL TiO<sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE RECUBRIMIENTOS.</b>	63
<b>FIGURA 5.13 MUESTRA EL MEJORAMIENTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE PARTICULA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE MOLIENDA.</b>	63
<b>FIGURA 5.14 MUESTRA LOS ESPESORES PARA LAS PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	64
<b>FIGURA 5.15 MUESTRA LOS ESPESORES PARA LAS PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	65
<b>FIGURA 5.16 MUESTRA EL DESPRENDIMIENTO DE LA PELÍCULA TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG. BAJO EL ESTANDAR ASTM D-3359.</b>	66
<b>FIGURA 5.17 MUESTRA EL DESPRENDIMIENTO DE LA PELÍCULA TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG AL APLICAR LA NORMA ASTM D-3359</b>	67
<b>FIGURA 5.18a SUSTRATO SIN RECUBRIMIENTO</b>	67
<b>FIGURA 5.18b SUSTRATO CON RECUBRIMIENTO</b>	67
<b>FIGURA 5.19 MUESTRA EL RAYADO PARA LA PRUEBA DE ADHERENCIA SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO.</b>	68
<b>FIGURA 5.20 MUESTRA UNA COMPARACIÓN DEL SUSTRATO CON LA PELÍCULA.</b>	69
<b>FIGURA 5.21 MUESTRA EL ESPECTRO DE TRANSMITANCIA DE PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	70

---



---

<b>FIGURA 5.22 MUESTRA EL ESPECTRO DE TRANSMITANCIA DE PELÍCULAS TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>70</b>
<b>FIGURA 5.23 ESPECTRO IR PARA POLVOS TiO<sub>2</sub> SIN ADITIVOS.</b>	<b>71</b>
<b>FIGURA 5.24 MUESTRA LOS MODOS ÓPTICOS TRANSVERSALES (TO) PARA LA SÍLICE.</b>	<b>72</b>
<b>FIGURA 5.25 ESPECTRO IR PARA POLVOS DE TiO<sub>2</sub> SIN ADITIVOS Y CON ADICIÓN DE SÍLICE SOL-GEL.</b>	<b>74</b>
<b>FIGURA 5.26 ESPECTRO IR PARA POLVOS DE TiO<sub>2</sub> SIN ADITIVOS Y CON ADICIÓN DE TITANIO SOL-GEL.</b>	<b>75</b>
<b>FIGURA 5.27 ESPECTRO UV-Vis QUE MUESTRA LA DEGRADACIÓN DEL PIGMENTO AZUL 1 DE JENKINSON PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN. RECUBRIMIENTOS: TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>76</b>
<b>FIGURA 5.28 ESPECTRO UV-Vis QUE MUESTRA LA DEGRADACIÓN DEL PIGMENTO AZUL 1 DE JENKINSON PARA DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN. RECUBRIMIENTOS: TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> SG.</b>	<b>77</b>

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 3.1 REACCIONES GENERALES EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.</b>	<b>8</b>
<b>TABLA 3.2 REACCIONES GENERALES EN LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS INORGÁNICOS.</b>	<b>11</b>
<b>TABLA 5.1 MUESTRA EL CAMBIO EN POTENCIAL ZETA PARA SUSPENSIONES <math>\text{TiO}_2</math> Y <math>\text{TiO}_2\text{-SiO}_2</math> SG.</b>	<b>55</b>
<b>TABLA 5.2 MUESTRA EL CAMBIO EN POTENCIAL ZETA PARA SUSPENSIONES <math>\text{TiO}_2</math> Y <math>\text{TiO}_2\text{-TiO}_2</math> SG.</b>	<b>56</b>
<b>TABLA 5.3 ESPESORES DE LOS RECUBRIMIENTOS CON 1, 2 Y 3 CAPAS PARA EL SISTEMA <math>\text{TiO}_2\text{-SiO}_2</math> SG.</b>	<b>65</b>
<b>TABLA 5.4 ESPESORES DE LOS RECUBRIMIENTOS CON 1, 2 Y 3 CAPAS PARA EL SISTEMA <math>\text{TiO}_2\text{-TiO}_2</math> SG.</b>	<b>66</b>

---



## RESUMEN

Debido a la problemática de la contaminación que se vive actualmente, ha habido necesidad de mejorar e innovar los procesos de tratamiento de aguas residuales, buscando siempre tecnologías más económicas y efectivas. Aunque existen varias alternativas de tratamiento para cada contaminante, éstas no siempre resultan adecuadas a las necesidades de la industria y medio ambiente.

En el presente trabajo se desarrollaron dos sistemas para soportar las partículas nanométricas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por medio de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) preparada por el proceso sol-gel, y por medio de dióxido de Titanio sol-gel. Así mismo se determinaron las características de cada una de las suspensiones  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg y  $\text{TiO}_2$   $\text{TiO}_2$  sg, lo cual repercute directamente en la obtención de buenos depósitos y por lo tanto en la obtención de recubrimientos. Se realizó la caracterización y determinación de las propiedades fotocatalíticas correspondientes, obteniendo resultados favorables para el sistema degradado.

---

### ABSTRACT

At the present time, due to the pollution problems that population faces there has been need to improve and innovate the processes for waste water treatment, always searching for unexpensive and effective technologies. Although there are several alternatives for waste water treatment for each pollutant, these not always are appropriate for the needs and te environment.

In this work, two systems for supporting nanometric particles of  $\text{TiO}_2$  were developed by using either silica,  $\text{SiO}_2$  and titania,  $\text{TiO}_2$ , both of them prepared by means of the sl-gel process. Every suspension were characterized by particle size and Zeta potential, which directly have a repercussion for obtaining good coatings. Photocatalytic properties were determined for the so obtained coatings an the results show that it is possible destroy the dye used as a target.

---



# *CAPITULO 1.*

## 1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad existe un gran interés por solucionar dos problemas:

- 1) El tratamiento de aguas residuales.
- 2) La corrosión.

Debido a la problemática de la contaminación que se vive actualmente, la población se ha visto en la necesidad de mejorar e innovar los métodos de tratamiento, buscando siempre tecnologías más económicas y efectivas, ya que aunque existen varias alternativas de tratamiento para cada contaminante, éstas no siempre resultan adecuadas a las necesidades de la industria y medio ambiente.

Es necesario resolver simultáneamente efectos tóxicos y todo tipo de problemas relacionados con la contaminación biológica y el crecimiento industrial, por medio de procedimientos seguros. Algunas de las herramientas usadas para este fin, son plantas de tratamientos biológicos por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, tratamientos químicos convencionales como: Oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, tratamientos de efluentes antes de ser desechados en cursos naturales de aguas, limitación y sustitución de nitratos y fosfatos en productos de gran uso; la desventaja es que estos tratamientos, no siempre resultan eficientes y adecuados para alcanzar la calidad requerida por las normas ambientalistas o para el uso posterior del efluente.

Es claro, que se requieren nuevos procedimientos para dar solución a la gran variedad de problemas generados por el crecimiento industrial y urbano.

En los países industrializados de manera creciente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's), muy poco aplicados y menos difundidos en los países emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAO's pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas, aire y suelos, ya sea a pequeña o mediana escala. Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

Una de las herramientas desarrolladas recientemente, para la eliminación de contaminantes orgánicos, metálicos e incluso algunos agentes biológicos, es la



Fotocatálisis Heterogénea (FH), con lo que se logra tanto la desinfección de aguas en comunidades de poco desarrollo, como el tratamiento de efluentes en procesos industriales.

Por diversas razones el tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea es hoy en día una de las aplicaciones fotoquímicas más estudiadas por la comunidad científica. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Otra de las razones, es la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, esto le otorga un importante y significativo valor medioambiental [1,2]

El  $\text{TiO}_2$  es uno de los fotocatalizadores más comunes debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, a su bajo costo, estabilidad química y a su no toxicidad, pero utiliza solamente una pequeña región del espectro solar [3]. Este semiconductor posee otras características, entre ellas su alto poder oxidante, es de especial interés el soporte de este material sobre sustratos inertes como un remedio para la desintoxicación de aguas.

La inmovilización del  $\text{TiO}_2$  en forma de películas delgadas, provee una ventaja sobre la adición del catalizador en polvo en los reactores de tratamiento de aguas, por diversas razones tales como: i) la separación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión es dificultosa, ii) las partículas suspendidas de  $\text{TiO}_2$  tienden a agregarse especialmente en concentraciones altas y iii) estas suspensiones son difícilmente aplicables a sistemas de flujo continuo [4]. Existen posibles aplicaciones de estos recubrimientos con el semiconductor soportado incluyendo la producción de agua ultrapura para la industria microelectrónica y farmacéutica y el tratamiento de grandes corrientes de agua contaminada.

Reactores fotocatalíticos que utilizan  $\text{TiO}_2$  irradiado con UV han sido usados para degradar diversos contaminantes orgánicos tales como herbicidas, anilinas y nitrofenoles.



En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos por la técnica llamada sol-gel, estos recubrimientos se evaluaron, y se determinó principalmente su actividad fotocatalítica para la aplicación en el tratamiento de aguas residuales, tomando en cuenta otros factores como composición de la película, espesor, adherencia y área superficial entre otros.



# *CAPITULO 2.*

## **2. OBJETIVO.**

En la literatura se menciona que, el uso de  $\text{TiO}_2$  en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Sin embargo, la etapa de separación puede eliminarse utilizando  $\text{TiO}_2$  soportado sobre sustratos fijos.

El objetivo principal de este trabajo es el soporte de partículas de  $\text{TiO}_2$  de tamaño nanométrico por medio de  $\text{SiO}_2$  preparada por el proceso sol-gel. Así como, la determinación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos obtenidos, para su posterior aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Determinación de las características de la suspensión  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  necesarias para obtener buenos depósitos.
- Caracterización de las partículas de  $\text{TiO}_2$  que serán utilizadas
- Obtención de recubrimientos con diferentes porcentajes de  $\text{SiO}_2$  y en diferentes puntos del diagrama ternario TEOS-Etanol-Agua sobre sustratos de vidrio.
- Caracterización de los recubrimientos por RX, Potencial Zeta (carga superficial, tamaño de partícula), SEM.
- Determinación de las propiedades mecánicas como adherencia y resistencia a la abrasión de los diferentes recubrimientos.
- Determinación de las propiedades fotocatalíticas del sistema.
- Determinación de propiedades ópticas.



## 2.2 HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto se basa en el soporte de partículas de  $\text{TiO}_2$  con tamaños desde unos pocos nanómetros sobre sustratos de vidrio portaobjeto y como una alternativa: sobre fibra óptica, utilizando como matriz sílice sol-gel polimérica. La introducción de las partículas puede hacerse desde el seno de la suspensión o en una matriz de  $\text{SiO}_2$  muy porosa.

Uno de los problemas que se presenta con frecuencia en el proceso y debe cuidarse en la etapa de depósito del recubrimiento; es la adhesión de las partículas al sustrato; esto implica trabajar en la modificación de la superficie y de las partículas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) por medio de agentes tensoactivos que modifiquen sustancialmente la porosidad de los recubrimientos y por lo tanto faciliten la integración del dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

Se probará la actividad fotocatalítica de los materiales preparados para determinar su aplicación en la degradación de diferentes especies contaminantes.

# *CAPITULO 3.*



### 3. MARCO TEÓRICO.

#### 3.1 FOTOCATÁLISIS.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas en el semiconductor.

Para nuestro trabajo solo es discutido el primer caso, que corresponde al más general y de mayor aplicación.

La fotocatalisis es básicamente la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador, figura 3.1. El catalizador puede acelerar el proceso por interacción con el sustrato en su estado basal o excitado o con un fotoproducto primario, dependiendo del mecanismo de reacción. La radiación utilizada debe ser de longitudes de onda inferiores a los 385 nm. Esta radiación crea pares electrón-hueco, cuya vida media esta en el rango de los nanosegundos, en este lapso deben migrar hacia la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor.

El proceso fotocatalítico puede ser efectivo sobre un ambiente heterogéneo de contaminantes. El  $\text{TiO}_2$  ha probado tener muchas ventajas sobre otros catalizadores. Algunas de ellas son las propiedades ópticas y electrónicas, su bajo costo, su estabilidad química y su no toxicidad [3] y su elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar un amplio rango de pH, al mismo tiempo es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.



La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. La alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas.

En lo que respecta a reacciones entre el catalizador y contaminantes, los huecos después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones  $\text{OH}^-$  adsorbidos, generando radicales  $\bullet\text{OH}$  u otros radicales. Si las aguas contienen iones metálicos, nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor.

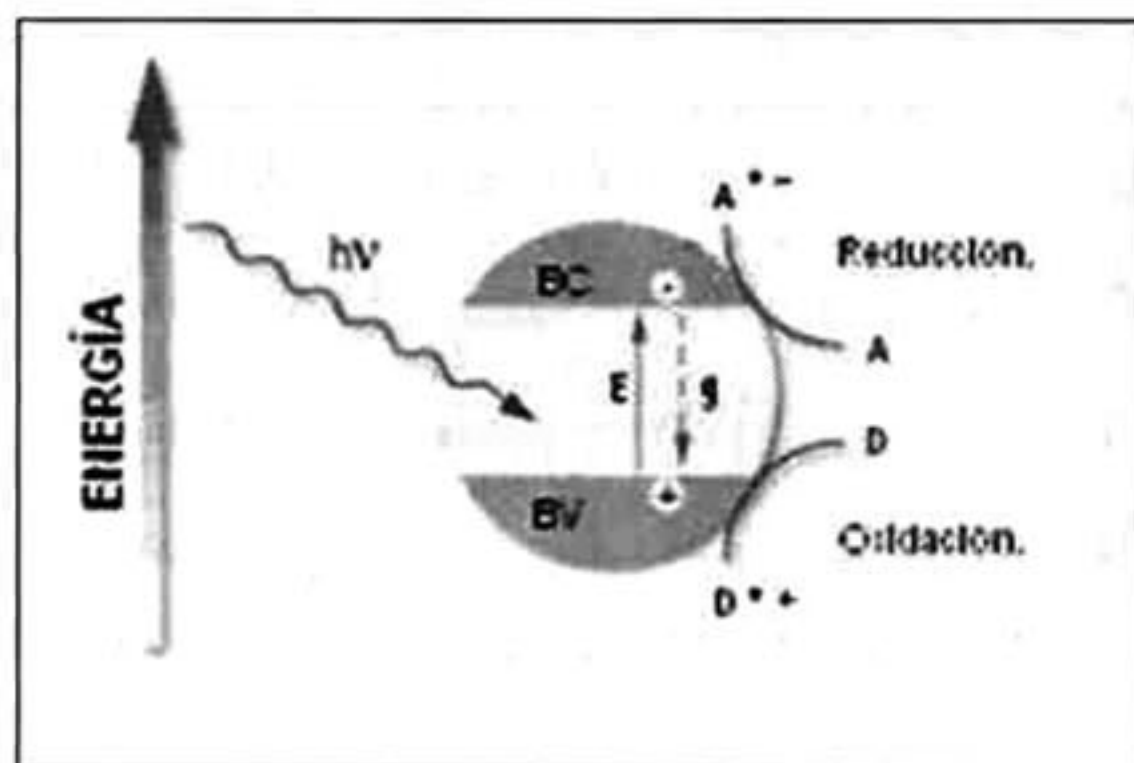


Figura 3.1 Proceso de la fotocatalisis heterogénea.

### 3.1.1 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE ORGÁNICOS.

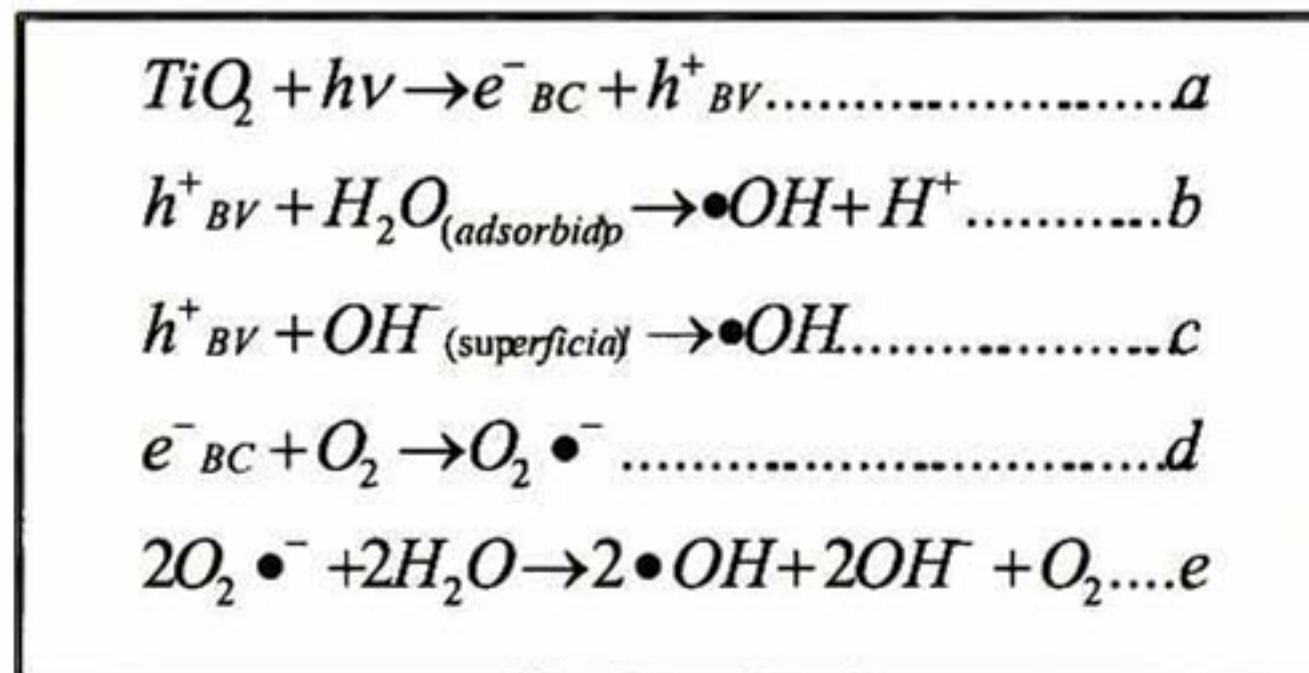
La reacción de degradación comienza con la exposición a la luz del  $\text{TiO}_2$ . Después de que la luz es absorbida por la partícula de  $\text{TiO}_2$ , se generan pares electrón-hueco. En algunos materiales que son conductores eléctricamente como los metales, la recombinación de este par es inmediata. En semiconductores tales como el  $\text{TiO}_2$ , el tiempo de recombinación es por tiempos más largos (nanosegundos). La razón de la



velocidad de recombinación y la velocidad de producción de pares electrón-hueco es un buen indicador de la eficiencia máxima de una reacción fotocatalítica. Una de las características más notables del  $\text{TiO}_2$  es que el poder oxidante de los huecos es más grande que el poder reductor de los electrones excitados.

Sobre la superficie del catalizador son adsorbidas moléculas de agua, y estas son oxidadas por los huecos, generando radicales hidroxilo ( $\text{OH}$ ). De esta manera los radicales hidroxil pueden reaccionar con compuestos orgánicos produciendo inicialmente radicales libres (moléculas inestables con un electrón desapareado). Cuando el oxígeno molecular esta presente, y debido a que tiene un electrón desapareado, este solo reacciona con los radicales libres, produciendo radicales peroxil, los cuales, además tiene un electrón desapareado. Estos radicales forman parte de una cadena de reacciones que en un corto tiempo, degradan a los compuestos orgánicos y los convierten en dióxido de carbono y agua.

Tabla 3.1. Reacciones generales en la degradación de contaminantes orgánicos.



En la tabla 3.1 se muestran las reacciones llevadas a cabo en el proceso de degradación de contaminantes orgánicos, en la ecuación b y c se describen las reacciones entre los huecos y el agua adsorbida o bien con grupos  $\text{OH}^-$  para formar radicales  $\bullet\text{OH}$  respectivamente. Los electrones en exceso de la BC probablemente reaccionan con oxígeno molecular para formar iones superóxido que pueden formar más radicales  $\bullet\text{OH}$ , ecuaciones d y e. Los radicales  $\bullet\text{OH}$  son fuertemente reactivos atacando rápidamente a moléculas orgánicas degradándolas a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [5].

Los procesos mencionados son una aproximación al problema. Básicamente estas reacciones involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso de muy



corta duración (nanosegundos a femtosegundos) seguida de la observación de las especies generadas por técnicas de absorción o fluorescencia. Cabe mencionar que la morfología del catalizador afecta el número y la profundidad de las trampas superficiales, y por lo tanto, la persistencia de las especies capturadas y su reactividad en los procesos de transferencia de cargas interfaciales [6-11].

Dada la gran diferencia entre las energías de las bandas de valencia y de conducción el dióxido de Titanio es activo sólo en el ultravioleta.

En lo que respecta a la eliminación de contaminantes, el principal objetivo de la fotocatalisis es la mineralización de la materia orgánica, es decir su conversión a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales. Dada la multiplicidad de reacciones e intermediarios posibles, discernir los mecanismos a través de los cuales tienen lugar las degradaciones fotocatalíticas en solución acuosa es una tarea sumamente complicada.

### **3.1.2 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE INORGÁNICOS.**

La contaminación causada por la presencia de metales pesados es, hoy por hoy, uno de los problemas ambientales más importantes. La toxicidad total anual de los metales movilizados por el hombre excede la toxicidad total de los residuos radiactivos y orgánicos generados cada año [12]. Muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud y forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US EPA) [13].

Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales, principalmente los mas nobles, caros y tóxicos, fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la técnica. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor o bien transformarlas en otras especies solubles [14,15]. Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos. Por otra parte, la presencia de iones metálicos de transición puede afectar la eficiencia de las oxidaciones fotocatalíticas de materia orgánica, especialmente en el caso de los iones



Fe [16]. La formación de fotodepósitos de metales es una reacción catódica y, como tal, puede ser complementaria con la oxidación anódica de la materia orgánica.

Un ejemplo de iones de transición es el Cr (VI), este es un contaminante que se encuentra frecuentemente en aguas residuales industriales provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas. Debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas, su concentración en agua potable ha sido regulada en muchos países. El tratamiento convencional de eliminación del Cr (VI) es su reducción a Cr (III); esta especie es menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. La reducción se lleva a cabo generalmente con tiosulfato de sodio, sulfato ferroso, metabisulfito de sodio o dióxido de azufre; luego se puede precipitar el Cr (III) alcalinizando el medio.

Otro ejemplo es el de metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y Os) en aplicaciones recientes, como convertidores catalíticos de escapes de automotores y en fármacos inhibidores de cáncer ha aumentado, al mismo tiempo, la preocupación por la contaminación ambiental provocada por las especies metálicas. En su estado de oxidación cero, la toxicidad de estas especies es baja, pero las formas solubles son extremadamente tóxicas a niveles tan bajos como 1 ppb. Los convertidores catalíticos, por otra parte, han introducido problemas tales como la emisión a la atmósfera de partículas de metales nobles de tamaño adecuado para llegar a los pulmones [15].

En el párrafo siguiente se describe el proceso de reducción de materia inorgánica.

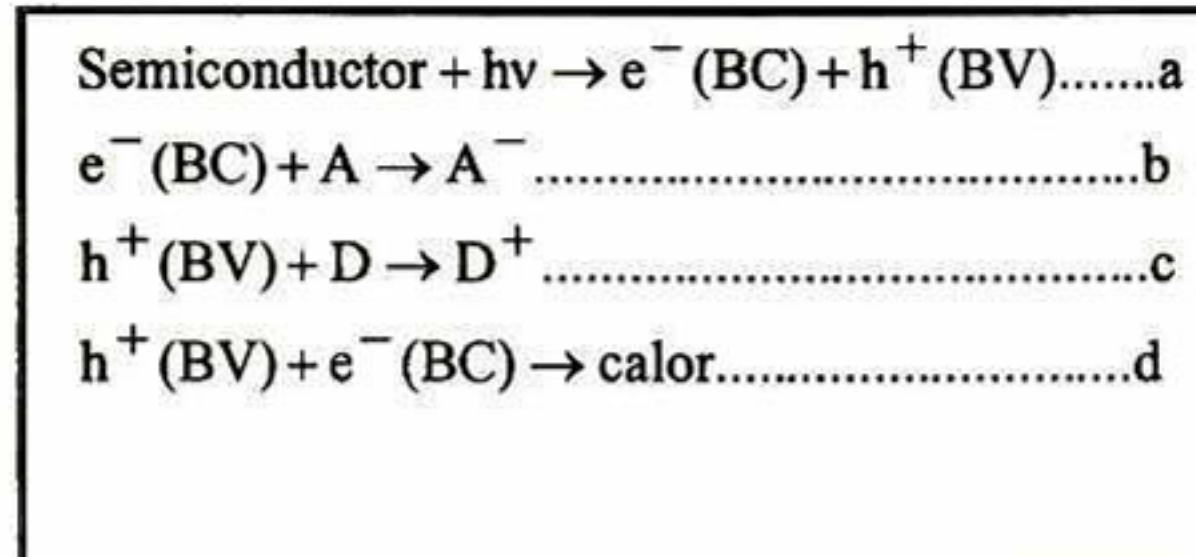
La energía radiante aplicada al semiconductor debe ser igual o mayor que la diferencia de energía existente entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del mismo. Esta radiación, permite promover electrones desde la BV hacia la BC generando en esta última un exceso de electrones (zona reductora) y en la BV deficiencia de electrones o "huecos positivos" (zona oxidante).

Una vez que se ha generado el estado excitado en el catalizador, los electrones de la BC pueden ser transferidos a una sustancia aceptora de electrones (por ejemplo metales pesados como Cr VI), provocando su reducción, por otro lado, los huecos generados en la BV pueden capturar electrones de especies donantes que existan en el medio, normalmente, estas especies corresponden a materia orgánica presente en los efluentes con lo que se consigue además la oxidación directa de estas sustancias que se oxidan, son nuevamente transferidos vía excitación UV hacia la BC, completando



el circuito electrónico. En ausencia de especies donantes yceptoras de electrones el sistema se desactiva vía recombinación de los electrones de la BC con los “huecos” de la BV produciendo calor o luminiscencia.

Tabla 3. 2. Reacciones generales en la degradación de compuestos inorgánicos.



En la ecuación a se produce la excitación del catalizador, en b se produce la reducción, donde A es la especie aceptora de electrones (metales pesados). Los huecos ( $h^{+}$ ) generados en la BV se representan en c, donde D corresponde a la sustancia que se oxida (especie orgánica). Si ninguna de las reacciones ocurre el sistema se desactiva vía recombinación para producir calor o luminiscencia, ecuación d [17].

### 3.2 PARÁMETROS INFLUYENTES EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS.

Existe un gran número de parámetros influyentes tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso.

**pH:** Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 < \text{pH} < 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, esto se manifiesta en la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

**Características del catalizador:** Las características más ventajosas para un buen catalizador son una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.



La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco.

**Temperatura:** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. En general, el proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación térmica ( $kT = 0.026$  eV), es muy baja comparada con la energía de activación del  $\text{TiO}_2$  (3.2eV) por lo que su contribución al proceso de generación del par  $e^-h^+$  es muy poca. Como consecuencia, no es necesario suministrar calor al sistema reactivo, característica que hace atractivos a los procesos fotocatalíticos para su utilización en el tratamiento de aguas contaminadas [18].

**Aditivos:** Algunos aniones como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas y tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares electrón-hueco.

Cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso [19].

### 3.3 MATERIALES SOPORTADOS.

El uso de  $\text{TiO}_2$  en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. La etapa de separación puede eliminarse utilizando  $\text{TiO}_2$  soportado sobre sustratos fijos. Además, la inmovilización de  $\text{TiO}_2$  en forma de película nos da otro tipo de ventajas: i) las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienden a agregarse especialmente en concentraciones altas y ii) en suspensiones es difícil aplicar un sistema de flujo continuo [3]. Sin embargo no es tan sencilla esta opción ya que trae consigo algunos problemas.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:



1. Área superficial expuesta a la solución contaminada.
2. El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
3. Debe conseguirse una muy buena adherencia del  $\text{TiO}_2$  al soporte; esta condición es una de las más críticas en el caso de purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
4. Debe garantizarse que la interacción del soporte con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
5. La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aún después de procesar volúmenes grandes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento.

Los materiales soportados se pueden clasificar en dos grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y los fotocatalizadores en forma de recubrimientos, películas o capas.

### **3.3.1 SUSTRATOS.**

Los soportes más estudiados se basan en el  $\text{SiO}_2$ , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo [20]. La selección de los materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Existen otros materiales que se han usado como soportes incluyendo metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) [21-23].

#### **3.3.1.1 VIDRIO.**

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el  $\text{TiO}_2$ . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el  $\text{TiO}_2$  y el vidrio. Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [24]. En el caso de tratamiento de aguas es importante el efecto abrasivo del agua, que remueve el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  con el tiempo de uso. También suele observarse un envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación, esto se atribuye a la menor área expuesta del catalizador.



Para aplicaciones a nivel industrial se toman en cuenta otro tipo de sustratos de vidrio según el sistema a tratar, esto, para que la luz pueda propagarse a través del sustrato, mejorando su aprovechamiento.

### **3.3.1.2 METALES (acero inoxidable).**

El  $\text{TiO}_2$  depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica, aunque menor que la de depósitos sobre vidrio o vidrio conductor [21-24, 25-44]. Ha [21], propone que la formación de una película de óxido de hierro por tratamiento térmico en atmósfera de aire, mejora la adhesión del  $\text{TiO}_2$  al sustrato. Los sustratos metálicos permiten en principio la construcción de fotoelectrodos para reactores fotoelectrocatalíticos; sin embargo, la oxidación del sustrato puede constituirse en un problema serio. En el caso del acero, no pudo evitarse hasta el momento la oxidación del metal durante los procesos fotoelectrocatalíticos; el problema se origina en el carácter microporoso de las películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar.

El titanio resulta un buen soporte para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, por tratarse de un metal válvula resistente a la corrosión electroquímica. Por técnica sol-gel se prepararon recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  con buena estabilidad y actividad fotocatalítica, utilizando temperaturas de tratamiento térmico de  $300^\circ\text{C}$  [23].

### **3.3.2 INTERACCIÓN SUSTRATO $\text{TiO}_2$ .**

La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Estos cambios afectan la actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$ . La temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el  $\text{TiO}_2$  está soportado sobre vidrio, vidrio conductor o acero [21, 54]. La interacción entre el sustrato y la película proviene de al menos dos fenómenos identificados. La formación de uniones químicas entre el sustrato y el  $\text{TiO}_2$  modifican las propiedades electrónicas de la región interna de la película de  $\text{TiO}_2$ . Lassaletta y colaboradores [78] postulan que la formación de uniones Si-O-Ti en  $\text{TiO}_2$  soportado sobre cuarzo, hace disminuir la carga positiva sobre el Ti (IV) como consecuencia del mayor grado de covalencia de la unión, y adquiere un entorno tetraédrico; estos efectos producen una disminución en la movilidad de los electrones y un aumento en la energía de banda prohibida. Por otro lado la migración de iones desde el sustrato hacia la



película, durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del  $\text{TiO}_2$ . Las especies extrañas presentes en la película pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ .

### **3.4 $\text{TiO}_2$ MODIFICADO.**

El  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más común debido a sus propiedades [3], pero utiliza solamente una fracción del espectro solar. En la actualidad se han realizado diversos trabajos para extender la absorción al rango de la luz visible, introduciendo diferentes metales de transición al  $\text{TiO}_2$  [3].

El dopado con metales de transición ha sido empleado desde hace algún tiempo con el propósito de mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en sistemas gas-sólido y líquido-sólido. La presencia de especies metálicas ajenas es generalmente perjudicial para la degradación de especies orgánicas en sistemas acuosos con la excepción de iones de tungsteno en ciertas cantidades [3].

Los iones que son considerados como dopantes son usualmente confinados como especies muy dispersas dentro de la superficie. Esto es debido a las temperaturas de calcinación usadas en la preparación convencional. Recientemente la actividad fotocatalítica más activa correspondiente al  $\text{TiO}_2$  ha sido obtenida a través de la técnica de implantación de iones, pero en este caso los iones están presentes en posiciones sustitucionales en la red del  $\text{TiO}_2$  [3].

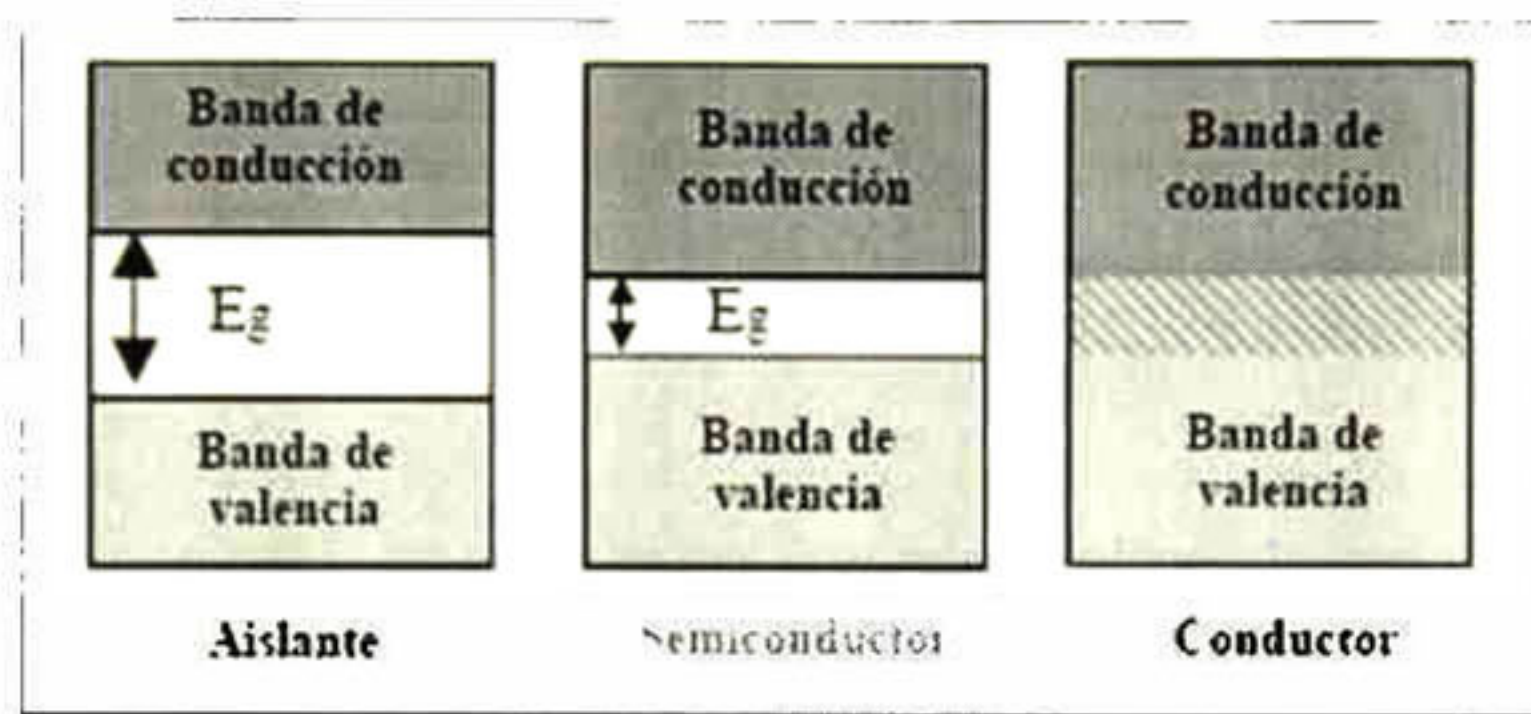
Otro de los métodos para aumentar la fotoactividad es el aumento en el área superficial y la preparación de semiconductores compuestos, aquí, uno de los dos semiconductores produce una respuesta en el otro o en la interfaz entre los dos [45].

### **3.5 SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.**

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta y es significativamente menor que la de los metales. A fin de precisar nuestra definición de *semiconductor* recordemos que a temperatura ambiente



( $T \approx 300$ ) la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de  $K_B T \approx 0.025 \text{ eV}$ . Esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda “saltar” a la banda desocupada. Sin embargo, a temperatura nula ningún electrón podrá ocupar la banda superior. Por lo tanto, *los semiconductores a  $T = 0^\circ \text{ K}$  son aisladores*. Esto nos permite definir los semiconductores como *aisladores de banda prohibida angosta*. La Figura 3.2 muestra esquemáticamente las diferencias existentes entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.



*Figura 3.2. Metales, semiconductores y aisladores desde el punto de vista de la teoría de bandas.*

Los materiales semiconductores más comunes son los sólidos enlazados covalentemente. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de banda ancha, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH. Al mismo tiempo es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.

### 3.5.1 ESTRUCTURA DE BANDAS.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es



prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red.

### 3.5.2 ABSORCIÓN DE LUZ.

La absorción de fotones de energía mayor que  $E_g$ , promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (nanosegundos) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor.

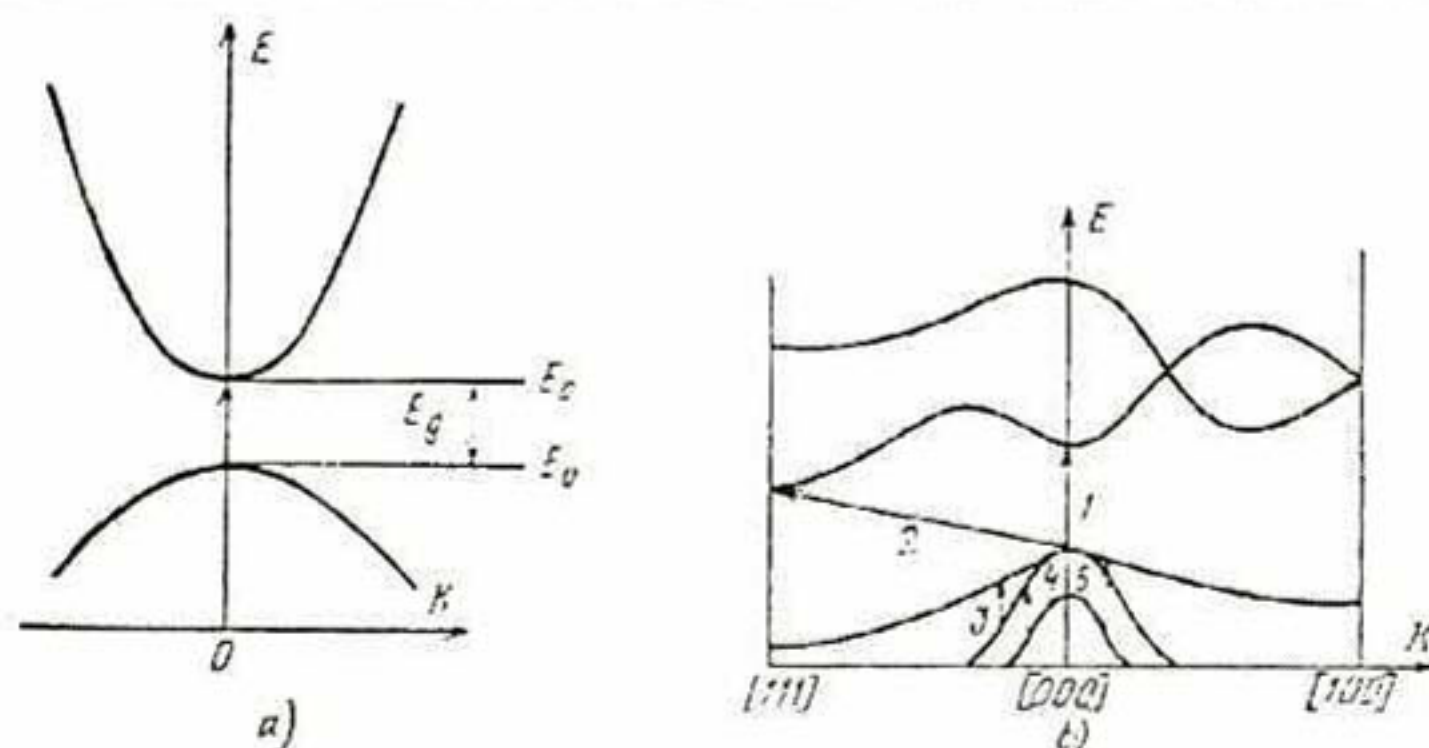
El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. La absorción de fotones de energía menor que  $E_g$  es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de  $\lambda = E_g/hc$ , donde  $h$  es la constante de Plank y  $c$  es la velocidad de la luz. En el entorno de  $E_g$ , la variación del coeficiente de absorción molar  $\alpha$  con la energía de fotón depende del material. En los materiales más eficientes para fotocatalisis,  $\alpha$  varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía. Si  $\alpha$  aumenta mucho se dice que se tiene una transición directa porque  $\alpha$  es directamente proporcional a  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ . Otros materiales presentan una absorbancia menor en el entorno de  $E_g$ , y una dependencia más suave con la longitud de onda,  $\alpha$  es directamente proporcional a  $(h\nu - E_g)^2$ ; en estos casos, la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es asistida por un fonón.



Los semiconductores útiles para fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ( $E_g < 3.5$  eV). Si se busca excitar el semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre.

### 3.5.2.1 ABSORCIÓN INTRÍNSECA DE LA LUZ EN TRANSICIONES DIRECTAS.

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón) los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transitan a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental. Al estudiar la absorción intrínseca de un semiconductor hay que tener en cuenta la estructura de sus bandas de energía. Los semiconductores conocidos actualmente de acuerdo con la configuración de las bandas de energía se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos la energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda  $k_{\min}$ , y la energía máxima de la banda de valencia determinada por el vector de onda  $k_{\max}$ , están dispuestas en un mismo punto de la zona de Brillouin (generalmente en el punto  $k=0$ ). En otras palabras, en estos semiconductores  $k_{\min} = k_{\max}$ , figura 3.3a.



**Figura 3.3 a) Absorción intrínsecas para transiciones entra bandas directas y b) transiciones ópticas en un semiconductor con bandas de energía complejas**

En el segundo tipo de sustancias los extremos de la banda de conducción y de la banda de valencia se encuentra para distintos  $k$ , de manera que en este caso  $k_{\min} \neq k_{\max}$ , figura 3.3b. Las transiciones de los electrones por la banda prohibida ocurrirán antes que nada entre estados energéticos, correspondientes al máximo de la banda de



valencia y al mínimo de la banda de conducción, es decir, para valores de los casi impulsos o del vector de onda  $k$  próximos a cero (Ver figura 3.3a y 3.3b.).

El vector de onda de un fotón es muy pequeño en comparación con el número de onda de un electrón, debido a esto se puede despreciar el vector de onda del fotón. Por eso  $k'=k$  o bien  $\Delta k= k'-k=0$ ; esta correlación llamada regla de selección para las transiciones electrónicas, indica que, durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación sólo son posibles tales transiciones, para las cuales el vector de onda del electrón se conserva. Estas transiciones se han llamado transiciones verticales o directas (Transición 1 en la figura 3.3b).

### 3.6 FORMAS POLIMORFICAS DEL $TiO_2$ .

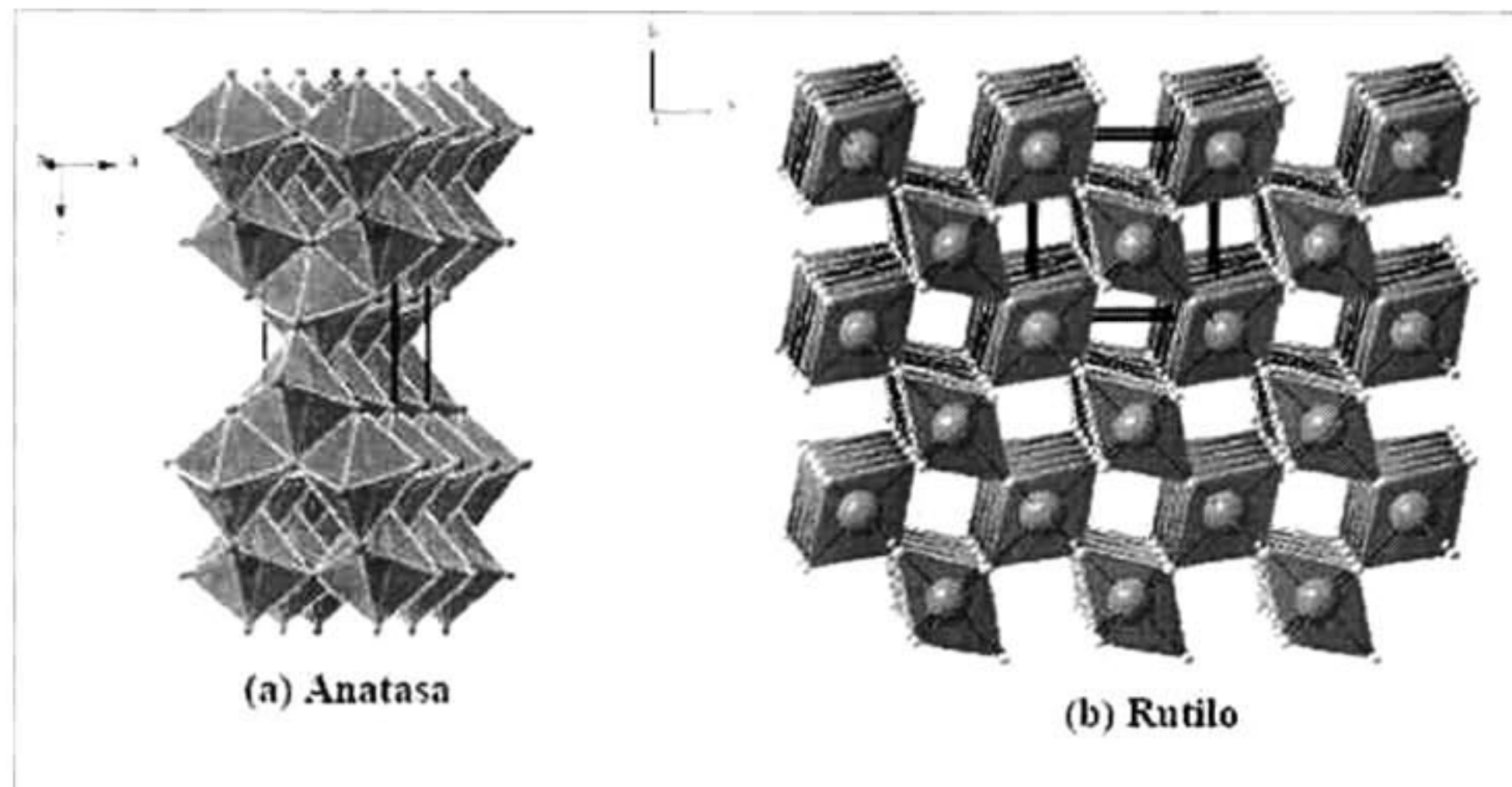
La transición de fases polimórficas ha sido considerada de gran interés científico e importancia industrial. Algunas de las ciencias interesadas son: ciencias de la tierra [46], ciencia de materiales [47], biomineralización [48] y explosivos [49]. En años recientes el interés por estudiar al  $TiO_2$  se ha enfocado en su fase fotocatalítica ya que éste se encuentra en tres fases: rutilo, anatasa y brookita.

Entre éstas existen algunas diferencias tales como propiedades eléctricas y ópticas, por ejemplo la anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica y por tanto mayor movilidad de portadores de carga que el rutilo [50]. La influencia de la estructura cristalina sobre las propiedades físicas y químicas ha sido de gran interés.

Ambos cristales (anatasa y rutilo), son formados por un titanio (Ti) rodeado de seis oxígenos para formar cadenas de octaedros de  $TiO_6$  distorsionados. Pero cada cristal consiste en redes formadas de diferente manera [51]. Su estructura tetragonal puede ser descrita en términos de tres parámetros: 2 parámetros de red en las esquinas ( $a$ ,  $b$ ) y un parámetro de red interno  $d$ . en la fase más estable que es el rutilo la celda unitaria contiene dos unidades  $TiO_2$ . Cada átomo de Ti es coordinado a 6 átomos de oxígeno vecinos a través de 2 enlaces largos en la parte más alta y 4 enlaces cortos o ecuatoriales, de 1.976 y 1.946 Å, respectivamente [52].



La anatasa es una fase metaestable aproximadamente 9% menos densa que el rutilo, tiene una celda unitaria tetragonal que contiene cuatro unidades  $\text{TiO}_2$ . la coordinación de los átomos de Ti y O es la misma que en el rutilo, sin embargo, el octaedro está significativamente más distorsionado, con los enlaces largos y cortos de 1.979 y 1.932 Å respectivamente, ver figura 3.4.



*Figura 3.4 Estructura cristalina de la anatasa y rutilo.*

La fase de transición anatasa-rutilo, es un proceso irreversible y generalmente ocurre en un rango de temperatura de 500 a 1000° C [53]. Sin embargo esta temperatura de transición aumenta considerablemente cuando el  $\text{TiO}_2$  está soportado sobre vidrio, vidrio conductor [54] o acero [21].

Debe ser notado que la transformación anatasa-rutilo discutida anteriormente es un proceso de transformación irreversible de una fase metaestable a una estable. Se cree que la temperatura de transformación sugerida para este sistema del titanio no puede ser definida de acuerdo a características de temperaturas de transformación convencional usadas para un sistema reversible. La transformación anatasa-rutilo tomara lugar a través de dos mecanismos que son: nucleación y crecimiento [55].

La *temperatura* es uno de los factores que determinan la forma de nucleación. Según [56] a altas temperaturas ( $>900^\circ\text{C}$ ) el rutilo podría nuclear en partículas de anatasa. Sin embargo existen otros factores como la *energía de activación* que juegan un papel importante dentro de este mecanismo. Los valores reportados en la literatura para la transformación de anatasa a rutilo son muy diversos ( $\sim 400\text{-}850\text{ kJ/mol}$ ) [57]. La



energía de activación a su vez, depende del *tamaño de partícula* incrementando su valor a tamaños de partícula más pequeños. Tanaka [58] encontró que cuando los enlaces químicos en una partícula pequeña de anatasa, son vencidos para formar la estructura del rutilo; se necesita más energía para vencer la gran presión hidrostática interna en la partícula de anatasa causada por la tensión superficial [59], por lo tanto, la energía de activación aumenta.

La transformación anatasa-rutilo en polvos de Titanio nanocristalino es acaparada por un proceso de crecimiento de grano. De acuerdo a Kumar y col. [60], puede ser razonable deducir que la difusión atómica o el arreglo de átomos y el movimiento de los límites de grano ocurrirán más fácilmente debido a la alta movilidad de átomos durante la transformación de anatasa a rutilo.

Recientemente ha sido encontrado que en mezclas 70/30% de anatasa/rutilo, la actividad fotocatalítica es mayor considerablemente que cuando tenemos anatasa sola, esto aplicado en la degradación de compuestos orgánicos [61].

### 3.7 POTENCIAL ZETA.

Potencial Z es una propiedad física, la cual se manifiesta a través de partículas en suspensión. Esta propiedad puede ser usada para optimizar las formulaciones de suspensiones y emulsiones, también es auxiliar en la determinación del periodo de estabilidad de las soluciones.

La electroacústica es una técnica relativamente nueva y sirve para determinar las propiedades de partículas coloidales. Aunque esta técnica puede ser aplicada a partículas suspendidas en algún líquido. Tales partículas casi siempre son portadoras de cargas eléctricas. Estas cargas pueden surgir de la disociación de grupos superficiales o de la adsorción de iones en la superficie. Casi en todos los casos, la carga eléctrica se encuentra sobre la superficie de la partícula en lugar de encontrarse en el interior de ésta.

Esta carga puede ser controlada a través de la concentración de iones que determinan el potencial en el electrolito suspendido. En coloides donde las partículas tienen



grupos ácidos o básicos sobre la superficie, los iones hidrógeno influyen en la determinación del potencial y la carga es controlada a través de pH.

La carga en las partículas es controlada a través de una carga igual u opuesta sobre los iones presentes en el líquido. La capa difusa

### 3.7.1 COLOIDES

Se dice que tenemos un sistema coloidal cuando alguno de los estados fundamentales de la materia, está disperso en algún otro. Estos materiales tienen propiedades especiales que los hacen de gran importancia práctica. Algunos ejemplos sobre sistemas coloidales son los siguientes: aerosoles, emulsiones, suspensiones coloidales y asociación de coloides.

En ciertas circunstancias las partículas dispersas pueden adherirse a otras y formar agregados con incrementos de tamaño sucesivo, los cuales pueden sedimentarse por influencia de la gravedad.

Podremos cambiar las características de una suspensión al comprender las interacciones de un coloide individual con otro. En muchas ocasiones lo que buscamos es maximizar las fuerzas repulsivas entre ellos, para así producir suspensiones estables. Las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes impiden la unión de grandes y rápidas sedimentaciones de aglomerados.

En los tratamientos de purificación de agua se debe por el contrario, minimizar las fuerzas de repulsión entre las partículas que las enturbian, para que así formen grandes aglomerados que sedimenten y filtren fácilmente. Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electroquinéticos.

Cada coloide tiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de



la suspensión. En la figura 3.5 se muestran los diferentes mecanismos de un sistema coloidal.

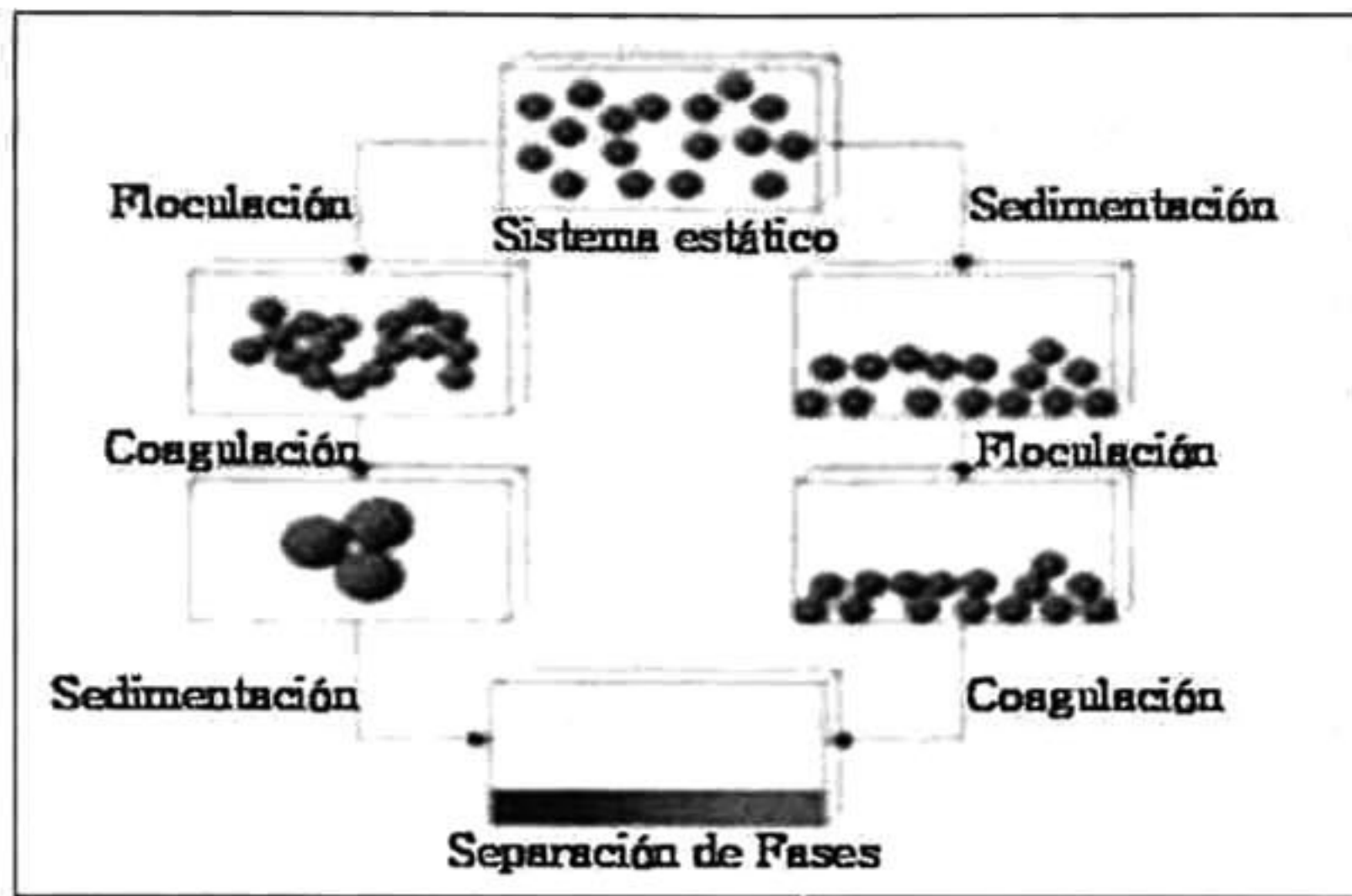


Figura 3.5 Diagrama de esquematización de los mecanismos de un sistema coloidal.

### 3.7.2 DOBLE CAPA

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Efecto del *coloide sobre el ion positivo (contra-ion)* ver figura 3.6. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.



En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de *iones negativos*, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide, ver figura 3.6. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

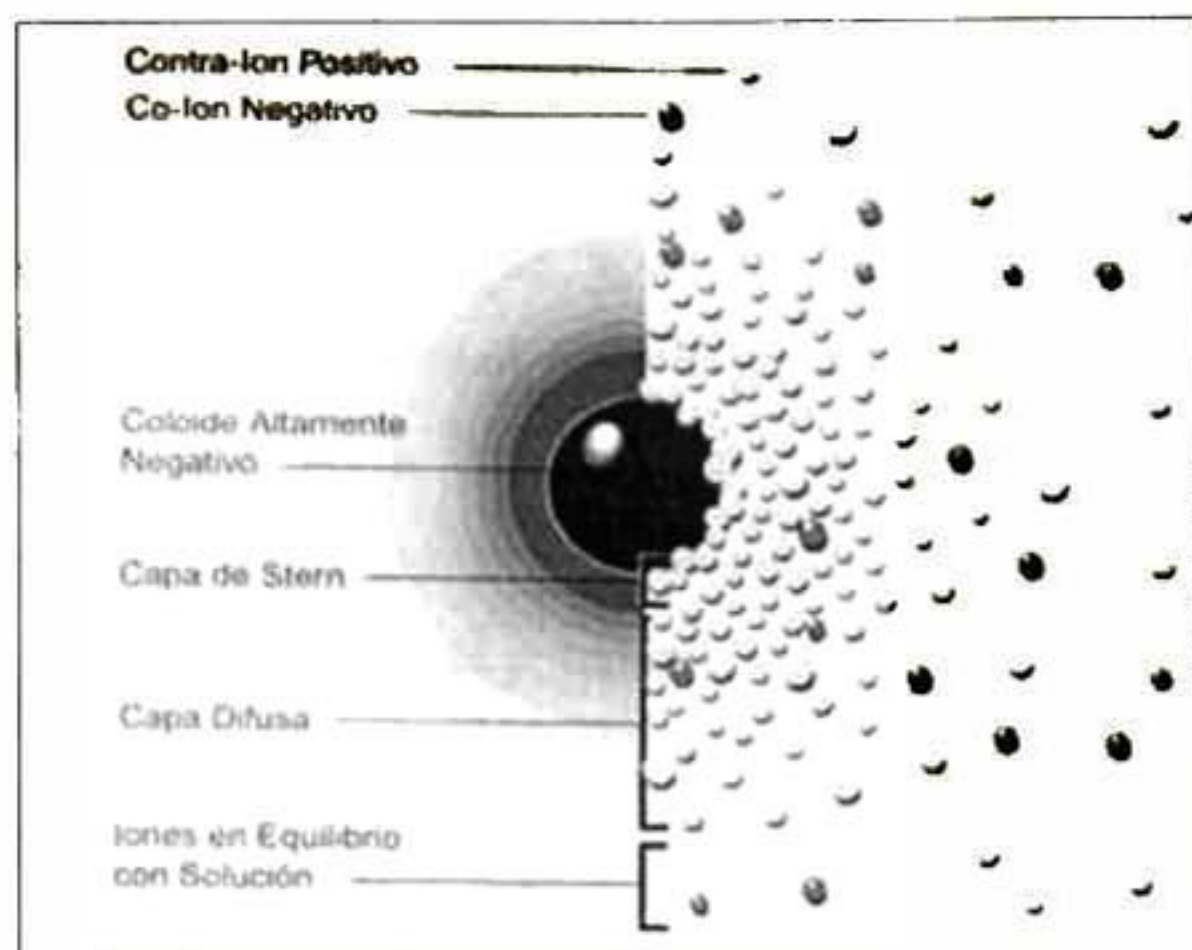
Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída de potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

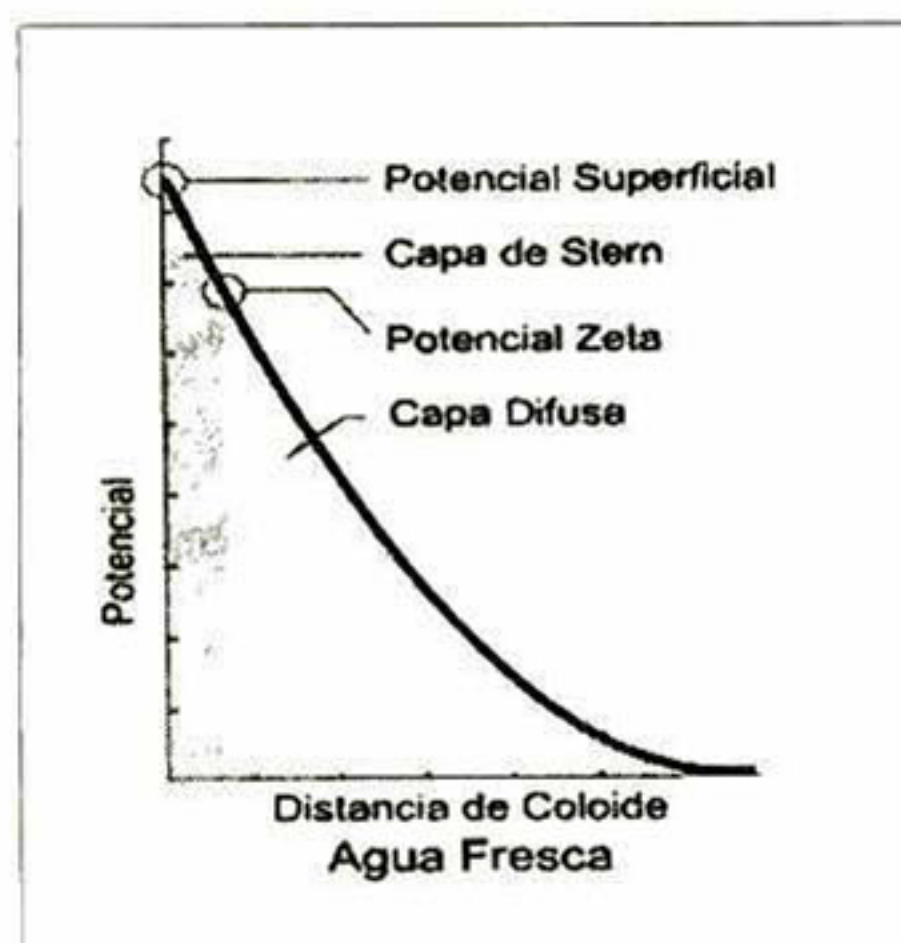
Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. Ver figura 3.7.





**Figura 3.6 Doble capa.** A la izquierda se observa la densidad de carga alrededor del coloide. A la derecha se muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.



**Figura 3.7** La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. En agua fresca, la gran doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial superficial.

### 3.7.3 BALANCE DE REPULSIÓN Y ATRACCIÓN.

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van Der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática (ver figura 3.8 a)) llega a ser importante cuando los coloides



se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La atracción de Van Der Waals (ver figura 3.8 b)) entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van Der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van Der Waals con la distribución entre las partículas.

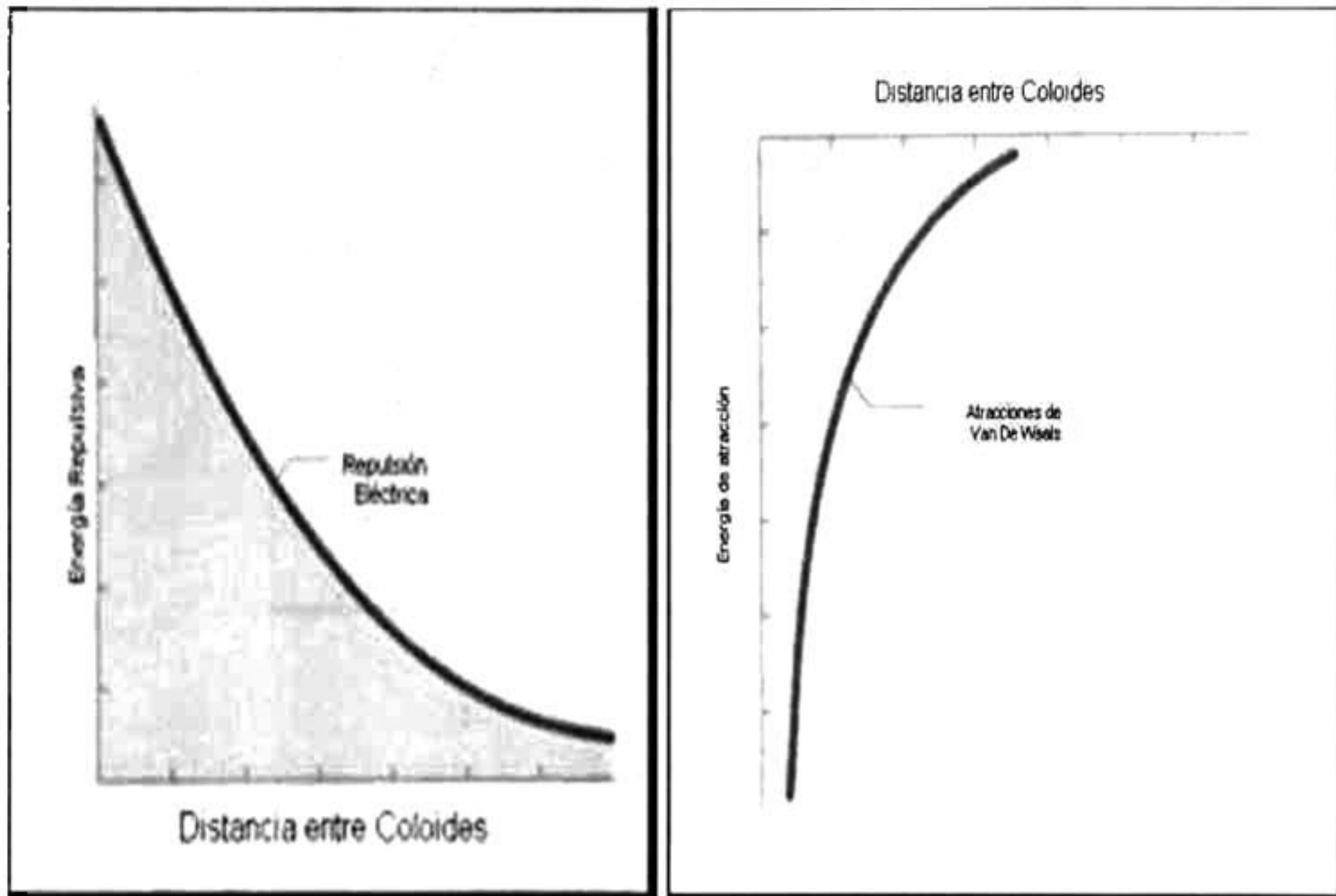
La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van Der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*, ver figura 3.9. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema.

Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa como para pasar dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van Der Waals.

Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para

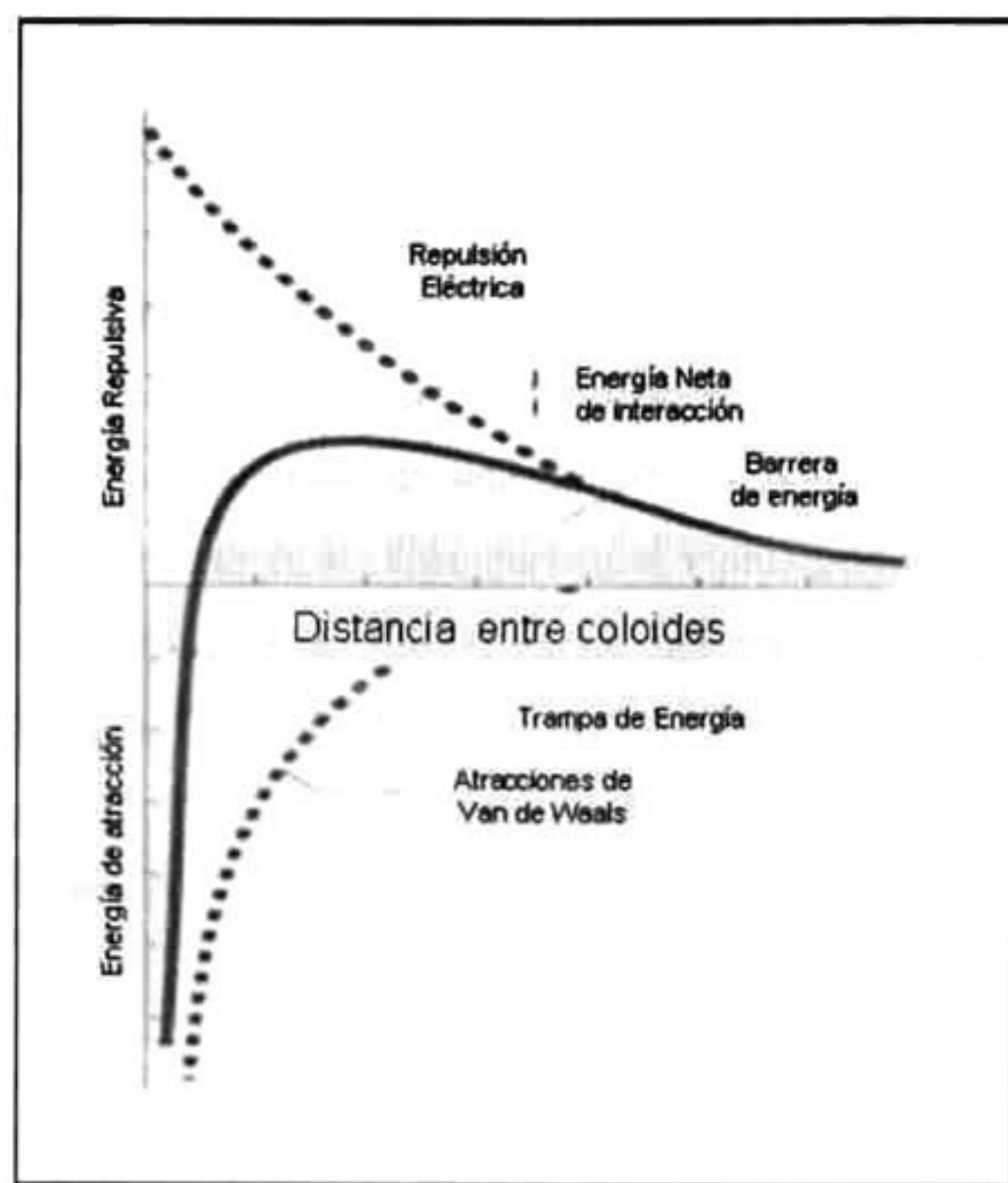


este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.



**Figura 3.8 a) Curva de repulsión electrostática, es mostrada siempre como una curva positiva. b) Atracción de Van Der Waals, es mostrada como una curva negativa.**





*Figura 3.9 Interacción. La curva de energía neta de interacción se forma al sustraer la curva de atracción de la curva de repulsión.*

### 3.8 PROCESO SOL-GEL

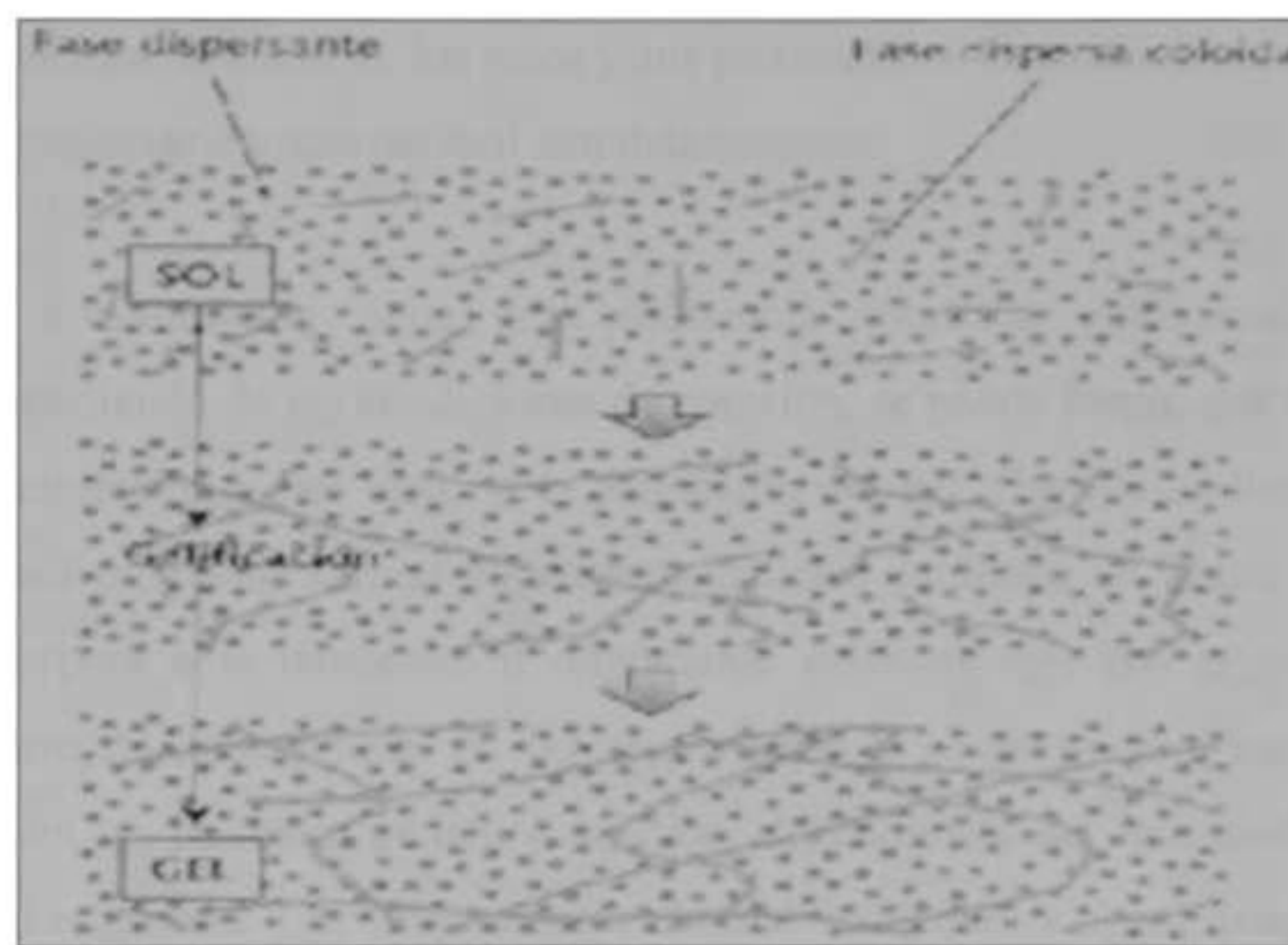
El proceso sol-gel ha sido muy utilizado en la preparación de materiales especiales, como componentes activos para la elaboración de cerámicas, la obtención del cuarzo con propiedades específicas a bajas temperaturas, obtención de fibras ópticas, superconductores electrónicos, vidrios, soportes para catalizadores, catalizadores, etc.

El nombre de sol-gel se ha dado a un gran número de procesos estudiados en diversos laboratorios del mundo, en las últimas dos décadas [62, 63]. Básicamente el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea (alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis) llamada sol, la cual involucra una solución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å; cabe hacer notar que las partículas



individuales de los precursores puros son menores a las miscelas formadas en el sol durante la reacción.

En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina opaca, y cuando se seca a 70° C forma polvo, pero aun conserva las características y propiedades del sol. Sin embargo al tratar el producto por arriba de 300° C existe una concentración considerable de la red, estabilizando al gel, figura 3.10.



**Figura 3.10 Formación del gel a partir de la solución coloidal [64].**

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6); básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua amoniaco) tienen un diámetro de 10 Å aproximadamente y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos con un área superficial entre 400-500 m<sup>2</sup>/g. Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de la partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo tanto, cuando el sol se forme tendrá poros grandes y pequeños, se dice entonces que la distribución de diámetro de poro no es uniforme. Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula tanto en el sol como en el gel, será muy uniforme, este variará de 10 a 30 Å,



aproximadamente; los materiales obtenidos serán microporosos con una muy alta área específica.

El proceso sol-gel se divide principalmente en dos etapas:

- 1) **Etapa de preparación del gel.** En esta etapa los reactivos (alcóxidos, ejemplo Ortosilicato de Tetraetilo  $C_8H_{20}O_4Si$ ) se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, también se obtiene como subproducto de reacción. En la etapa de polimerización se determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente.

La condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar, por un lado, a la precipitación y por otro, a la formación del gel. Cuando se lleva a cabo la hidrólisis, puede formar oligómeros cíclicos, en donde un grupo hidroxilo se incorpora a la molécula, u oligómeros acíclicos con dos grupos hidroxilo dentro de la molécula. Al llevarse a cabo la condensación, nuevamente se tendrá un polímero cíclico o acíclico, dependiendo del intermediario con el cual reaccione. Los subproductos obtenidos (alcohol y agua) quedan ocluidos dentro del gel en el punto de gelificación. Es por esto que el producto se debe secar y dar un tratamiento térmico posterior.

- 2) **Etapa de postgelación.** Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel [63]: evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios tanto estructurales como microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará posteriormente en un sólido poroso llamado XEROGEL. Este sólido se trata térmicamente a temperatura de 200 hasta 900° C, y durante este lapso de tiempo el gel se hace más denso para finalmente formar un vidrio.



### 3.8.1 VENTAJAS DEL MÉTODO SOL-GEL

- Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- Los materiales obtenidos tiene gran homogeneidad, ya que parte de una solución homogénea.
- Es fácil introducir nuevos elementos en la red.
- Permite el control químico desde el inicio de la reacción.
- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- La densificación de los sólidos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- La viscosidad del producto puede ser controlada.
- Existe una alta pureza en el material final.
- Es posible la preparación de vidrios de composición novedosa.
- Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos.
- El área específica del material puede ser variada dependiendo de las condiciones de reacción.
- Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie.
- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final [65] así como su estructura, pueden ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.



# *CAPITULO 4.*



## **4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

### **4.1 MATERIALES.**

Los materiales usados para preparación del sol-gel fueron los siguientes: TEOS (Ortosilicato de Tetraetilo), Alcohol Etílico Anhidro, Agua Destilada, Etóxido de Titanio de la marca Sigma Aldrich y dos catalizadores. Las partículas de  $\text{TiO}_2$  fueron proporcionadas por CIMAV (Centro de Investigación de Materiales Avanzados).

Como sustratos se utilizaron: vidrios portaobjeto marca coming de 1x3'' y placas de acero inoxidable de 1x2'' aproximadamente.

El material usado como base para el proceso sol-gel sílice es el TEOS; y para el sol-gel Titanio, es el Etóxido de Titanio. Ambos son producidos por Sigma Aldrich. El etanol anhidro participa en la reacción tanto de hidrólisis como de condensación, y el catalizador es utilizado para acelerar la reacción del proceso.

### **4.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PARA LOS RECUBRIMIENTOS.**

#### **4.2.1 RECUBRIMIENTOS $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ sg.**

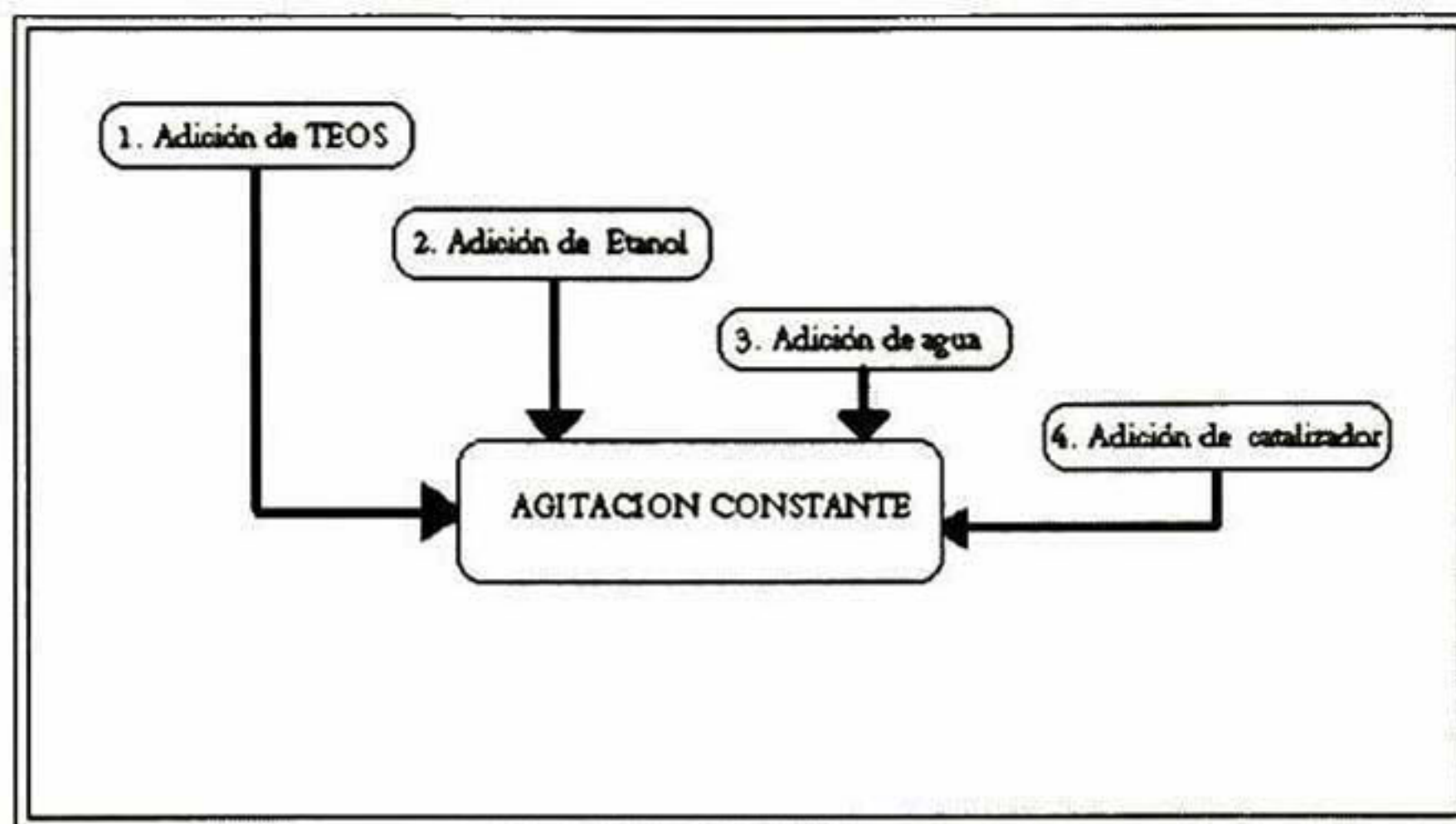
- TEOS
- Etanol Anhidro
- Agua destilada.
- Catalizador.
- Partículas de  $\text{TiO}_2$ .

En agitación constante se añadió primeramente el TEOS y el etanol, posteriormente el agua y para finalizar el catalizador, ver figura 4.1. Ésta solución se deja agitando aproximadamente 15 minutos para que la reacción de hidrólisis sea completada [66]. Por otro lado, las partículas de  $\text{TiO}_2$  son dispersas en Etanol por 10 minutos en agitación constante. Una vez dispersas se ponen en ultrasonido o bien se llevan a molienda con la finalidad de romper aglomerados. En el segundo caso, se colocan las



partículas dispersas previamente en un dial con una tercera parte de bolas de vidrio de 1 mm de diámetro y se coloca en un molino (spex 8000), por 15 minutos.

En esta etapa se probaron varias formas de adición de las partículas de  $\text{TiO}_2$  a la  $\text{SiO}_2$  (sílice) obtenida por el método sol-gel. Se adicionaron diferentes volúmenes de  $\text{SiO}_2$  sol-gel desde 0.5 hasta 5 ml, obteniéndose el mejor resultado con 3ml.



*Figura 4.1 Diagrama de bloques para la preparación de Sílice sol-gel.*

#### 4.2.2 RECUBRIMIENTOS $\text{TiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ sg.

- Etanol Anhidro.
- Etóxido de Titanio.
- Catalizador.
- Partículas de  $\text{TiO}_2$ .

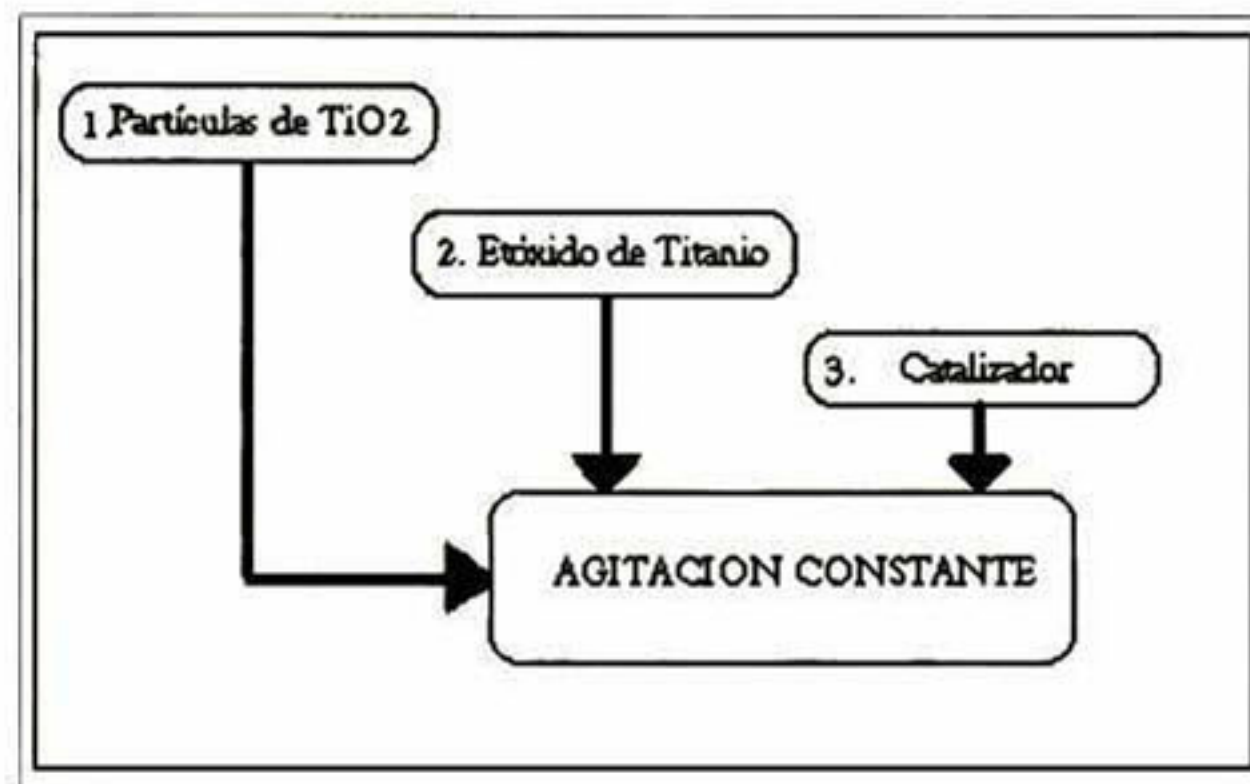
Se coloca el etanol en un matraz de 3 bocas, y en agitación constante, se adicionan las partículas de  $\text{TiO}_2$  previamente dispersas. Ver figura 4.2 y 4.3.

Pasados 5 minutos se adiciona el Etóxido de Titanio y se deja agitar 5 minutos más. Después se adiciona el catalizador en un lapso de 30 minutos, y la solución resultante se deja en agitación por 24 horas.





*Figura 4.2 Preparación de la solución  $TiO_2-TiO_2$  sg*



*Figura 4.3 Diagrama de bloques para la preparación de  $TiO_2-TiO_2$  sg.*

### 4.3 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS.

Los sustratos de vidrio Marca Corning, fueron limpiados con etanol y posteriormente secados con una pistola de aire caliente, para eliminar los restos de solvente que hayan quedado. Para las pruebas de adherencia, se prepararon sustratos de acero inoxidable ya que el estándar ASTM D-3359 así lo establece. Dichos sustratos fueron pulidos (Figura 4.4) y la superficie fue limpiada con etanol.

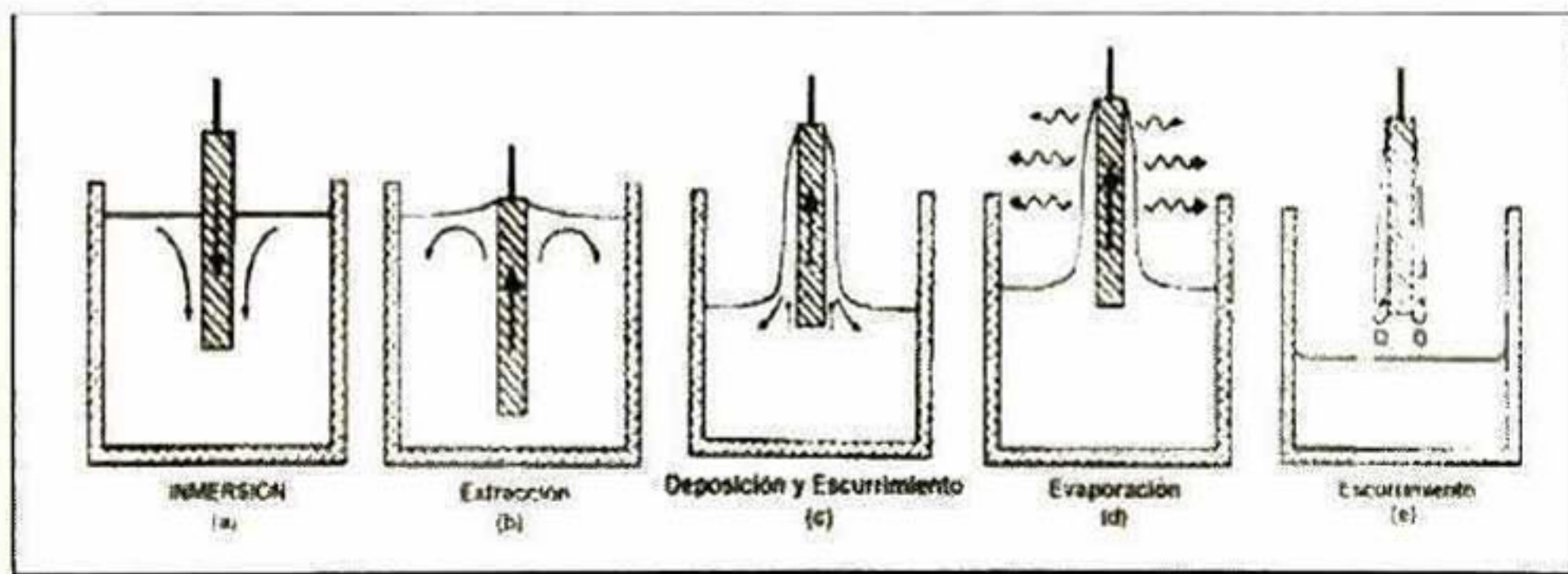




*Figura 4.4 Pulidora de Banco*

#### 4.4 OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

Para la obtención de los recubrimientos se utilizó un equipo de inmersión a velocidad constante; utilizando media y alta velocidad (0.262 cm/s y 0.34 cm/s respectivamente), para recubrimientos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sg. Figura 4.6. El método de inmersión-remoción podemos observarlo en la figura 4.5



*Figura. 4.5 Método de inmersión-Remoción para la obtención de recubrimientos.*



Este procedimiento es muy sencillo; se sumerge el sustrato en la solución y se mantiene inmerso durante un determinado tiempo, luego se extrae a velocidad controlada, ver figura 4.5. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que cuando sale de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño. El espesor de la película depende del tiempo de permanencia del sustrato en el baño y de la viscosidad de la solución. Muchas de las películas no son de espesor constante, en la mayoría de las ocasiones es mayor el espesor en la última región que se extrae del baño. Sin embargo la incorporación de agentes tensoactivos adecuados al baño permite evitar esta falta de homogeneidad [67].



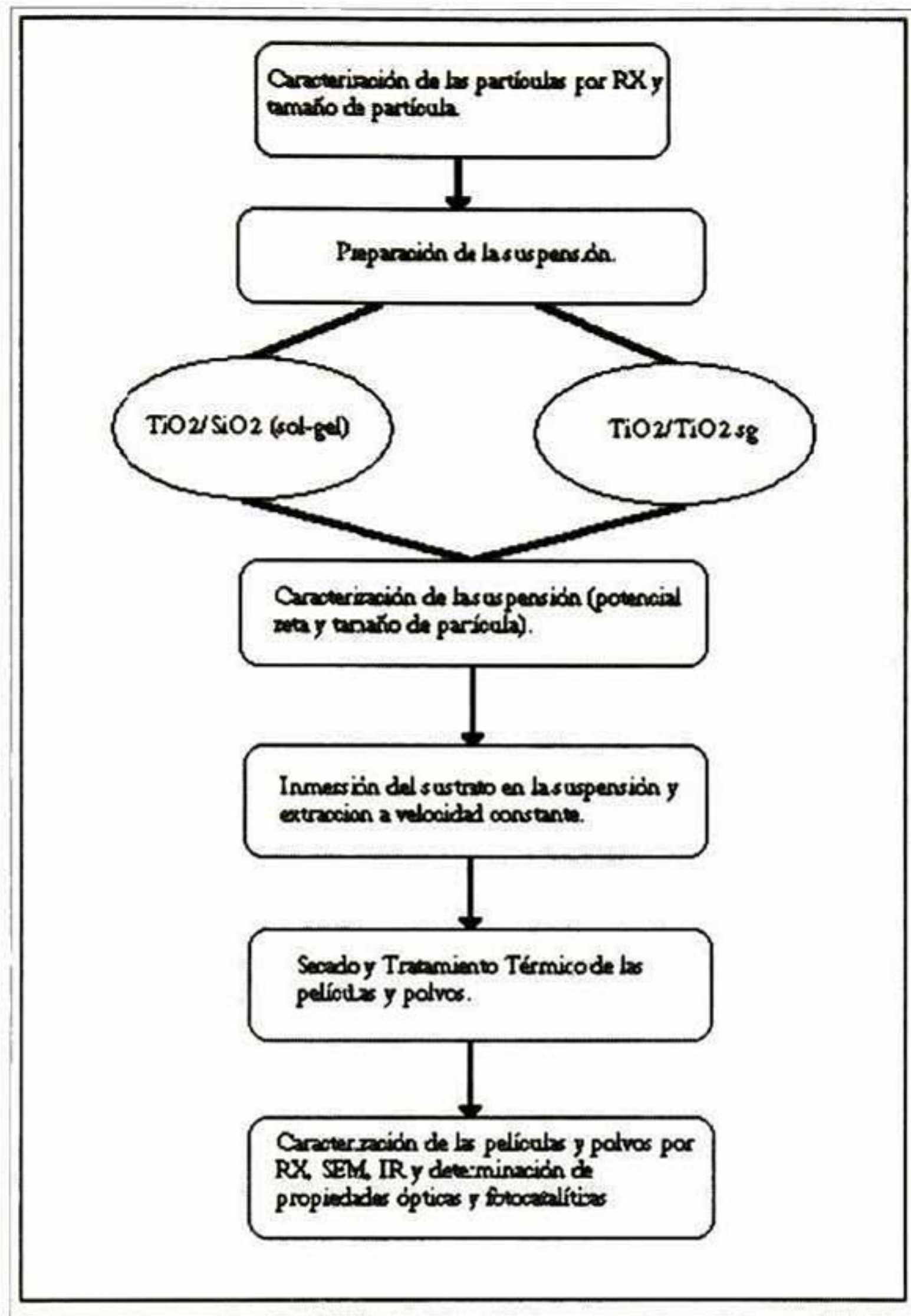
*Figura 4.6 Inmersionador c/controlador de vel.*

Una vez obtenidos los recubrimientos, se secan a 100° C por 30 minutos. Posteriormente se procede al sinterizado de la película a una temperatura de 450° C por 30 minutos más, en una mufla de aire caliente con controlador de temperatura digital, ver figura 4.7. Ya sinterizada la película se lleva a caracterización para determinar sus propiedades.



*Figura 4.7 Mufla Felisa con controlador digital de temperatura.*





*Figura 4.8 Diagrama de bloques para la obtención de recubrimientos.*

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de bloques para la obtención de recubrimientos, vía sílice sol-gel o titanio sol-gel.

#### **4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

Las diferentes características de los recubrimientos así como de las soluciones se analizan usando técnicas ya establecidas tales como: DRX, SEM, Espectroscopia de IR, Elipsometría y Potencial Zeta.



#### 4.5.1 TAMAÑO DE PARTICULA.

Para esta medición se utilizaron los equipos ZetaSizer y AcoustoSizer IIs. El sistema ZetaSizer, determina el tamaño de partícula a través de mediciones del movimiento browniano de las partículas en la muestra, utilizando el proceso *Dinamic Light Scattering* (DLS). El tamaño es interpretado usando teorías establecidas. El movimiento browniano podemos definirlo como: “el movimiento de partículas debido a colisiones aleatorias con las moléculas del líquido, que rodean a la partícula”. De esta manera las partículas en un líquido se mueven en diferentes direcciones y su velocidad de movimiento permite determinar el tamaño de la partícula.

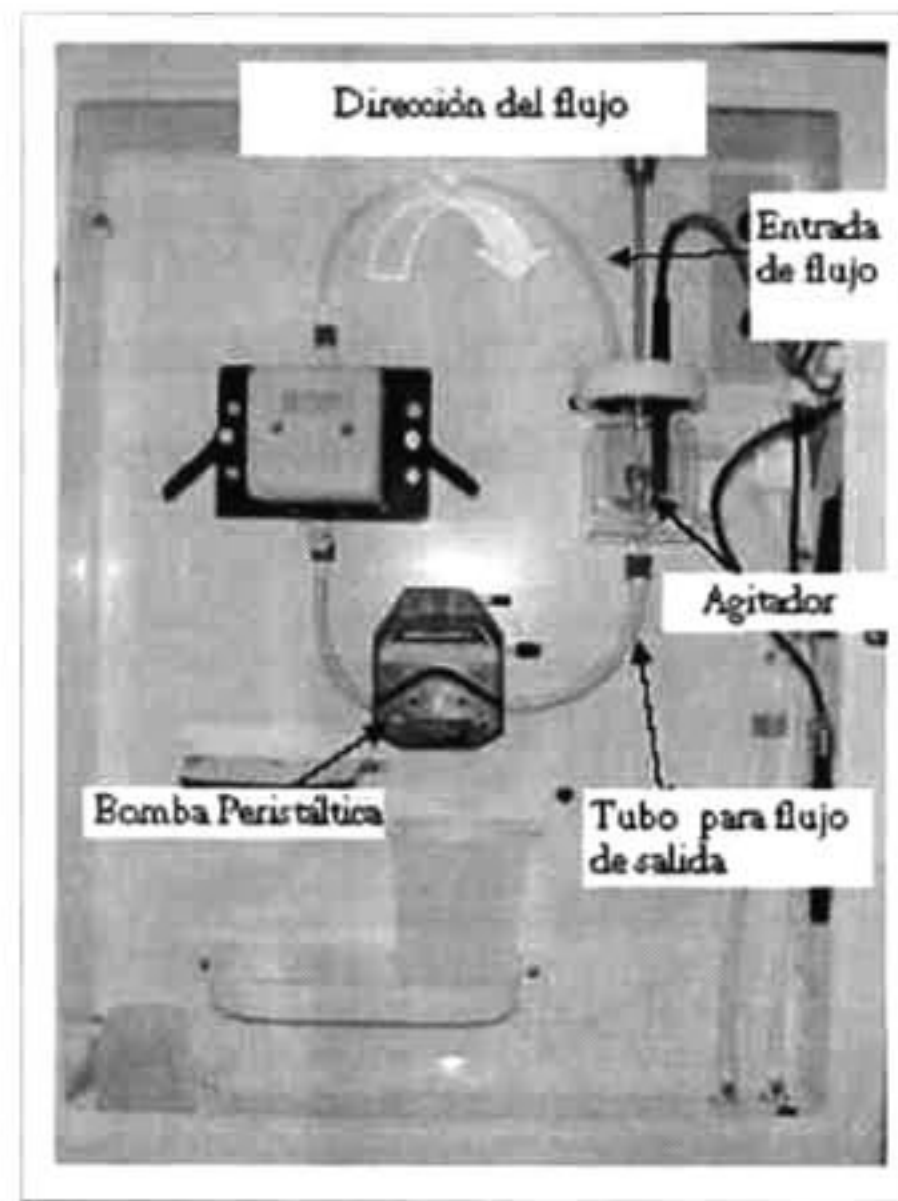
Una característica importante del movimiento browniano para DLS es que las partículas pequeñas se mueven con velocidades muy rápidas. Mientras que, para partículas grandes la velocidad es mucho menor. Usando este conocimiento y la relación que existe entre tamaño y velocidad de difusión, podemos determinar el tamaño de partícula. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad ocasionada por el movimiento browniano es definida en la ecuación de Stokes-Einstein.

El sistema AcoustoSizer IIs trabaja bajo una técnica electroacústica. Ésta es una técnica relativamente nueva, y con ella, se pueden determinar las propiedades de un sistema coloidal. Puede ser aplicada a partículas suspendidas en especies líquidas.

#### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Para esta medición las partículas deben ser suspendidas en una especie líquida, en este caso, la especie es etanol y se dispersa por medio de los métodos mencionados en la sección 4.2.1. En el ZetaSizer se coloca la muestra en una celda desechable diluyéndola hasta que es menos blanca u opaca (las partículas de  $\text{TiO}_2$  dispersas toman al etanol blanco), ya que por esta técnica el láser detecta a los aglomerados como si fueran grandes esferas. Para la medición de tamaño de partícula en el AcoustoSizer IIs, la solución no necesariamente debe estar diluida, esta es una de las ventajas que ofrece la técnica electroacústica. Aquí la muestra es colocada en el vaso con agitador, mostrado en la figura 4.9. La agitación se da para evitar variación en los resultados ocasionada por precipitación de las partículas.





*Figura 4.9 Configuración de flujo del AcoustoSizer II.*

#### **4.5.2 POTENCIAL ZETA.**

El potencial Zeta es probablemente una de las características más importantes de una partícula. Éste determina las fuerzas de repulsión entre las partículas y la viscosidad del medio. De esta manera, una suspensión concentrada puede regresar de ser una pasta a un líquido de flujo libre a través del incremento del Potencial Zeta. La línea que generalmente divide la diferencia entre una suspensión estable y una inestable, es generalmente tomada de +30 mV a -30 mV. Partículas con Potencial Zeta por arriba de +30mV y por debajo de -30 mV son consideradas estables.

Las técnicas estándar para medir potencial Zeta son limitados para suspensiones muy diluidas, ya que, con la dilución podemos cambiar algunas propiedades importantes como tamaño y carga. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la electroacústica nos ofrece la ventaja de trabajar con soluciones concentradas.



### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

La preparación de la muestra debe ser en concentraciones iguales o mayores del 3% en peso, y aplicar algún método de dispersión dependiendo de las características finales que se requieran. Una vez dispersa la partícula, se coloca en el contenedor para agitación mostrado en la figura 4.10. En este contenedor se pueden realizar al mismo tiempo mediciones de pH, temperatura y titulaciones.

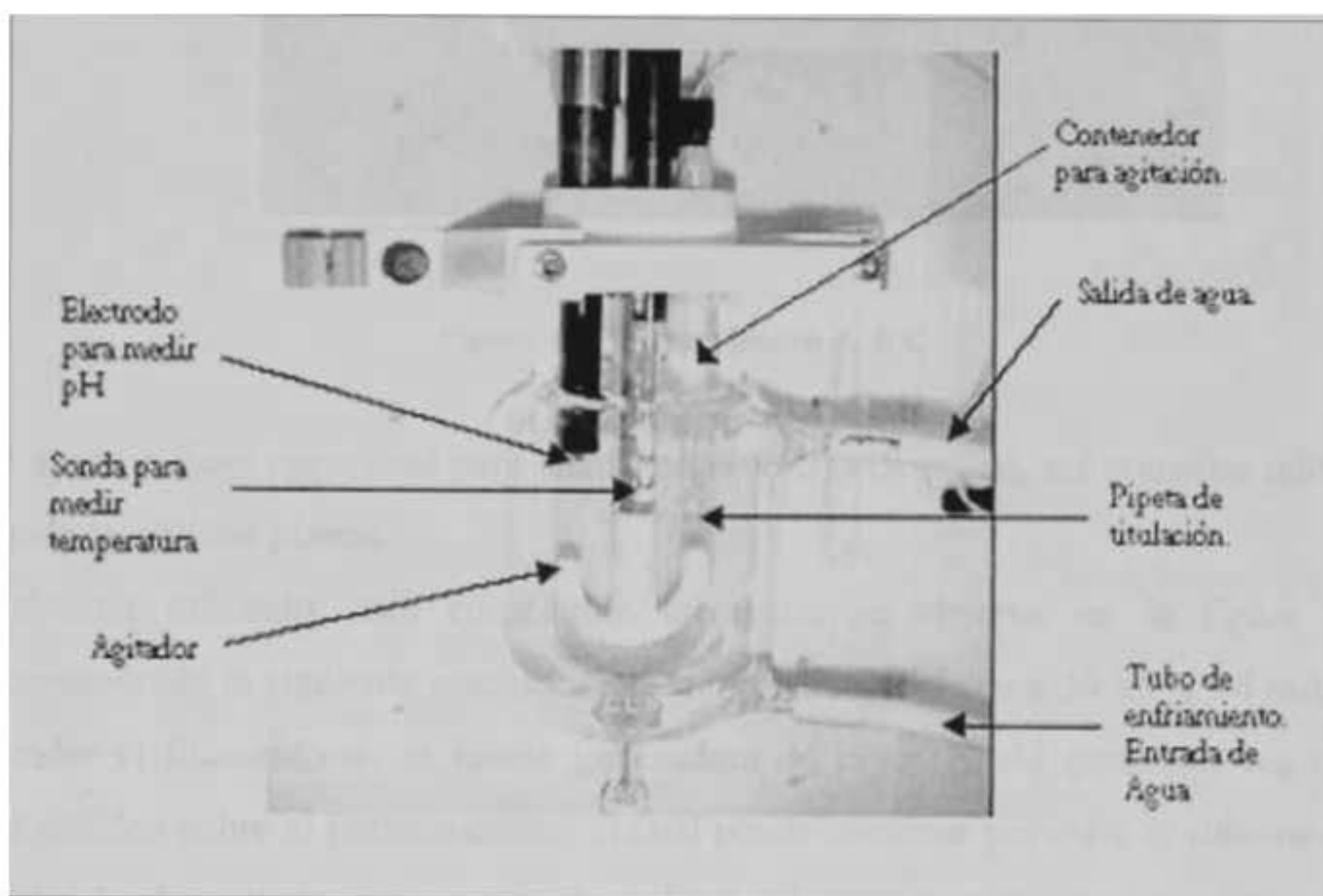


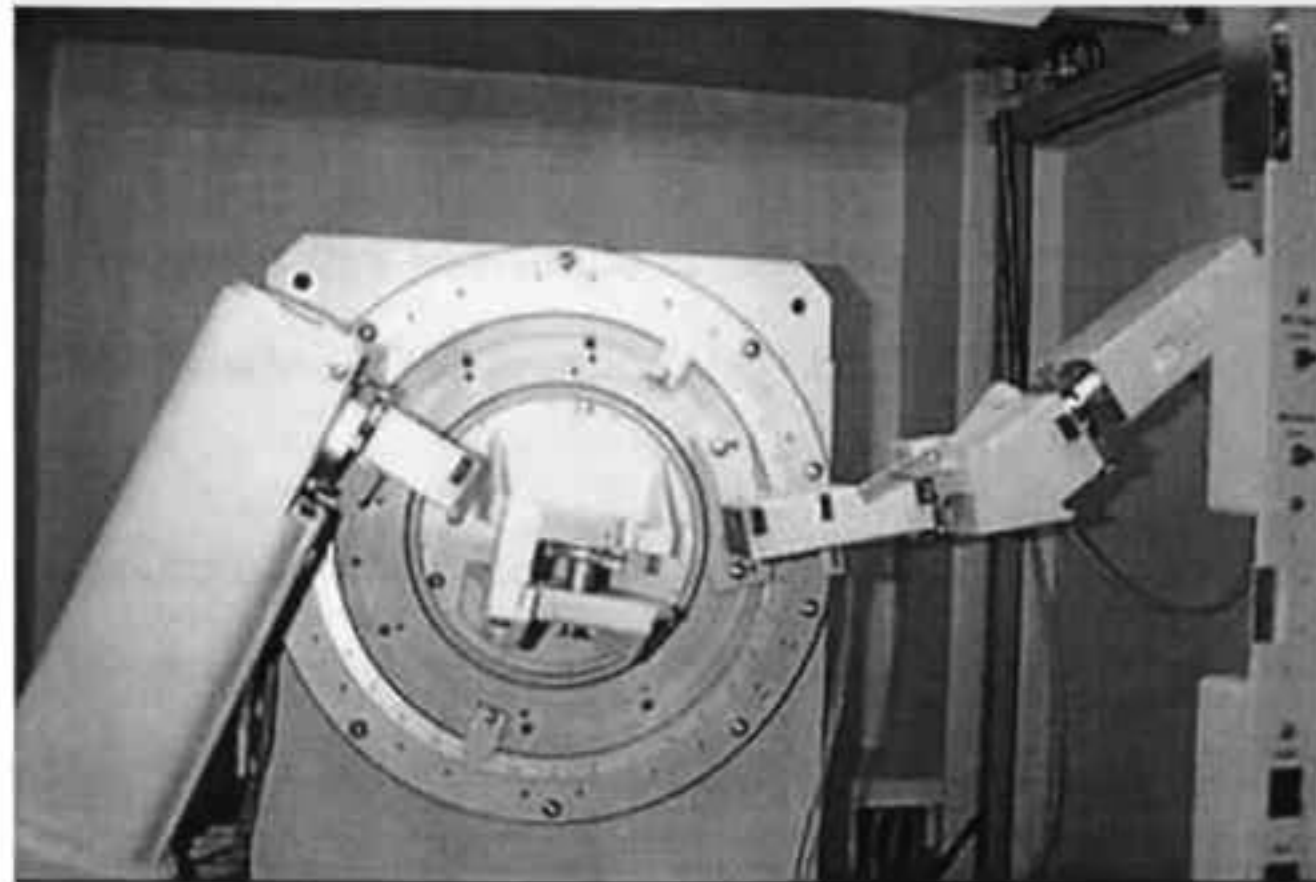
Figura 4.10 Contenedor para agitación.

### 4.5.3 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA.

a) **DRX** (Difracción de Rayos X). La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. Cuando la longitud de la radiación es comparado o incluso menor que la constante de red, aparecen entonces haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente.

Utilizando esta técnica determinaremos las fases presentes en los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  con adición y sin adición de iones. Se utilizó un equipo marca Rigaku, como el que se muestra en la figura 4.11.





*Figura 4.11 Difractómetro de RX.*

Este sistema tiene capacidad para usarse en muestras de polvo, así como en películas delgadas y sólidos planos.

El sistema utilizado, esta constituido tal como se observa en la figura 4.11, funcionando de la siguiente manera: se le suministran al sistema 30 kV y 16 mA para encender el filamento de la fuente generadora de rayos X. Al generarse los rayos, estos inciden sobre el portamuestras; el cual puede contener polvos o el substrato con la película depositada que se quiere analizar. El portamuestras se encuentra en un plano a un ángulo  $\theta$  de la fuente de rayos X (conocido como ángulo de Bragg). También, se tiene un detector que se encuentra a un ángulo de  $2\theta$  respecto al plano de la fuente de rayos X, el cual detecta los rayos X difractados por la muestra.

El sistema está automatizado y controlado por un software en el cual se introduce el rango en el cual se quiere medir; generalmente entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$  se encuentran todos los patrones de difracción. La velocidad de barrido varía dependiendo de la calidad que se requiera del espectro, por ejemplo, para poder cuantificar diferentes fases en un sistema, el barrido debe ser lento para que los resultados sean más detallados y que no exista mucho ruido que altere los resultados de la cuantificación. Para muestras en las cuales necesitamos identificar las fases presentes pueden variar los tiempos desde 10 hasta 30 minutos



Existen tres formas diferentes de realizar el barrido de la muestra:

- Dejando fijo el ángulo  $\theta$  y moviendo el ángulo  $2\theta$ .
- Dejando fijo el ángulo  $2\theta$  y moviendo el ángulo  $\theta$ .
- Y por último moviendo ambos ángulos, esto es,  $\theta$  y  $2\theta$ .

Existe además un monocromador que permite únicamente que sean filtrados los rayos X difractados por la muestra. Los datos recolectados durante la medición son procesados por el software y presentados gráficamente como un difractograma. A partir de los patrones de difracción obtenidos, se pueden comparar a fin de identificar los materiales y las fases presentes, utilizando la base de datos de la computadora del sistema de difracción.

#### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Para determinar la composición de las películas basta con mantener limpia la superficie del recubrimiento y cuidar que no este rayada.

En el caso de los polvos, éstos fueron secados a una temperatura de 120° C por 6 horas. Posteriormente, fueron molidos en un mortero de ágata, hasta obtener un tamaño de partícula tan fino como el talco.

b) **SEM** (Microscopia Electrónica de Barrido), **AFM** (Microscopia de Fuerza Atómica). Con estos análisis podremos determinar a niveles nanoscópicos, la morfología superficial de los recubrimientos y la distribución del  $\text{TiO}_2$  en la superficie del recubrimiento. Entre las aplicaciones más importantes del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en el estudio de los materiales, se encuentran: el estudio de la microestructura, determinación del grado de cristalinidad, morfología de las muestras, defectos y estados de agregación de las mismas y microanálisis in situ.

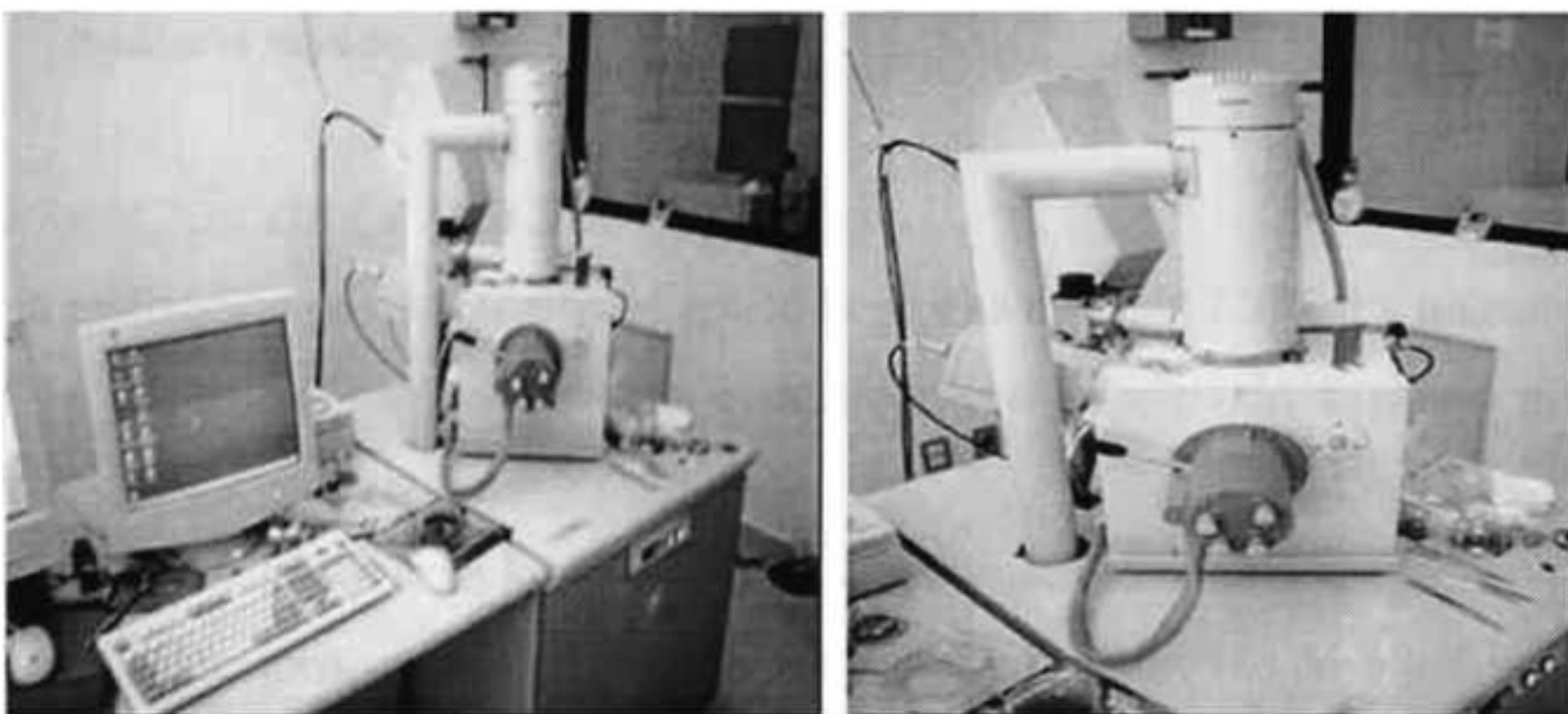
El haz de electrones pasa a través de lentes condensadores y del objetivo, la muestra es barrida a lo largo por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz que proviene del detector como el foco, son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión, dando lugar a la



imagen ampliada. El voltaje de aceleración de un MEB se encuentra entre 2 KV y 40 KV, y su resolución entre 20 y 50 Å.

En este microscopio la superficie de la muestra es explorada repentinamente con un haz de electrones muy angosto, con un diámetro de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  ( $10^{-3} \text{ nm}$ ). Las ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen marcadas variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra. La señal del haz de electrones secundarios se despliega en una pantalla de televisión cuyo patrón de barrido está sincronizado con la exploración de la superficie de la muestra por el haz de electrones.

Los aumentos que se pueden obtener con el MEB están limitados por el diámetro del haz y es considerablemente mayor que los que se pueden alcanzar con el microscopio óptico pero menor que la que es posible con el Microscopio Electrónico de Transmisión. El rasgo importante de esta imagen de microscopio es que se ve como imagen visual de una pieza de gran escala. El MEB es una herramienta especial y útil para realizar reconocimientos muy convenientes de estructura de grano y fracturas. La “profundidad de campo” del MEB permite que esta superficie irregular pueda ser sometida a inspección.



*Figura 4.12. Microscopio Electrónico de Barrido.*

Además de la conveniencia de evitar el pulido de la muestra, la superficie irregular de la fractura puede revelar información acerca del mecanismo de fractura. Una característica adicional del MEB es que permite monitorear variaciones químicas a escala microestructural. Además de expulsar electrones secundarios, el haz de electrones incidente del MEB genera rayos x con una longitud de onda característica que permite identificar la composición del material bajo estudio. Ver figura 4.12.



### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Una vez obtenidos los recubrimientos, se cortan con una punta de diamante en medidas de 1x1 cm aproximadamente, cuidando que la superficie no se maltrate y evitando fracturar el recubrimiento. Las muestras fueron observadas a 5000, 10000 y 35000X recubriendo antes la superficie con oro, para observar mejor la superficie.

Para determinar los espesores las muestras fueron cortadas de manera transversal y fueron recubiertas con oro para tener mayor profundidad de campo. Las micrografías se tomaron de canto.

## **4.5.4 PROPIEDADES MECÁNICAS y ÓPTICAS.**

### **4.5.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.**

Es importante evaluar las propiedades mecánicas de los diferentes recubrimientos obtenidos por sus propiedades físicas tales como: resistencia al rayado, adherencia y resistencia a la fricción/abrasión.

- a) *Resistencia al rayado.* Esta prueba se utiliza para determinar, bajo ciertas condiciones definidas, la resistencia de un recubrimiento a la penetración mediante rayado.

### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Para la realización de esta prueba se aplicó la prueba de lápiz 720N. La muestra debe tener la superficie en las mejores condiciones, es decir, sin rayones ni otras imperfecciones.

Para que los resultados sean los deseados se deben seguir los siguientes pasos:

1. Se selecciona un lápiz y se le remueve aproximadamente de 5 a 6 mm de la madera con un sacapuntas.
2. Se coloca la punta del lápiz en papel abrasivo a 90° y se mantiene en esta posición mientras se achata la punta, hasta que quede cuadrada.
3. Se coloca en el carrito para hacer el rayado.
4. El procedimiento 1 y 2 se repite cada que es usado un lápiz diferente.

La determinación de la resistencia al rayado se hace a través de la comparación de las rayas generadas por los lápices (9B, 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H,



3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H), cuando uno de los lápices no raya al recubrimiento, se dice que esa es su resistencia. La prueba se debe hacer con los lápices de uno en uno, hasta encontrar cual es lápiz que no raya al recubrimiento.

- b) *Adherencia.* El método se emplea para evaluar la adhesión de un recubrimiento mediante la medición del esfuerzo de tensión mínimo, para desprender o romper al recubrimiento. Esta prueba se hace bajo el estándar ASTM D-3359.

### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Para realizar la prueba de adherencia se siguieron los siguientes pasos:

1. Se coloca la muestra en una base firme.
2. Se selecciona un área libre de imperfecciones. Bajo iluminación de la lupa, se usa la navaja del kit (Figura 4.13a) haciendo cortes paralelos de la manera siguiente:
3. Para recubrimientos con espesores de 50  $\mu\text{m}$  o menos, se usa una navaja fina. Para recubrimientos entre 50 y 125  $\mu\text{m}$  se opta por usar una navaja más gruesa.
4. Posteriormente, se hace el primer corte de la película en un solo movimiento y se presiona uniformemente a lo largo del rayado.
5. El segundo corte se hace a 90° del primero para crear un rayado a cuadros.
6. Se quitan los posibles restos de película desprendida con el cepillo del kit.
7. En seguida se coloca cinta al centro de la cuadrícula y se presiona uniformemente con una goma de lápiz, hasta que la cinta este haciendo perfecto contacto con la película.
8. Esperamos 90 segundos para poder remover la cinta. La cinta debe ser desprendida lo más rápido posible y en un ángulo de 180°.
9. Usando el microscopio óptico y de acuerdo a la escala de la figura 4.13b podremos determinar la adhesión de la película.



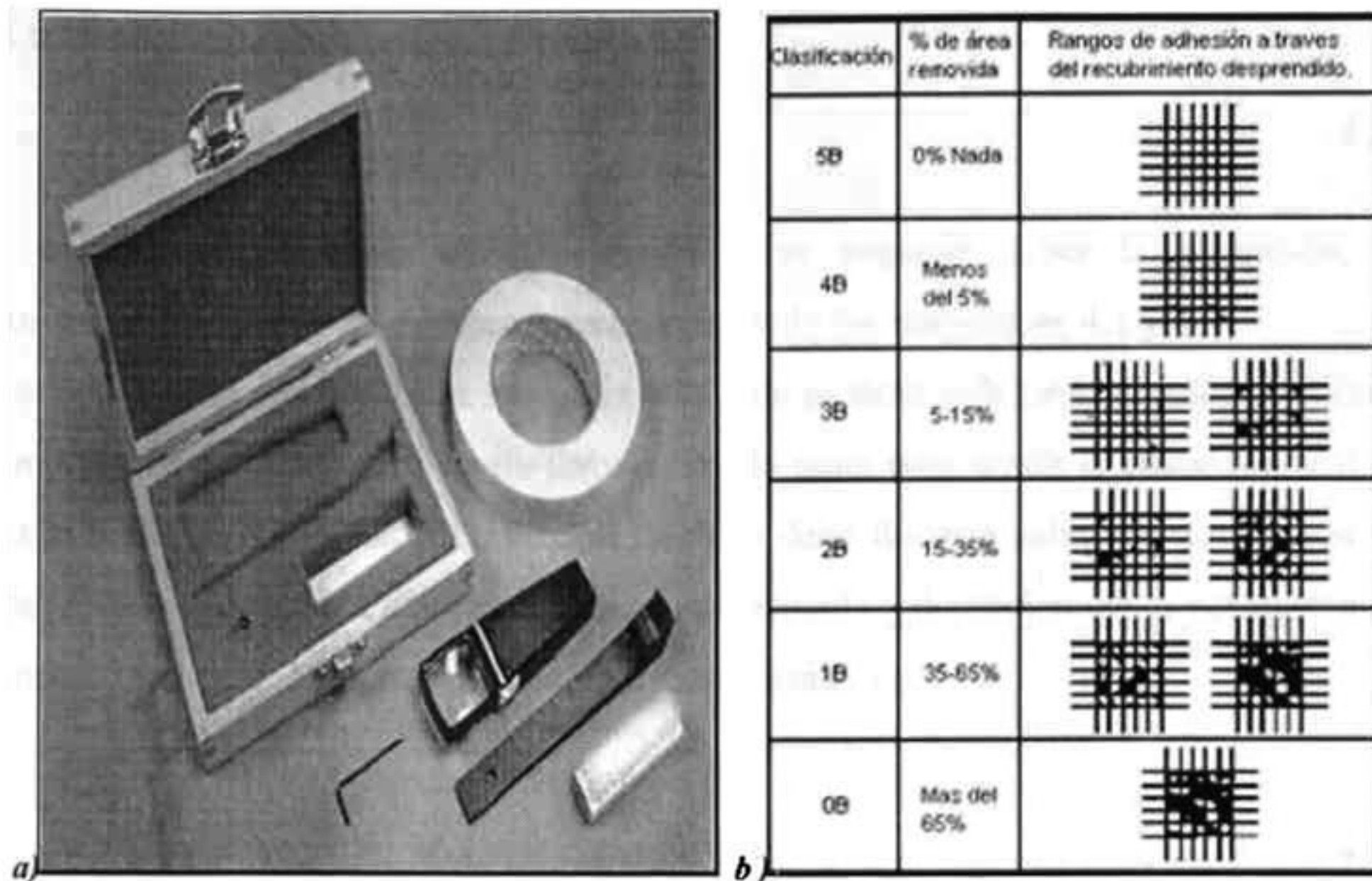


Figura 4.13 a) Kit de adherencia, b) Norma ASTM D3359.

#### 4.5.4.2 PROPIEDADES ÓPTICAS. Espectroscopia de transmisión/absorción.

Muchos estudios presentan como resultado en la caracterización de películas, espectros de transmisión o absorción óptica. El propósito de estos espectros es mostrar la calidad de las películas (usualmente interpretada para suponer transparencia en la región subband gap, en muchos casos, dependiendo de la aplicación que se le quiera dar a la película). La dispersión es frecuentemente causada por inhomogeneidades como grandes agregados, esto ocurre por sedimentación de agregados coloidales sobre el sustrato. Sin embargo, esto también puede ocurrir si una fase no coloidal esta presente en la solución.

La absorción es usualmente medida como absorbancia,  $A$ , la cual por definición esta dada por:

$$A = \log_{10} I_0 / I \quad (4.1)$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz transmitida y  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente.



La transmisión,  $T$ , es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.2)$$

Si se hace una medida de transmisión y se requiere saber la absorción, la transmitancia se convierte a absorbancia a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2.

Esta conversión es aplicable a muestras donde no se tiene reflexión especular o difusa, como es el caso de soluciones no turbias. Por lo tanto para medir la absorción real de una película, una medida de reflexión también debe llevar a cabo una corrección de ésta (reflexión hecha). La corrección será aproximada y dependerá de la naturaleza de la misma película. La ecuación frecuentemente usada es:

$$T_{corr} = \frac{T}{1-R} \quad (4.3)$$

donde  $T_{corr}$  es la transmisión corregida,  $T$  es la transmisión medida y  $R$  es la reflectancia. Afortunadamente la reflexión en películas delgadas es normalmente baja y por lo tanto, la corrección toma poca importancia. Para hacer correcciones en reflectancia difusa, se usa un espectrofotómetro con una esfera integrada. Esto es importante si las películas no son muy transparentes. En muchos casos la corrección de la reflexión no afecta mucho la forma del espectro óptico, pero da un valor exagerado para la absorción. Sin embargo, estos son casos donde frecuentemente la forma del espectro de absorción cambia apreciablemente después de que se lleva a cabo la corrección reflexión.

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , del semiconductor puede ser derivado del espectro de absorción de acuerdo a la ecuación de Beer-Lambert aplicada a sólidos:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.4)$$

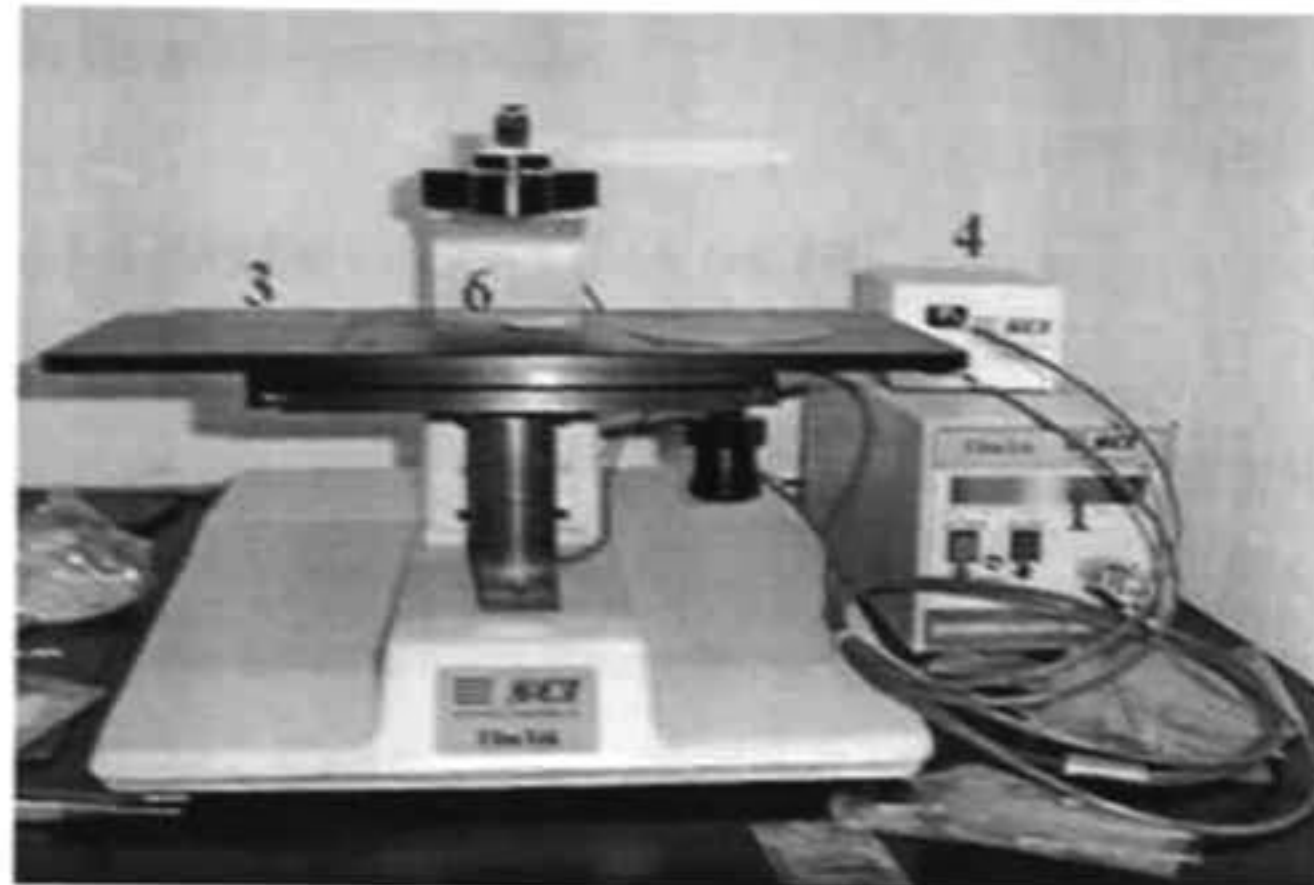
donde  $t$  es el espesor de la película [68].

Las propiedades ópticas son determinadas con el equipo FILMTEK™ 3000 (SCI, Inc.), el cual, tiene el siguiente modo de operación:



1. Fuente con dos lámparas deuterio-halógeno. Intervalo espectral: 240 a 840 nm.
2. Cables de fibras ópticas.
3. Plataforma.
4. Espectrofotómetro. Resolución espectral: 1.5 nm
5. Cable de fibras para el haz incidente y colección del haz reflejado.
6. Cable de fibras para la colección del haz transmitido.

Ver figura 4.14.



*Figura 4.14 FILMTEK™ 3000 (SCI, Inc.).*

**Determina:**

- Grosos de películas múltiples.
- Índices de refracción,  $n(\lambda)$ .
- Coeficientes de extinción,  $k(\lambda)$ .
- Ancho de banda prohibida,  $E_g$ .
- Microestructura (composición, cristalinidad, porosidad, etc.).
- Rugosidad superficial.

**Aplicaciones:**

- Materiales semiconductores y dieléctricos.
- Recubrimientos ópticos antirreflejantes.
- Materiales electro-ópticos.
- Películas metálicas delgadas.



- Vidrios recubiertos.
- Materiales compuestos.

#### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Para analizar las muestras, éstas deben tener el recubrimiento solo por un lado del sustrato, ya que la sensibilidad del aparato es muy alta. Para lo cual es colocada cinta de doble cara y posteriormente se sumerge en la solución para obtener el recubrimiento. La cinta es retirada antes de dar el secado. Una vez sinterizado el recubrimiento se lleva a caracterización.

#### **4.5.5 ESPECTROSCOPIA DE IR.**

La espectroscopia de infrarrojo es una de las más importantes para determinar la estructura molecular.

La región del infrarrojo se considera como la zona comprendida entre los números de onda de 13300 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Esta región se subdivide en tres regiones:

- a) Región de infrarrojo próximo o cercano de 13300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En ella se pueden utilizar placas fotográficas para registrar los espectros, pudiendo hacerse mediante muchos de los aparatos empleados en la región visible y ultravioleta. En esta región aparecen únicamente las bandas de absorción debidas a los armónicos de los movimientos moleculares.
- b) Región del infrarrojo medio, comprendida desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  donde aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas, por esto es más importante y empleada en espectroscopia de infrarrojo.
- c) Región del infrarrojo lejano, comprendida entre 400 y 10  $\text{cm}^{-1}$  donde aparecen las bandas de absorción debidas a la rotación de las moléculas ligeras y los movimientos reticulares en cristales.

Las moléculas de un compuesto cualesquiera, están sujetas a movimientos con diferentes niveles de energía [72]. El movimiento molecular de menor energía después de las transiciones electrónicas, es la vibración de los átomos en una



molécula con respecto a otros. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente se absorbe a longitudes de onda específicas. La multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo, característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de su configuración global.

El equipo utilizado para estas mediciones trabaja en el infrarrojo medio y el método es reflectancia difusa.

#### *PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.*

Las muestras fueron secadas a 120° C por 6 horas y posteriormente se molieron hasta obtenerse un tamaño fino de partícula (talco). Para obtener buenos espectros las muestras son diluidas o mezcladas con KBr en una relación muestra:KBr 2:98%. De esta manera, algunas bandas débiles pueden mejorarse y aparecer un más claras.

#### **4.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.**

En el área de fotocatalisis, la actividad fotocatalítica es uno de los parámetros de mayor interés. Con este parámetro podemos determinar la aplicación del catalizador y sabremos si éste va a funcionar como destructor de diferentes contaminantes.

Para esta prueba se diseñó un reactor que consta de un tubo de ensaye recubierto, una lámpara UV que es introducida dentro del tubo y un cilindro negro que contiene la solución (colorante) a degradar.

#### *PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.*

Se preparó una solución con 0.025 gramos de colorante Azul 1 por un litro de agua. La solución preparada fue colocada en el reactor y posteriormente se introdujo el tubo recubierto con la lámpara UV. Se tomaron muestras cada 30 minutos para ver si el colorante sufría degradación.



# *CAPITULO 5.*



## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **5.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA.**

#### **5.1.1 COMPORTAMIENTO EN FUNCIÓN DEL MÉTODO DE DISPERSIÓN.**

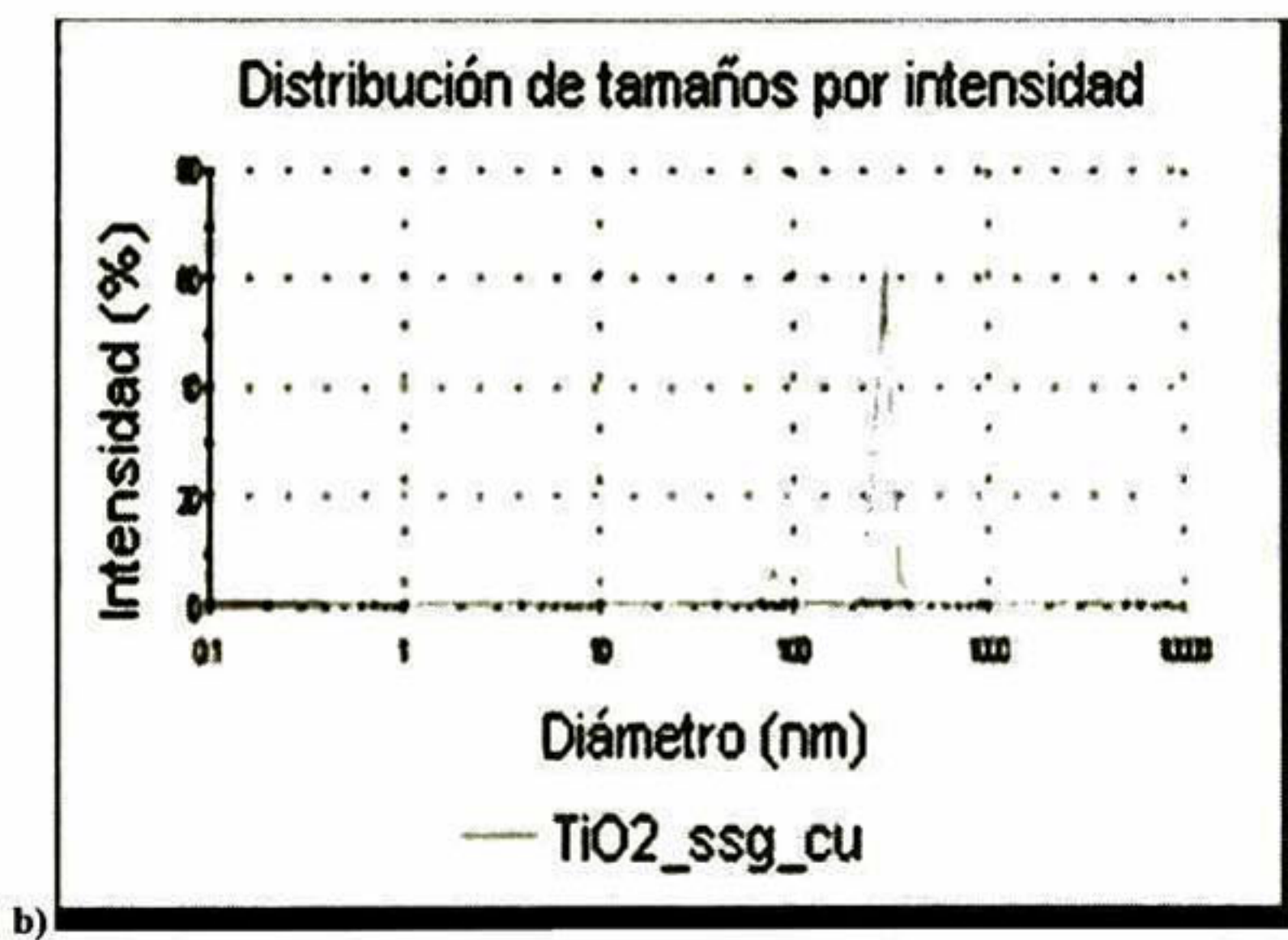
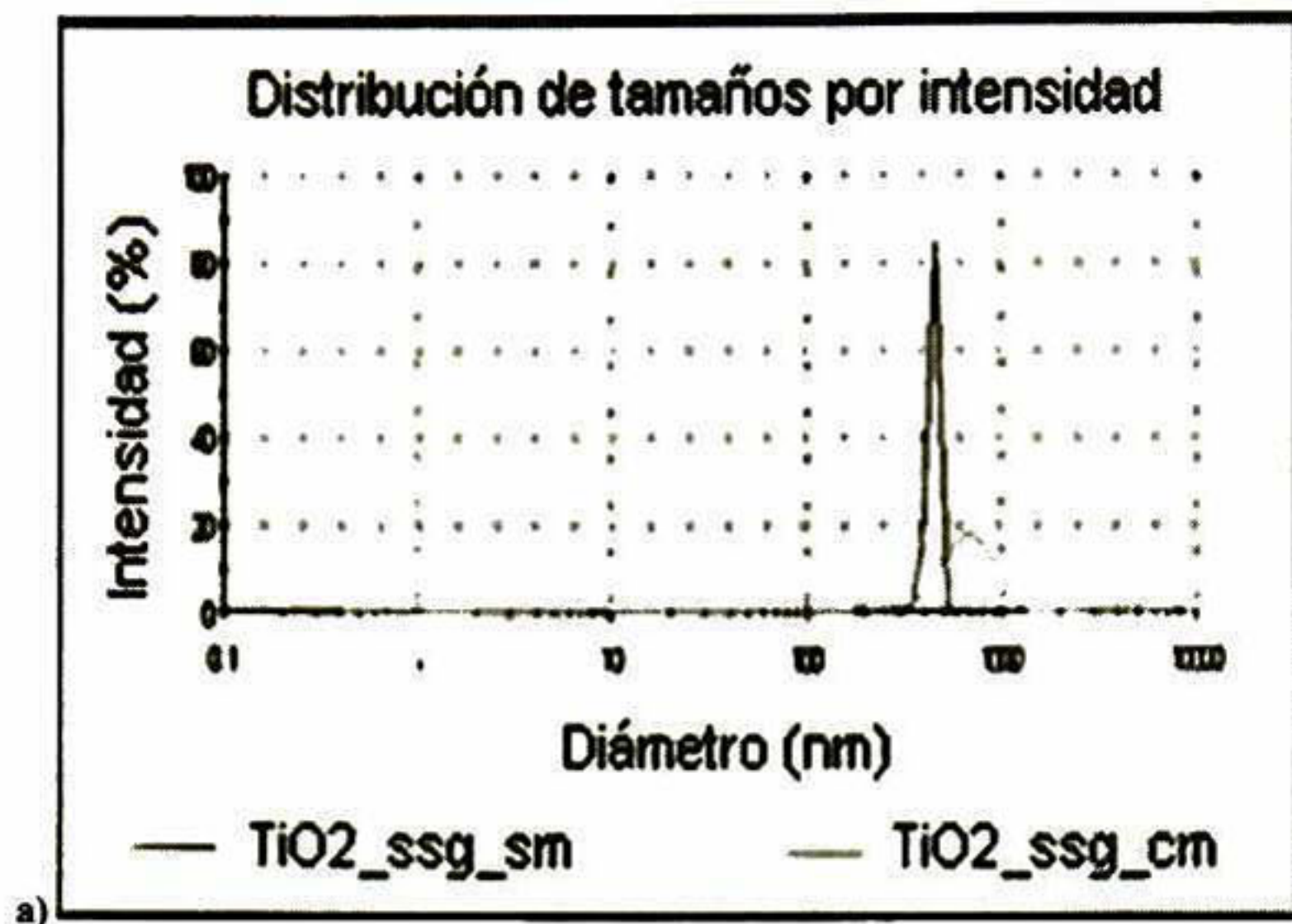
Para determinar el tamaño de partícula se utilizaron los dos métodos de que se dispone en el laboratorio: el método de dispersión de luz utilizando el equipo ZetaSizer IIs y el método electroacústico. En un principio se pensó que el método de dispersión de luz era el más recomendable. Los resultados obtenidos con este método se observan en las gráficas de la Figura 5.1. En la gráfica 5.1a se aprecia que cuando las partículas no han tenido dispersión se encuentran en un tamaño promedio de 600-650 nm aproximadamente (tamaño del cluster), sin embargo cuando se somete a una dispersión de alta energía con bolas las partículas sufren una aglomeración y el tamaño promedio de estos aglomerados es de aproximadamente 800-900 nm.

Cuando la muestra se somete a ultrasonido, el tamaño promedio disminuye a 490-500 nm, como se aprecia en la gráfica de la Figura 5.1b.

De estos resultados se concluye solamente que los mejores resultados de dispersión se obtienen cuando se usa el ultrasonido. Cabe mencionar que la medición del tamaño de partícula por medio de la técnica de dispersión de luz (DLS) el tamaño que se está reportando es de aglomerados (clusters), ya que el haz que incide sobre los aglomerados y los ve como si fueran una gran esfera (partícula muy grande). De acuerdo con las especificaciones del proveedor del  $\text{TiO}_2$ , el material debería ser de tamaño nanométrico. Por esta razón la dispersión de las partículas se realizó utilizando ultrasonido y la determinación del tamaño real de las partículas se realizó utilizando el método electroacústico con el equipo llamado AcoustoSizer IIs.

Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 5.2. Nótese que por esta técnica el tamaño promedio de partícula se sitúa alrededor de los 82 nm. Este es un tamaño más real; sin embargo, como se verá más tarde, debido a su origen, es muy probable que entre las partículas exista algún tipo de enlace fuerte. Este tipo de enlace es susceptible de ser roto por la presencia de modificadores de superficie, obteniéndose de esta manera tamaños menores.

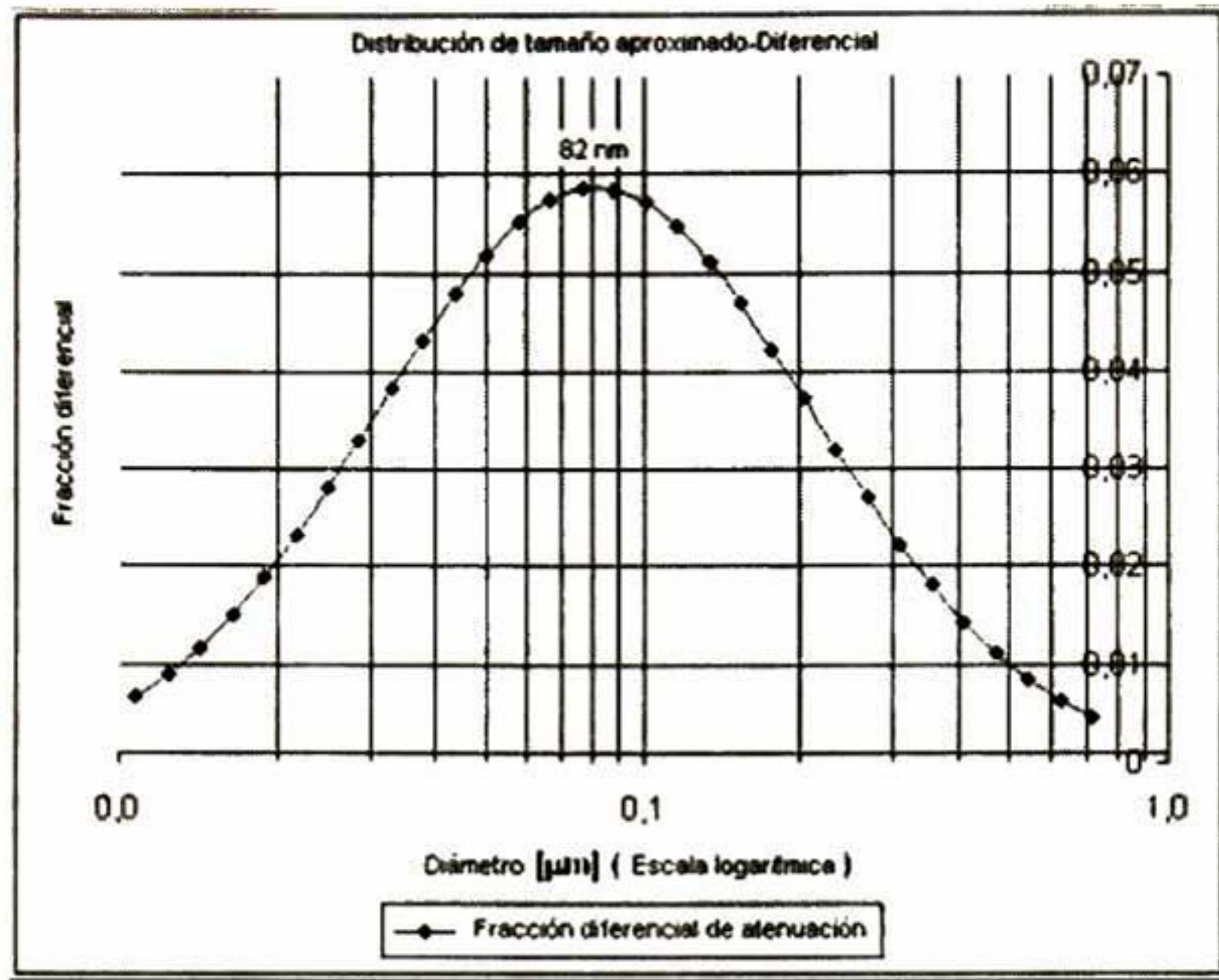




*Figura 5.1. Muestra el tamaño de la partícula en función del método de dispersión.*

*a) Molienda b) Ultrasonido*





*Figura 5.2. Muestra la distribución de tamaño de partícula usando ultrasonido como técnica de dispersión.*

Las partículas de tamaño nanométrico individuales poseen mejores propiedades que el material en bulto; por esta razón el material se sometió a procesos de dispersión para obtener el tamaño real de las mismas.

## 5.2 POTENCIAL ZETA.

### 5.2.1 Suspensión $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sg.

El potencial zeta, que como se explicó, es el potencial en el plano de cizalla, se determinó utilizando también el equipo AcoustoSizer IIs para las diferentes suspensiones. El potencial zeta de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se midió en la ausencia y en presencia del material ancla: sílice o titanio sol-gel. Para el caso en que se utilizó sílice como ancla en la Tabla 5.1 se muestran los resultados tanto de tamaño de partícula como de potencial zeta. Nótese que en tamaño de partícula, los tamaños menores permanecen casi sin alteración; sin embargo se aprecia un ligero efecto de aglomeración para los tamaños mayores, pasando de 222 nm a 265 nm.



Este efecto puede explicarse en función de la interacción de los enlaces silanol, Si-OH, con los enlaces Ti-OH del dióxido de titanio. Con relación al potencial Zeta es muy notable el cambio que ocurre en su valor cuando a las partículas de TiO<sub>2</sub> se les agrega el ancla de SiO<sub>2</sub>. Cuando se tiene la partícula dispersa en etanol el valor del potencial zeta es alto y cuando se adiciona la sílice sol-gel disminuye en un 40% aproximadamente. El cambio en el potencial Zeta cuando se adiciona SiO<sub>2</sub>, indica que este material rodea a la partícula de TiO<sub>2</sub>.

Hasta cierto grado esto es favorable para el objetivo del presente trabajo, facilitando de esta manera la adherencia de las partículas al substrato. La disminución en el tamaño de partícula y en el potencial zeta denota que debe haber una fuerte interacción ente las partículas de TiO<sub>2</sub> y el polímero de SiO<sub>2</sub>. De acuerdo con el proceso sol-gel, en realidad la sílice se encuentra en forma de un polímero más o menos lineal, donde las partes hidrofóbicas debidas a los grupos orgánicos no se eliminaron por completo.

Esto se desprende del hecho de que para la preparación de la sílice se trabajó en la línea de fibras, en el diagrama de L.C. Klein. Para entender un poco más las interacciones de las partículas de TiO<sub>2</sub> con la sílice, se realizó un estudio en el Acustosizer IIs, variando la cantidad de sílice en el sistema; pero conservando siempre el mismo volumen total. Aunque en este estudio no se trabajó con el mismo w% (porcentaje en peso) que en el sistema (3w%); sin embargo si se conservó constante la proporción TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Puede notarse, de acuerdo con la gráfica de la figura 5.3, que el efecto de la adición de sílice es la disminución del potencial Zeta de las partículas de TiO<sub>2</sub>, lo que indica que existen en realidad interacciones fuertes entre los dos materiales. Cuando se trabaja con concentraciones más altas de partículas, además de las interacciones que pudieran existir, se debe apreciar un efecto de repulsión adicional, debido al traslape de las dobles capas eléctricas. En la figura 5.4 se observa una disminución del pH. Al variar la concentración de iones H<sup>+</sup> y/o OH<sup>-</sup> modificamos tanto el pH como el potencial zeta. Este resultado se atribuye a que el ácido de hidrólisis (catalizador del proceso sol-gel), esta aportando iones H<sup>+</sup> al adicionar la sílice sol-gel (SiO<sub>2</sub> sg) a las partículas dispersas.



Tabla 5.1 Muestra el cambio en potencial Z para suspensiones  $TiO_2$  y  $TiO_2-SiO_2$ .

<i>Muestras</i>	<i>Partícula <math>TiO_2</math>.</i>	<i><math>TiO_2-SiO_2</math> sg.</i>
<i>Análisis de tamaño.</i>	Promedio 95 nm	105 nm 5min + Ultrasonido
<i>Potencial Zeta</i>	101.7 mV	61.9 mV

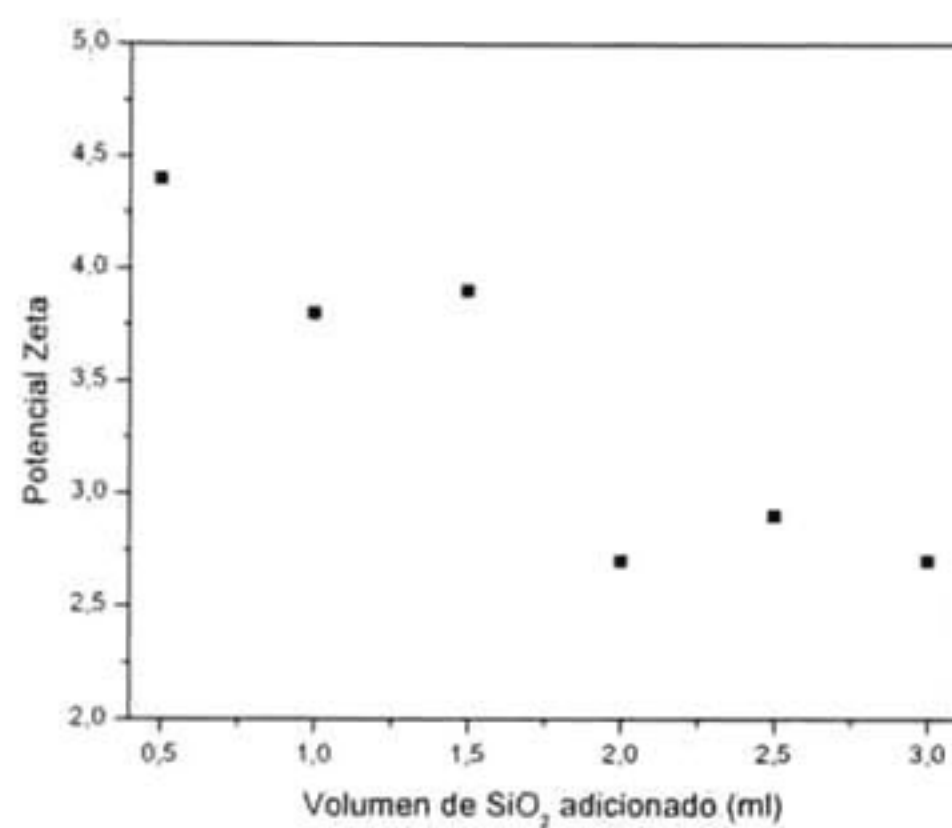


Figura 5.3 Muestra el comportamiento del potencial zeta respecto al volumen de Sílice sol-gel adicionado.

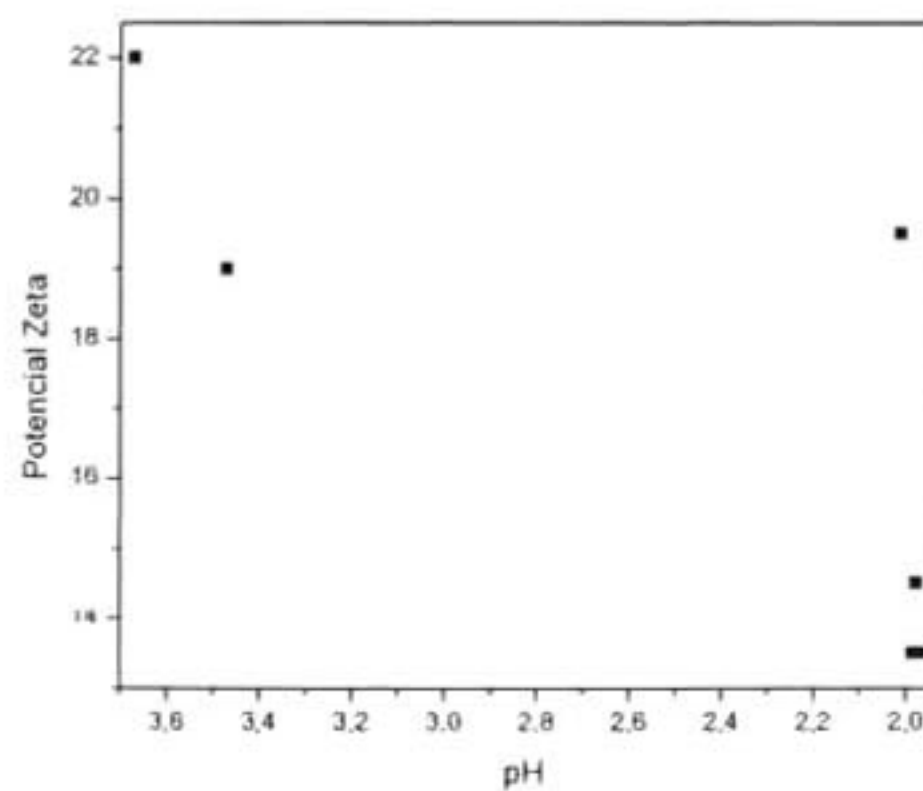


Figura 5.4 Potencial Zeta en función del pH de acuerdo al volumen adicionado de sílice sol-gel.



### 5.2.2 Suspensión $TiO_2$ - $TiO_2$ sg.

En este proceso las partículas de  $TiO_2$  se adicionaron durante la reacción para la formación de las partículas de  $TiO_2$  por el proceso sol-gel. El tamaño de partícula y el potencial Zeta se determinaron para las partículas de  $TiO_2$ , para las partículas de  $TiO_2$  sol-gel y para la mezcla. Las partículas de  $TiO_2$  tienen un valor de potencial negativo; aunque este es pequeño.

Por lo anterior se puede predecir que existirá una buena interacción entre ambos materiales. Cuando los dos materiales se mezclaron, el potencial Zeta total mostró un valor bajo; aunque positivo. Ese valor cambió a un valor negativo en función del envejecimiento, 8 días después de preparada la muestra. Se obtuvieron recubrimientos con el material después de un día de reacción y después de envejecido 8 días. En ambos casos los recubrimientos fueron buenos aunque con el material envejecido se notó una cantidad de mayor de material depositado. La disminución en el tamaño de partícula se puede explicar por el efecto dispersivo que el dióxido de titanio sol-gel tiene sobre las partículas de  $TiO_2$ , como se aprecia de la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Muestra el cambio en potencial Z para suspensiones  $TiO_2$  y  $TiO_2$ - $TiO_2$  sg.

<i>Muestras</i>	<i>Partícula <math>TiO_2</math> (Dispersa en etanol).</i>	<i><math>TiO_2</math> sg.</i>	<i><math>TiO_2</math>+ <math>TiO_2</math> sg (Mezcla)</i>	<i><math>TiO_2</math>+ <math>TiO_2</math> sg (Mezcla) (8 días de envejecimiento)</i>
<i>Análisis de tamaño.</i>	Promedio 95 nm	Promedio 18 nm 5min + Ultrasonido	Promedio 41 nm	Promedio 42 nm
<i>Potencial Zeta</i>	101.7 mV	-1 mV	7 mV	-11 mV

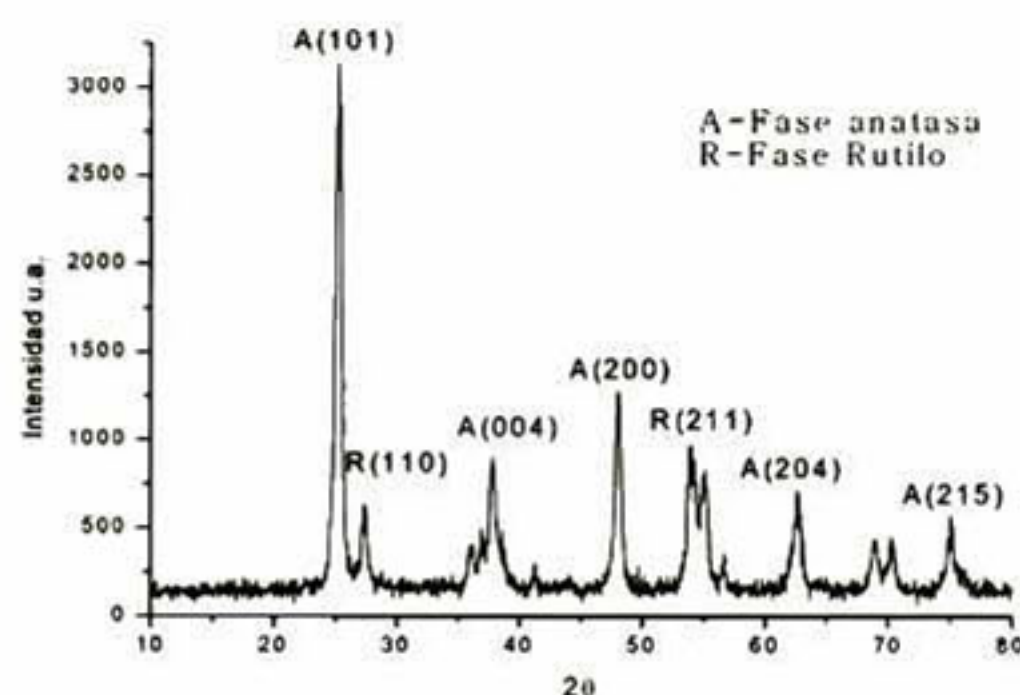


## 5.3 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA

### 5.3.1 DRX.

#### 5.3.1.1 Partículas sin aditivos.

A través de esta técnica se determinó la estructura de los polvos a utilizarse ya que la fase de interés para fines fotocatalíticos es la anatasa. Una de las razones es que esta fase ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos para la adsorción. Además se ha encontrado la anatasa es la fase más activa para fotocatalisis [69].



*Figura 5.5 Patrón de difracción de los polvos de  $TiO_2$ .*

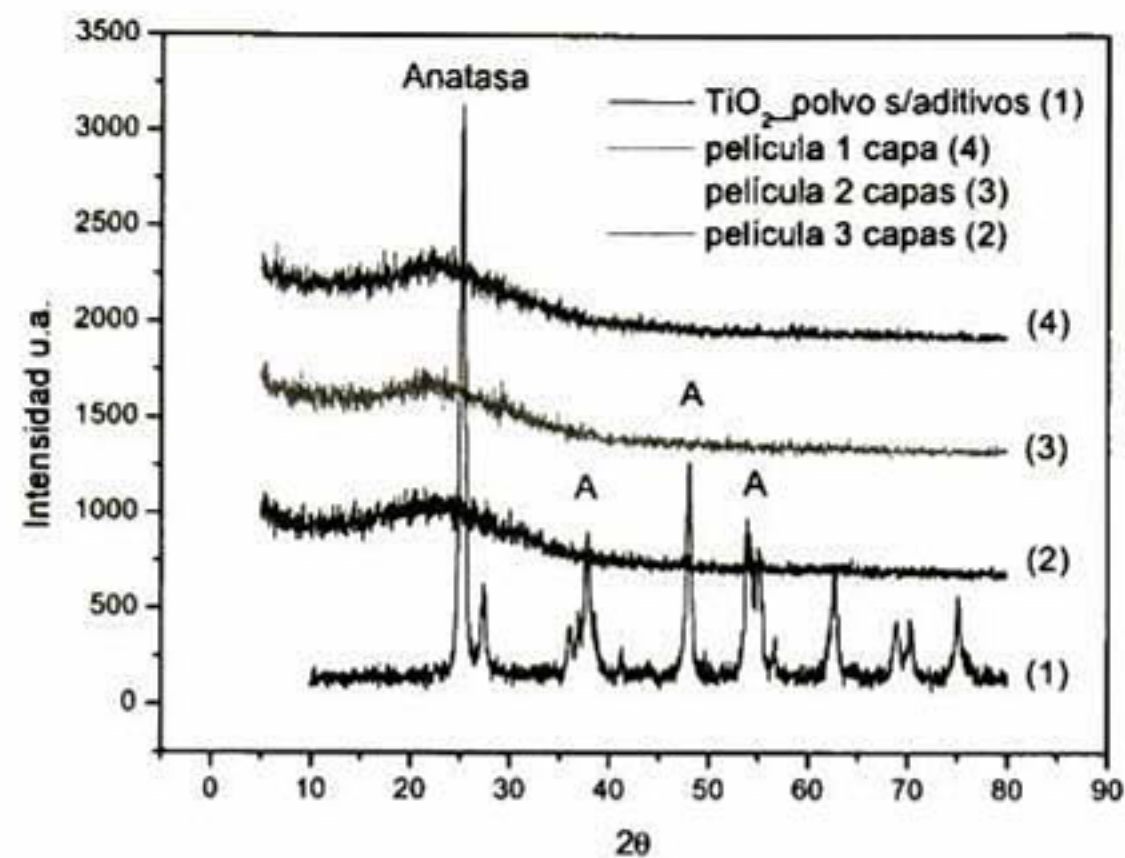
De acuerdo al patrón de difracción obtenido (figura 5.5) se comprobó que los polvos a utilizarse realmente son de  $TiO_2$ . Como podemos observar en la figura 5.5, tenemos una combinación de dos fases, anatasa-rutilo, encontrando en mayor porcentaje a la anatasa con los planos característicos (101) y (200), de mayor intensidad. Según [61], combinaciones de las fases anatasa-rutilo (70/30%), presentan mejor actividad fotocatalítica en la oxidación de algunos compuestos orgánicos durante el tratamientos de aguas.

#### 5.3.1.2 Películas $TiO_2$ - $SiO_2$ sg.

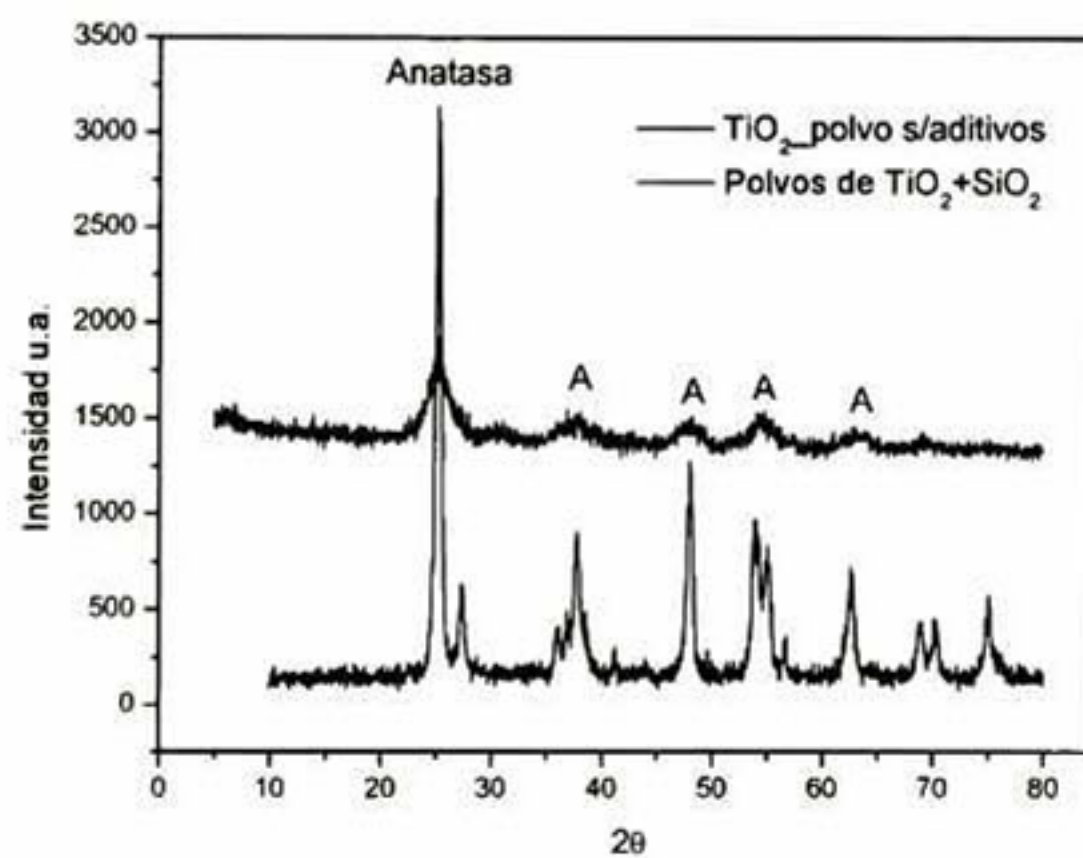
La figura 5.6 muestra los patrones de DRX para partículas de  $TiO_2$  con diferente número de recubrimientos (capas). La curva (1) es el patrón de difracción para polvos de  $TiO_2$  secados a  $120^\circ C$  por 6 horas y las curvas de la (2)-(4) son para las películas depositadas sobre vidrio con 3, 2 y 1 capa respectivamente, ver figura 5.6a. Los picos que se exhiben en los polvos son principalmente de anatasa con  $25.2^\circ$  y  $37.8^\circ$



principalmente. En el caso de los espectros para las películas, los patrones muestran claramente la fase amorfa correspondiente al sustrato, y a la presencia de sílice por la adición de sílice sol-gel. Los picos del  $\text{TiO}_2$  no son muy claros ya que la concentración que se está trabajando es muy baja.



a)



b)

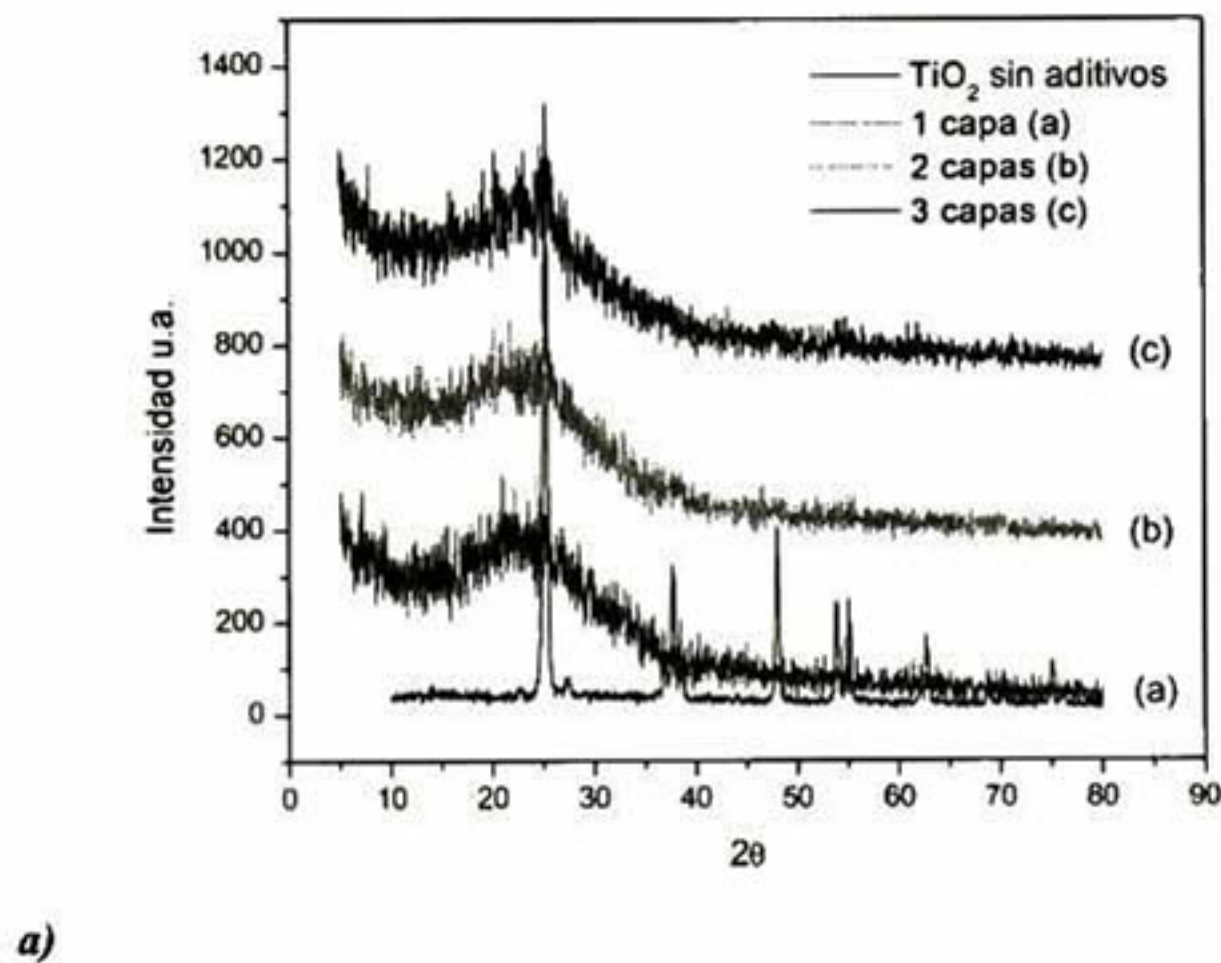
**Figura 5.6** Patrones de difracción para a) películas de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  sg sobre sustratos de vidrio en función de las capas depositadas, b) Polvos de  $\text{TiO}_2$ + $\text{SiO}_2$  sg.

En la figura 5.6b, observamos el patrón de difracción para el  $\text{TiO}_2$  con la adición de sílice. Podemos ver que los picos característicos de la anatasa son muy intensos, indicando con esto que no tuvimos transiciones de fase de anatasa a rutilo. Para polvos la intensidad de los picos es mayor ya que no tenemos interferencia del sustrato.

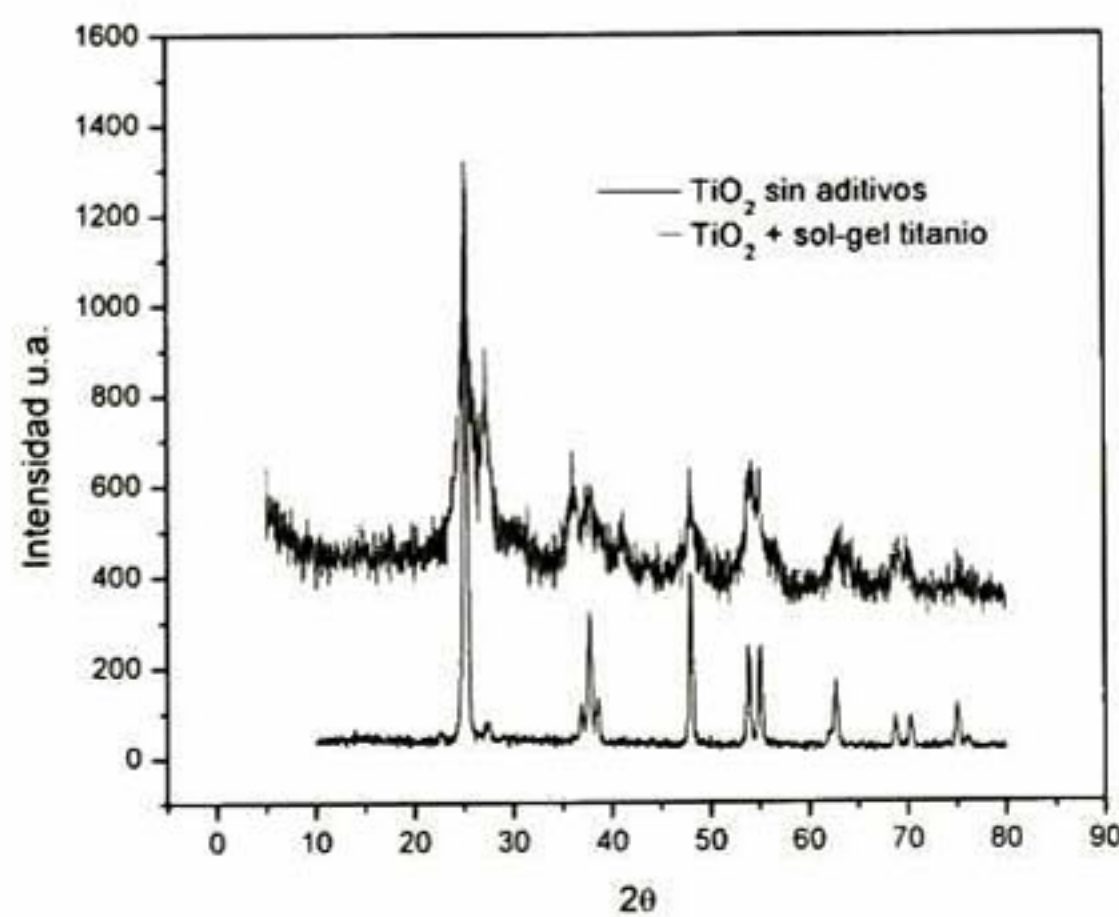


### 5.3.1.3 Películas $\text{TiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ sg.

En la figura 5.7a observamos que la señal de la anatasa aumenta dependiendo del número de recubrimientos, esto es, a mayor número de capas es mayor la señal. La fase amorfa presente corresponde a la sílice. La curva (a) es el patrón de difracción para la película con 1 capa de recubrimiento y las curvas (b) y (c) corresponden a películas con 2 y 3 capas respectivamente. En la figura 5.7b se muestran los picos de difracción de la anatasa, como aquí no tenemos sustrato la señal del  $\text{TiO}_2$  es más limpia, con esto nos cercioramos de que no hubo transiciones de fase. Además el  $\text{TiO}_2$  fue anclado con titanio y no con sílice.



a)



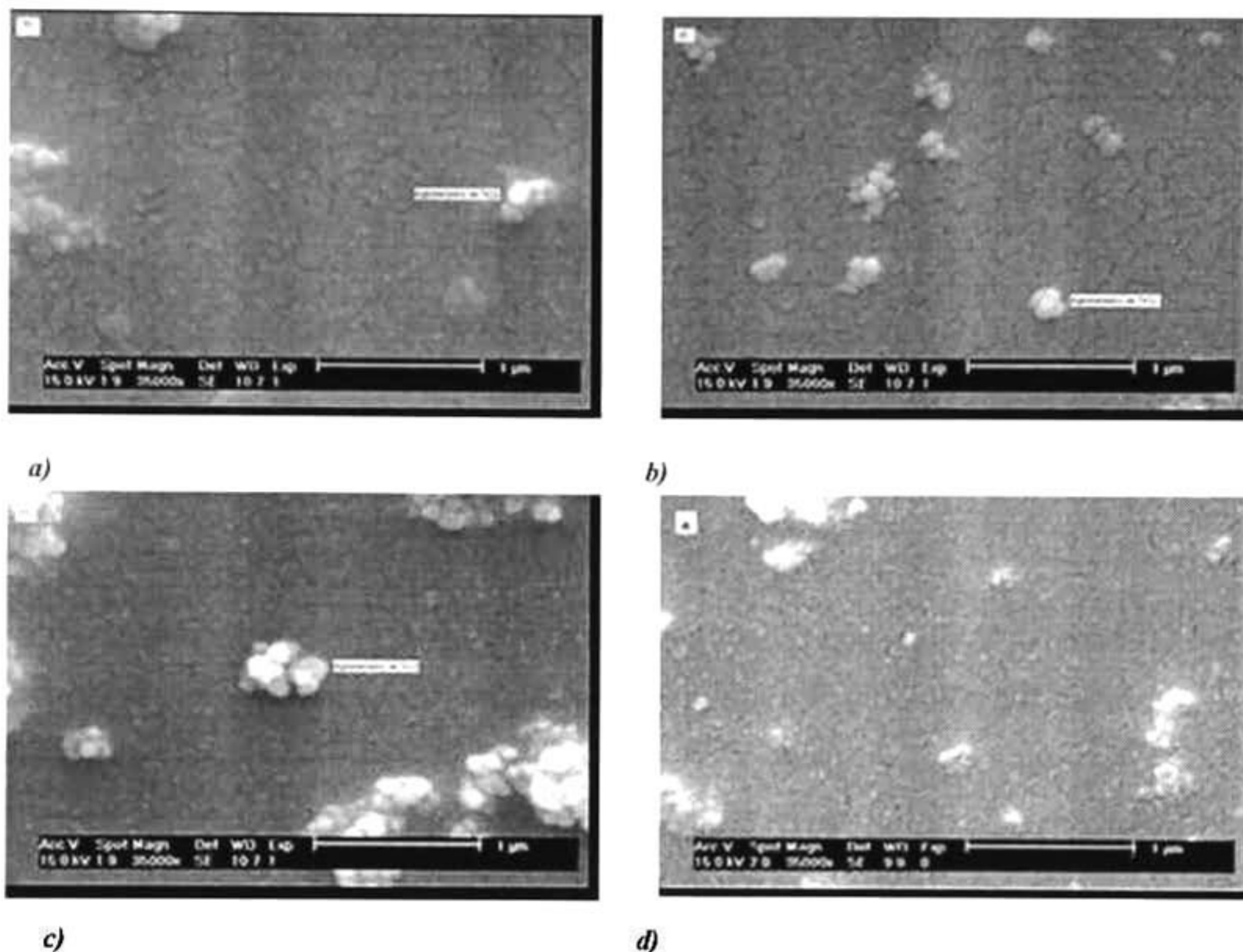
b)

**Figura 5.7** Patrones de Difracción para a) películas de  $\text{TiO}_2$ -  $\text{TiO}_2$  sg sobre sustratos de vidrio en función de las capas depositadas, b) Polvos de  $\text{TiO}_2$ -  $\text{TiO}_2$  sg.



### 5.3.2 MORFOLOGÍA.

#### 5.3.2.1 Películas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sg.



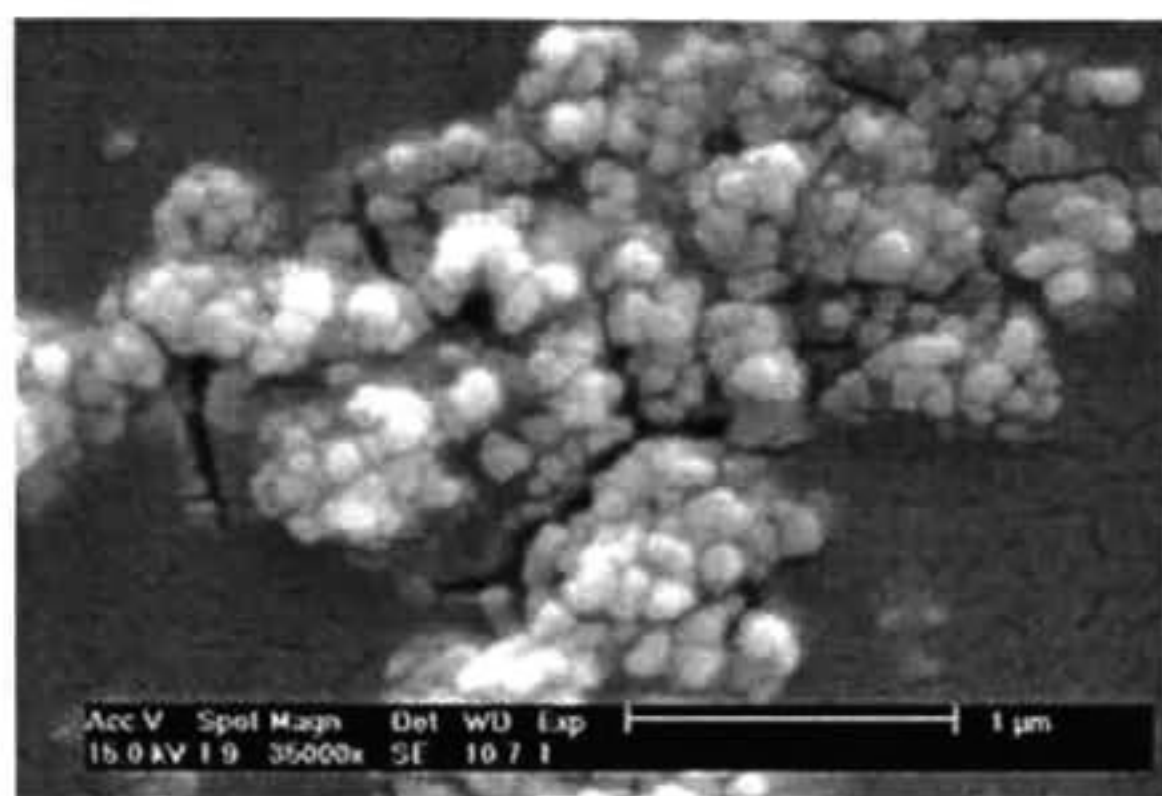
**Figura 5.8** Micrografías a 35000X. Morfología de películas  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg. Las películas a, b y c fueron sinterizadas directamente a 450° C. A la película d se le dio un secado previo a la sinterización

En la figura 5.8 se observa la morfología de las películas de  $\text{TiO}_2$ . La figura 5.8a, corresponde a la película de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg, ésta fue sometida a sinterización sin tratamiento de secado previo.

Se atribuye que debido a un choque térmico, el recubrimiento se agrieta. Esto es indeseable para nuestros recubrimientos ya que se desprenden partículas del recubrimiento, sobre todo las que se encuentran aglomeradas, ver figura 5.9. En las figuras 5.8b y 5.8c observamos exactamente lo mismo, la única diferencia es que tenemos 2 y 3 capas de recubrimiento. Para evitar el choque térmico, se dio un secado a 100° C por media hora antes de someter a sinterizado y se observan las diferencias siguientes. Cuando damos un secado previo tenemos porosidad de la película (figura 5.8d) pero sin que llegue a agrietarse, y cuando no damos secado las



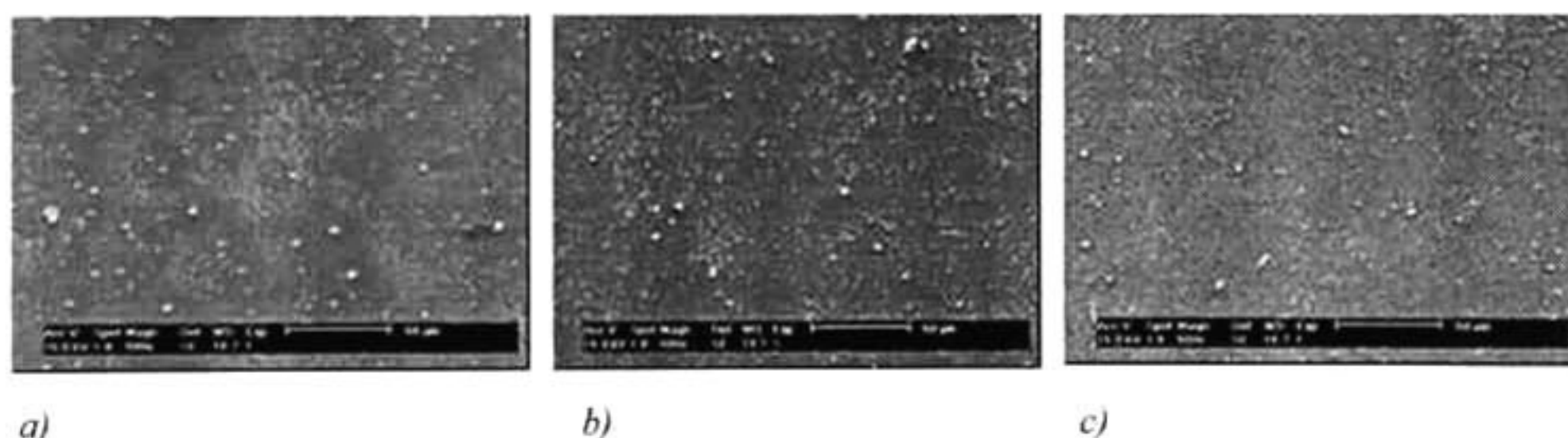
grietas aparecen. Es un cambio muy drástico de temperatura cuando no se da secado previo.



*Figura 5.9 Aglomerado rodeado por grietas.*

La distribución homogénea de la partícula es importante ya que esto ofrece una buena área superficial, y esta a su vez, es generadora de sitios de absorción que ayudan a tener una mejor actividad fotocatalítica.

En la figura 5.10 se muestra la distribución de la partícula en la superficie, en función de las capas depositadas.

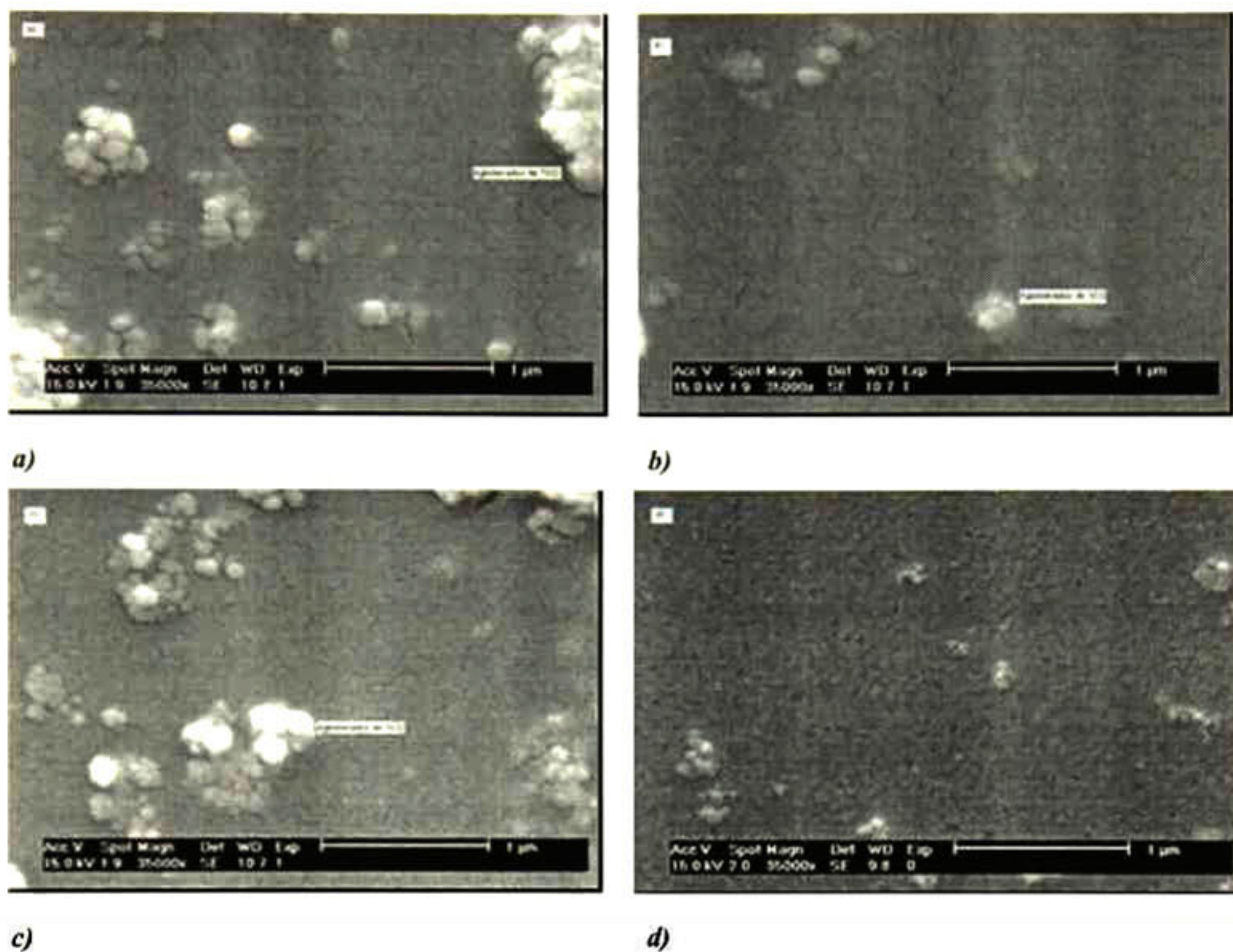


*Figura 5.10 Distribución de TiO<sub>2</sub> en función del número de depósitos.*

En la figura anterior se observa que, el área superficial aumenta de manera proporcional al número de depósitos. Es decir, a mayor número de capas, mayor es la exposición del titanio y por lo tanto, se concluye que la actividad fotocatalítica es buena. La aseveración anterior es posible, debido a que con mayor área superficial existe un aumento en el número de sitios de absorción [73].



### 5.3.2.2 Películas TiO<sub>2</sub>-Ti sol-gel.



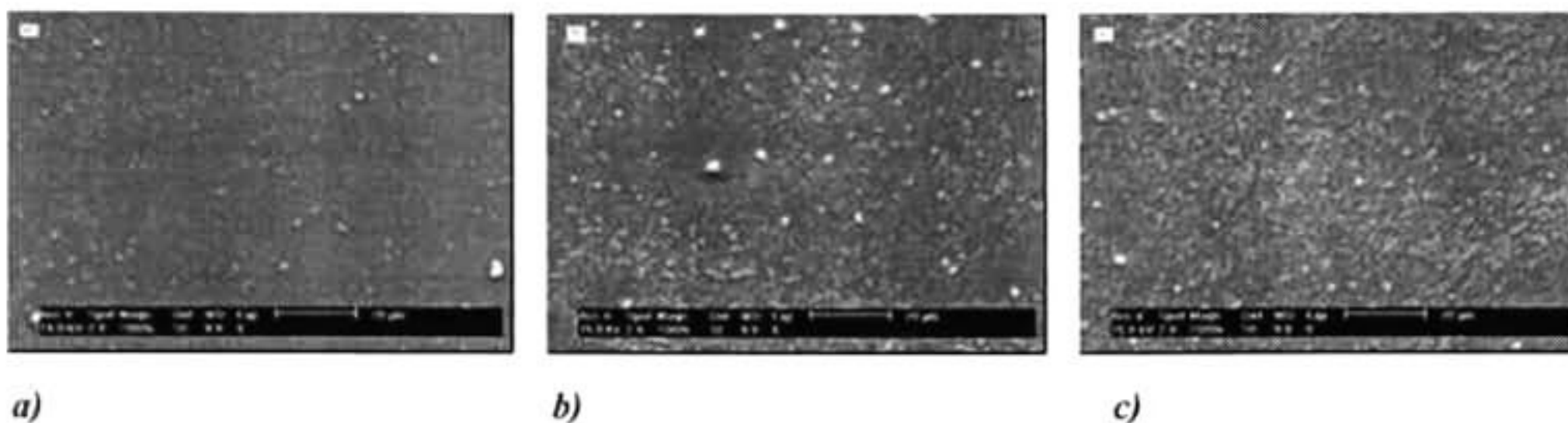
**Figura 5.11** Muestran la morfología de películas TiO<sub>2</sub>-Ti sg. Las películas a, b y c fueron sinterizadas directamente a 450° C. A la película d se le dio secado previo. Micrografías tomadas a 35000X

La figura 5.11 muestra las micrografías de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sg. En las micrografías 5.11a, 5.11b y 5.11c, se observan claramente las grietas generadas posiblemente por choque térmico, ya que no se dio un secado previo a la sinterización. Por el contrario, cuando se da un secado previo a 100° C, la superficie muestra porosidad con algunos aglomerados en la superficie, pero ya no aparecen grietas, esto quiere decir que la temperatura de tratamiento es fundamental en la calidad del recubrimiento.

El área superficial expuesta es uno de los puntos críticos en este tipo de recubrimientos. De acuerdo a Zheng y colaboradores [73], con mayor área superficial aumenta la actividad fotocatalítica, ya que se adquiere mayor número de sitios de

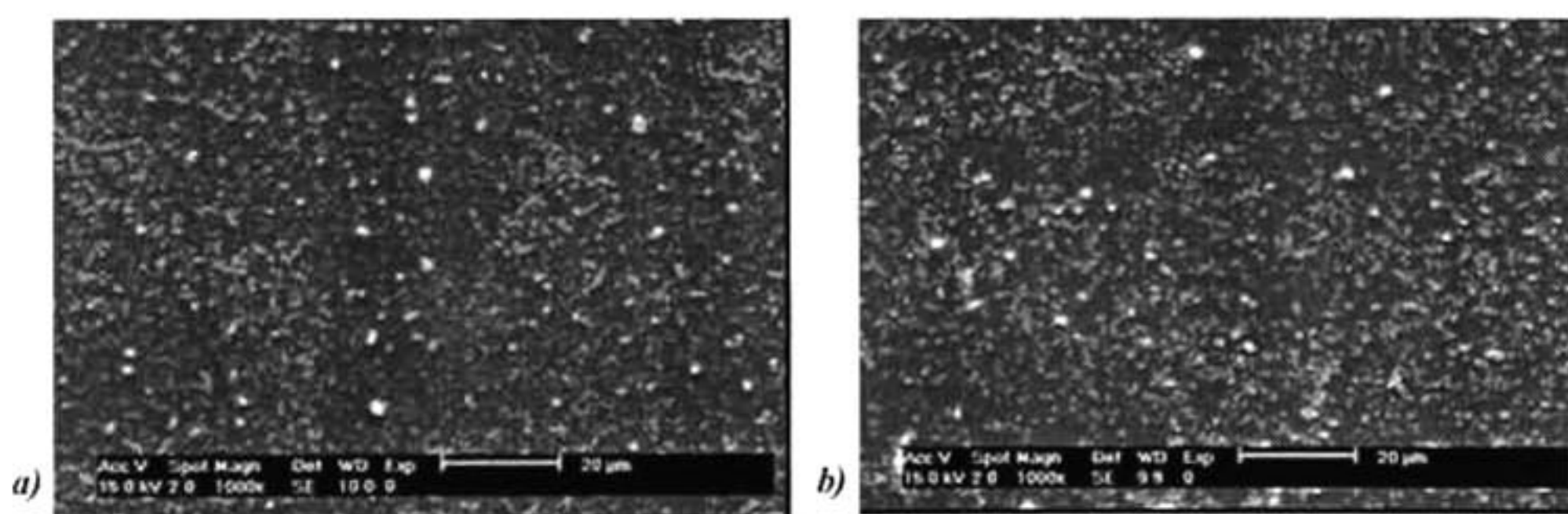


absorción. De acuerdo a la caracterización que se hizo en el MEB, podemos observar que se tiene una buena distribución del dióxido de titanio en la superficie de la película y que el área superficial aumenta en función del número de recubrimientos. Es decir, a mayor número de capas la cantidad de  $\text{TiO}_2$  expuesto a la superficie es mayor. Ver figura 5.12.



*Figura 5.12 Muestra la distribución del  $\text{TiO}_2$  en función del número de recubrimientos. a) 1 capa, b) 2 capas y c) 3 capas. Micrografías a 1000X.*

Sin embargo, como puede apreciarse existen algunos aglomerados en la superficie. Para romper estos aglomerados se utilizó molienda en función del tiempo para 5 y 10 minutos. Esto nos ayuda a tener una mejor homogeneidad y distribución de las partículas. Ver Figura 5.13.



*Figura 5.13 Muestra el mejoramiento de la distribución de partícula en función del tiempo de molienda. a) 5 minutos y b) 10 minutos. Micrografías a 1000X*

De acuerdo a la figura anterior, podemos decir que la molienda es un método de dispersión que ayuda a homogeneizar el tamaño de partícula, en el caso de la mezcla  $\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2$  sg. Para la suspensión  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$  sg, esto resulta desfavorable totalmente ya que se forman aglomerados. Esto lo podemos observar en la figura 5.13. Estas micrografías corresponden a películas con una capa, con dos diferentes tiempos de

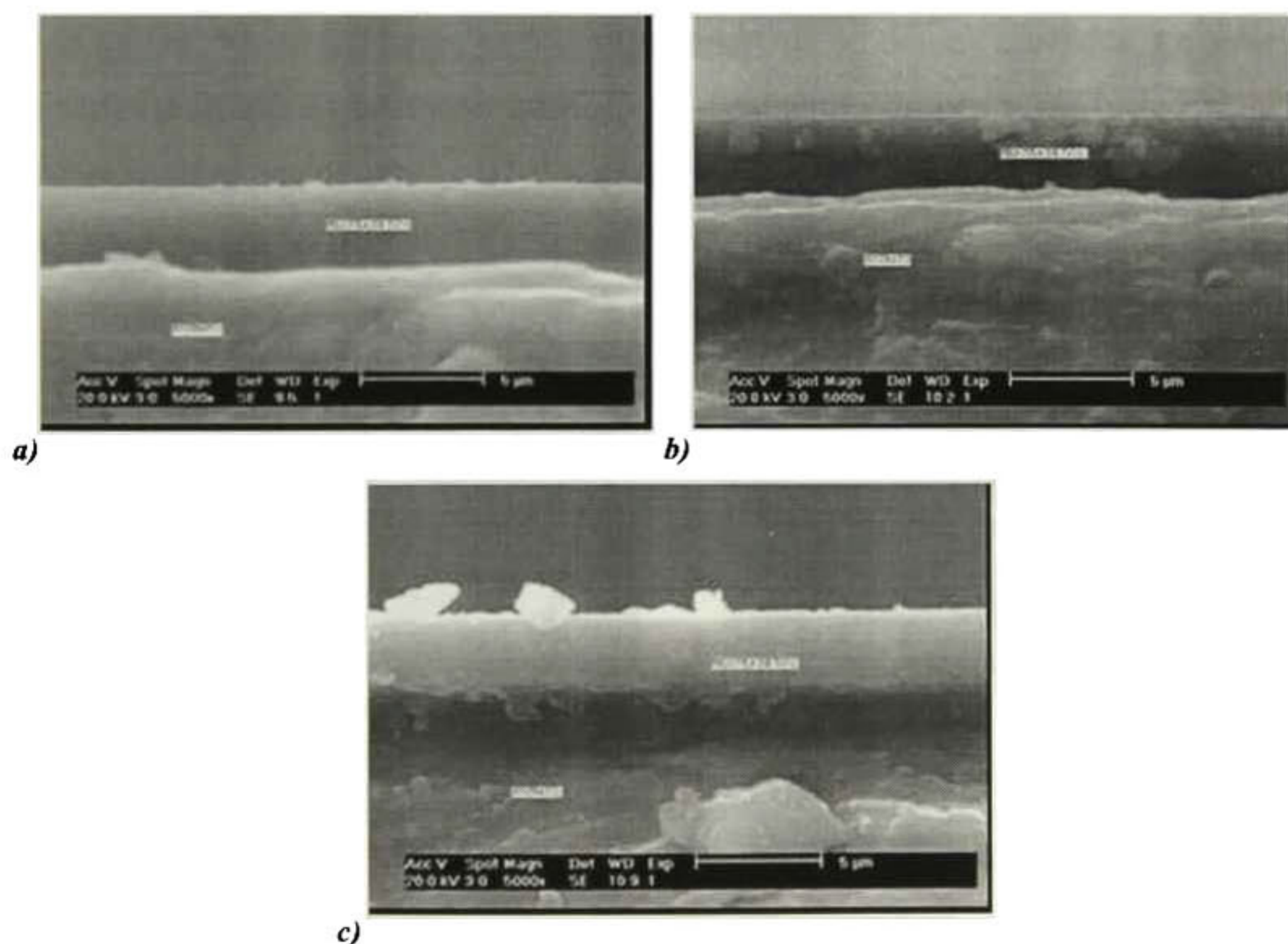


molienda (5 y 10 minutos respectivamente) y con secado ( $100^{\circ}\text{C}$ ) previo a la sinterización ( $450^{\circ}\text{C}$ ).

### 5.3.3 ESPEORES.

#### 5.3.3.1 Películas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sg.

Los espesores de las películas fueron determinados mediante SEM a 5000X. Se obtuvieron recubrimientos con 1, 2 y 3 capas. Los espesores no presentan mucha variación en función de las capas depositadas. En la figura 5.14a, 5.14b y 5.14c, se pueden observar los espesores obtenidos que oscilan entre  $3.6$  y  $3.66\ \mu\text{m}$  aproximadamente. De acuerdo a la tabla 5.3 el espesor para 3 capas es de  $3.6\ \mu\text{m}$ , este valor es menor que para 1 y 2 capas. Eso probablemente signifique que después de la primera capa, las partículas siguientes se acomodan en los huecos dejados por el solvente. Por tanto no se observa variación en el espesor del recubrimiento.



*Figura 5.14 a) Espesor de la película  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con 1 capa. b) 2 capas y c) 3 capas.*

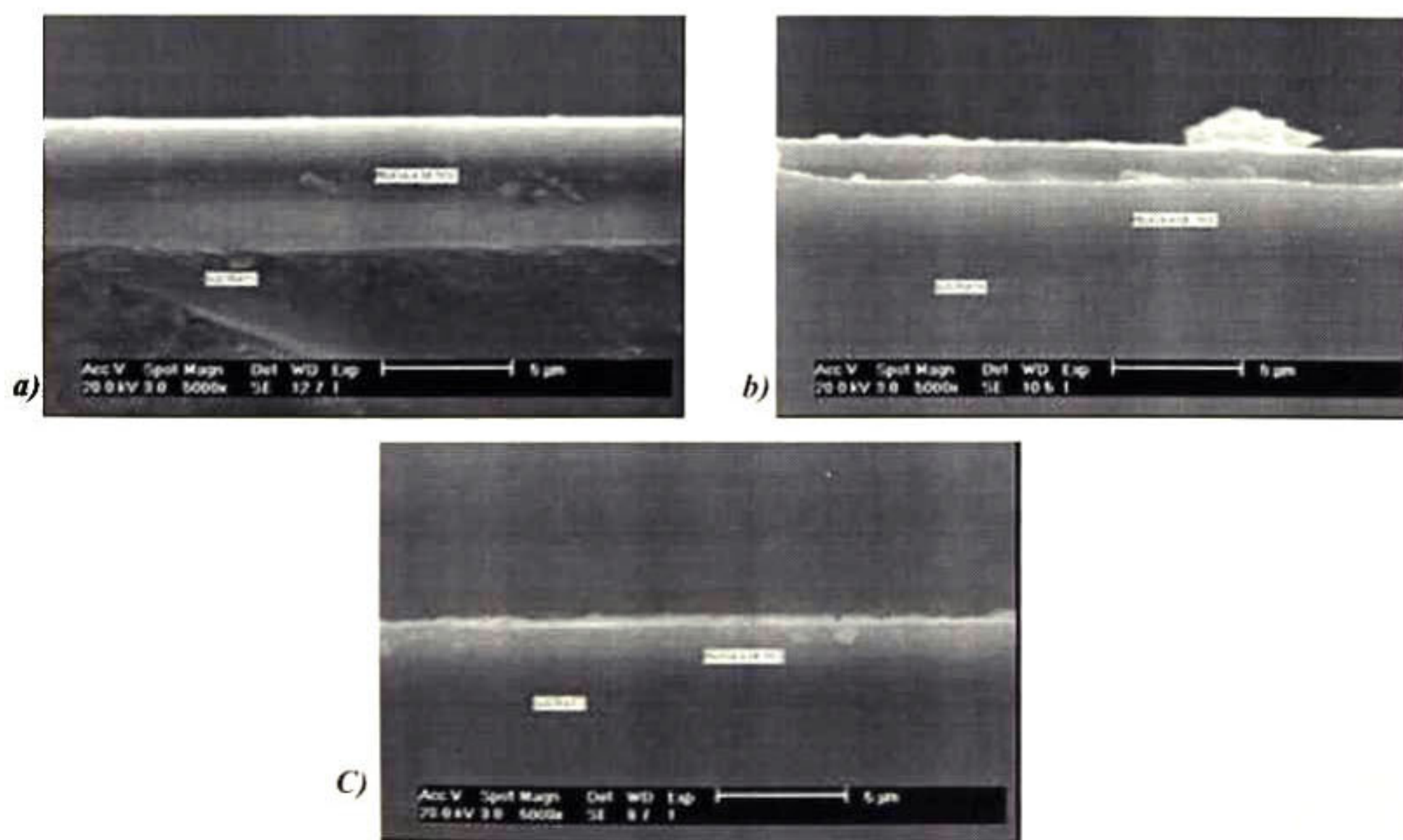


**Tabla 5.3** Espesores de los recubrimientos con 1, 2 y 3 capas para el sistema  $TiO_2-SiO_2$  sg.

<i>Capas del Recubrimiento</i>	<i>Espesor (<math>\mu m</math>)</i>
1	3.65
2	3.66
3	3.6

### 5.3.3.2 Películas $TiO_2-TiO_2$ sg.

Para este sistema, se observa que el espesor aumenta considerablemente, si se compara con los espesores de los recubrimientos  $TiO_2-SiO_2$  gs. Ver figura 5.14. El espesor para los recubrimientos con 1 y 2 capas es más o menos estable y corresponde en promedio a 5  $\mu m$  (ver figuras 5.15a y 5.15b). A través de este proceso los espesores no cambian considerablemente. Sin embargo en la figura 5.15c no alcanza a distinguirse la película del sustrato. En este caso se tomo un tamaño aproximado de la zona que se ve más luminosa, pero el valor reportado no es muy confiable. Lo anterior se atribuye a que el canto no quedo bien recubierto con oro y por esta razón no podemos tener buena profundidad de campo, lo que se traduce en incerteza de la medición.



**Figura 5.15** Espesores de las películas  $TiO_2-Ti$  sg. a) 1 capa, b) 2 capas y c) 3 capas.



**Tabla 5.4** Espesores de los recubrimientos con 1, 2 y 3 capas para el sistema  $TiO_2-TiO_2$  sg.

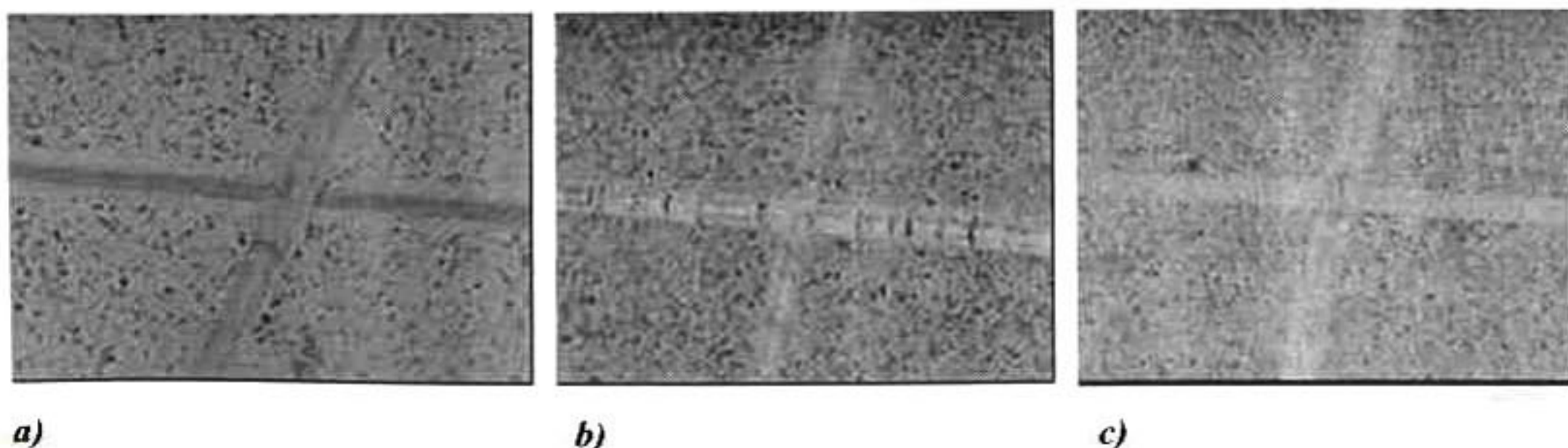
<i>Capas del Recubrimiento</i>	<i>Espesor (<math>\mu m</math>)</i>
1	5
2	5.1
3	~3

La tabla 5.4 muestra los espesores en función del número de capas depositadas.

### 5.3 ADHERENCIA PARA PELÍCULAS.

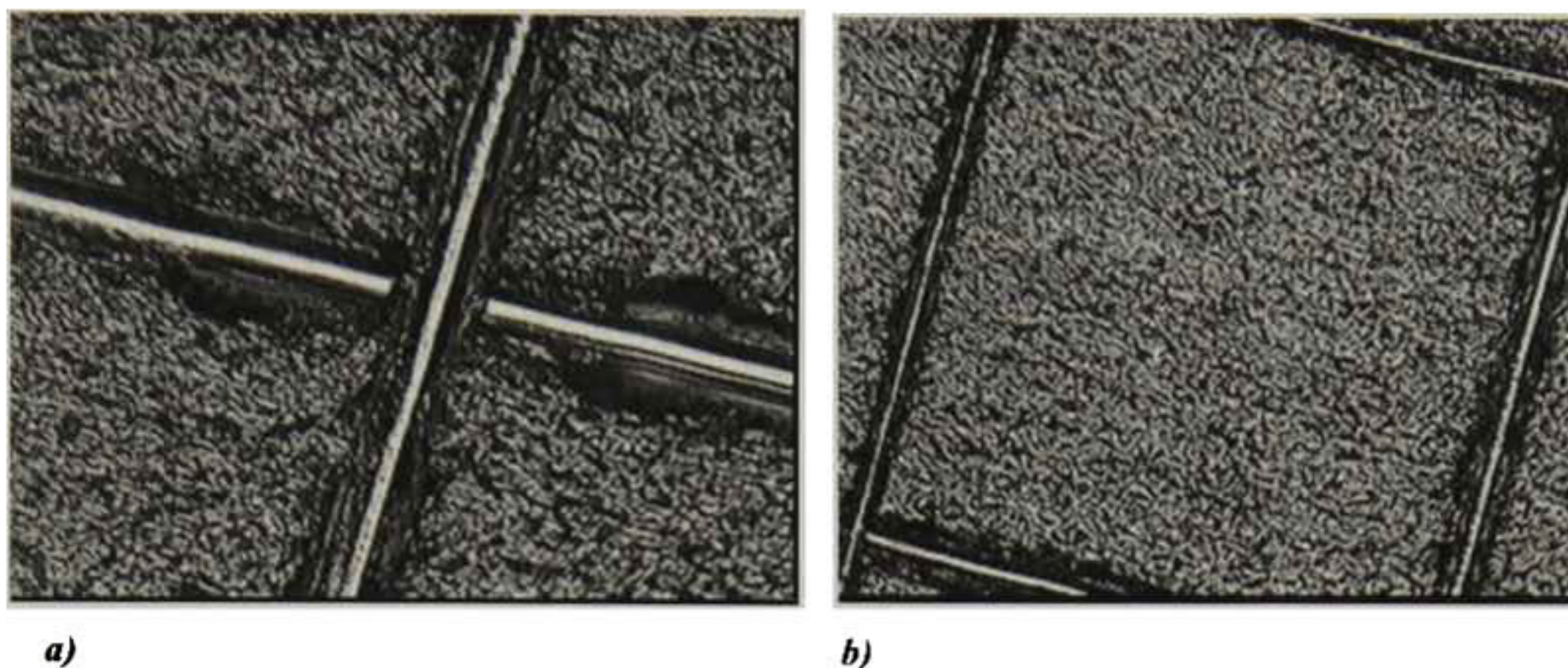
#### 5.4.1 Películas $TiO_2-SiO_2$ sg.

Esta prueba se llevó a cabo con un kit de adherencia regido por la norma ASTM D-3359. De acuerdo a los resultados obtenidos se dice que la adherencia es buena ya que el desprendimiento oscila entre 5 y 15%, equivalentes a una adherencia 4-5 HB. Esto se muestra en las figuras 5.16 y 5.17 y se compara con la escala de la figura 4.13b, de esta manera se determina la adherencia. Esta propiedad es de gran importancia ya que la adherencia del material al sustrato es indispensable para tener un buen recubrimiento. Una de las aplicaciones para estos recubrimientos es en el tratamiento de aguas residuales. Por esta razón, la adherencia juega un papel muy importante, ya que, la abrasión provocada por el agua en circulación es determinante para decir si tenemos un buen recubrimiento. Su estabilidad debe ser adecuada como para mantener su actividad aún después de procesar volúmenes grandes de fluido contaminado.



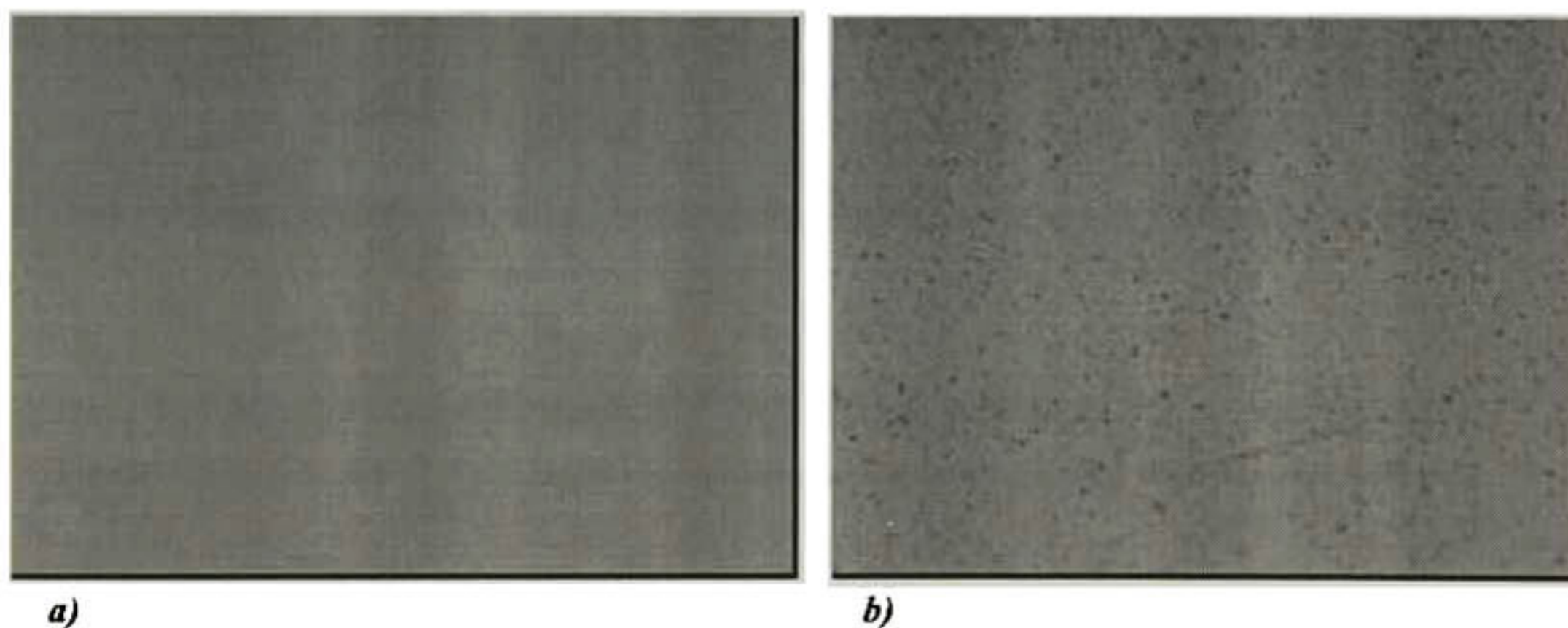
**Figura 5.16** Desprendimiento de la película bajo el estándar de la ASTM D-3359. a) 1 capa, b) 2 capas y c) 3 capas.





**Figura 5.17 Muestra el desprendimiento de la película al aplicar la norma ASTM D-3359.**

Para comprobar que realmente no se desprendió el recubrimiento se tomaron fotografías en las áreas con sustrato solo y en áreas donde se tiene recubrimiento sin las marcas de la prueba.



**Figura 5.18 a) Sustrato sin recubrimiento. b) Sustrato con recubrimiento.**

En la figura 5.18 se observa la diferencia que existe entre el sustrato sin recubrimiento (figura 5.18a) y con recubrimiento (figura 5.18b). Por lo tanto, podemos concluir que no se desprende la película y su adherencia esta dentro de los estándares de la ASTM (D-3359). Ver tabla 5.5.

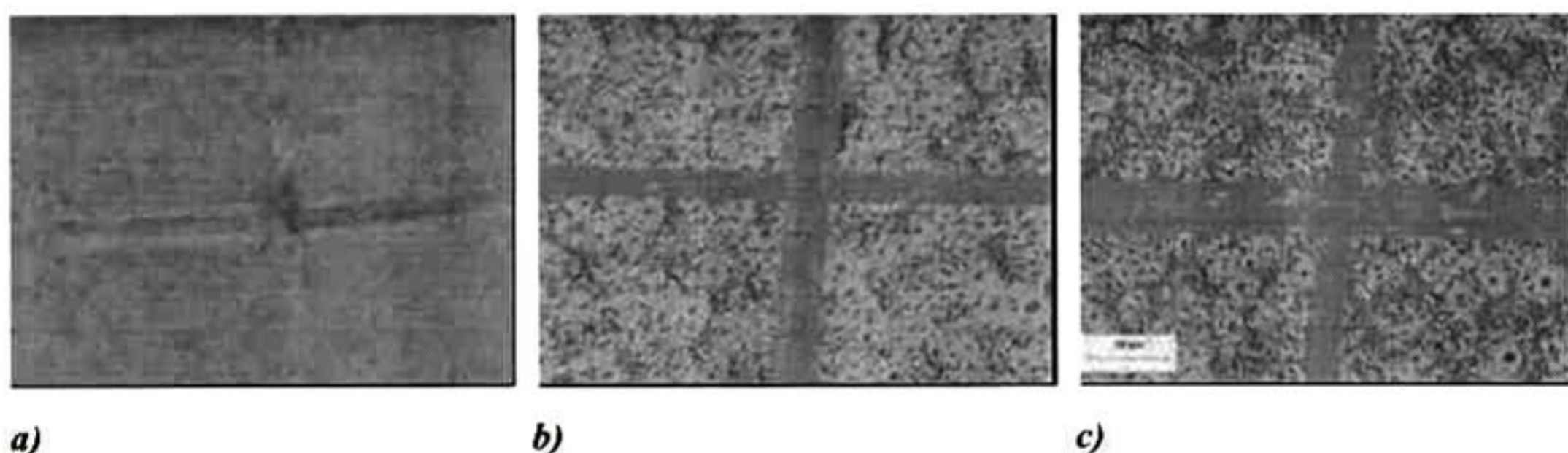


**Tabla 5.5 Muestra los resultados de adherencia y resistencia al rayado de películas  $TiO_2-SiO_2$  sg.**

<i>Adherencia de la película</i>	<i>Resistencia al rayado</i>
4-5 HB	3B

#### 5.4.2 Películas $TiO_2-TiO_2$ sg.

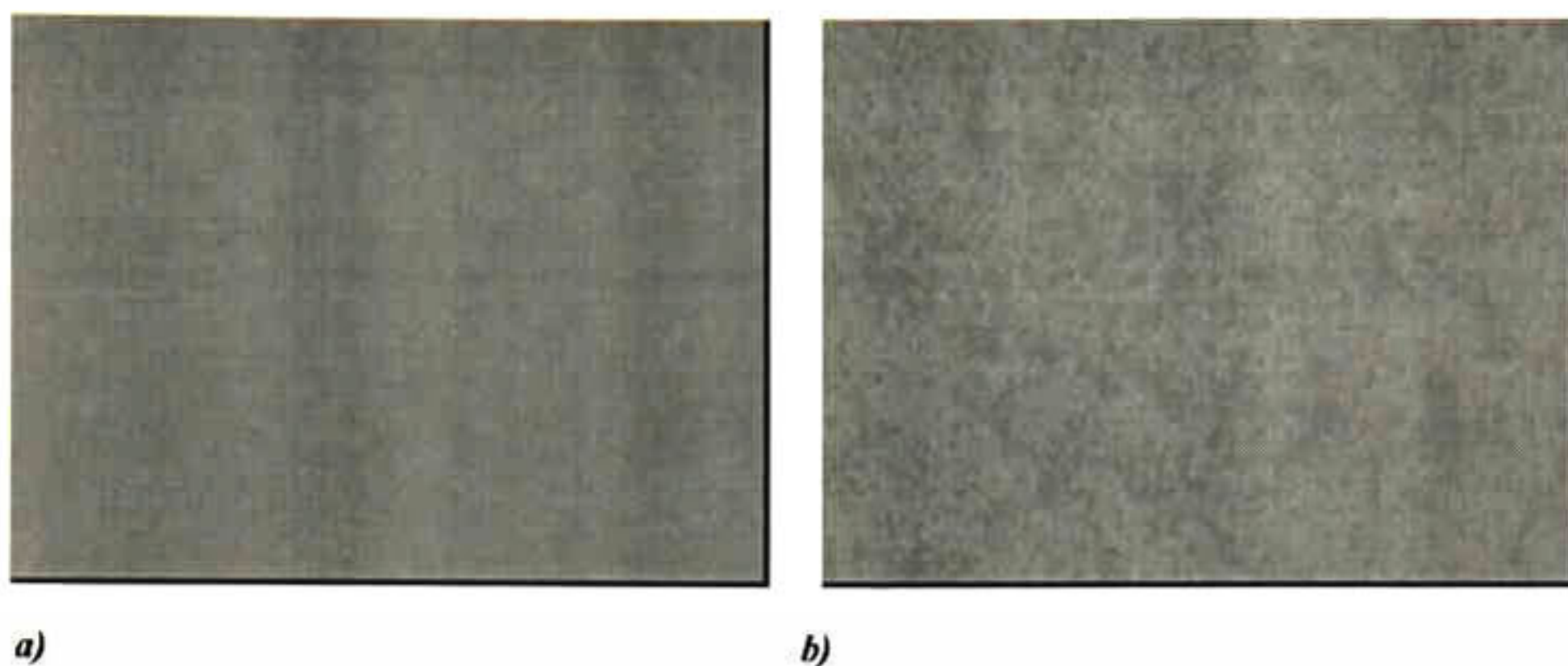
La adherencia de estas películas esta dentro de los estándares ASTM. En la figura 5.19 se observa que no existe desprendimiento de la película al comparar con la escala de la figura 4.13b.



**Figura 5.19 Muestra el rayado en películas  $TiO_2-SiO_2$  sg, para la prueba de adherencia sobre sustratos de vidrio con 1, 2 y 3 capas respectivamente. Las fotografías fueron tomadas a 10X.**

Las fotografías de la figura 5.20 muestran la comparación del sustrato sin película (figura 5.20a) y de la película sin las marcas de la prueba de adherencia. De acuerdo al estándar ASTM podemos concluir que la adherencia de la película al sustrato es de 4-5HB con un desprendimiento de 5-15%.





*Figura 5.20 Muestra una comparación del a) sustrato con b) la película.*

## **5.5 PROPIEDADES ÓPTICAS.**

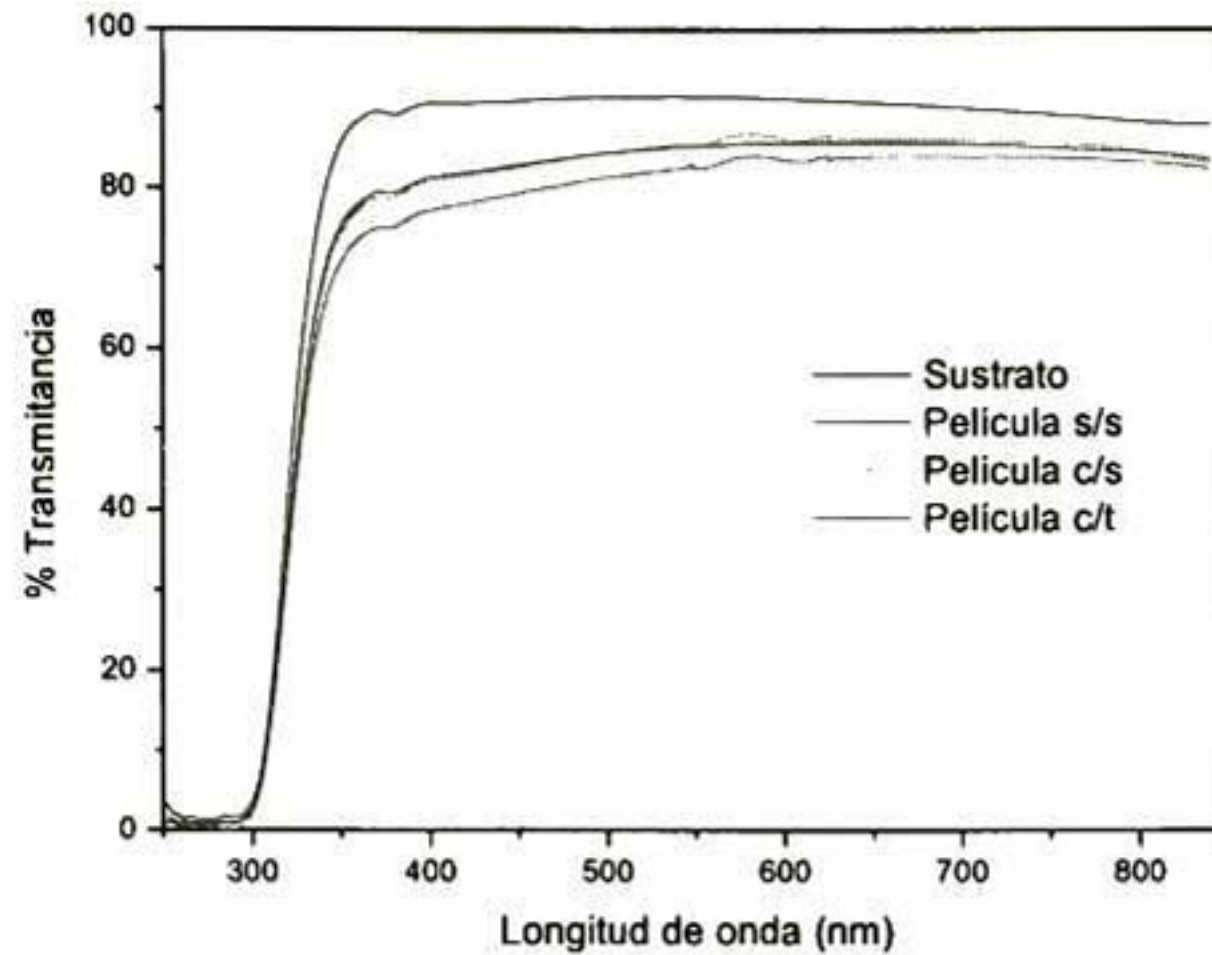
### **5.5.1 TRANSMITANCIA.**

#### **5.5.1.1 Películas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sg.**

La figura 5.21 presenta el espectro de transmitancia para películas de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg. De acuerdo a estos resultados se deduce que la transmitancia de las películas es buena ya que se encuentra en un promedio de 80%. Para los fines de aplicación de estos recubrimientos, es conveniente tener un recubrimiento con buena transmitancia.

De acuerdo a estos resultados nos damos cuenta que además de presentarse los fenómenos de reflectancia y transmitancia existe un fenómeno más que es la dispersión causada por aglomerados formados en la superficie. Nos damos cuenta de este fenómeno a través de la suma entre la transmitancia y la reflectancia, ya que, si solo existieran estos dos fenómenos la suma debe dar 100, y cuando esto no ocurre ese faltante es atribuido a la absorción, en este caso debido principalmente la dispersión de la luz en su trayectoria a través del recubrimiento.

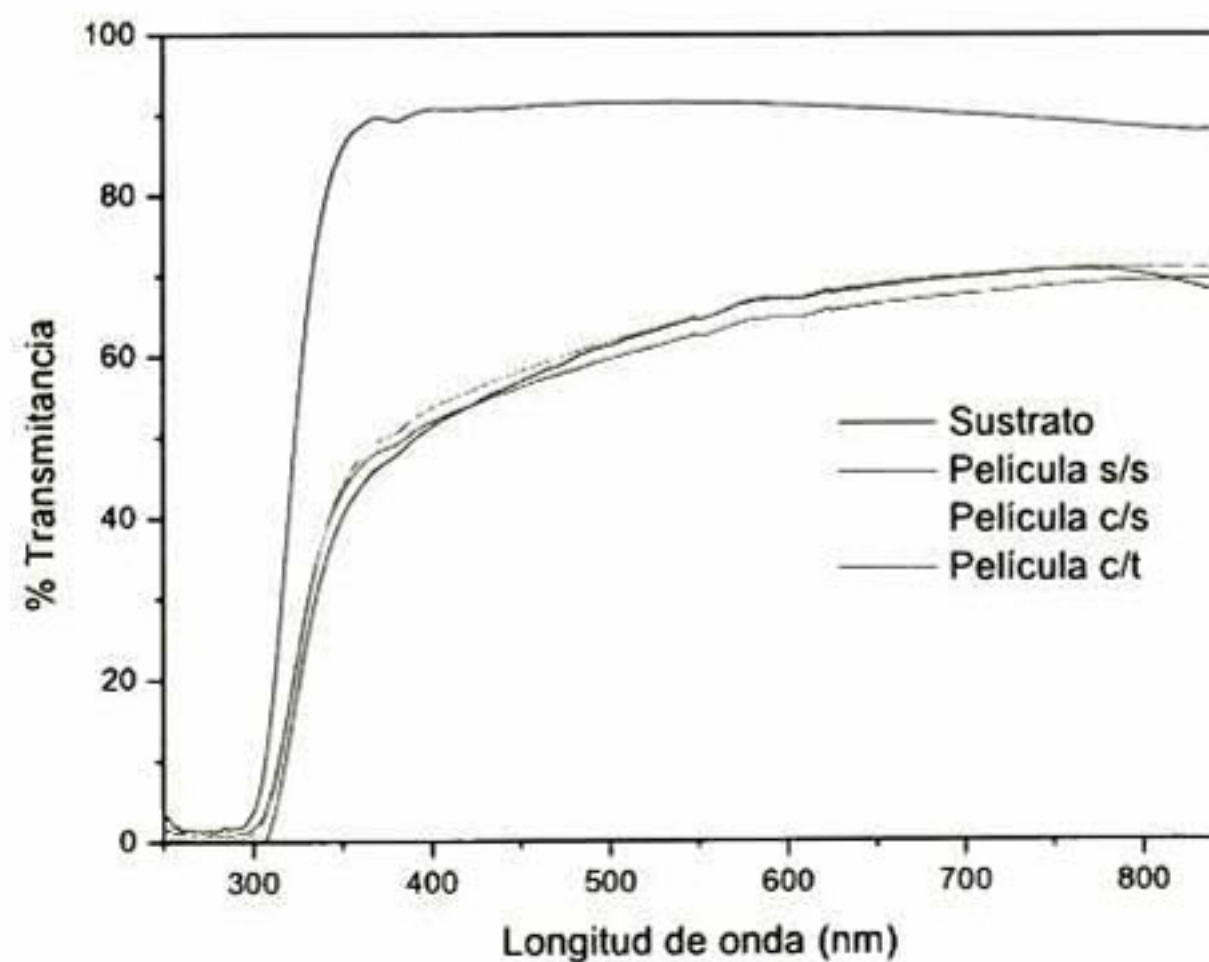




*Figura 5.21 Muestra el espectro de transmittancia de películas  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg.*

#### 5.5.1.2 Películas $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ sg.

En la figura 5.22 se observa el espectro de transmittancia para los recubrimientos con titanio sol-gel. Aquí podemos ver que existe una disminución en la transmittancia hasta un 60-65%. Cabe mencionar que el aspecto físico de las películas es de un color opaco y la disminución de la transmittancia en este tipo de películas se atribuye a esta razón.



*Figura 5.22 Muestra el espectro de transmittancia de películas  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sg.*

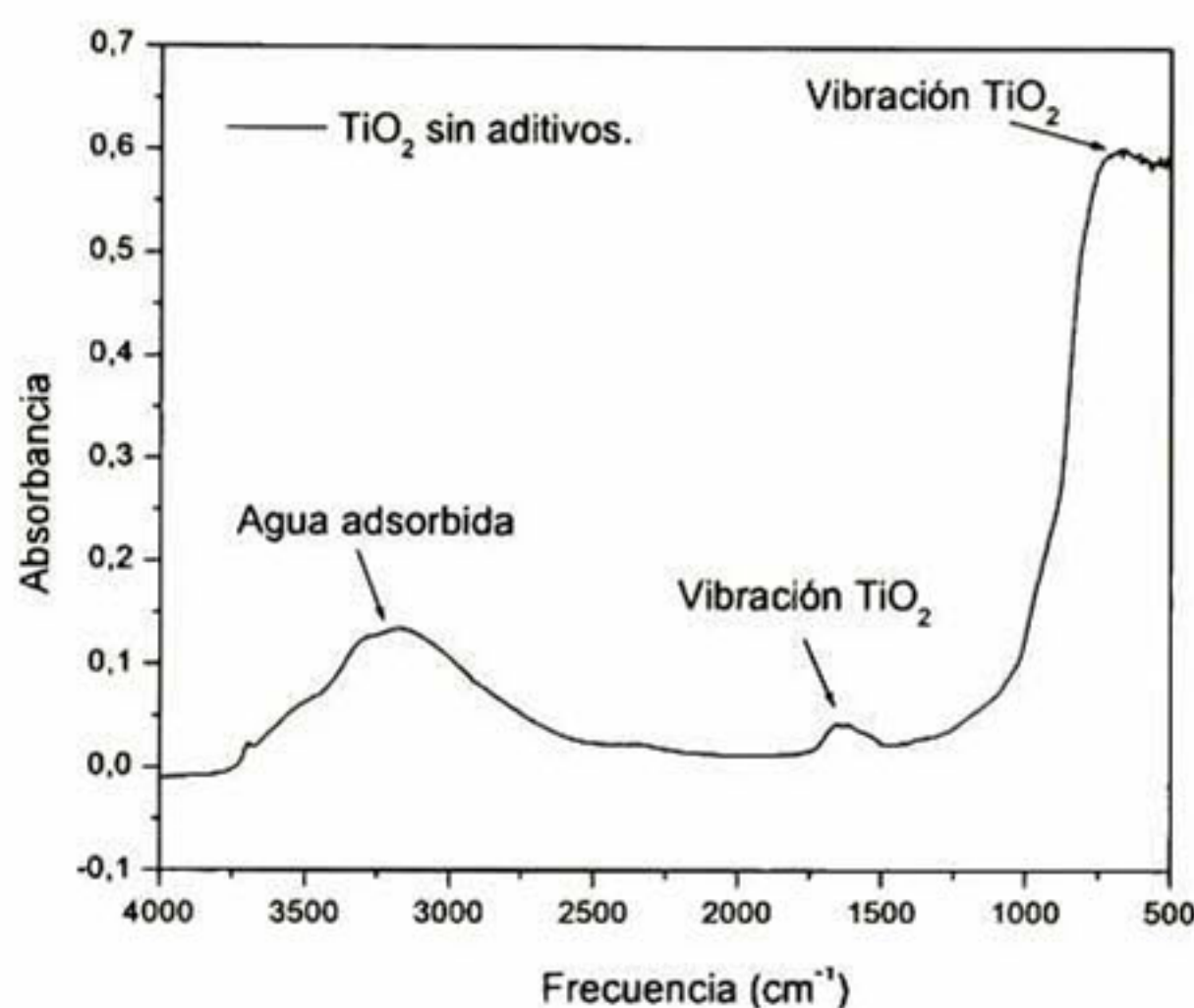


## 5.5.2 IR.

### 5.5.2.1 Películas TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sg.

Una de las bandas más prominentes de absorción del dióxido de titanio se encuentra localizada a 750 cm<sup>-1</sup>, causada por las vibraciones de la red del TiO<sub>2</sub>. Algunas bandas más débiles son detectadas en la región de 1550-1000 cm<sup>-1</sup> [87]. Ver figura 5.23.

La figura 5.23 muestra dos bandas IR características del TiO<sub>2</sub>. Cuando se mezcla el TiO<sub>2</sub> con sílice sol-gel existen algunas diferencias en estas bandas de absorción, y son mostradas en la figura 5.24.

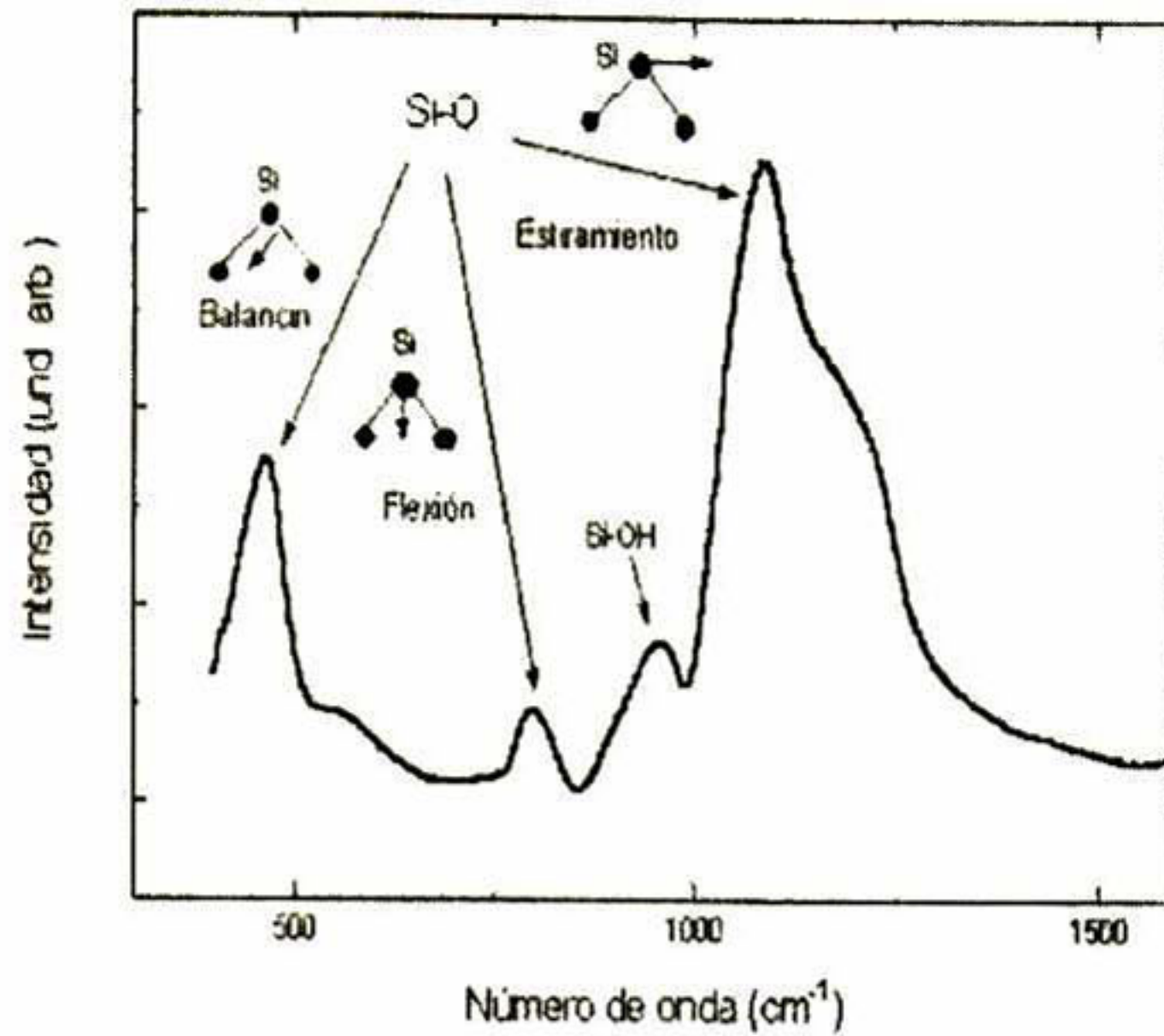


*Figura 5.23. Espectro IR para polvos de TiO<sub>2</sub> sin aditivos.*

El espectro vibracional de la sílice fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins [78]. Tres modos ópticos transversales, (TO): en 460, 800 y 1070 cm<sup>-1</sup> son reportados para la sílice en el espectro de absorción IR [74-77, 79-83], figura 5.24a. La banda para frecuencias altas cerca de 1070 cm<sup>-1</sup> es la más intensa en todos los espectros IR previos, y es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O en el cual los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase, figura 5.24b. Además de esta banda principal, ligeros rasgos que aparecen en esta región han sido reportados con posiciones aproximadamente en 1160 y 1250 cm<sup>-1</sup>



a)



b)

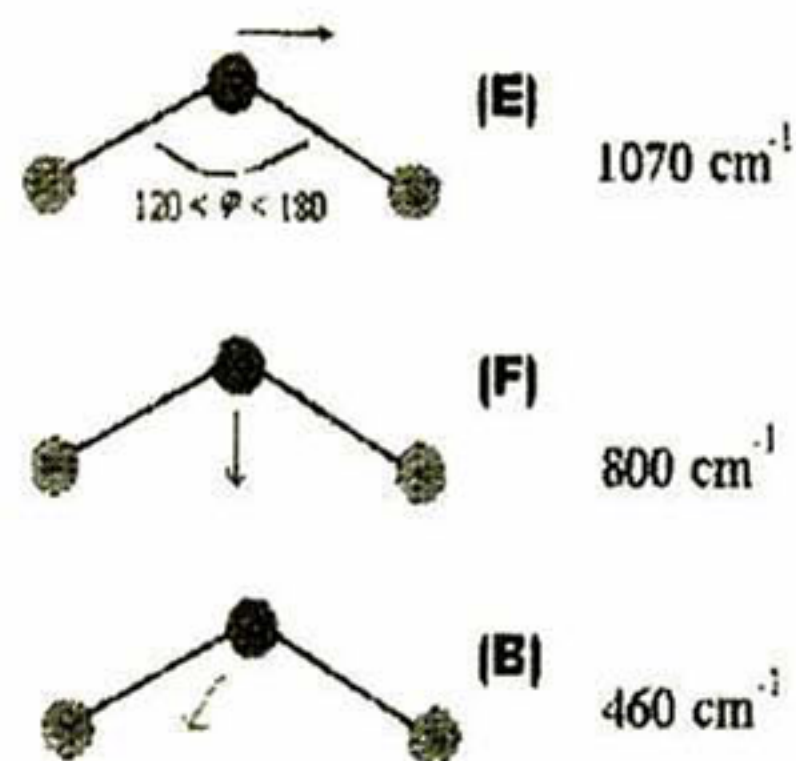


Figura 5.24 Muestra los modos ópticos transversales (TO) para la sílice.

La posición de la banda en el espectro IR está relacionada con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en las posiciones del átomo de oxígeno, de acuerdo con Lucovsky [84] y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de una suma sobre distribuciones de modos, asociados con un ángulo de enlace particular Si-O-Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.



En la figura 5.25 se muestran las bandas de absorción de dióxido de titanio para una concentración de 1w% con adiciones de sol-gel.

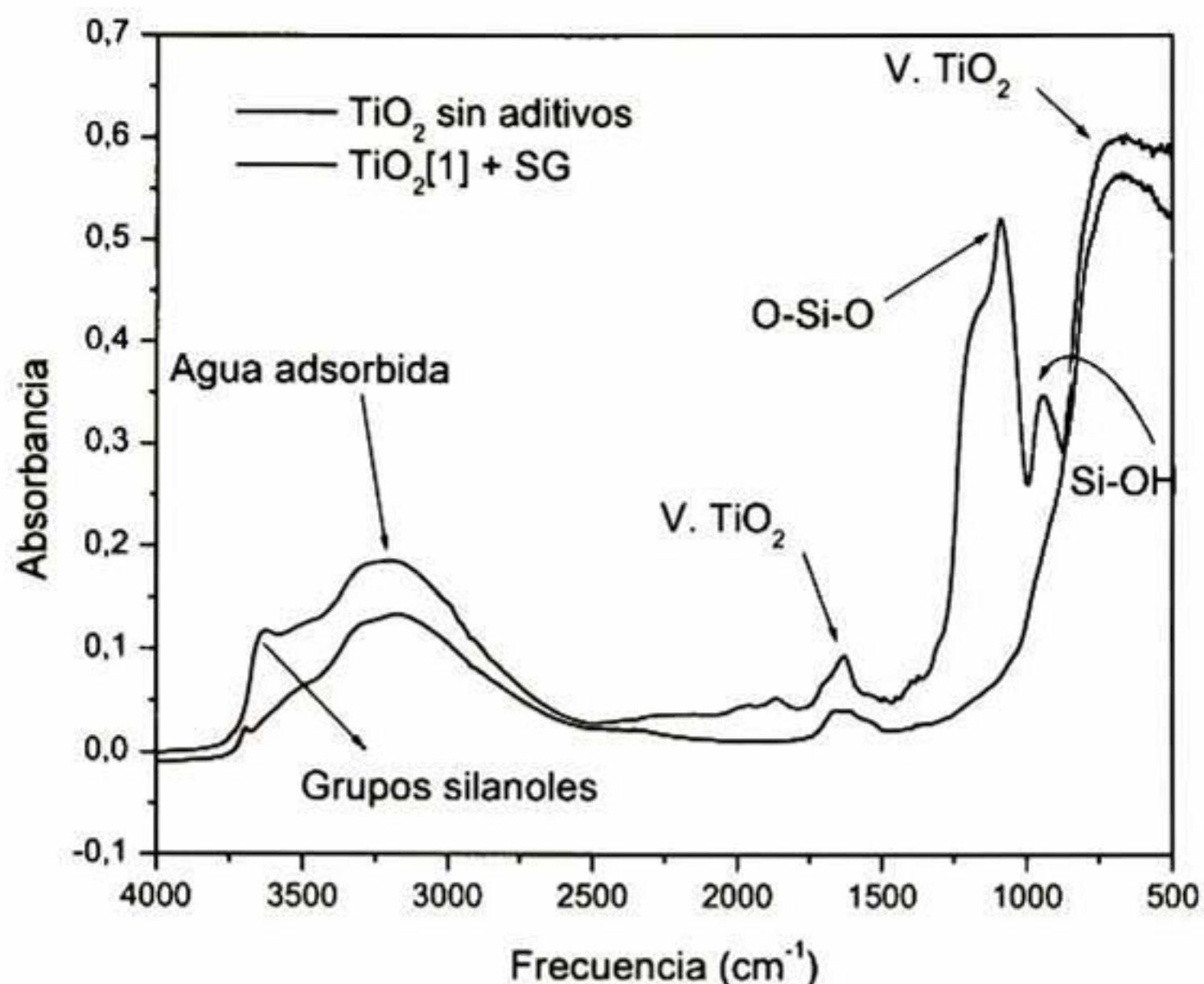
En la muestra con 1w% de dióxido de titanio más la adición de sol-gel (banda azul), se observa la banda principal de absorción infrarroja para dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Esta banda está localizada en la frecuencia  $1087 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de enlaces silicio-oxígeno y puede ser clasificada por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio, como un movimiento de estiramiento.

La banda de absorción en el rango de  $3000\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilo [85]. Las bandas de  $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a agua adsorbida, la banda de  $3540 \text{ cm}^{-1}$  a silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno,  $3660 \text{ cm}^{-1}$  a pares de Si y OH mutuamente ligados por enlaces de hidrógeno y silanoles internos.

La banda de  $1610\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la deformación del agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en  $\text{H}_2\text{O}$  (O-H-O), esto causa un poco de confusión, ya que, una de las bandas más débiles del titanio se encuentra también en este rango de absorción. La banda centrada alrededor de  $950 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de enlaces silanol (Si-OH) [86]. Cambios en la forma y posición de los picos en las bandas de absorción, los podemos atribuir a cambios estructurales.

Los cambios en la estructura pueden ser debidos al uso de diferentes concentraciones de agua, lo que provoca una variación en las razones de las reacciones de hidrólisis y condensación (para la sílice sol-gel).



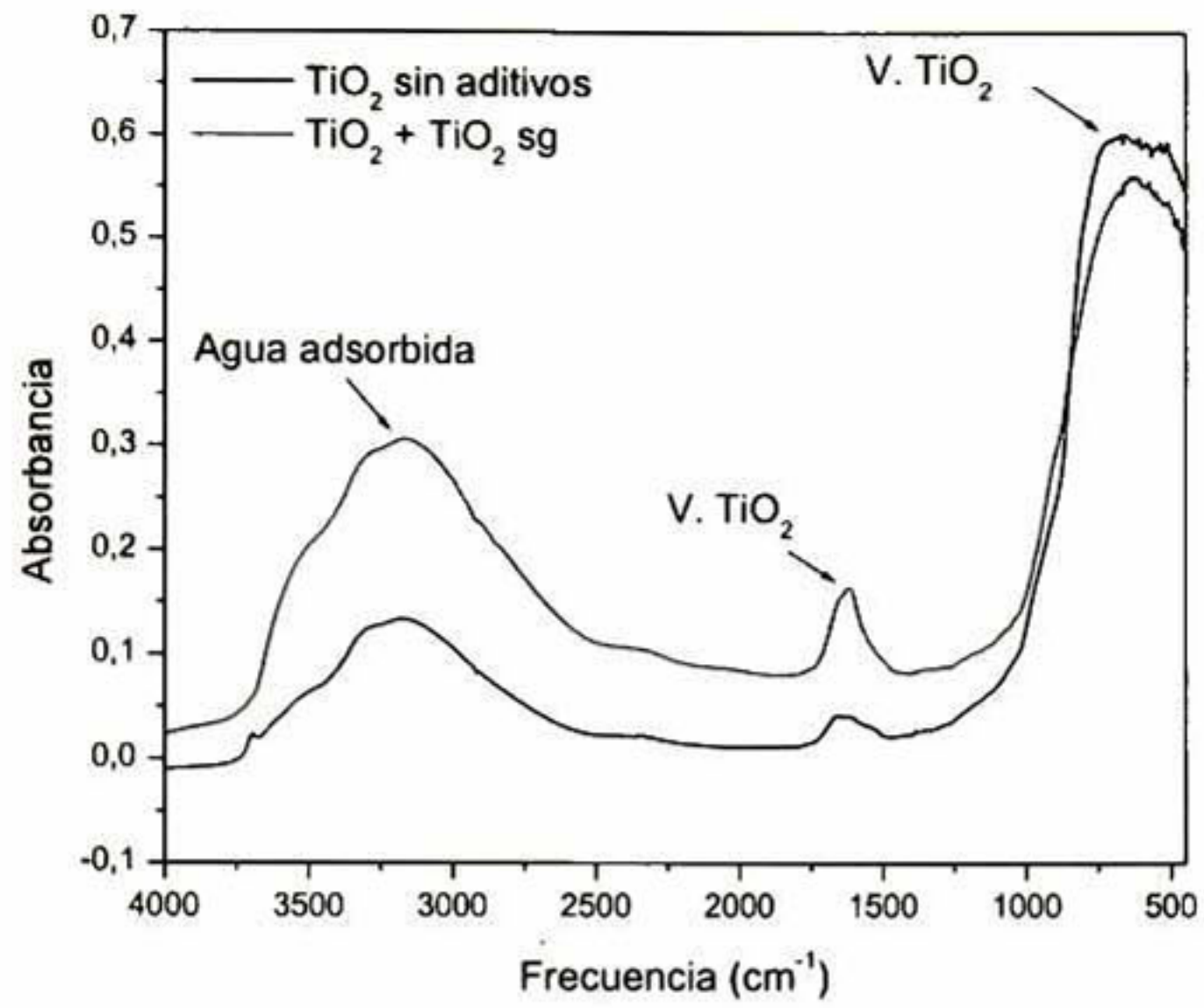


*Figura 5.25. Espectro IR para polvos de TiO<sub>2</sub> sin aditivos y con adición de sílice sol-gel.*

### 5.5.2.2 Películas TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sg.

La figura 5.26 muestra el espectro IR para polvos de TiO<sub>2</sub> sin aditivos y con titanio sol-gel. En estos espectros solamente observamos las bandas características del TiO<sub>2</sub> a una frecuencia aproximada de 750 cm<sup>-1</sup> y bandas más débiles de 1000-1500 cm<sup>-1</sup>. En el rango de 3000-4000 cm<sup>-1</sup> se encuentran las vibraciones de los grupos OH. La banda de 1610-1650 cm<sup>-1</sup> es asignada a la deformación del agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en H<sub>2</sub>O (O-H-O), esto causa un poco de confusión, ya que, una de las bandas más débiles del titanio se encuentra cercana a este rango de absorción.



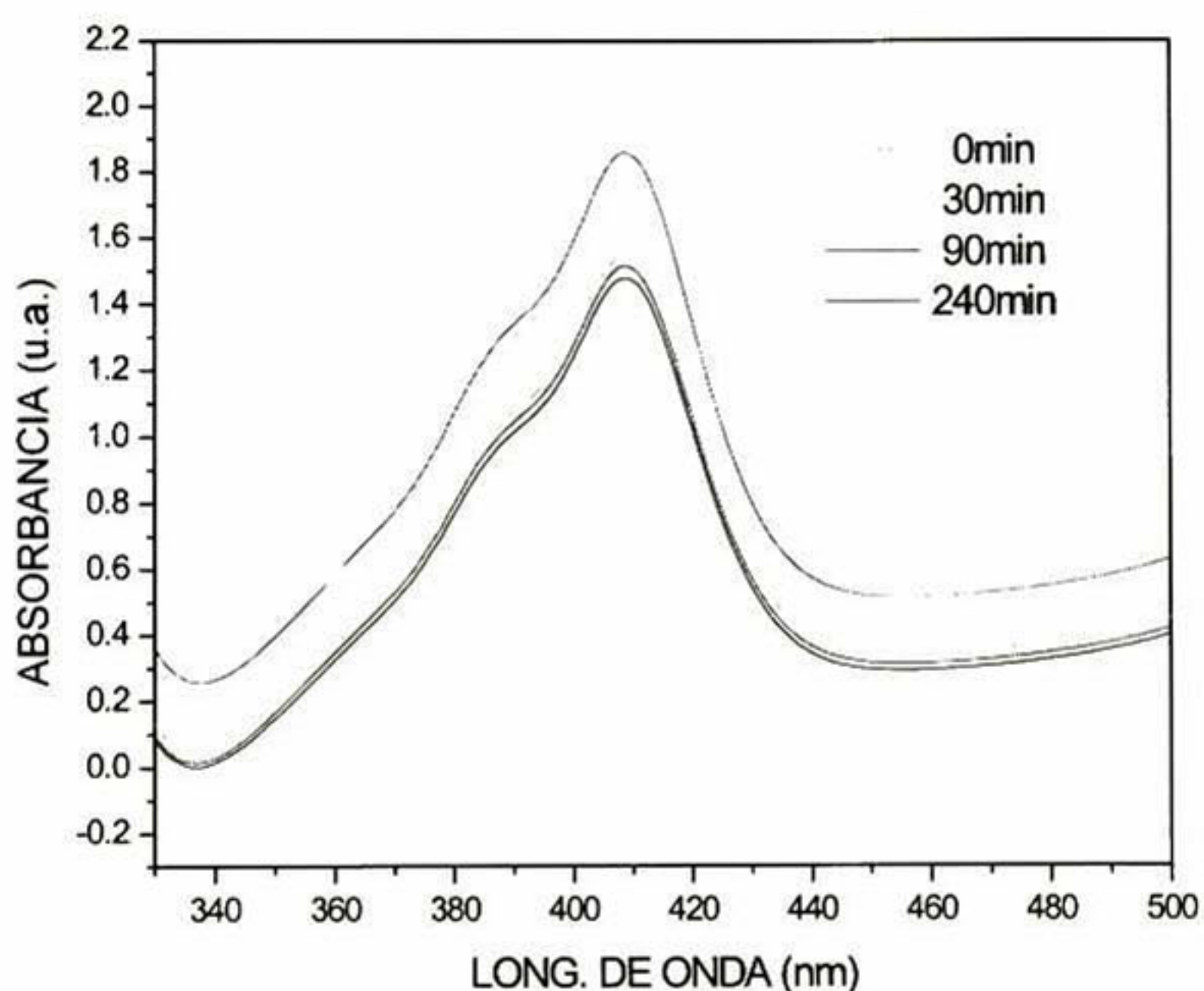


**Figura 5.26** Espectro IR para polvos de  $\text{TiO}_2$  sin aditivos y con titanio sol-gel.



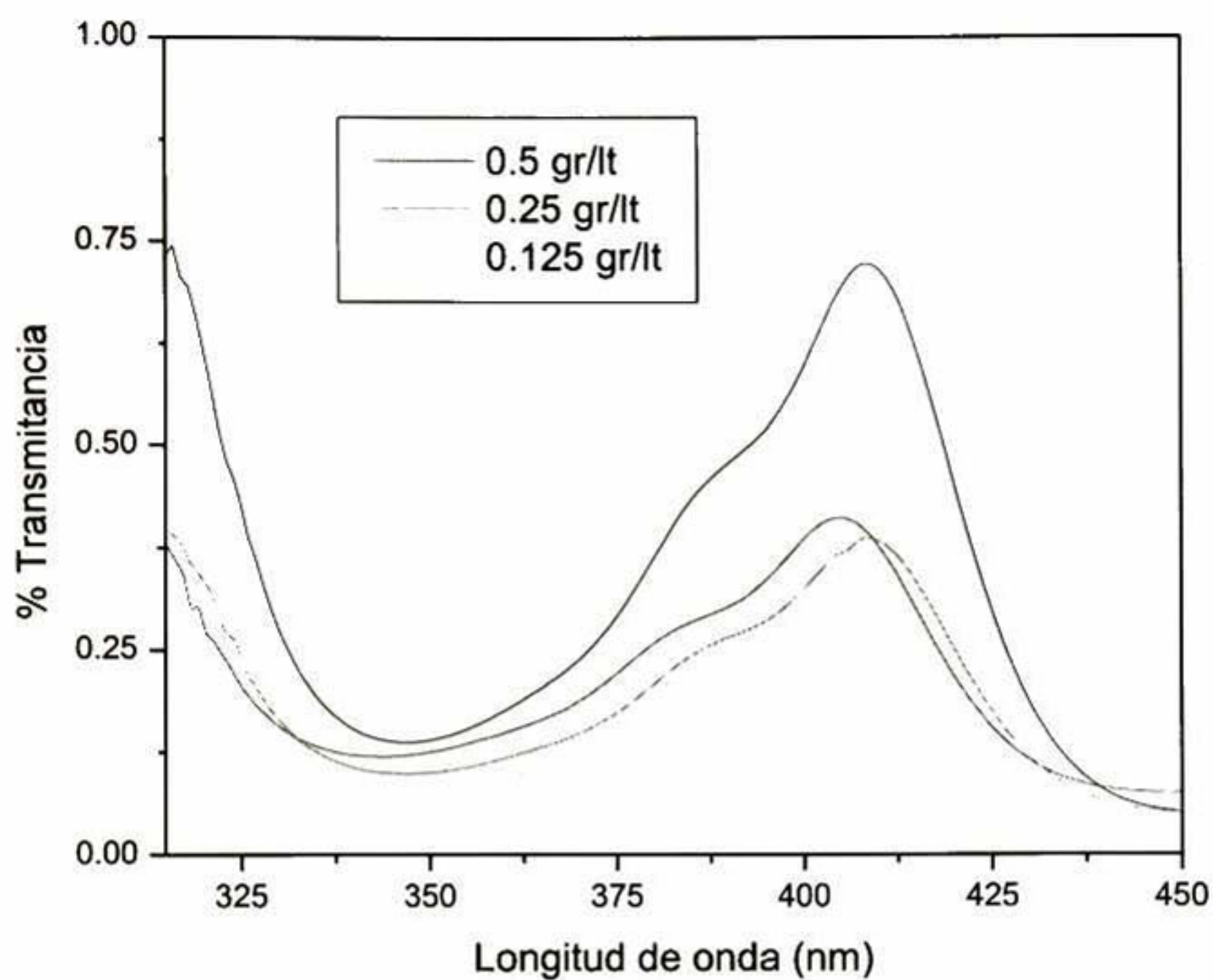
## 5.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

A través de la actividad fotocatalítica, podemos darnos cuenta de la capacidad que presenta un catalizador para destruir o degradar ciertos contaminantes. Esta prueba se hace en función del tiempo. Se realizaron las pruebas para los dos tipos de recubrimientos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg y  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sg. La prueba se realizó con una concentración inicial de colorante azul 1 de 0.5 gr/lt de solución y se obtuvieron los resultados siguientes.



*Figura 5.27 Espectro UV-Vis que muestra la degradación del pigmento Azul No. 1 de Jenkinson para diferentes tiempos de reacción. Recubrimiento  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg*





**Figura 5.28** Espectro UV-Vis que muestra la degradación del pigmento Azul No. 1 de Jenkinson para diferentes tiempos de reacción. Recubrimiento  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sg

Con estos resultados podemos concluir que la degradación con recubrimientos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sg y  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sg, desplaza la banda de absorción del colorante (ver figuras 5.27 y 5.28), sin embargo, esto no es comprendido totalmente ya que no se cubrieron los puntos debidos en el diseño del reactor.



# *CAPITULO 6.*



## 6. CONCLUSIONES.

- Se comprobó por la técnica de Difracción de Rayos X; que las partículas a utilizarse son de  $\text{TiO}_2$  en la fase requerida para los objetivos del trabajo.
- En la optimización de la solución para recubrir; se concluye que el punto del diagrama TEOS-Etanol-Agua, óptimo para la solución es el de 30% mol de agua, en la línea de fibras, de acuerdo al diagrama de L.C. Klein.
- El método de dispersión por ultrasonido es mejor que el de molienda ya que por este último las partículas se aglomeran.
- El tamaño de partícula tiene un tamaño promedio de 95 nm. Esto es bueno ya que los recubrimientos obtenidos tienen menos porosidad que si se trabajan con tamaños mayores. También el área expuesta se debe mejorar con la utilización de tamaños finos de partícula.
- La adherencia de la película al sustrato, pasa la norma ASTM D1000 y D3330 con un 5-15% de desprendimiento. Por lo tanto la adherencia es excelente.
- Respecto a la propiedad física llamada potencial Z, se tiene un cambio al agregar  $\text{SiO}_2$ , de aproximadamente un 50%. Esto indica que el potencial Z es significativamente alto, y que las partículas de  $\text{SiO}_2$  se adhieren o rodean fácilmente a las partículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Los resultados de degradación sugieren que se hace necesario realizar una optimización del funcionamiento del reactor; aunque los objetivos previstos para esta etapa (soportar el catalizador) se vieron cumplidos.



## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991)
- [2]. J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- [3]. Agatino Di Paola, Elisa García L, Giuseppe Marci. *Applied Catalysis B Environmental* 48 (2004) 223-233.
- [4] Y. Hu, C. Yuan. *Journal of Crystal Growth* 274 (2005) 563-568.
- [5]. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- [6]. C. Kormann, D. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196 (1988). 118 *Grela, Loeb, Restrepo, Lagorio y San Román*
- [7]. S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3315 (1994).
- [8]. S.T. Martin, H. Herrmann y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3323 (1994).
- [9]. A. Sclafani, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94**, 829 (1990).
- [10]. M.A. Grela y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2614 (1999).
- [11]. J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, M.I. y E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday*
- [12]. J.O. Nriagu y J.M. Pacian, *Nature*, **333**, 134-139 (1988).
- [13]. C. Baird, "Environmental Chemistry", 1-557. Editorial Freeman and Co., New York, EEUU, 1998.
- [14]. D.F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523-1529 (1991).
- [15]. N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, "Photocatalysis and Environment", 527-565. M. Schiavello Editor, Editorial Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1988.
- [16]. M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 89-114 (1999).
- [17] J. Tapia, J. Freer, H. Mansilla. *Bol. Soc. Chil. Quim.* V. 47 n. 4 pag. 1-11.
- [18] Barni Barbara, Cavicchioli Andrea, et all. Pilot-Plant-Scale Photodegradation of Phenol in Aqueous Solution by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide. *Chemosphere* Vol 30 N. 10, 1861-1874, 1995.
- [19]. M. Anpo y H. Yamashita, *Wiley Ser. Photosci. Photoeng.*, **1** (Surface Photochemistry), 117-164 (1996).
- [20]. R.L. Pozzo, M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catal. Today*, **39**, 219-231 (1997).
- [21]. H.Y. Ha y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, **122**, 217-221 (1996).
- [22]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Adv. Oxd. Tech.*, **3**, 270-276 (1998).
- [23]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, **125**, 906-912 (1999).
- [24]. W.A. Zeltner, C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Chemtech*, 21(1993).
- [25]. T. Watanabe, A. Nakajina, K. Hashimoto, Y. Shigesato, T. Harada y N. Ohnishi, *5th, International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*; 14-15. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.



- [26]. A. Nakajima, A. Fujishima y T. Watanabe, *5th, International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air*, 16-17. London, Ontario, Canadá, 26-30 Junio, 2000.
- [27]. Y. Xu y H. Langford, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11501 (1995).
- [28]. K. Tenakone, C.T.K. Tilakaratne y I.R.M. Kottegoda, *J. Photochem. Photobiol. A*, **87**, 177 (1995).
- [29]. R. Matthews, *J. Phys Chem.*, 3328 (1987).
- [30]. J. Sabate, M.A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards y C.G. Hill Jr., *J. Catal.*, **127**, 167 (1991).
- [31]. A. Sirisuk., C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, *Catal. Today*, **54**, 159-164 (1999).
- [32]. Equipamiento presentado por Zentox Corporation, N. Y., *5th International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*.
- [33]. M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **34(24)**, 5206-5210 (2000).
- [34]. L.W. Miller, M.I. Tejedor-Tejedor y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **33(12)**, 2070-2075 (1999).
- [35]. M.J. Peill y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 2974 (1995).
- [36]. N.J. Peill, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Tech.*, **30**, 2806 (1995).
- [37]. D.C. Gapen Jr., *MS Thesis*, University of Wisconsin, Madison.
- [38]. L.W. Miller M.I. Tejedor-Tejedor, B.P. Nelson y M.A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **103(40)**, 8490-8492 (1999).
- [39]. I. Rosemberg, J.R. Brock y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3423 (1992).
- [40]. J. Schwitzgebel, J.C. Ekerdt, H. Gerischer y A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5633 (1995).
- [41]. K. Vinodgopal, S. Hotchandani y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9040-9044 (1993).
- [42]. D.H. Kim y M.A. Anderson, *Envir. Sci. Technol.*, **28(3)**, 479-483 (1994).
- [43]. K. Vinodgopal y P.V. Kamat, *Chemtech*, **26**, 18-22 (1996).
- [44]. A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.M. Herrmann, H. Tahiri e Y. Ait-Ichou, *App. Catal. B: Environmental*, **7**, 49 (1995).
- [45]. L. Spanhel, H. Weller y A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6632 (1987).
- [46] (a) Matsui, M.; Price, G. D. *Nature* **1991**, *351*, 735-737. (b) Bassett, W. A.; Furnish, D.; Huang, E. *Solid-State Physics Under Pressure*; Minomura, S., Ed.; Terra Scientific Publishing Co.: 1985.
- [47] (a) Andersson, C. A.; Gupta, T. K. *Adv. Ceram. 3 (Sci.Technol. Zirconia)* **1981**, 184-201. (b) Garvie, R. C.; Hannink, R. H.; Pascoe, R. T. *Nature* **1975**, *258*, 703-704.
- [48] Bischoff, J. L.; Fyfe, W. S. *Am. J. Sci.* **1968**, *266*, 65-79.
- [49] (a) Barton, A. F. M.; Hodder, A. P. W. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 127-139. (b) Arpowicz, R. J.; Sergio, S. T.; Brill, T. B. *I & EC Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 363.
- [50] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Solar Energy* **20**, 493 (1978).
- [51] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Vol. 1, *Wiley*, New York 1963 (pp. 250-255).
- [52] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, Jr., and J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987)
- [53] Mrinal Pal, Aiko Narazaki, Takeshi Sasaki, and Naoto Koshizakia)



- Nanoarchitectonics Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan*
- [54]. D.H. Kim, M.A. Anderson y W.A. Zeltner, *J. Environ. Engr.*, 590-594 (1995).
- [55] Xing-zhao Ding and Xiang-huai Liu *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No. 9, Sep 1998
- [56] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield *J. Mater. Res.*, Vol. 15, No. 2, Feb 2000
- [57]. H. Zhang and J.F. Banfield, *Am. Mineral.* **84**, 528 (1999).
- [58]. K. Tanaka, S. Iwama, and K. Mihama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L669 (1998).
- [59]. J.M. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon Press, Oxford, United Kingdom, 1973), pp. 7–10, 24–30.
- [60]. K-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *et al.*, *Nature (London)* **358**, 48 (1992).
- [61]. R. J. Berry and M. R. Mueller, *Microchem. J.* **50**, 28 (1994).
- [62] Klein, L.C. *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 15 (1985) 693.
- [63] Sakka, S. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 1136
- [64] Schmidt, II *J. Non Cryst. Solids*, 100 (1988) 51
- [65] Scherer, G. W. *J. Non Cryst. Solids*, 100 (1988) 78.
- [66] T. López, A. Romero, *contactos* 6, 69-76 (1992).
- [67]. M.A. Anderson y R.J. Candal, resultados no publicados.
- [68] Gary Hodes. Weizmann Institute of Science Rehoboth, Israel. Marcel Dekker, Inc. Pág. 27, 28.
- [69] J.-M. Herrmann, *Cat. Today* **53**, 115 (1999).
- [70] Yates, D. J. C. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 746.
- [71] Dobson, K. D.; McQuillan, A. J. *Langmuir* **1997**, 13, 3392.
- [72] G. W Ewing, *Métodos Instrumentales de Análisis Químico*, McGraw Hill, México D.F., 1978.
- [73] S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, *Vacuum* 65, 155 (2002).
- [74] F.L. Galeener, *Phys. Rev.*, B 15 (1979) 4292.
- [75] R.J. Bell, P. Dean, *Nature* 121 (1966) 1353.
- [76] G. Lucovsky, J.T. Fitch, E. Kobeda, E.A. Irene, in : R. Helms, B.E. Deal (Eds.), *The Phys. And Chem. Of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces*, Plenum Press, 1998, p. 139.
- [77] P. Shen, M.F. Thorpe, *Phys. Rev.*, B 15 (1979) 4030.
- [78] R. J. Bell and D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys.* C9 (1976) 1171.
- [79] R. J. Bell and D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys.* C3 (1970) 2111.
- [80] J. B. Bates, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 1910.
- [81] P. N. Sen and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4030.
- [82] R. B. Laughlin and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, 16 (1977) 2942.
- [83] G. Lucovsky, *Philos. Mag.*, B 39 (1979) 513.
- [84] G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. K. Srivastava and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5** (1987) 530.
- [85] G. Orcel, J. Phalippou and L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **88** (1986) 114.
- [86] A. Durán, J. M. Fernández-Navarro, P. Casariego and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986) 69.
- [87] Farmer, V. C., Ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineral Society ; London, 1974.

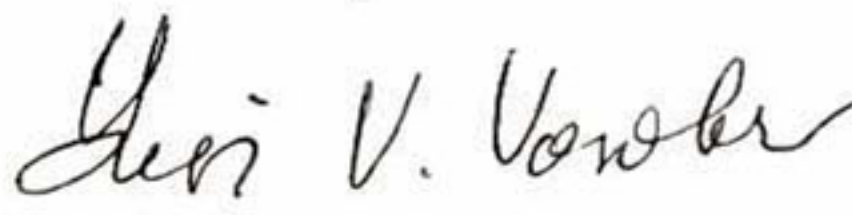


EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS LA C. ALEJANDRA GARCÍA GARCÍA TITULADA: "RECUBRIMIENTOS  $TiO_2-SiO_2$ : PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIUN DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DEL AÑO DOS MIL CINCO.



DR. JUAN FRANCISCO PEREZ ROBLES

DR. ALEJANDRO MANZANO RAMIREZ



Yuri V. Vorobiev

DR. YURI V. VOROBIEV



DR. J. GABRIEL LUNA BARCENAS





CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008271