



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

**UNIDAD QUERÉTARO**

**Efecto de los parámetros experimentales en las propiedades ópticas,  
estructurales y fotocatalíticas de películas de óxidos metálicos,  
obtenidas por la técnica de sol-gel.**

Tesis que presenta:

**M. en C. María Eunice de Anda Reyes**

Para obtener el Grado de:

**Doctor en Ciencias**

en la Especialidad de  
**Materiales**

**CINVESTAL  
IPN  
ADQUISICION  
LIBROS**

Director de la Tesis: **Dr. Gerardo Torres Delgado**

Santiago de Querétaro, Qro.

Marzo del 2012.

CLASIF..                       
ADQUIS..                       
FECHA: 14-03-2017  
PROCED.                     

10:202533-2001

8 2017

10:20

## **DEDICATORIAS.**

Le doy las gracias a DIOS, por dejarme cumplir una más de mis metas. Por darme unos padres maravillosos que me han cuidado, educado, apoyado incondicionalmente y guiado con amor; les dedico esta tesis a Alma Violeta y a Victor Manuel.

A mis hermanos Violeta y Victor quienes siempre están ahí para escucharme y apoyarme, en las buenas y en las malas.

A esas personas, que me han brindado su apoyo incondicional para que mi estancia doctoral se haya llevado al cabo con éxito; por su cariño, comprensión y amistad. Por los buenos consejos, observaciones, críticas y jalones de orejas que me dieron; hoy y siempre estarán en mi memoria.

## AGRADEZCO y DOY RECONOCIMIENTO:

Por el apoyo brindado, en el transcurso de mi estancia doctoral, a mi director de tesis el Dr. Gerardo Torres Delgado, investigador adscrito al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., unidad Querétaro.

A la Dra. <sup>o</sup>Rebeca Castanedo Pérez, el <sup>o</sup>Dr. Alejandro Manzano Ramírez, el <sup>o</sup>Dr. Orlando Zelaya Ángel y al <sup>\*</sup>Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, por las contribuciones a este trabajo, así como el haber aceptado ser mis sinodales en la revisión de esta tesis. Adscritos en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., <sup>o</sup>unidad Querétaro, y en el <sup>o</sup>Depto. de Física, unidad Zacatenco, D.F.; y en el <sup>o</sup>CIDETEQ.

Al tiempo extra, dedicación y paciencia de los auxiliares de laboratorio: los M. en C. Cyntia I. Zúñiga Romero y Joaquín Márquez Marín. A la Lic. Emma Santillán por el apoyo brindado en la búsqueda de material bibliográfico. Todos adscritos al CINVESTAV del IPN, unidad Qro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado durante el periodo ago2006-ago2010, con número de registro: **200461**.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCyTEQ), por el apoyo económico brindado para la asistencia a los congresos de Cancún 2008 y 2010. Para la divulgación de los resultados obtenidos a partir de esta investigación.

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xv
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. OBJETIVOS.....	10
3. ANTECEDENTES.....	14
3.1. Fotocatálisis heterogénea.....	15
3.1.1. Mecanismos presentes en el proceso fotocatalítico.....	18
3.1.2. Fenómenos ocurridos en la interfase semiconductor- fase gaseosa.....	21
3.1.2a Proceso fotocatalítico en fase gaseosa.....	22
3.1.3. Fenómenos ocurridos en la interfase semiconductor- fase líquida.....	25
3.1.4. Estrategias para el mejoramiento del proceso fotocatalítico.....	31
3.1.5. Parámetros que afectan el proceso fotocatalítico en fase líquida.....	33

3.2. Técnica sol-gel.....	36
3.2.1. Métodos de recubrimiento.....	38
3.2.2. Efecto de la humedad relativa del ambiente sobre el proceso de sol-gel.....	41
3.3. Cinética química.....	44
3.3.1. Definición de velocidad.....	44
3.3.2. La ley de la velocidad y la constante de velocidad.....	46
3.3.2a Reacciones de primer orden.....	46
3.3.2b Reacciones de segundo orden.....	49
3.3.2c Reacciones de orden cero.....	51
3.3.3. Dependencia de la velocidad de la reacción con respecto a la temperatura y la energía de activación ( $E_a$ ).....	51
3.3.3a La teoría de las colisiones.....	52
3.3.3b La teoría del complejo activado o teoría del estado de transición.....	56
3.3.4. Fenómenos superficiales.....	60
3.3.4a Isotermas de adsorción.....	60
3.3.4b La ecuación de adsorción de Langmuir.....	61
3.3.5. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	62
3.4. Espectroscopia UV-Vis.....	65
3.4.1. Interacción de la luz UV-Vis con una película delgada de un material semiconductor.....	68
3.4.1a Transmisión óptica para películas delgadas.....	68
3.4.1b Transiciones electrónicas para materiales semiconductores.....	69
3.4.2. Interacción de la luz UV-Vis con la fase líquida.....	71
3.5. Espectrometría de masas.....	74

3.5.1. Componentes del espectrómetro de masas.....	75
3.5.1a Entrada de la muestra.....	75
3.5.1b Método de ionización: Impacto electrónico.....	75
3.5.1c Analizador de iones: Cuadripolo.....	76
3.5.1d Detector de iones: Copa Faraday.....	78
3.5.1e Adquisición y procesamiento de datos.....	79
3.6. Espectroscopia infrarroja.....	79
3.6.1. Transiciones rotacionales.....	80
3.6.2. Transiciones vibracionales/rotacionales.....	81
3.6.2a Tipos de vibraciones moleculares.....	81
3.6.3. Modelo mecánico de la vibración de tensión en una molécula diatómica.....	82
3.6.3a Energía potencial de un OA.....	83
3.6.3b Frecuencia de vibración.....	83
3.6.3c Vibraciones moleculares.....	85
3.6.4. Tratamiento cuántico de las vibraciones.....	85
3.6.5. Reglas de selección.....	87
3.6.6. Oscilador anarmónico.....	87
3.6.6a Modos de vibración.....	88
3.6.6b Acoplamiento vibracional.....	89
3.6.7. Espectrometría de reflectancia totalmente atenuada.....	90
3.6.7a Principios de método.....	90
3.6.7b Instrumentación ATR.....	90
3.7. Espectroscopia Raman.....	91
3.7.1. Excitación de los espectros Raman.....	92
3.7.2. Mecanismo de la dispersión Raman y Rayleigh.....	92
3.7.3. Modelo ondulatorio de la dispersión Raman y Rayleigh.	94

3.7.4. Intensidad de los picos Raman normales.....	96
3.7.5. Fuentes típicas de excitación.....	96
4. DETALLES EXPERIMENTALES.....	98
4.1. Preparación de substratos.....	100
4.2. Preparación de las soluciones precursoras.....	100
4.3. Recubrimiento de substratos.....	106
4.3.1. Para el recubrimiento sin control de la HR.....	106
4.3.2. Con control de la HR.....	106
4.4. Técnicas de caracterización.....	108
4.4.1. Difracción de Rayos-X.....	108
4.4.2. Espectroscopia en la región UV-Vis.....	109
4.4.3. Espectroscopia en la región del mediano infrarrojo.....	109
4.4.4. Espectroscopia Raman.....	110
4.4.5. Actividad fotocatalítica de las películas.....	110
4.4.5a Fotocatálisis en fase líquida.....	110
4.4.5b Fotocatálisis en fase gaseosa.....	113
4.4.5c Variación de la temperatura en el proceso de fotocatalisis.....	115
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS....	116
5.1 Resultados para fotocatalisis en fase líquida.....	118
5.1.1. Estudio del efecto de la humedad relativa sobre el crecimiento de las películas de óxidos semiconductores.....	118
5.1.1a Películas de $\text{TiO}_2$ .....	118
5.1.1b Películas multicomponentes de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .....	124
5.1.2. Efecto del ataque químico (AQ) sobre las películas multicomponentes de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ .....	128



5.1.3. Estudio del envejecimiento de la solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	134
5.1.3a La solución precursora.....	135
5.1.3b Las películas.....	136
5.1.3c Los polvos.....	138
5.1.3d La actividad fotocatalítica.....	141
5.1.4. Estudio del efecto de la temperatura sobre la actividad fotocatalítica de películas delgadas de óxidos semiconductores.....	142
5.1.4a Películas de dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	142
5.1.4b Películas de óxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ).....	143
5.1.4c Películas de óxido de zinc (ZnO).....	145
5.2. Resultados para fotocatálisis en fase gaseosa.....	147
5.2.1. Degradación de tolueno gaseoso.....	147
6. CONCLUSIONES.....	152
PERSPECTIVAS.....	156
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	158

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 3.1.</b> Esquema de los procesos que ocurren en la interfase semiconductor-medio; bajo iluminación.....	<b>19</b>
<b>Figura 3.2.</b> Proceso global de la degradación fotocatalítica.....	<b>20</b>
<b>Figura 3.3.</b> Superficie del plano (001) del dióxido de titanio.....	<b>21</b>
<b>Figura 3.4.</b> Esquema simplificado de la hidroxilación del $\text{TiO}_2$ a través de la quimisorción disociativa del agua.....	<b>21</b>
<b>Figura 3.5.</b> Representación hipotética de la influencia del vapor de agua.....	<b>23</b>
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama de energía de un semiconductor tipo "n" en contacto con una solución acuosa.....	<b>25</b>
<b>Figura 3.7.</b> Diagrama de bandas de un semiconductor tipo "n" en contacto con una solución acuosa.....	<b>26</b>
<b>Figura 3.8.</b> Región de la carga espacial para partículas grandes ( $d \gg W$ ) y pequeñas ( $d \ll W$ ).....	<b>27</b>
<b>Figura 3.9.</b> Caída de potencial (A) a lo largo de la solución en las (B) diferentes regiones de carga.....	<b>29</b>
<b>Figura 3.10.</b> Espectros de absorbancia del $\text{TiO}_2$ puro (a), iones de Cr implantados en el $\text{TiO}_2$ (b-d) y el espectro solar.....	<b>31</b>
<b>Figura 3.11.</b> Acople de semiconductores para el sistema CdS-ZnO.....	<b>32</b>
<b>Figura 3.12.</b> Fotocatálisis con aplicación de un potencial eléctrico externo.....	<b>33</b>
<b>Figura 3.13.</b> Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación del proceso fotocatalítico.....	<b>35</b>
<b>Figura 3.14.</b> Esquema de las diferentes etapas de la técnica sol-gel.....	<b>36</b>
<b>Figura 3.15.</b> Comportamiento de la polimerización del $\text{SiO}_2$ acuoso.....	<b>37</b>
<b>Figura 3.16.</b> Esquema de las etapas en el método de recubrimiento por rotación.....	<b>39</b>

<b>Figura 3.17.</b> Etapas del proceso de inmersión-remoción.....	<b>40</b>
<b>Figura 3.18.</b> Esquema del equilibrio en el proceso de recubrimiento inmersión-remoción, donde se muestran las diferentes etapas de la evolución estructural, como resultado del drenaje y evaporación del solvente.....	<b>42</b>
<b>Figura 3.19.</b> Dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura.....	<b>52</b>
<b>Figura 3.20.</b> Diagrama esquemático de la $E_a$ que tienen que superar los reactivos par dar lugar a los productos.....	<b>55</b>
<b>Figura 3.21.</b> Diferentes tipos de isothermas de adsorción.....	<b>61</b>
<b>Figura 3.22.</b> Espectro electromagnético.....	<b>65</b>
<b>Figura 3.23.</b> Niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales.....	<b>66</b>
<b>Figura 3.24.</b> Transiciones electrónicas y el espectro de absorción de un átomo.....	<b>66</b>
<b>Figura 3.25.</b> Transiciones electrónicas y el espectro UV-Vis de moléculas de un soluto en una solución acuosa.....	<b>67</b>
<b>Figura 3.26.</b> Espectro de transmisión de una película de $TiO_2$ .....	<b>68</b>
<b>Figura 3.27.</b> Diagrama esquemático de una película depositada por ambos lados del substrato.....	<b>68</b>
<b>Figura 3.28.</b> Transiciones electrónicas de forma (a) directa y (b) indirecta.....	<b>70</b>
<b>Figura 3.29.</b> Espectro de absorción típico de una solución de AM.....	<b>71</b>
<b>Figura 3.30.</b> Diagrama de absorción de la luz, a través de una solución absorbente.....	<b>72</b>
<b>Figura 3.31.</b> Componentes básicos de un espectrómetro de masas.....	<b>74</b>
<b>Figura 3.32.</b> Ionización de la muestra, a la entrada del EM.....	<b>76</b>
<b>Figura 3.33.</b> Analizador tipo cuadrupolo.....	<b>77</b>
<b>Figura 3.34.</b> Jaula o copa Faraday.....	<b>78</b>
<b>Figura 3.35.</b> Diagrama de procesamiento de datos. a) señal análoga, b) señal procesada, c) datos procesados mediante software y obtención del espectro de masas.....	<b>79</b>
<b>Figura 3.36.</b> Tipos de vibraciones moleculares.....	<b>81</b>

<b>Figura 3.37.</b> Diagrama de la energía potencial. Curva1, oscilador armónico. Curva 2, oscilador anarmónico.....	<b>82</b>
<b>Figura 3.38.</b> Dispositivo ATR.....	<b>90</b>
<b>Figura 3.39.</b> Espectro Raman del $\text{CCl}_4$ .....	<b>91</b>
<b>Figura 3.40.</b> Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.....	<b>93</b>
<b>Figura 4.1.</b> Caja de guantes usada para preparar las soluciones precursoras de $\text{TiO}_2$ .....	<b>102</b>
<b>Figura 4.2.</b> Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de $\text{TiO}_2$ .....	<b>103</b>
<b>Figura 4.3.</b> Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de $\text{CdO}$ .....	<b>103</b>
<b>Figura 4.4.</b> Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de $\text{ZnO}$ .....	<b>104</b>
<b>Figura 4.5.</b> Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de $\text{SnO}_2$ .....	<b>105</b>
<b>Figura 4.6.</b> Sistema de inmersión-remoción.....	<b>106</b>
<b>Figura 4.7.</b> Caja de acrílico para mantener fijo el valor de la HR.....	<b>107</b>
<b>Figura 4.8.</b> Reactor usado en la FH.....	<b>110</b>
<b>Figura 4.9.</b> Espectros de absorción típicos de AM, para los tres estándares....	<b>111</b>
<b>Figura 4.10.</b> Curvas de calibración para una solución de AM.....	<b>112</b>
<b>Figura 4.11.</b> Arreglo de lámpara-celda, dentro del reactor de FC.....	<b>112</b>
<b>Figura 4.12.</b> Sistema de fotocátalisis en fase gaseosa.....	<b>113</b>
<b>Figura 4.13.</b> Reactor para la degradación de la fase gaseosa.....	<b>113</b>
<b>Figura 4.14.</b> Curva de calibración para la determinación de tolueno.....	<b>114</b>
<b>Figura 4.15.</b> Reactor para la fotocátalisis con variación de la temperatura de la solución de AM.....	<b>115</b>
<b>Figura 5.1.</b> DRX de películas de $\text{TiO}_2$ .....	<b>118</b>
<b>Figura 5.2.</b> Variación del TG con respecto a la HR para las películas de $\text{TiO}_2$ ..	<b>119</b>

<b>Figura 5.3.</b> Variación de la transmisión óptica de $\text{TiO}_2$ , con respecto a la HR...	<b>119</b>
<b>Figura 5.4.</b> Variación de $n$ y $\tau$ , con respecto a la HR para películas de $\text{TiO}_2$ .....	<b>120</b>
<b>Figura 5.5.</b> Variación del porcentaje de porosidad de las películas de $\text{TiO}_2$ con respecto a la humedad.....	<b>121</b>
<b>Figura 5.6.</b> [AM] normalizada en función del tiempo de irradiación para todas las humedades estudiadas.....	<b>121</b>
<b>Figura 5.7.</b> Espectros FT-IR de películas de $\text{TiO}_2$ para todos los porcentajes de humedades estudiadas.....	<b>122</b>
<b>Figura 5.8.</b> DRX de películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ a las diferentes humedades estudiadas.....	<b>124</b>
<b>Figura 5.9.</b> Espectros de transmisión óptica de películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ con HR controlada.....	<b>125</b>
<b>Figura 5.10.</b> Comportamiento de $n$ y $\tau$ en función de la HR para películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .....	<b>125</b>
<b>Figura 5.11.</b> [AM] normalizada en función del tiempo de irradiación para todas las humedades estudiadas .....	<b>126</b>
<b>Figura 5.12.</b> DRX para las películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ a diferentes temperaturas de sinterizado.....	<b>128</b>
<b>Figura 5.13.</b> Área integrada normalizada en función de la temperatura de sinterizado.....	<b>129</b>
<b>Figura 5.14.</b> Dependencia del TG en función de la $T_s$ para películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ .....	<b>129</b>
<b>Figura 5.15.</b> (a) Transmisión óptica de películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ a las diferentes $T_s$ . (b) Valores calculados de $E_g$ para películas constituidas de $\text{CdTiO}_3$ y el inserto el $E_g$ de $\text{CdO}$ . Películas sinterizadas a $450^\circ\text{C}$ y a $550^\circ\text{C}$ .....	<b>130</b>
<b>Figura 5.16.</b> Espectros de absorbancia para una muestra sinterizada a una $T_s$ de $490^\circ\text{C}$ con diferentes tiempos irradiación.....	<b>131</b>
<b>Figura 5.17.</b> Dependencia de la [AM] normalizada con respecto a $t_i$ para las diferentes $T_s$ .....	<b>131</b>

<b>Figura 5.18.</b> Dependencia de $k$ con respecto a la $T_s$ .....	<b>132</b>
<b>Figura 5.19.</b> DRX de las películas $CdO + CdTiO_3$ atacadas con una solución de $HCl$ durante 25 segundos.....	<b>133</b>
<b>Figura 5.20.</b> Dependencia de la $[AM]$ normalizada con respecto a $T_s$ para un $t_i$ de 5 horas; con y sin AQ.....	<b>133</b>
<b>Figura 5.21.</b> Diagrama de bandas para el sistema acoplado $CdO-CdTiO_3$ .....	<b>134</b>
<b>Figura 5.22.</b> Espectros de transmisión de la solución precursora de $TiO_2$ en función del tiempo de envejecimiento.....	<b>135</b>
<b>Figura 5.23.</b> Dependencia de la transmisión óptica con respecto al tiempo de envejecimiento a diferentes longitudes de onda.....	<b>136</b>
<b>Figura 5.24.</b> DRX de películas de $TiO_2$ en función del tiempo de envejecimiento.....	<b>136</b>
<b>Figura 5.25.</b> Comportamiento del TG en función del tiempo de envejecimiento	<b>137</b>
<b>Figura 5.26.</b> Espectros de transmisión para películas de $TiO_2$ a los diferentes TE.....	<b>137</b>
<b>Figura 5.27.</b> Dependencia del espesor de las películas de $TiO_2$ con respecto al tiempo de envejecimiento.....	<b>138</b>
<b>Figura 5.28.</b> DRX de polvos de $TiO_2$ a diferentes temperaturas de sinterizado.	<b>139</b>
<b>Figura 5.29.</b> Espectros Raman de polvos de $TiO_2$ a diferentes temperaturas de sinterizado.....	<b>140</b>
<b>Figura 5.30.</b> Espectros de absorbancia en función del tiempo de irradiación para las películas crecidas el día cero.....	<b>141</b>
<b>Figura 5.31.</b> Dependencia de la concentración remanente de AM con respecto al tiempo de irradiación.....	<b>141</b>
<b>Figura 5.32.</b> Dependencia de la $[AM]$ normalizada con respecto al $t_i$ para las diferentes temperaturas de proceso ( $T_p$ ).....	<b>142</b>
<b>Figura 5.33.</b> Ajuste lineal de $\ln k$ contra $1/T_p$ para calcular la $E_a$ del $TiO_2$ .....	<b>143</b>
<b>Figura 5.34.</b> (a) DRX y (b) espectros de transmisión óptica típicos del $SnO_2$ ....	<b>144</b>
<b>Figura 5.35.</b> Dependencia de la $[AM]$ normalizada con respecto al $t_i$ para las diferentes $T_p$ estudiadas.....	<b>144</b>

<b>Figura 5.36.</b> Ajuste lineal de $\ln k$ contra $1/T_p$ para calcular la $E_a$ del $\text{SnO}_2$ .....	<b>145</b>
<b>Figura 5.37.</b> (a) DRX y (b) espectros de transmisión óptica típicos del $\text{ZnO}$ .....	<b>145</b>
<b>Figura 5.38.</b> Dependencia de la $[AM]$ normalizada con respecto al $t_i$ para las diferentes $T_p$ estudiadas.....	<b>146</b>
<b>Figura 5.39.</b> Ajuste lineal de $\ln k$ contra $1/T_p$ para calcular la $E_a$ del $\text{ZnO}$ .....	<b>147</b>
<b>Figura 5.39.</b> Curva de calibración del tolueno.....	<b>148</b>

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 3.1.</b> Variantes de los componentes del sistema de espectrometría de masas.....	<b>75</b>
<b>Tabla 3.2.</b> Regiones del espectro infrarrojo.....	<b>79</b>
<b>Tabla 3.3.</b> Algunas fuentes láser comunes en espectroscopia Raman.....	<b>97</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Valores de los pesos moleculares, fórmulas químicas, densidades y marcas de los reactivos involucrados en la preparación de las soluciones precursoras.....	<b>102</b>
<b>Tabla 4.2a.</b> Volúmenes usados de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su $R_{Cd}$ .....	<b>105</b>
<b>Tabla 4.2b.</b> Volúmenes usados de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su $R_{Zn}$ .....	<b>106</b>
<b>Tabla 4.3.</b> Condiciones experimentales para la medición de rayos-X.....	<b>109</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Valores de tamaño de grano, energías de ancho de banda directo e indirecto de películas de $\text{TiO}_2$ para los diferentes porcentajes de HR.....	<b>120</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Modos de vibracionales observados en el espectro IR y sus números de onda correspondientes.....	<b>123</b>

## RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas (PDs) de óxidos de zinc, titanio, estaño, y de óxidos multicomponentes de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  y  $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . El método utilizado para la obtención de estos materiales fue la técnica de sol-gel, la cual es muy económica y sencilla de implementar. Las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de las PDs dependieron significativamente de algunos parámetros; tales como: el envejecimiento de la solución precursora, la humedad relativa (HR) al momento del depósito de las películas, la temperatura de sinterizado y la temperatura a la cual se llevó a cabo el proceso fotocatalítico; entre otros. Dependiendo de cada óxido, dichos parámetros pueden influir de manera diferente.

Las películas fueron caracterizadas por medio de las técnicas de: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopias en la región ultravioleta-visible (UV-Vis), Raman y en la región del infrarrojo mediano. La actividad fotocatalítica de las películas se evaluó mediante el fotoblanqueado de azul de metileno (AM) en fase acuosa, usando espectroscopia UV-Vis para la medición de la concentración residual de AM.

Para las películas que fueron depositadas en una atmósfera de HR controlada se encontró que al aumentar el porcentaje de humedad, la AF se ve mejorada; debido a un incremento de la porosidad en las películas.

Del estudio del envejecimiento de una solución precursora de  $\text{TiO}_2$ , se encontró que la turbidez en la solución se debe a la presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; y la concentración de dichas partículas se incrementa con el tiempo de envejecimiento. Las PDs preparadas con las soluciones envejecidas no se ven afectadas en sus propiedades ópticas, estructurales, y sobre todo en las fotocatalíticas.

Se encontró evidencia suficiente que respalda, el hecho de que el acople entre los semiconductores contribuye de manera importante en la AF de las películas constituidas de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ .

Del estudio de la AF en función de la temperatura fue posible encontrar los valores de la energía de activación ( $E_a$ ) para las películas de  $\text{TiO}_2$ , de  $\text{SnO}_2$  y de  $\text{ZnO}$ . El valor más bajo de la  $E_a$  fue para la PDs de  $\text{TiO}_2$ .



## ABSTRACT

Zinc oxide, titanium oxide, tin oxide and multicomponent oxides of CdO + CdTiO<sub>3</sub> and ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> thin films were obtained. The method used to prepare these materials was the sol-gel technique, which is very economical and easy to implement. The optical, structural and photocatalytic properties of the thin films depended significantly on some parameters such as: ageing of the precursor solution, relative humidity (RH) during the coating of the substrate, sintering temperature and temperature at which photocatalysis was done; among others. Depending on the oxide, these parameters can affect of different manner.

The films were characterized using different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), spectroscopies in the ultraviolet-visible (UV-Vis) region, Raman and mid-infrared region. The photocatalytic activity (PA) of the films was measured by photobleaching of methylene blue (MB) in aqueous solution. The residual concentration of the MB was measured by UV-Vis spectroscopy.

An important effect of the RH was obtained on the PA of the films. The PA and porosity of the films significantly increased with this parameter.

Studies of the ageing of the precursor solution of TiO<sub>2</sub> showed that the turbidity in the solution is due to the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and the concentration of these particles increases with the ageing time. Thin films prepared from aged solutions were not affected in their optical, structural and photocatalytic properties.

It was showed that the coupling between semiconductors contributes significantly in the increase of PA of the films constituted of CdO + CdTiO<sub>3</sub>.

From the study of PA as a function of temperature, it was possible to find the values of activation energy ( $E_a$ ) for films of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO. The lower value of  $E_a$  was for the PDs of TiO<sub>2</sub>.

# 1. INTRODUCCIÓN.



En la actualidad la industria se ve inmersa en un ritmo creciente de producción de bienes y servicios, destinados a una población mundial en constante crecimiento.

Las Naciones Unidas proyectan un crecimiento global de la población de aproximadamente 3,700 millones de personas en los próximos 50 años. Este crecimiento creará una demanda aún mayor, especialmente en los países en vías de desarrollo.

A lo largo de la historia de la humanidad han surgido importantes avances en la ciencia, los cuales han proporcionado muchas soluciones a problemas en el campo de la salud, comunicaciones, alimentación, del desarrollo de nuevos materiales, entre otros. Sin embargo, ambientalmente hablando, estos avances nos han costado un alto precio. La industria, así como la población mundial se ha desarrollado con muy poca o casi nula preocupación de las consecuencias ambientales.

Recientemente, se ha despertado la conciencia ambiental en todos los sectores de la población a causa de problemas como: el calentamiento global, el deterioro de la capa de ozono, la deforestación de bosques y selvas, el peligro de extinción de flora y fauna, la disminución de agua potable, la contaminación de cuerpos de agua, tierra y aire a causa de vertidos industriales; solo por mencionar algunos ejemplos.

Debido al incremento de la contaminación, han surgido nuevas regulaciones y normas ambientales, las cuales son cada vez más estrictas. Dando como resultado el desarrollo de tecnologías para la purificación. En México algunas industrias han incorporado a sus procesos, plantas de tratamientos de agua, debido a la fuerte demanda de este vital líquido. Estas utilizan métodos convencionales de remoción de contaminantes, tales como, adsorción por carbón activado u otros adsorbentes, o tratamientos químicos (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado.

Por otra parte, en los países industrializados, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. De las TAOs más importantes se tienen: la ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ ), la oxidación electroquímica, UV/peróxido de hidrógeno y la fotocatalisis heterogénea (FH). La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes presentes en el aire y en suelos.<sup>[1]</sup> Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

De entre las TAOs, la FH es la que más se está aplicando para la degradación de contaminantes orgánicos. Ejemplos de su aplicación, es la degradación de plaguicidas<sup>[2,3]</sup>, colorantes textiles, fenoles, compuestos orgánicos volátiles (COVs)<sup>[4]</sup>, compuestos tóxicos persistentes y no biodegradables, disueltos en aguas residuales, así como compuestos en el aire como el benceno, tolueno<sup>[5]</sup> y microorganismos nocivos para la salud.<sup>[6,7]</sup> También en la reducción de algunos compuestos inorgánicos como los cianuros, iones metálicos<sup>[8]</sup>, disueltos en el agua; y de  $NO_x$ ,  $SO_x$ , en el aire. Sin embargo, a pesar del amplio espectro de investigaciones realizadas hasta la fecha<sup>[9,10]</sup> el uso potencial de la FH para la desinfección de agua se encuentra esencialmente poco explorado.

La FH se ha desarrollado fuera de los laboratorios de investigación, con muy buenos resultados. Los materiales autolimpiables han llegado hasta las estructuras arquitectónicas de ciudades en Japón<sup>[11]</sup>, en la que las ventanas y baldosas son impregnadas de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), y utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, etc; para la degradación de contaminantes presentes en el aire. Investigadores como: Murata<sup>[12]</sup>, Yumoto y colaboradores<sup>[13]</sup>, Fukaya y colaboradores<sup>[14]</sup> y Hashimoto y colaboradores<sup>[15]</sup> demostraron que las superficies activas

fotocatalíticamente pueden eliminar óxidos de nitrógeno. También se han fabricado nuevos materiales autolimpiables basados en  $\text{TiO}_2$  que se utilizan actualmente en túneles de tráfico, en losetas del pavimento en interior y exterior de edificios y en los vidrios que cubren los sistemas de iluminación en ciudades. Fujishima<sup>[16]</sup> usó el  $\text{TiO}_2$  para la prevención de los efectos de la contaminación en edificios bajo irradiación solar, y Murata<sup>[17]</sup> trató losetas de pavimento con esta misma finalidad.

Hasta ahora el catalizador más usado para la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos es el  $\text{TiO}_2$ , pero tiene limitantes ya que se ha encontrado que para ciertos contaminantes y/o bajo ciertas condiciones no es el adecuado, o resulta con menor actividad fotocatalítica (AF) que otros compuestos catalizadores. Por ejemplo en el caso del  $\text{ZnO}$ , este sufre de fotocorrosión cuando se ilumina con luz UV, y este fenómeno es considerado como una de las razones que dan lugar a la disminución de la AF en soluciones acuosas.<sup>[18,19]</sup> Sin embargo en aplicaciones en fase gaseosa esta desventaja no existe. También algunos estudios han confirmado que el  $\text{ZnO}$  presenta una mejor eficiencia que el  $\text{TiO}_2$  en la degradación fotocatalítica de algunos colorantes usados en la industria textil, aún en soluciones acuosas.<sup>[20,21]</sup> En la degradación de colorantes textiles el  $\text{ZnO}$  ha tenido buenos resultados<sup>[22]</sup>; en la de pesticidas, los polioxometalatos microporosos soportados en  $\text{SiO}_2$ <sup>[23]</sup>; en la reducción de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , mediante la introducción de óxidos de Ti, Cr, V en cavidades de zeolitas<sup>[24]</sup>; degradación de colorantes por medio del  $\text{WO}_3$  impurificado con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>[25]</sup>

De lo anterior es clara la importancia de investigar nuevos materiales que presenten AF, ya que se buscaría tener una familia de compuestos con la mejor actividad dependiendo del compuesto a degradar. Por otra parte, al tener una variedad de compuestos para degradar un mismo contaminante y observar AF diferentes, abre la posibilidad de entender desde un punto de vista más fundamental, de que depende el efecto fotocatalítico.

tales como: espectrometría UV-Vis, Raman, FT-IR, espectroscopia de masas; así como la cuantificación de la actividad fotocatalítica.

Los detalles experimentales se describen en el capítulo 4; iniciando con la descripción detallada del procedimiento de limpieza de los substratos de vidrio para lograr un buen recubrimiento. Se presentan también los detalles en la preparación de soluciones precursoras usadas para la obtención de películas multicomponentes de CdO + CdTiO<sub>3</sub> y ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; y por último se presentan los detalles experimentales de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

Los resultados experimentales obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas; así como su discusión, son presentados en el capítulo 5. Se presenta evidencia experimental de que el fenómeno llamado acople de semiconductores es el responsable de que las películas de CdO + CdTiO<sub>3</sub> presenten buena actividad fotocatalítica. También descubrimos que, al crecer películas de TiO<sub>2</sub> en una atmósfera con un alto porcentaje de humedad, obtenemos películas porosas; mejorando así la AF de estas películas. Solo por nombrar algunos resultados.

Por último, se presentan las conclusiones a las que se llegó, a partir del trabajo experimental realizado durante la tesis; así como las perspectivas para un trabajo a futuro y las referencias bibliográficas son citadas.

# 2. OBJETIVOS.



- ❖ Obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  ( $\text{Ti}/\text{Cd} = 0.67$ ) y  $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ( $\text{Ti}/\text{Zn} = 0.49$ ) por la técnica de sol-gel.
- ❖ Estudiar el efecto de la humedad relativa y el envejecimiento de la solución precursora sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas en las películas de  $\text{TiO}_2$ .
- ❖ Estudiar el efecto del acople de semiconductores sobre la actividad fotocatalítica para las películas delgadas de óxidos multicomponentes.
- ❖ Estudiar el efecto de la temperatura durante la degradación fotocatalítica de una solución acuosa de azul de metileno utilizando películas delgadas de diversos óxidos semiconductores.
- ❖ Diseñar y probar un reactor para la degradación de compuestos orgánicos en fase gaseosa.



# 3. ANTECEDENTES.



La tecnología actual precisa del desarrollo de nuevos y mejores materiales avanzados con funciones sofisticadas, versátiles y con un elevado rendimiento; que puedan ser usados para diversas aplicaciones. En particular los materiales cerámicos y semiconductores encuentran una amplia aplicación en campos tan diversos como la electrónica<sup>[26]</sup>, la óptica, y también como sensores<sup>[27]</sup> o catalizadores<sup>[28-30]</sup>.

Existen diversas técnicas para la obtención de dichos materiales en forma de película delgada, de las cuales, las más conocidas son: epitaxia en fase líquida (LPE de sus siglas en inglés: Liquid Phase Epitaxy)<sup>[31]</sup>, erosión catódica<sup>[32]</sup> (conocido como sputtering y el cual trabaja adicionalmente con un sistema de vacío), deposición por vapores químicos<sup>[33]</sup> (MOCVD, por sus siglas en inglés: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), deposición electroquímica, la precipitación directa sobre el substrato, baño químico<sup>[34]</sup>, síntesis hidrotermal, la técnica sol-gel<sup>[35-37]</sup>, entre otras.

Cuando se piensa en el uso a gran escala de los materiales, una de las características que se busca de las técnicas de crecimiento es que los costos del equipo, la implementación del mismo, los insumos y el mantenimiento, sean los más bajos posibles. De las técnicas mencionadas anteriormente, se destacan el baño químico y el de sol-gel. Ambas técnicas son muy económicas, sin embargo la primera tiene la desventaja que genera pequeñas partículas de solución las cuales pueden entrar en contacto con el usuario que, dependiendo del material que se esté preparando, puede producir daños a la salud. En el caso del método de sol-gel, siempre se trabaja con soluciones que al momento del depósito el usuario, requiere de poca protección como guantes y una bata.

Los principios básicos de esta técnica, son descritos en este capítulo para su mejor comprensión. El método de recubrimiento usado para la preparación de películas delgadas, fue la de inmersión-remoción, el cual será también descrito con más detalle. Se dará una descripción detallada acerca del efecto que tiene la humedad relativa (en el ambiente) sobre la capa delgada de solución precursora depositada en el substrato, al momento de la remoción del mismo.

Una vez obtenidas las películas delgadas, estas fueron caracterizadas por: espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos X (DRX),

espectroscopia Raman, espectroscopia en el mediano infrarrojo (NIR) y espectrometría de masas.

La actividad fotocatalítica de las películas se evaluó mediante el fotoblanqueado de azul de metileno (AM) en fase acuosa y se cuantificó mediante la espectroscopia UV-Vis. También se presentan resultados preliminares de actividad fotocatalítica en fase gaseosa utilizando la espectrometría de masas. Para cada una de las técnicas utilizadas se presenta una descripción de sus principios básicos. Dado que el objetivo principal de las películas es el uso como material fotocatalizador, se hace una descripción detallada del proceso de interacción de la luz con el material y los procesos físico-químicos involucrados.

Dado que en una reacción fotocatalítica, tanto en fase líquida como en gaseosa depende de la concentración del compuesto a degradar, el tiempo de reacción y la temperatura, se presenta un repaso de la teoría cinética. En éste se describen las ecuaciones utilizadas para el cálculo de las constantes de velocidad. También se ve el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, para la degradación de AM, el cual es ampliamente utilizado para los ajustes cinéticos de muchos compuestos orgánicos.

### **3.1. Fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis heterogénea (FH) es una de las técnicas avanzadas de oxidación más usada en la actualidad, la cual fue desarrollada por primera vez alrededor de 1970 por Fujishima y Honda.<sup>[38]</sup> En esta tecnología interviene: un fotocatalizador (generalmente un óxido metálico semiconductor), una fuente de radiación con la energía suficiente (de origen natural como la radiación solar, o artificial como lámparas de luz UV) para excitar al catalizador; y el medio en que se lleva al cabo el proceso fotocatalítico (el cual puede ser en fase líquida o gaseosa).

Mediante la FH es posible la degradación de contaminantes orgánicos persistentes en el agua o en el aire hasta su mineralización completa (como productos finales  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Entre las ventajas que tiene la fotocatálisis, se encuentran las siguientes:

1. Dependiendo de la naturaleza del contaminante y del fotocatalizador utilizado, este proceso es considerablemente eficiente cuando la concentración inicial del contaminante es de media a baja (de hasta unos cientos de partes por millón, ppm).

2. Debido a que esta técnica de degradación tiene poca o nula selectividad, se pueden tratar mezclas complejas; en las que se encuentren presentes diferentes tipos de contaminantes (persistentes, no biodegradables, orgánicos, oxidantes, etc.).

3. No genera lodos, que a su vez requieran de algún tipo de tratamiento y/o disposición (como en otras técnicas de desinfección).

4. En general, a diferencia de otros tratamientos como: la incineración, el tratamiento biológico, la utilización de ozono, entre otros; la fotocatalisis es una buena opción para la degradación de compuestos de todo tipo.

Existe una infinidad de aplicaciones potenciales para esta técnica de degradación; por ejemplo se utiliza en la degradación de compuestos que contienen azufre<sup>[39,40]</sup>, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, bisulfuros y ácido sulfhídrico, compuestos nitrogenados<sup>[41]</sup> como aminas y piridinas. Generalmente estos compuestos se encuentran disueltos a bajas concentraciones en los afluentes de aguas residuales, provocando un olor molesto y desagradable. Así, es posible oxidar estos compuestos para la desodorización de los efluentes finales. También se utiliza en el tratamiento de aguas residuales, que contienen compuestos orgánicos difíciles de degradar por los métodos convencionales como son los fenoles.<sup>[42]</sup> Éstos son muy tóxicos y producen un sabor desagradable en el agua, incluso a muy bajas concentraciones (de 1-10 mg/L). La concentración máxima de fenoles en plantas de tratamiento biológico no debe de superar concentraciones de entre 1 y 2 mg/L.

Otra aplicación potencial se encuentra en el transporte marítimo internacional de productos químicos.<sup>[43]</sup> Los tanques portuarios utilizados para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos, deben de ser limpiados periódicamente, o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos los cuales

pueden ser tratados mediante la FH usando luz natural (luz solar). Igualmente la producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos.

También es posible la reducción de iones metálicos disueltos en aguas residuales para la remoción posterior de estos, en su forma metálica. Una aplicación importante es la reducción del Cr(VI) (éste es tóxico para la salud de los organismos) a Cr(III).<sup>[44]</sup> Además es posible la degradación de cianuros<sup>[45]</sup>, plaguicidas<sup>[46, 47]</sup>, pesticidas, entre otros.

De todo lo anteriormente expuesto es claro que, mediante la FH es posible tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales y de uso común.

Algunas de las aplicaciones para la fotocatalisis en fase gaseosa pueden llegar a ser muy versátiles, como por ejemplo: la degradación de contaminantes en fase gaseosa en el tratamiento de aire, en el interior de los edificios (gubernamentales, oficinas, establecimientos comerciales, etc.); que aun cuando los contaminantes se encuentren a bajos niveles de concentración, pueden provocar graves consecuencias a la salud de las personas.<sup>[48]</sup>

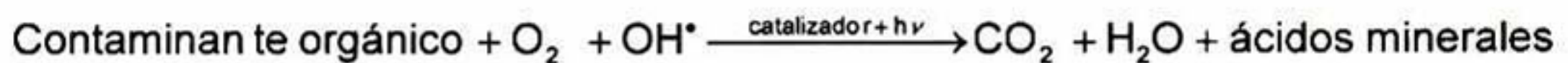
Diferentes autores<sup>[49-53]</sup>, han trabajado ampliamente en la oxidación de materia orgánica por medio de la FH, utilizándola para la desinfección y esterilización de aire contaminado por microorganismos. Dentro de la industria, podría ser usada como un tratamiento secundario, después de un tratamiento previo (disolución) de los efluentes gaseosos concentrados.<sup>[54]</sup>

Otra aplicación pasiva de la FH, es la que ya se encuentra implementada en Japón<sup>[55]</sup>, la cual consiste en la utilización de materiales autolimpiables (basados principalmente en TiO<sub>2</sub>). Estos materiales, pueden ser soportados en una gran variedad de estructuras (como ventanas, baldosas, monumentos, paredes, pavimentos, etc.). Cabe señalar que en la degradación fotocatalítica de un sin número de compuestos presentes en el aire del medio ambiente, la fuente de irradiación UV proviene de la radiación solar; por lo que el proceso se vuelve aún más sustentable y económico. De esta manera, el

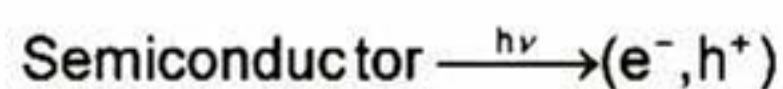
mantenimiento de dichas estructuras, es prácticamente autónomo (sin la intervención de las personas) durante un largo tiempo.

### 3.1.1. Mecanismos presentes en el proceso fotocatalítico.

En la interfase semiconductor-medio (líquido o gaseoso) se llevan al cabo reacciones de reducción-oxidación (redox) en la superficie del catalizador, iniciándose así la generación de especies reactivas ( $O_2^-$ ,  $OH^\bullet$ ) las cuales atacan a las moléculas del contaminante. La reacción global que se lleva al cabo en el proceso fotocatalítico es:



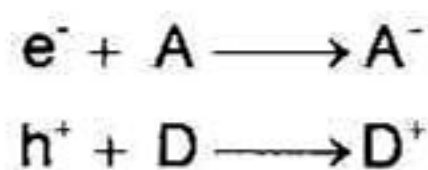
El proceso fotocatalítico comienza con la generación del par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), en los granos cristalinos del semiconductor. Se dice que se ha generado un par  $e^-h^+$ , cuando un fotón con energía  $h\nu \geq$  ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) incide sobre el grano semiconductor, un fotón promueve un  $e^-$  de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) dejando un  $h^+$  en la primera; este proceso se representa en la siguiente reacción.



De acuerdo a la teoría de bandas, la absorción del fotón, puede ser por medio de una transición directa o indirecta, dependiendo del material semiconductor.

Tal como se muestra en la Figura 3.1, los  $e^-$  que llegan a la BC pueden desplazarse a través del grano cristalino del semiconductor; de igual manera lo hacen los  $h^+$  que son dejados en la BV. Los  $e^-$  y los  $h^+$  fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, el  $e^-$  y el  $h^+$  pueden emigrar por separado, a la superficie del grano cristalino del semiconductor y reaccionar, por la transferencia de carga eléctrica a las especies adsorbidas en la superficie del grano (ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente). Los  $e^-$  reducen a una especie aceptora de electrones (A, generalmente  $O_2$ ) adsorbida en la superficie del semiconductor tal como lo muestra la

figura (ruta a). Al mismo tiempo los  $h^+$  pueden oxidar a la especie donadora de electrones (D, generalmente  $OH^-$ ) adsorbida en la superficie del semiconductor tal como se muestra en la figura (ruta b). Las reacciones que se llevan al cabo son:



Por lo tanto, al reducirse la especie A forma un radical  $A^-$ , mientras que la oxidación de la especie D genera un radical  $D^+$ . Estos radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con las moléculas del contaminante orgánico adsorbido en el semiconductor, degradándolo hasta su completa mineralización (ver Figura 3.2).

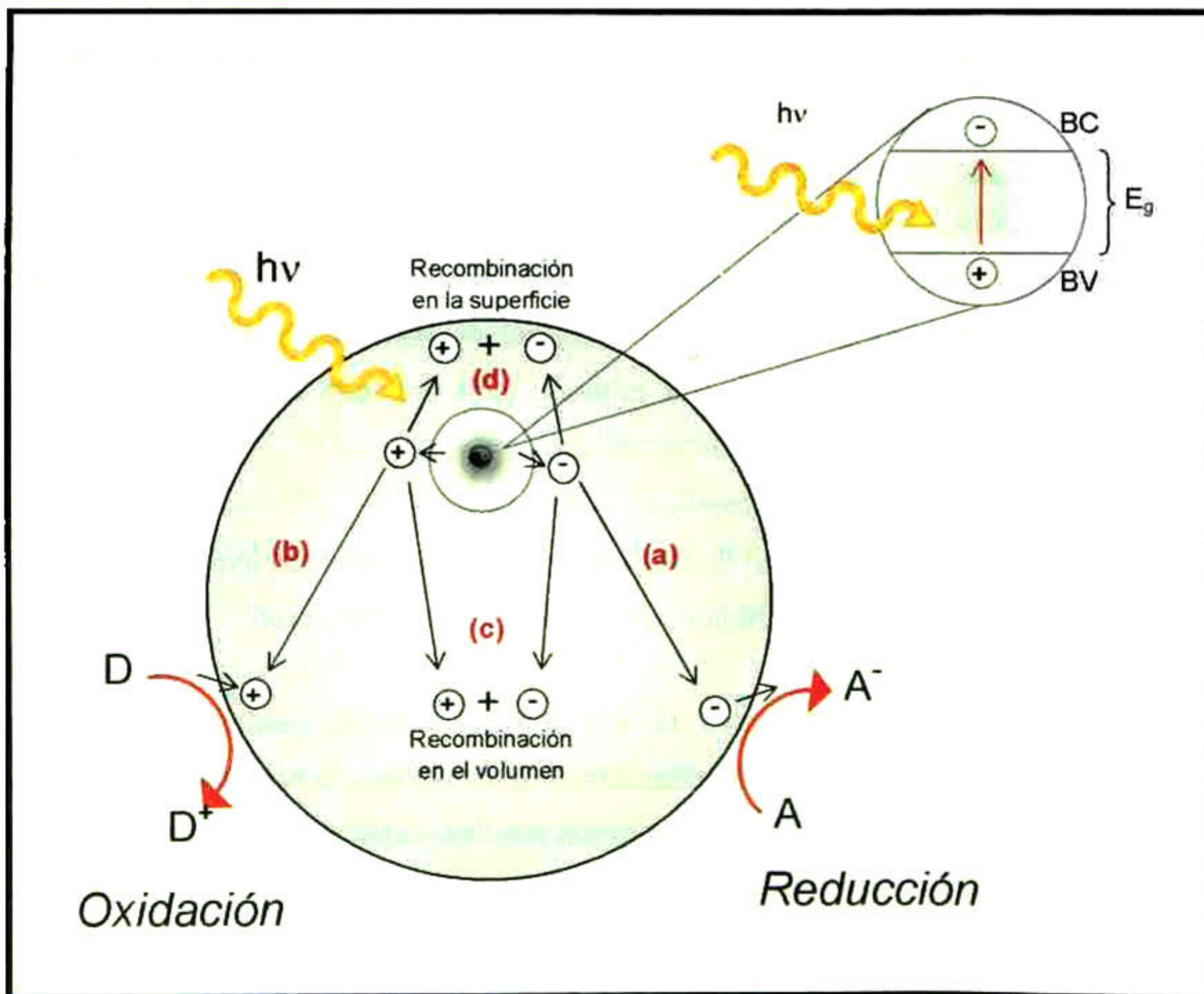


Figura 3.1. Esquema de los procesos que ocurren en la interfase semiconductor-medio; bajo iluminación.

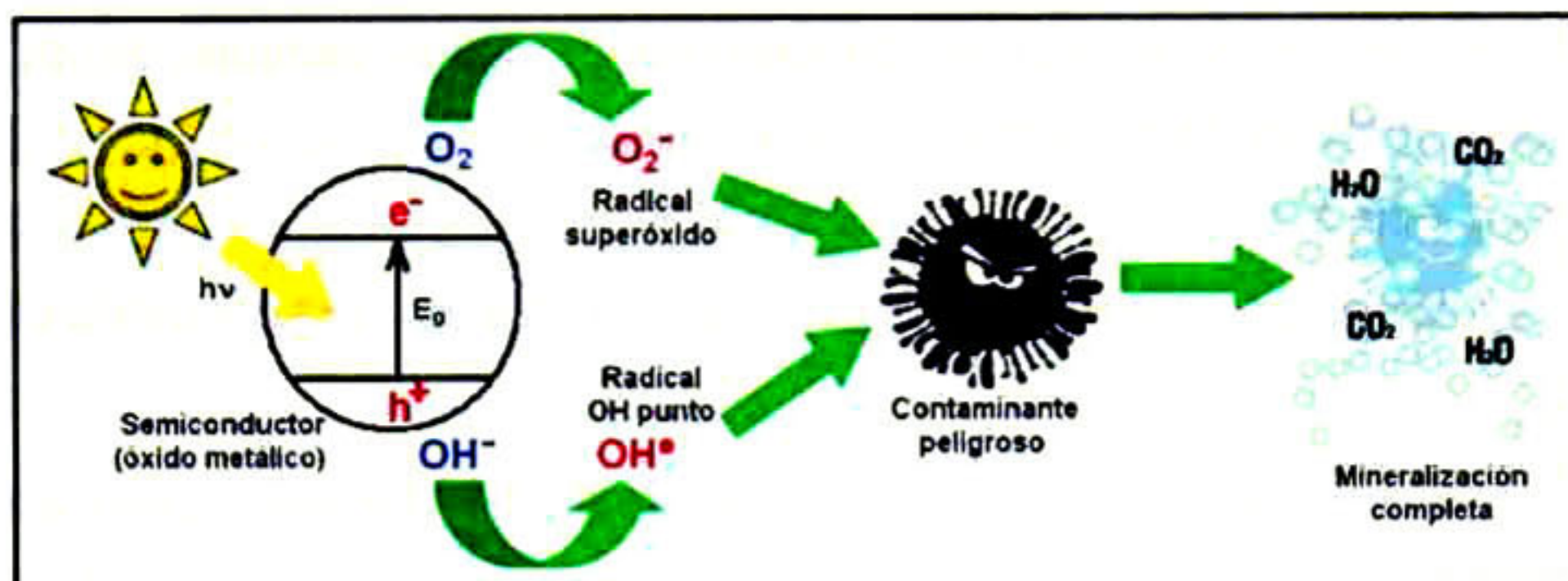


Figura 3.2. Proceso global de la degradación fotocatalítica.

Por otro lado, el proceso de transferencia electrónica superficial debe competir con el de recombinación de los pares  $e^-h^+$ . La recombinación puede ocurrir tanto en el volumen del semiconductor (ver Figura 3.1, ruta c), como en la superficie del mismo (ver Figura 3.1, ruta d), y va acompañada de disipación de energía. Es importante mencionar que los pares  $e^-h^+$  que se recombinan, *no contribuyen* al proceso fotocatalítico, ya que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), dando como resultado la poca generación de especies reactivas.

Por otra parte, los estados superficiales del material también afectan considerablemente la actividad fotocatalítica del mismo. En un cristal real, se tiene una superficie con aproximadamente  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Los orbitales de estos átomos y los enlaces entre ellos, y con los primeros vecinos debajo de la superficie son diferentes a los del volumen del material semiconductor. La sola existencia de una superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados se encuentran dentro de la banda prohibida, lo que debilita las uniones con respecto al volumen del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados o estados superficiales extrínsecos. Solo los estados superficiales con energías dentro de la banda prohibida influyen sobre las propiedades eléctricas y fotocatalíticas del material, los cuales pueden ser: centros de recombinación, reduciendo el camino libre



medio de electrones y huecos; o pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución del potencial en la superficie.

### 3.1.2. Fenómenos ocurridos en la interfase semiconductor-fase gaseosa.

La estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y rutilo, contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. En la frontera de un cristal se exponen superficies en las que los números de coordinación están disminuidos.

El caso más sencillo, correspondiente a una superficie del  $\text{TiO}_2$  con orientación (001) se esquematiza en la Figura 3.3. La superficie contiene átomos de titanio pentacoordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos.<sup>[56]</sup> La reactividad química de esos átomos es mayor que la de los átomos del interior del cristal, y dicha reactividad aumenta aún más en aristas, vértices y otros tipos de defectos, en los que los números de coordinación son aún menores.

En contacto con vapor de agua (o con agua líquida), tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción (que es cuando un enlace químico se forma entre la superficie del sólido y las moléculas del contaminante) disociativa<sup>[57]</sup>, tal como se muestra en la Figura 3.4.

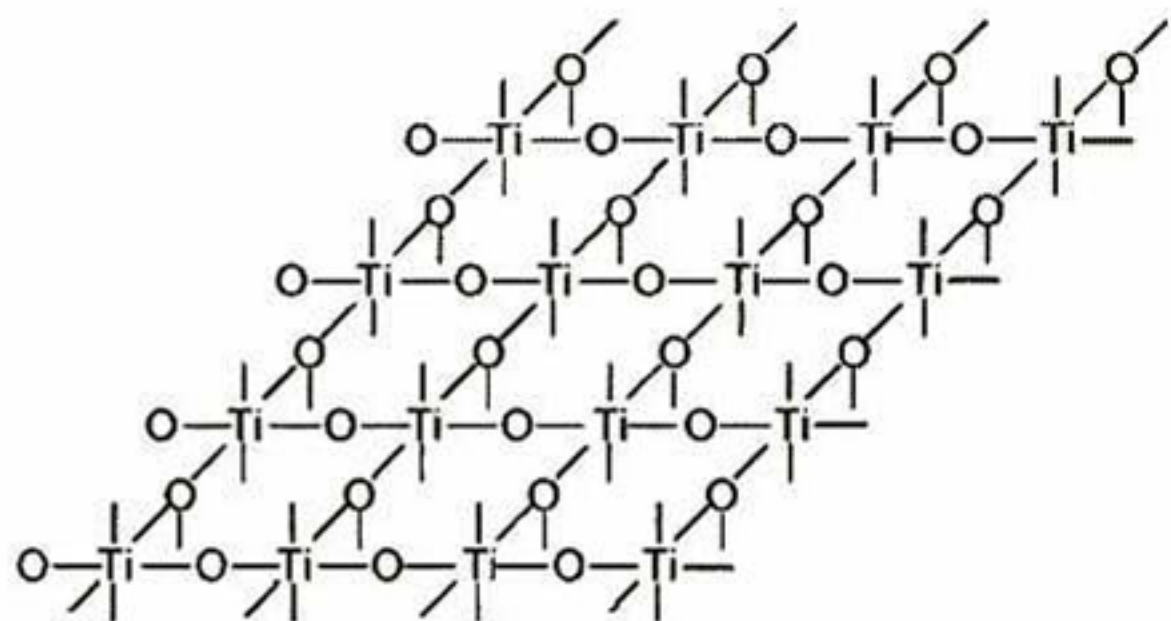


Figura 3.3. Superficie del plano (001) del dióxido de titanio.

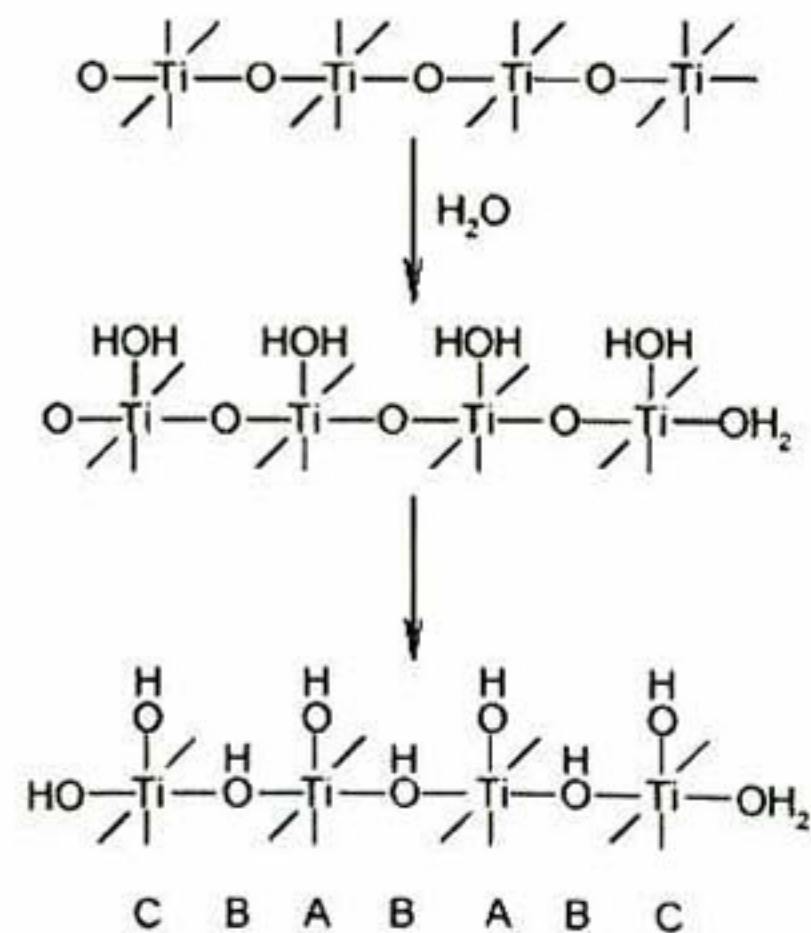


Figura 3.4. Esquema simplificado de la hidroxilación del  $\text{TiO}_2$  a través de la quimisorción disociativa del agua.

La quimisorción disociativa del agua sobre la superficie plana genera dos tipos de grupos  $-OH$ : aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A), y aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En las aristas se generan un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos  $-OH$  (sitios C).<sup>[58]</sup> La Figura 3.4 muestra los tres tipos de sitios.

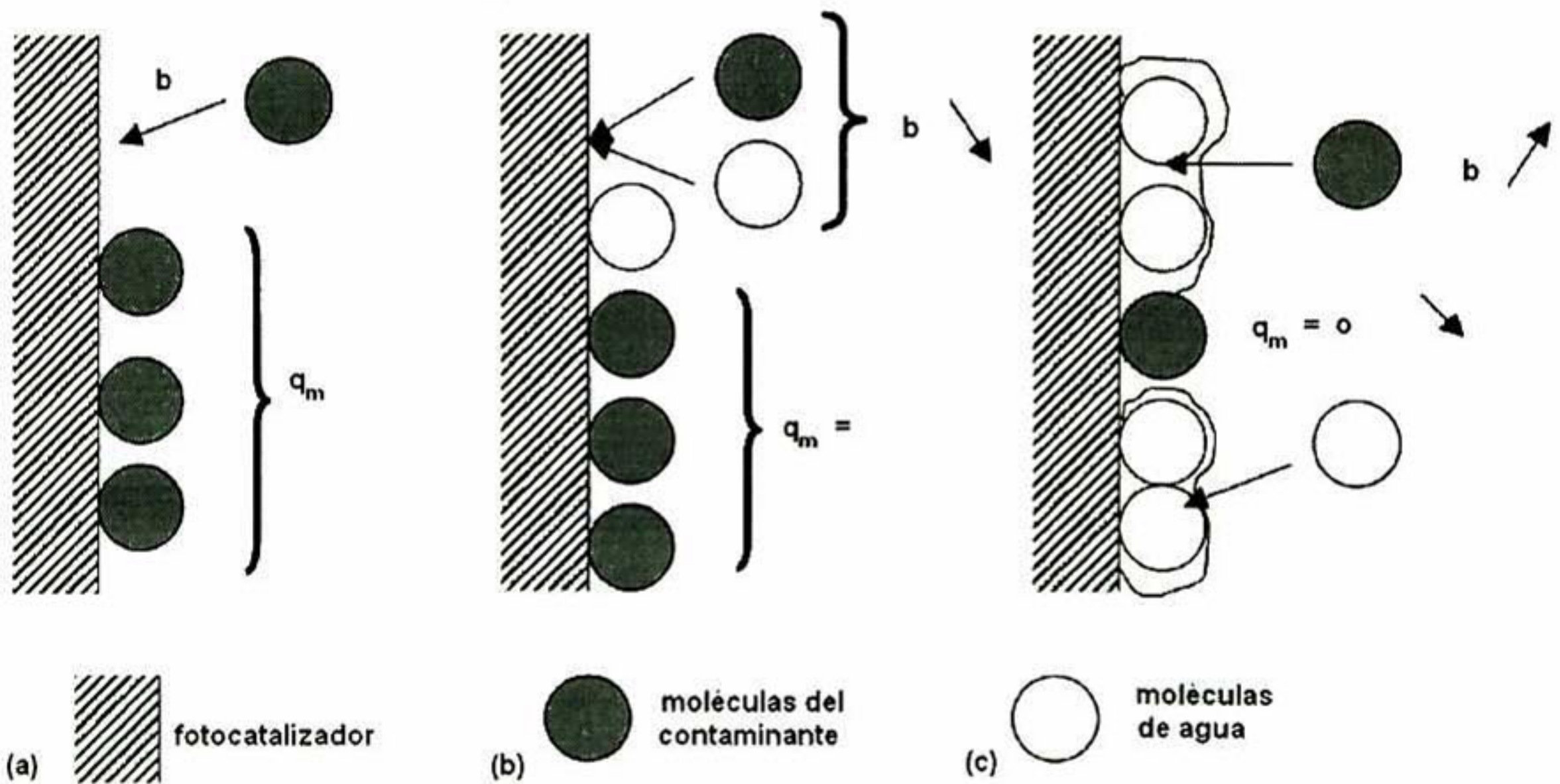
En contacto con gases contaminados, tiene lugar la quimisorción del contaminante y del oxígeno, de manera que al iluminar y generar pares  $e^-h^+$ , existen aceptores de ambos portadores disponibles. La captura de los  $e^-$  y de los  $h^+$ , genera radicales libres adsorbidos, y a partir de allí puede desencadenarse una reacción de oxidación. En estas reacciones es particularmente importante la captura de huecos por los grupos superficiales  $-OH$ , que genera radicales  $OH^*$  en la superficie.

### **3.1.2a Proceso fotocatalítico en fase gaseosa.**

El estudio de los sistemas en fase gaseosa tuvo un comienzo simultáneo al de los sistemas en fase acuosa. Por lo que, los factores que afectan el desempeño exitoso del proceso fotocatalítico en este medio, son prácticamente los mismos que en fase líquida. Sin embargo, existe una diferencia marcada, la cual es un problema apreciable para obtener altas eficiencias en la degradación de efluentes en estado gaseoso. Como ya se mencionó, los radicales  $OH^*$  y  $O_2^-$ , son los principales encargados de llevar al cabo las reacciones redox en el proceso fotocatalítico. Estos radicales se encuentran en gran abundancia en el medio acuoso (grupos hidroxilos); mientras que para el medio gaseoso, estos radicales deben ser introducidos a través de medios externos, al reactor. Los radicales  $OH^*$ , por lo general, son introducidos en el proceso en forma de humedad; y los  $O_2^-$ , por medio de flujos de aire seco, u oxígeno. Según algunos autores, es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea posible.<sup>[59, 60]</sup> Según esta idea si el efluente gaseoso a tratar está exento de agua, el fotocatalizador utiliza su agua

superficial para generar los radicales  $\text{OH}^*$ , hasta que una vez agotada ésta, la reactividad desaparece.

Dependiendo de la naturaleza del contaminante, la presencia de humedad en el proceso fotocatalítico puede favorecer o perjudicar la eficiencia del mismo. Para entender con más detalle este comportamiento, podemos mencionar los resultados de Raillard y colaboradores<sup>[61]</sup>, donde suponen que a bajos niveles de humedad relativa, la superficie del  $\text{TiO}_2$ , no está completamente cubierta con moléculas de agua. Por lo que, moléculas de compuestos orgánicos tienen, entonces la posibilidad de ser adsorbidas sobre los sitios activos libres (Figura 3.5(a)). Cuando se incrementa la concentración de vapor de agua, ocurre una competencia, entre las moléculas de agua y las del contaminante, (Figura 3.5(b)).



**Figura 3.5.** Representación hipotética de la influencia del vapor de agua en: (a) aire seco, (b) adsorción competitiva entre moléculas de agua y contaminante y (c) formación de una película de agua y disolución del contaminante (donde  $q_m$  es la máxima capacidad de adsorción del catalizador y  $b$  es la constante de equilibrio).

También sugieren, otro fenómeno el cual ocurre cuando la humedad relativa es lo suficientemente alta, como para formar una película de agua adsorbida en la superficie del fotocatalizador. Esta película adsorbida puede estar compuesta de una o varias

capas con cúmulos de moléculas de agua, donde puede ocurrir el fenómeno de disolución del contaminante (Figura 3.5(c)).

En este caso, los parámetros del modelo de Langmuir deben representar no solamente la adsorción del contaminante (en la superficie del catalizador), sino también debe incluir el efecto de la disolución del mismo, que ocurre en la capa de agua; este efecto es más marcado cuando la molécula del contaminante es hidrosoluble.

Para los alcoholes en fase gaseosa, los mecanismos de reacción dependen de la presión parcial: altas presiones favorecen la fisisorción del alcohol y prevalece el mecanismo Eley-Rideal, mientras que a bajas presiones los sistemas obedecen cinéticas de Langmuir-Hinshelwood. La fotooxidación de cetonas, aldehídos, ácidos, olefinas, compuestos aromáticos, compuestos con heteroátomos (halógenos, azufre y nitrógeno), especies inorgánicas, etc., también se puede llevar al cabo por este tipo de cinética; siempre y cuando la concentración del contaminante sea baja.

Para que el proceso fotocatalítico en fase gaseosa se lleve al cabo con una relativamente buena eficiencia, hay que tomar en cuenta los siguientes factores: la forma del fotocatalizador (soportado o impregnado), el uso de una adecuada fuente de radiación (artificial o natural), la utilización de aditivos (como atmósferas oxidantes), el efecto del porcentaje de humedad relativa (en forma de vapor de agua), el control de la temperatura a la cual se lleva el proceso, entre otros.

Existe un factor, que no aparece en fase líquida, y da lugar a bajas eficiencias del proceso fotocatalítico; nos referimos a la desactivación del fotocatalizador.<sup>[62]</sup> Lo cierto es que no se dispone de ninguna evidencia que indique la existencia de desactivación de los semiconductores cuando éstos son utilizados en fase líquida, de lo que se concluye que en tal situación experimental la disolución con su potencial solvatante, es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador; evitando así su envenenamiento. Sin embargo, se han detectado varios casos de desactivación de procesos fotocatalíticos heterogéneos en fase gaseosa.

Cunningham<sup>[63]</sup> describe un fenómeno de desactivación de los semiconductores y de la caída de la actividad fotocatalítica, apuntando tres posibles causas: el bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte del CO<sub>2</sub> u otros depósitos de carbono, el

consumo en exceso de las especies de oxígeno superficial, y la deshidroxilación superficial irreversible.

Peral y Ollis<sup>[64]</sup>, encontraron que el porcentaje de 1-propanol degradado disminuye para irradiaciones sucesivas. La actividad del TiO<sub>2</sub> no puede recuperarse con el sólo paso de aire no contaminado en obscuridad, y es necesario aplicar simultáneamente la radiación. Estas observaciones apuntan a la formación de depósitos de naturaleza orgánica (y por lo tanto potencialmente oxidables), poco volátiles y cuya cinética de degradación es notablemente más lenta que la del producto de partida.

### 3.1.3 Fenómenos ocurridos en la interfase semiconductor-fase líquida.

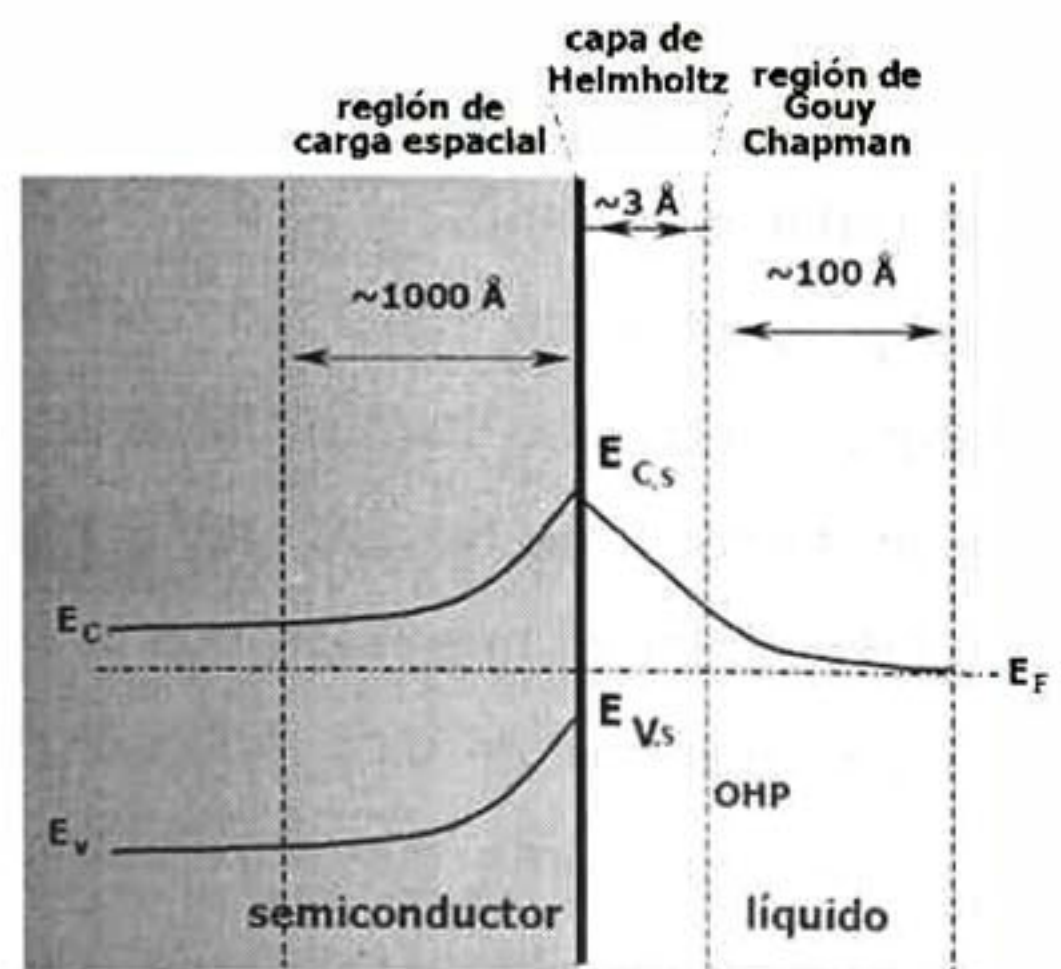
#### i) Del lado del fotocatalizador.

El contacto entre un semiconductor y una solución acuosa induce un reordenamiento de cargas, hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial, tanto del lado de la solución como del sólido.

El modelo aceptado para representar la interfase entre el semiconductor y la fase líquida, es el de tres capas, esquematizado en la Figura 3.6. Sobre el semiconductor se forma una capa (capa de Helmholtz) ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución.

Las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizadas solamente en el plano de la interfase (como

ocurre en la interfase metal-solución), sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor. Estos distintos comportamientos se deben a las concentraciones de portadores, mucho menores, existentes en los



**Figura 3.6.** Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con una solución acuosa.

semiconductores en comparación con los metales ( $10^{15}$ - $10^{19}$  frente a  $\sim 10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$ ). En el semiconductor la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial.

Visto desde la teoría de bandas, cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga a través de la interfase (para igualar el nivel de Fermi del semiconductor,  $E_F$  con el nivel de Fermi de la solución,  $E_{F,\text{redox}}$ ) genera cargas netas en el semiconductor y en la solución (adviértase que las cargas libres en el sólido son electrones y huecos, en la solución son iones). En solución, existen fenómenos adicionales de separación de cargas que en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido. Si la transferencia de carga hacia la solución produce una disminución de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución.<sup>[65]</sup> En cambio, el nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande. En este sentido, el comportamiento de la interfase semiconductor-solución es análogo al de la unión semiconductor-metal. El potencial en la superficie del sólido permanece constante ("clavado en la superficie"), ya que depende sólo de la composición de la solución. En consecuencia, al bajar el nivel de Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción se curvan. La curvatura es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios hacia la solución, generándose una región de agotamiento. En el caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de portadores mayoritarios, se forma una región de acumulación. La Figura 3.7 muestra esquemáticamente las bandas dobladas, por el agotamiento para un semiconductor tipo n.

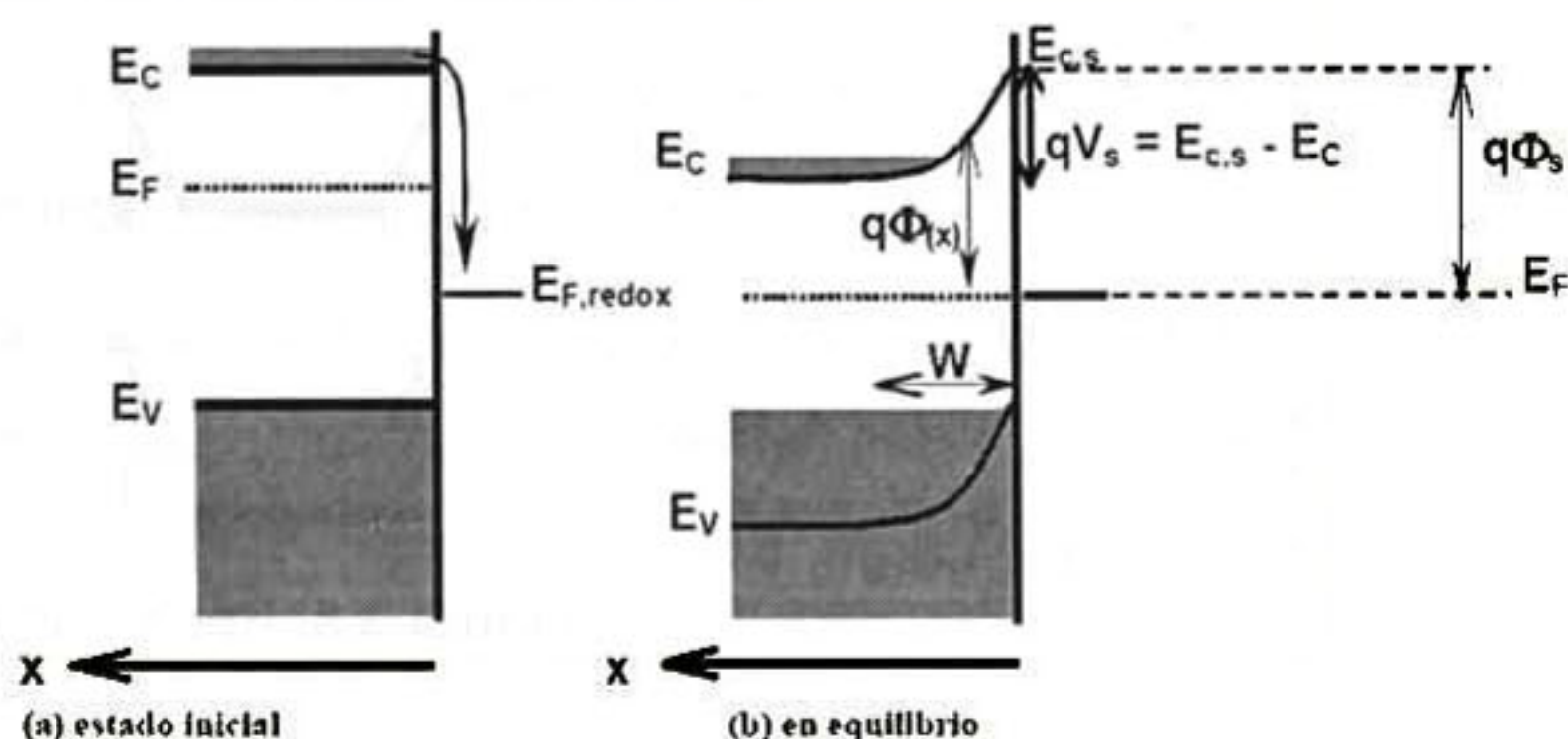


Figura 3.7. Diagrama de bandas de un semiconductor tipo n en contacto con una solución acuosa.

El potencial en la superficie,  $V_s$ , es proporcional a la diferencia entre los niveles de Fermi de ambas fases por separado:  $q V_s = E_F - q\epsilon_{(A/A^-)}$ . Entre la superficie y el seno del semiconductor, en la región de carga espacial, la separación entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción aumenta hacia la superficie. En consecuencia, cualquier transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá saltar una barrera de potencial,  $\Phi(x)$ , cuyo valor sólo depende de las posiciones iniciales de  $E_C$  y  $E_{F,redox}$ ; y es independiente de la concentración de impurezas o de defectos. La extensión espacial de la región de carga espacial,  $W$ , depende de la constante dieléctrica del material,  $\epsilon_s$ , y de la concentración de impurezas donoras,  $N_d$ , (suponiendo que todas las impurezas están ionizadas) y está dada por:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_s}{|q|N_d}}$$

Para una densidad de portadores típica de  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y una barrera superficial,  $\Phi_s = 0.5 \text{ eV}$ ,  $W \sim 10^2 \text{ nm}$ .

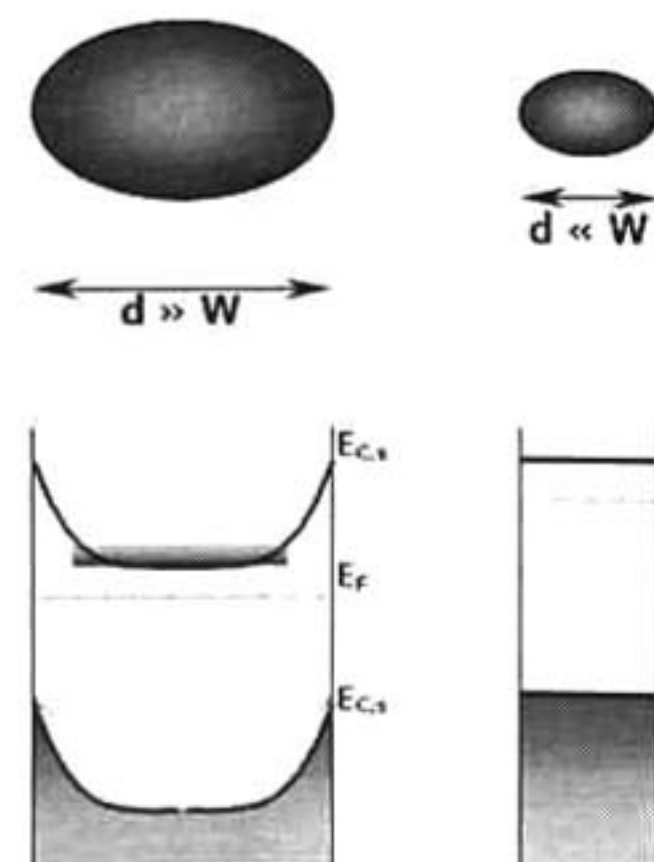
La concentración de portadores mayoritarios (electrones en un semiconductor tipo n, como el  $\text{TiO}_2$ ) es constante en el volumen del material, pero variable, según la posición a lo largo de la región de carga espacial:

$$n = N_d e^{\left(\frac{|q|\Phi(x)}{k_B T}\right)}$$

En equilibrio, la concentración de electrones en la superficie es:

$$n_{S,eq} = N_d e^{\left(\frac{|q|\Phi_s}{k_B T}\right)}$$

En el análisis precedente se hizo caso omiso a los estados superficiales. En general, éstos tienen poca influencia en la distribución de la carga. Sólo si la densidad de estados superficiales es muy alta, comparable con  $n_{S,eq}$ , ellos fijan el nivel de



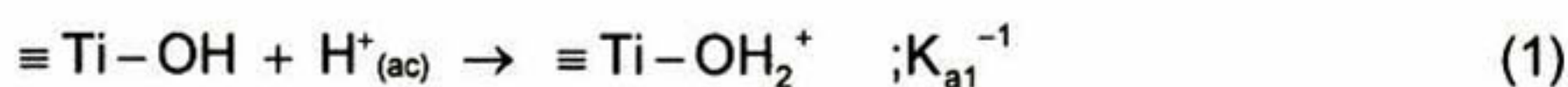
**Figura 3.8.** Región de carga espacial para partículas grandes ( $d \gg W$ ) y partículas pequeñas ( $d \ll W$ ).

Fermi del sólido y se establece otra condición de equilibrio. Bajo iluminación, el nivel de Fermi en el volumen del semiconductor sube, pues aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción. El gradiente de campo eléctrico en la región de carga espacial promueve procesos migratorios de los portadores de carga en semiconductores tipo n; los electrones migran hacia el volumen del semiconductor y los huecos hacia la superficie. En consecuencia, la curvatura de las bandas disminuye. Aun cuando la iluminación fuera suficientemente intensa como para aplanar las bandas, no habrá transferencia neta de electrones a la solución como para reducir especies disueltas de A a A<sup>-</sup>; si el nivel de Fermi es menor que el nivel en solución definido por potencial redox de la cupla.

Por último, es necesario resaltar que el análisis anterior es válido para sólidos con una dimensión mayor que *W*. En el caso partículas cristalinas más pequeñas, no hay doblamiento de bandas (Figura 3.8).

## ii) Del lado de la solución.

En contacto con aguas contaminadas, más importante que la adsorción de las moléculas neutras, es la adsorción de los iones disueltos. En primer lugar, los sitios A (que escribiremos como ≡Ti-OH) y B (que escribiremos como =OH) participan en las reacciones protolíticas superficiales<sup>[66]</sup>, como lo muestran las ecs. (1) y (2), en las que *K*<sub>a1</sub> y *K*<sub>a2</sub> son las constantes de acidez de los sitios A y B protonados:



Como consecuencia inmediata de estos equilibrios, se define una carga superficial  $\sigma_0$ , que puede ser positiva o negativa, como muestra la ec. (3); *F* es la constante de Faraday (96,500 C) y las llaves { } denotan concentraciones (o excesos) superficiales (mol m<sup>2</sup>):

$$\sigma_0 = F \left( \left\{ \equiv \text{Ti-OH}_2^+ \right\} - \left\{ = \text{O}^- \right\} \right) \quad (3)$$



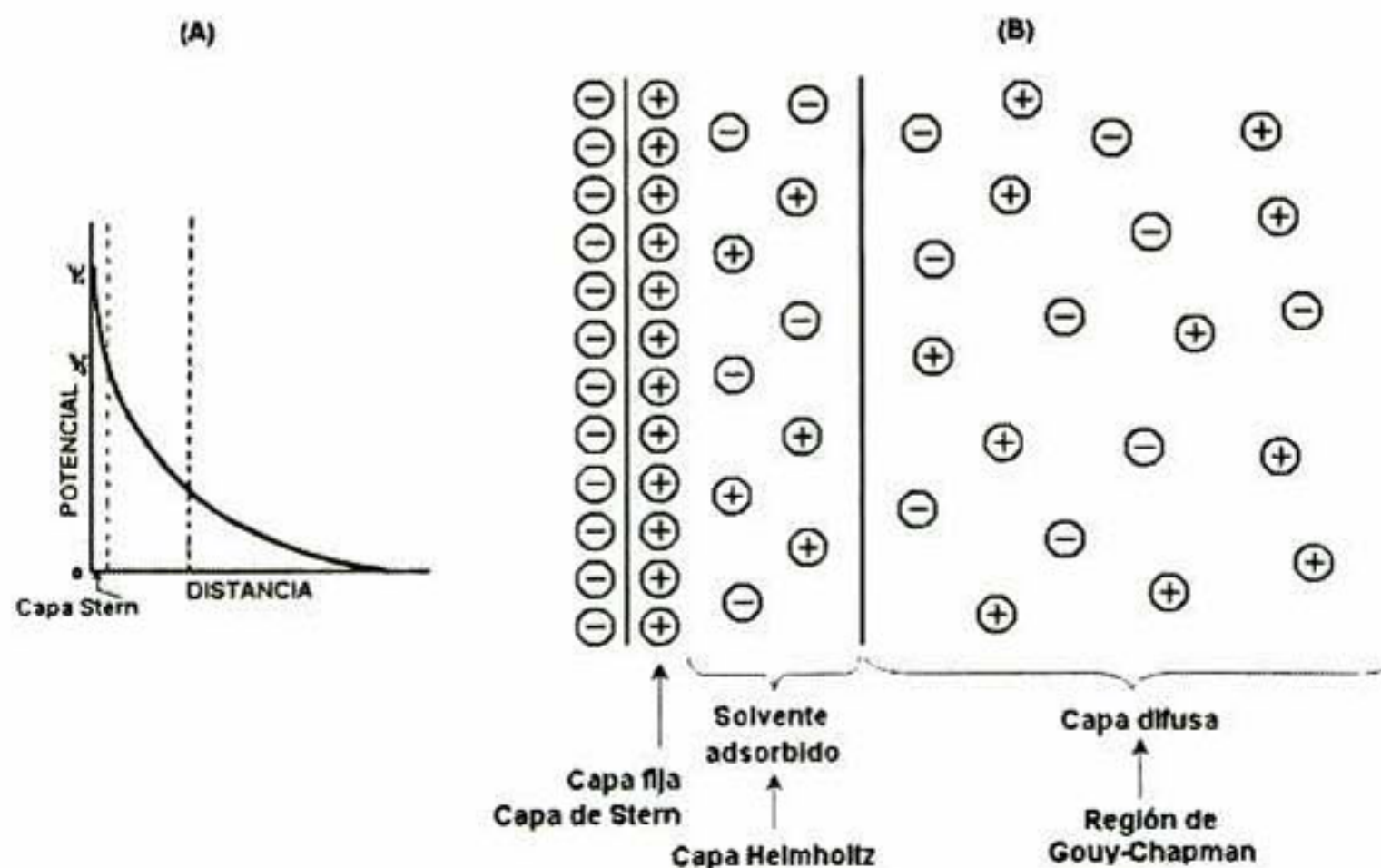
El plano que contiene esta carga protónica suele llamarse *plano superficial*, o *plano cero*. Asociado a la carga superficial, se genera un *potencial superficial*  $\Psi_0$ , diferente al del volumen de la solución (este último, por convención, se toma igual a cero).

Los contraiones que neutralizan las cargas superficiales se encuentran disueltos, en la cercanía de la superficie. Se genera pues una doble capa eléctrica, que se asemeja a un condensador.<sup>[67]</sup> Una de las paredes del condensador es el plano superficial; la otra se ubica en la solución, y puede ser un plano bien definido o puede en realidad ser toda una región de la solución. En este último caso se habla de la doble capa difusa, cuyas propiedades son descritas por el modelo de Gouy-Chapman. En el primer caso, los contraiones están fuertemente adsorbidos en el plano de Stern. Las relaciones entre  $\sigma_0$  y  $\psi_0$  para cada caso están dadas por las ecs. (4) y (5), en las que  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del flujo,  $n_0$  es la concentración de iones en el volumen de la solución,  $z$  la carga de los contraiones y  $C$  la capacidad de la región interna de la doble capa.

$$\sigma = (8 \varepsilon k T n_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \quad (4)$$

$$\sigma = C(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (5)$$

Es frecuente la existencia simultánea de ambos modos de adsorción de contraiones y ello define una región de caída de potencial en la solución compuesta por la región de Stern (o de Helmholtz) y por la de Gouy-Chapman, como se muestra en la Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Caída de potencial (A) a lo largo de la solución, en las (B) diferentes regiones de carga.

La generación de cargas superficiales por adsorción de protones conduce en la práctica a una dependencia aproximadamente nernstiana del potencial superficial con el pH, a 25°C:

$$\frac{\psi_0}{V} = 0.059 (\text{pH}_0 - \text{pH}) \quad (6)$$

En la ec. (6),  $\text{pH}_0$  es el valor de pH para el cual no existe un gradiente de potencial en la solución; en el modelo de complejación superficial, es el valor de pH al cual se compensan exactamente las cargas positivas generadas por la ec. (1) con las cargas negativas generadas por la ec. (3). Es fácil de demostrar que se cumple la ec. (7):

$$\text{pH}_0 = 0.5 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (7)$$

De acuerdo con las propiedades ácido-base superficiales del  $\text{TiO}_2$ , el valor más razonable (y más repetidamente informado en la literatura) para el rutilo y para el degusta P-25 a 25°C es 6.5<sup>[65]</sup>, que resulta de  $\text{pK}_{a1} = 5.38$  y  $\text{pK}_{a2} = 7.6$ .

La adsorción de protones es sensible a una serie de factores que afectan las propiedades superficiales del  $\text{TiO}_2$ , y estos factores se pueden traducirán cambios en el valor de  $\text{pH}_0$ .

Todas las especies adsorbidas en la superficie, son potenciales trampas para los huecos y electrones (dependiendo de sus propiedades redox). De la discusión anterior surge claramente que la especie más importante es el ion hidróxido,  $-\text{OH}^-$ . Por esta razón, la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  es un fenómeno muy generalizado en la interfase iluminada.

Tanto aniones como cationes pueden adsorberse específicamente, en el plano de Stern, y ello genera una disponibilidad importante de estas especies para subsecuentes reacciones con los portadores de carga (electrones y huecos).

Para evitar la recombinación de pares  $e^-h^+$  existen estrategias que se pueden utilizar en el proceso fotocatalítico, y así aumentar la eficiencia del mismo.

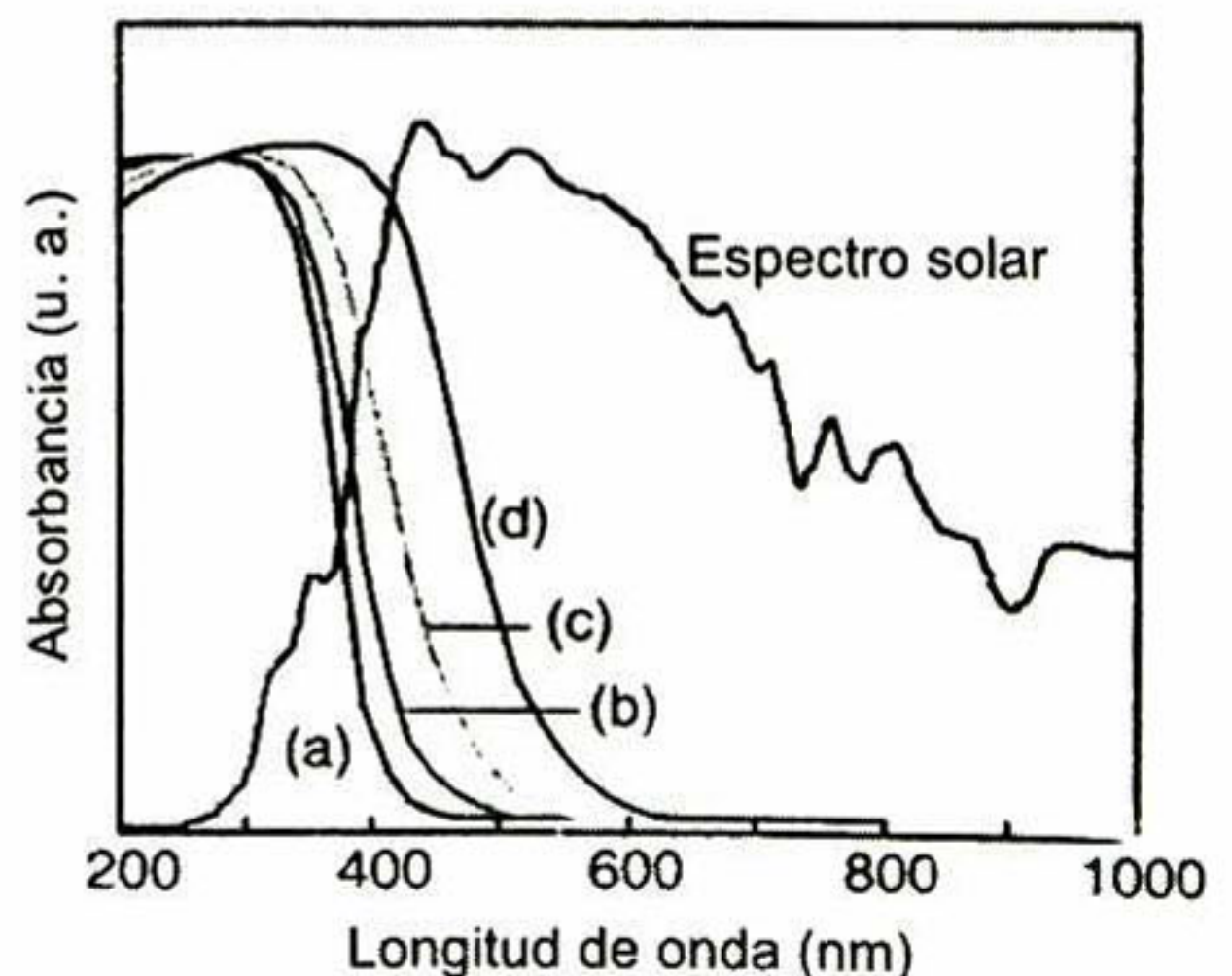
### 3.1.4. Estrategias para el mejoramiento del proceso fotocatalítico.

Como anteriormente se mencionó, la recombinación de los pares  $e^-h^+$  en el volumen y/o en la superficie del grano cristalino del semiconductor (fotocatalizador), es perjudicial para la eficiencia en el proceso fotocatalítico. Debido a esto, se han desarrollado algunas estrategias para reducir la recombinación, y así incrementar la concentración de pares  $e^-h^+$  en dicho proceso. Tales estrategias son:

1) La modificación del semiconductor. Esta estrategia consiste, en introducir ciertas impurezas en la estructura cristalina del semiconductor. Dichas impurezas, cambian principalmente las propiedades ópticas del material; incrementando así la eficiencia del proceso fotocatalítico. En la Figura 3.10 se muestra el ejemplo del  $TiO_2$  puro (a), el cual ha sido impurificado con cromo (Cr), por la técnica de implantación de iones. Todos los espectros de absorbancia son comparados con el espectro de emisión solar. Al incrementar la concentración de Cr (b), (c) y (d), se observa que el borde de absorción se corre a mayores longitudes de onda (lo que implica energías, de ancho de banda prohibida, menores).

Esto se ve reflejado en un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes, ya que se incrementa la generación de pares  $e^-h^+$  [68]

Otros iones metálicos, así como moléculas orgánicas, también han sido utilizados en el proceso de impurificación de semiconductores. [68]



**Figura 3.10.** Espectros de absorbancia del  $TiO_2$  puro (a), iones de Cr implantados en el  $TiO_2$  (b-d) y el espectro solar.

2) Modificación de la microestructura del material semiconductor. [69] Se puede producir una modificación del material por medio de la introducción de agua en el momento de la

síntesis de la solución precursora o del recubrimiento del substrato, dando como resultado un material compacto o poroso. Materiales más porosos significa una mayor área efectiva en la que se puede llevar al cabo el proceso fotocatalítico. Aumentando así la AF de los materiales, ya que se tiene un mayor número de centros activos en los que se lleva al cabo la generación de especies reactivas ( $O_2^-$  y  $OH^*$ ) las cuales dan inicio a la degradación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador.

3) Sistemas de semiconductores acoplados. En esta estrategia, es utilizado un fotocatalizador formado de por lo menos dos compuestos semiconductores, también conocido como *compuestos multicomponentes*. Cada compuesto, debe tener una afinidad electrónica y un valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) diferente entre sí; de tal manera que al fusionarse, se pueda dar lugar a un diagrama de bandas, como el que se muestra en la Figura 3.11.<sup>[70]</sup> Donde el círculo pequeño, representa un grano cristalino de óxido de cadmio (CdS); mientras que el círculo grande, un grano de ZnO. Al iluminar el sistema multicomponente con luz lo suficientemente energética, como para excitar a ambos materiales, los fotones incidentes son absorbidos; dando inicio así, a la generación de pares  $e^-h^+$ .

Debido a que la banda de conducción (BC) del CdS se encuentra energéticamente por arriba de la del ZnO, los electrones fotogenerados en el CdS son arrastrados hacia la BC del ZnO. Mientras que los huecos de la banda de valencia (BV) del ZnO, por su parte, son arrastrados hacia la BV del CdS. Por lo tanto, al crearse una separación espacial entre las cargas ( $e^-$  y  $h^+$ ), se reduce la recombinación de los pares  $e^-h^+$  generados; viéndose reflejado en el aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico.

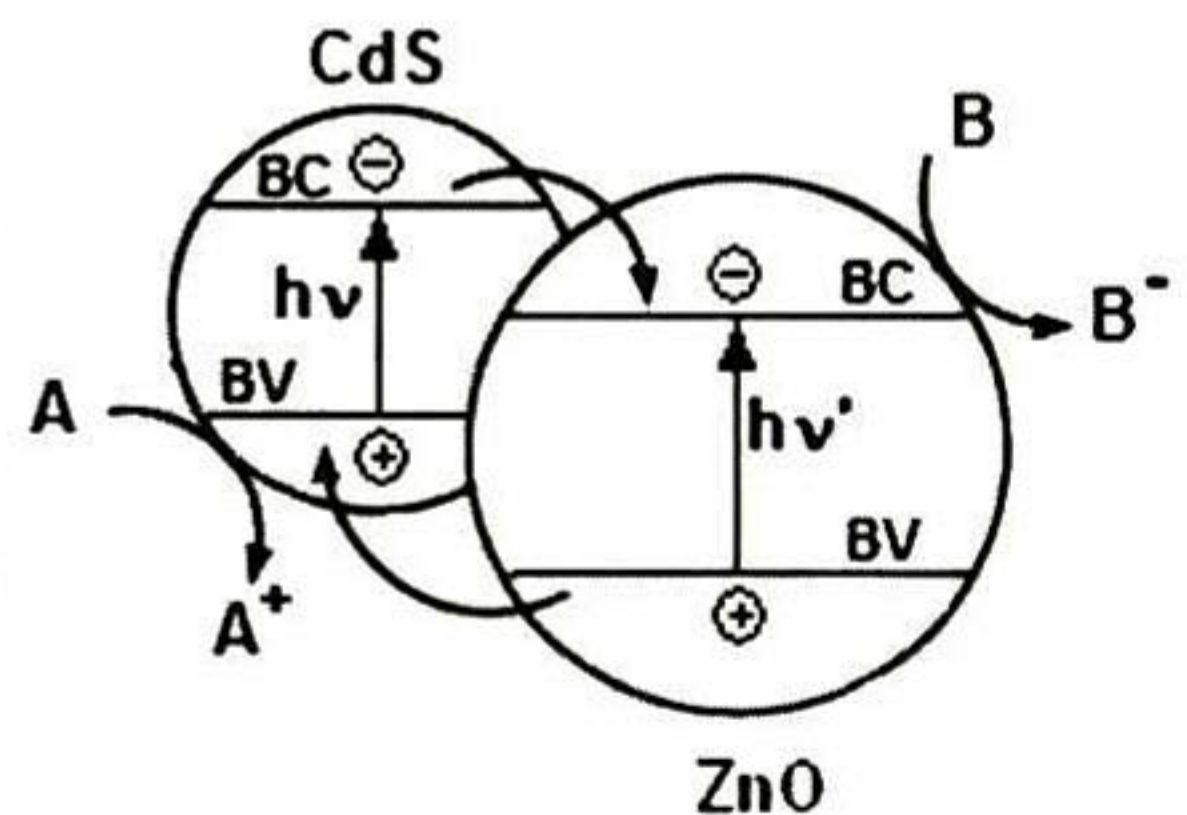
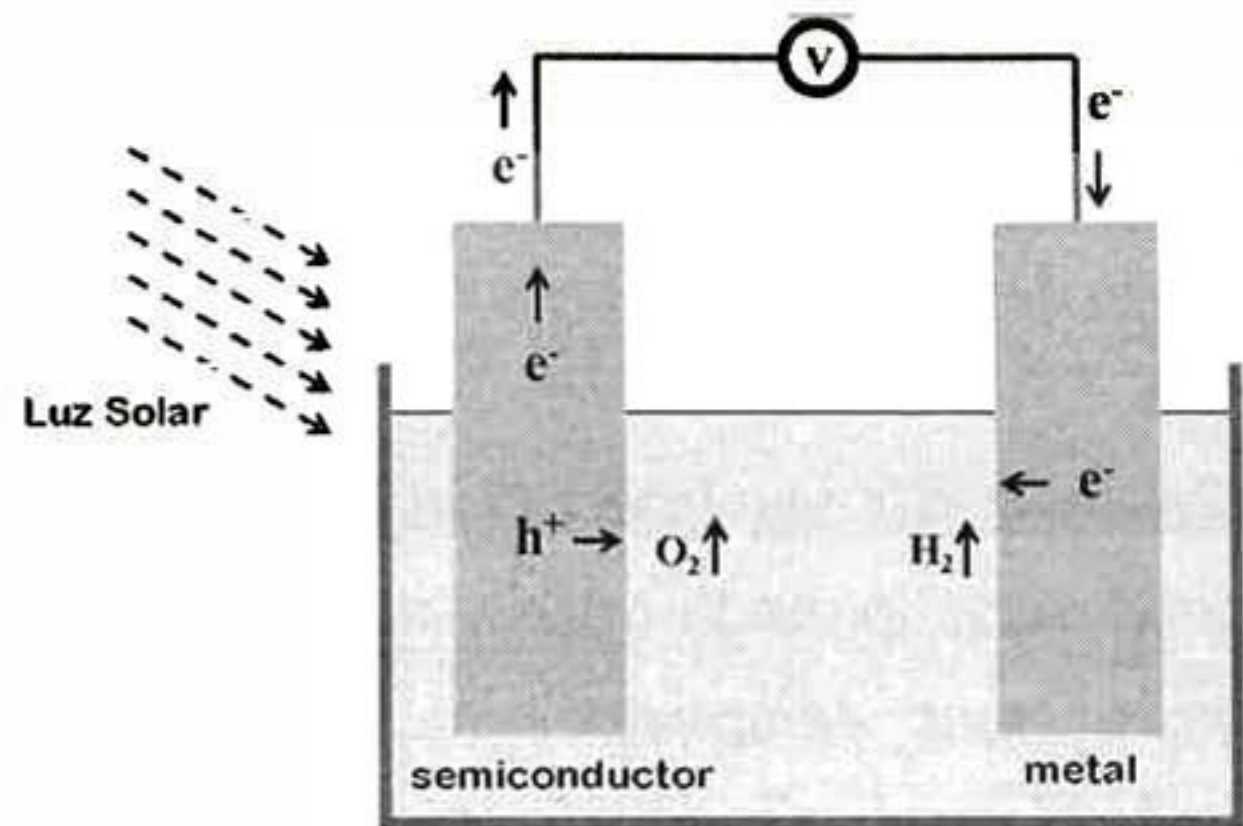


Figura 3.11. Acople de semiconductores para el sistema CdS-ZnO.

4) El uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos. Como se muestra en la configuración de la Figura 3.12, se lleva al cabo una separación de las cargas fotogenerados ( $e^-$  y  $h^+$ ) mediante la aplicación de un potencial eléctrico entre un cátodo y un ánodo (por lo general, una película de semiconductor soportado sobre un material conductor).<sup>[71]</sup> De esta manera se extraen los electrones del semiconductor y se dejan los huecos; incrementando el tiempo de vida de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados.



**Figura 3.12.** Fotocatálisis con aplicación de un potencial eléctrico externo.

Con la modificación del material, estrategia 1) se logra absorber una mayor cantidad de fotones y por lo tanto, se incrementa la generación de pares  $e^-h^+$ . Para la 2) teniendo un material más poroso hay un mayor número de centros activos, lo que se traduce en una mayor cantidad de especies reactivas; lo que da como resultado un aumento en la AF del material.

Para las estrategias 3) y 4) se obtiene una separación espacial de las cargas fotogeneradas, disminuyendo así la recombinación en el volumen o superficie del material. Cabe mencionar que las estrategias 2) y 3) fueron usadas para la optimización del proceso fotocatalítico en este trabajo de tesis.

Existen otros factores que afecta directamente a la fotocatalisis heterogénea; a continuación se discutirán algunos.

### 3.1.5. Parámetros que afectan el proceso fotocatalítico en fase líquida.

Dentro de los principales parámetros que influyen considerablemente en la eficiencia de la FH, se encuentran los siguientes:

a) El pH en la muestra a tratar. Normalmente el proceso fotocatalítico es más eficiente en un medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades físicas superficiales del fotocatalizador, así como también las propiedades químicas del compuesto a degradar; esto se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación, en la aglomeración del catalizador (en el caso de usar el material en forma de polvos), y en una disminución de la eficiencia del proceso fotocatalítico.

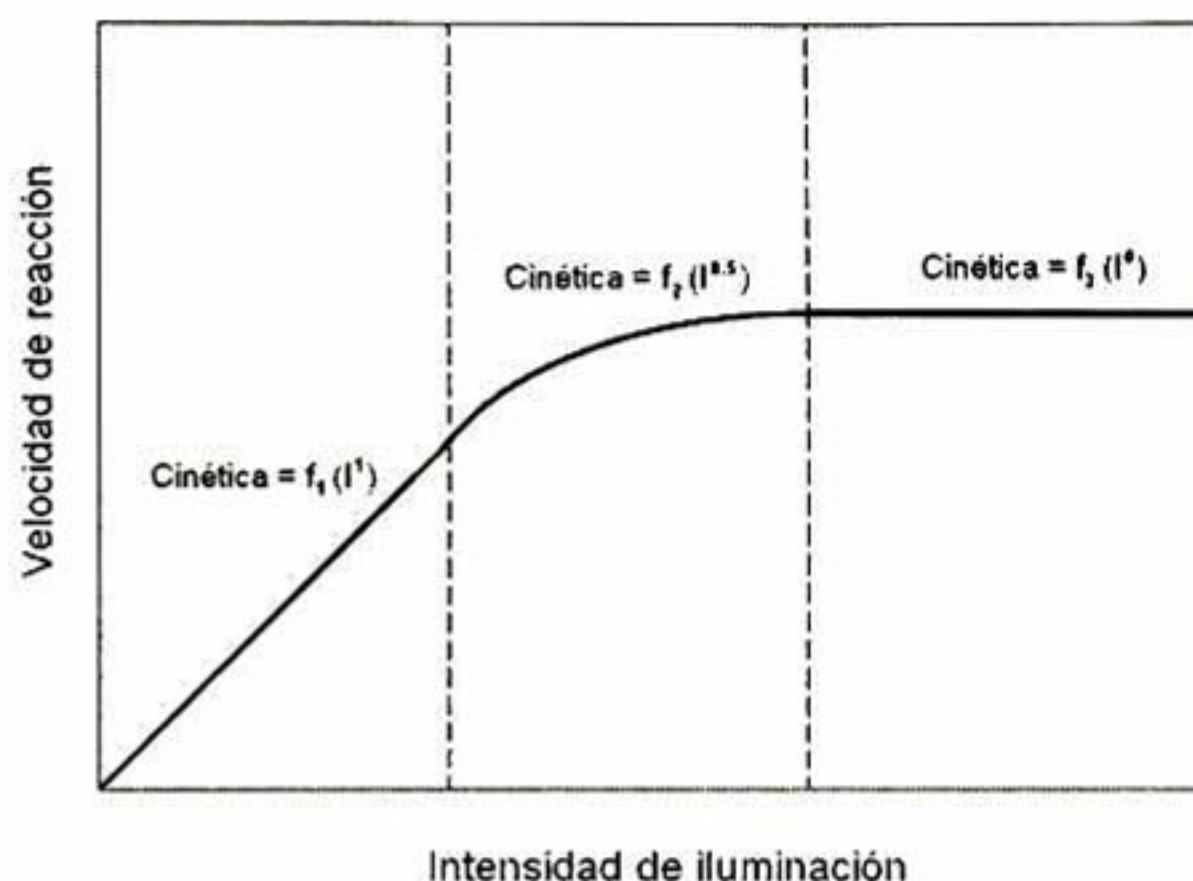
El  $\text{TiO}_2$  es un ejemplo de un compuesto anfótero, es decir, que este puede tomar el papel de donador o aceptor de electrones (según la definición de Lewis); esto implica que el  $\text{TiO}_2$  tiene cierta carga distribuida en la superficie del material (en nuestro caso una película delgada soportada en un sustrato de vidrio). Cuando el semiconductor llega a un *punto isoeléctrico* (es el valor de pH, donde la sustancia anfótera tiene una carga neta cero), se dice que la solubilidad del mismo es casi nula. El punto isoeléctrico (PI) es variable según la técnica utilizada para la síntesis del material. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa: 30% rutilo) posee un valor de PI alrededor de un pH 6.5<sup>[72]</sup>, mientras que para el  $\text{TiO}_2$  de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor de PI es  $\text{pH}_{\text{pie}} \approx 2$ .<sup>[73, 74]</sup>

b) Características del fotocatalizador. Para poder ser un buen candidato a fotocatalizador, un semiconductor debe tener una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme en caso de que se encuentre en forma de polvo (en el caso de películas delgadas, estas deben tener una alta uniformidad superficial), una gran estabilidad química para evitar la corrosión y la fotocorrosión, baja o nula toxicidad, potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica; y con un  $E_g$  que caiga en intervalo de luz UV-Visible cercano para poder aprovechar la luz solar. El material catalizador puede ser usado en forma de polvo o soportado. El soporte del material pueden ser sustratos de todo tipo (cerámicos, metálicos, de vidrio, etc), zeolitas, material poroso, entre otros. Para la FC en fase líquida se pueden usar ambas formas; sin embargo, hay que tomar en cuenta que la utilización de polvos necesita la posterior recuperación del material (lo

que es un problema adicional). Para el caso de la FC en fase gaseosa, es necesario que el catalizador este soportado para que la AF sea mayor.

c) Temperatura de operación del proceso. Como sucede en cualquier reacción química, la temperatura afecta directamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas.<sup>[75]</sup>

d) Intensidad de la radiación proveniente de la fuente de luz. La radiación incidente (en el rango de la UV-Vis) utilizada en el proceso fotocatalítico, debe ser lo suficientemente energética (con energía  $\geq$  a  $E_g$ ), para poder dar comienzo a la generación de pares  $e^-h^+$  en el material semiconductor. La fuente



**Figura 3.13.** Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación del proceso fotocatalítico.

de luz puede ser artificial (por medio de lámparas) o natural (por medio del aprovechamiento de la luz solar). La Figura 3.13 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de pares  $e^-h^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio de orden 1 a orden cero indica que el catalizador no puede generar más pares<sup>[76]</sup>  $e^-h^+$  aun cuando aumente la intensidad de la radiación.

e) Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, la distribución de la luz, tipo de flujo, etc., van a influir en el rendimiento final del proceso fotocatalítico.<sup>[77]</sup>

En nuestro caso, utilizamos substratos de vidrio porta-objeto como soporte de las películas delgadas de óxidos semiconductores. La técnica utilizada para la obtención de las soluciones precursoras de los óxidos metálicos, es la técnica de sol-gel; la cual se describe a continuación.

### 3.2. Técnica sol-gel.

La técnica sol-gel se utiliza para la preparación de una gran variedad de óxidos semiconductores, los cuales se pueden obtener en diferentes formas: como polvos, como material soportado (en vidrios, membranas, medios porosos, etc.) o como monolitos (bulk). La ventaja de esta técnica es su fácil y económica implementación, ya sea en el laboratorio o en la industria. Además, se obtienen materiales con muy buenas propiedades estructurales, eléctricas, ópticas, fotocatalíticas, etc.

La *técnica de sol-gel* consiste en una serie de reacciones químicas que se llevan al cabo entre los diferentes reactivos usados en la preparación de una solución (sol transparente) precursora, la cual contiene al metal o metaloide deseado. Las fuentes del metal pueden ser sales metálicas (como nitratos o acetatos) o alcóxidos (M-OR, donde M representa al metal del óxido deseado y R, un radical que contiene carbono), estos últimos son los más ampliamente usados en sol-gel.<sup>[78]</sup> Las etapas intermedias del proceso se esquematizan en la Figura 3.14.

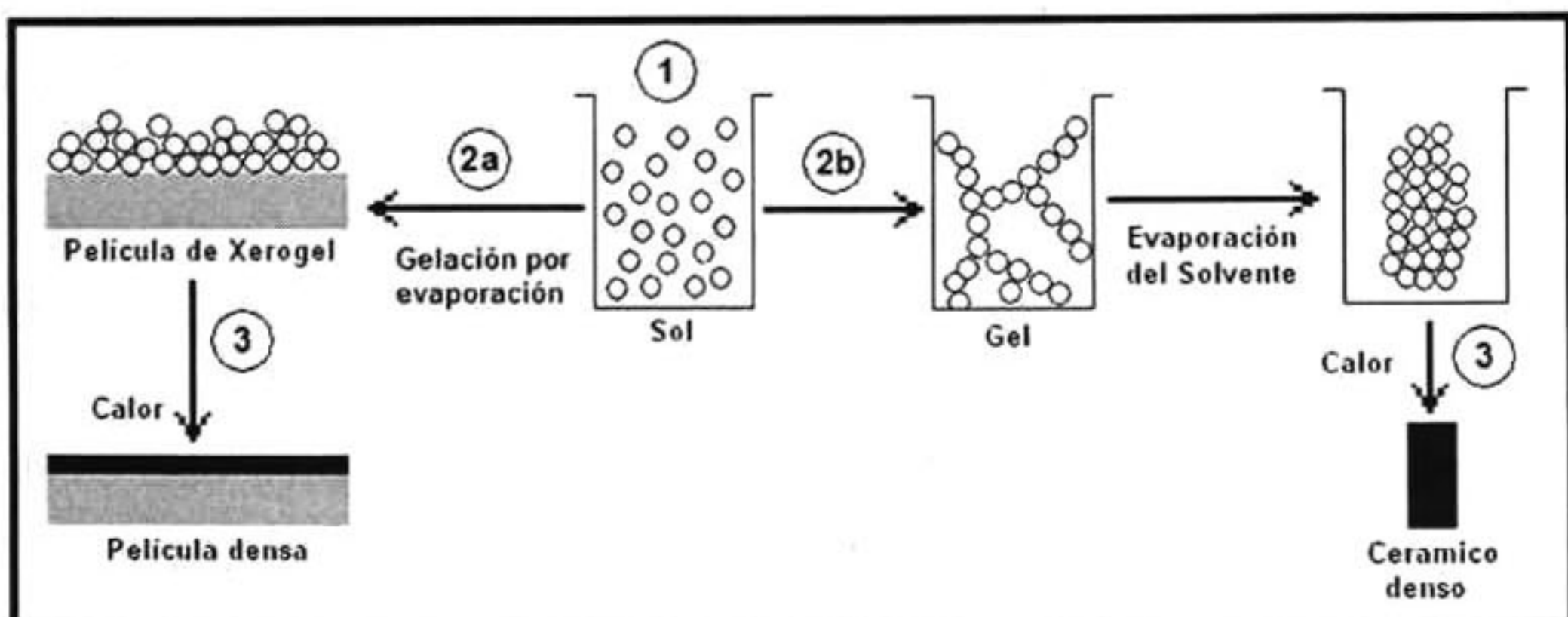


Figura 3.14. Esquema de las diferentes etapas de la técnica sol-gel.



La primera etapa del proceso comienza con dos reacciones básicas.

La *hidrólisis*, en la cual son sustituidos los ligantes OR por radicales OH- (provenientes de un nucleófilo, generalmente moléculas de agua). Debido a que el OH- es más pequeño que los OR, la sustitución se ve favorecida.

Y la *condensación*, que es el proceso de formación de enlaces tipo M-O-M (metal-oxígeno-metal) mediante reacciones de adición y sustitución nucleofílica. Este proceso puede ocurrir simultáneo a la *hidrólisis*, una vez iniciada esta.

En la segunda etapa del proceso se da inicio a la gelación de la solución precursora, la cual (después de un cierto tiempo) va perdiendo fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. En esta etapa las partículas comienzan a

aglomerarse hasta formar grandes cúmulos que chocan entre sí para formar enlaces, dando lugar a la formación de un gel. Un ejemplo del crecimiento de estas partículas se muestra en la Figura 3.15, donde se ilustra el caso del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Podemos observar cómo es que las partículas van creciendo en tamaño, dependiendo de las condiciones de la síntesis. Se aprecia que para medios ácidos o con flocculantes adicionados a la solución (ruta A), las partículas se agregan en una red tridimensional formando un gel; mientras que para medios básicos (ruta B) las partículas crecen en tamaño, pero el número de estas se ve disminuido.

Podemos obtener un xerogel, cuando secamos por evaporación y bajo condiciones normales, ya que provocamos una contracción de la red debido a una presión capilar (Figura 3.14-2a). Si aumentamos el tiempo de gelación, mayor será la condensación,

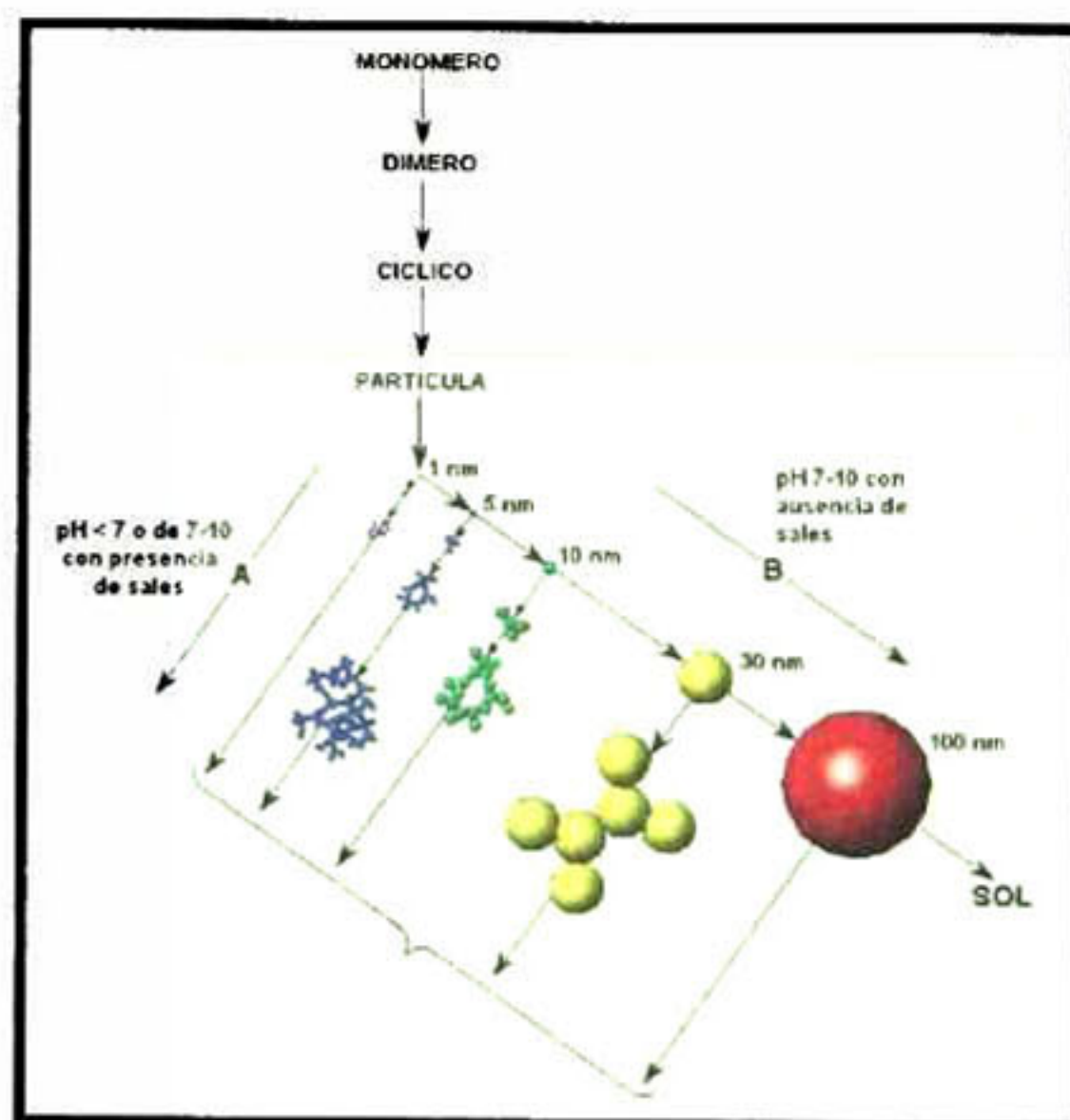


Figura 3.15. Comportamiento de la polimerización del  $\text{SiO}_2$  acuoso.

disolución y reprecipitación de monómeros, llegando hasta la fase sólida (Figura 3.14-2b).

La tercera etapa del proceso sol-gel consiste en *sinterizar* el gel, es decir, calentarlo hasta una temperatura lo suficientemente alta para causar un colapso de los poros, obteniendo un material compacto en forma de película delgada o polvo. Esta etapa es importante, ya que la mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), aún después del secado; y lo que se busca son materiales semiconductores policristalinos.<sup>[79]</sup>

### 3.2.1. Métodos de recubrimiento.

Para obtener el óxido semiconductor deseado (en nuestro caso en forma de película delgada) a partir de una solución precursora, es necesario utilizar algún método de recubrimiento para depositar la solución en un sustrato. A continuación se describen dos métodos de recubrimiento: por rotación (spin coating) y el de inmersión-remoción.<sup>[80]</sup>

**a) Método de rotación.** Este proceso se divide en cuatro etapas:

1) Depósito: se coloca un exceso de solución precursora, sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria.

2) "Spin-up": al aplicar aceleración y velocidad angular al sustrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga.

3) "Spin-off": el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas. A medida que la película se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye. Esto se debe a que cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir y también aumenta la concentración de partículas no volátiles; aumentando la viscosidad.

4) Evaporación: si bien la evaporación ocurre desde el comienzo mismo de todo el proceso, para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción del líquido y de adelgazamiento de la película sobre todo cuando el spin-off se hace muy lento. La Figura 3.16 representa esquemáticamente las etapas de esta técnica de recubrimiento.

A diferencia del método de inmersión-remoción, el spin coating produce películas que tienden a uniformar su espesor durante el spin-off, mientras la viscosidad no dependa de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el substrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrífuga, y el rozamiento viscoso. Durante el spin-up, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza de gravedad y el rápido adelgazamiento de la película aplasta a todas las fuerzas inerciales distintas a la centrífuga.

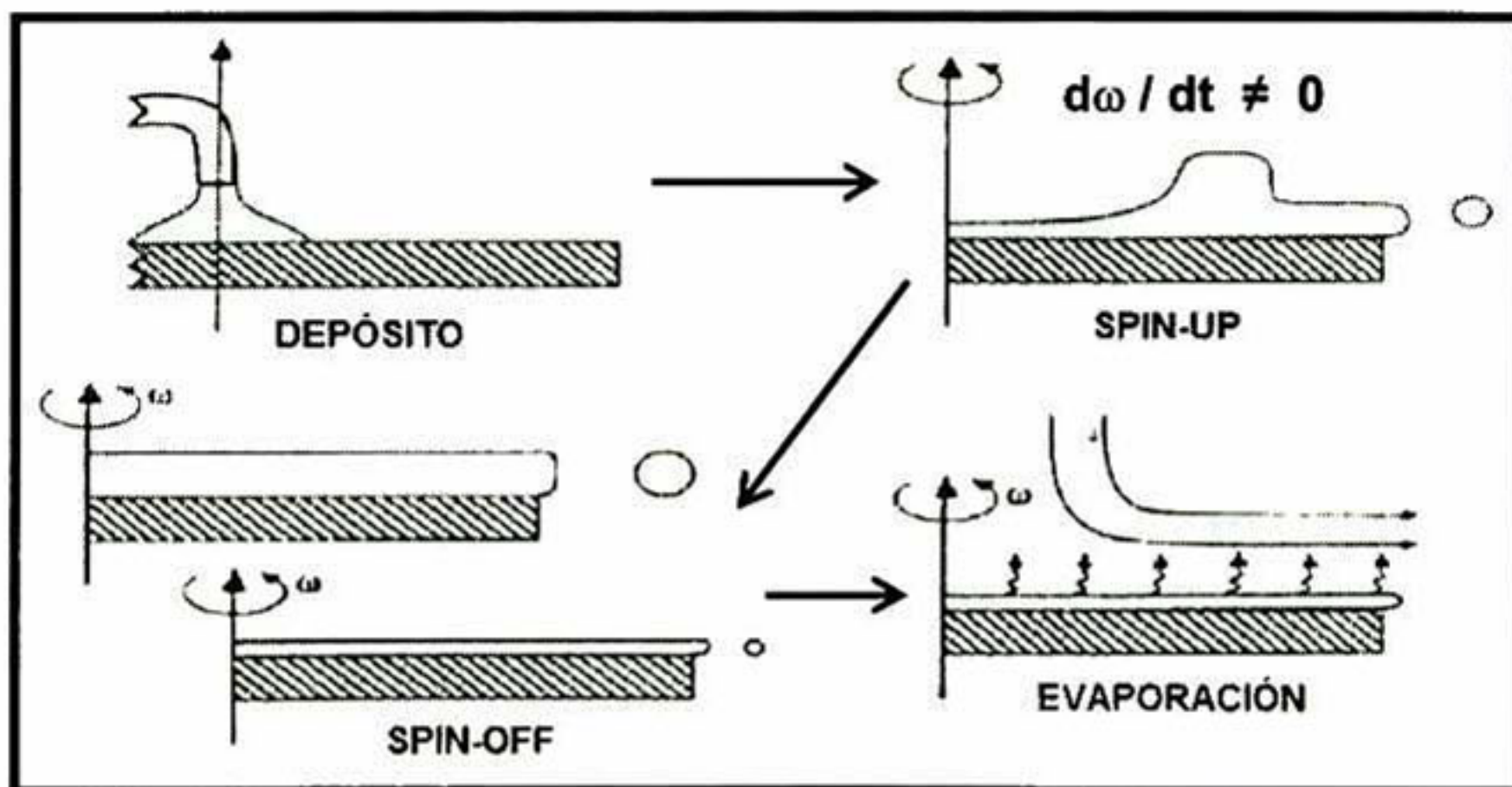


Figura 3.16. Esquema de las etapas en el método de recubrimiento por rotación.

**b) Método de Inmersión-remoción.** Este proceso es bastante práctico, debido a que se pueden recubrir substratos con tamaños y formas variadas; además de usar velocidades de remoción diferentes, para poder controlar el espesor de la película delgada obtenida.

En la Figura 3.17, se resumen las diferentes etapas de este proceso. Este comienza con la inmersión del substrato no poroso, dentro del recipiente que contiene la solución precursora. Después de esto, se retira el substrato del seno de la solución, formándose una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del recipiente, se separa en dos corrientes: una que sigue al substrato y otra que vuelve a la solución (depósito y drenaje respectivamente).

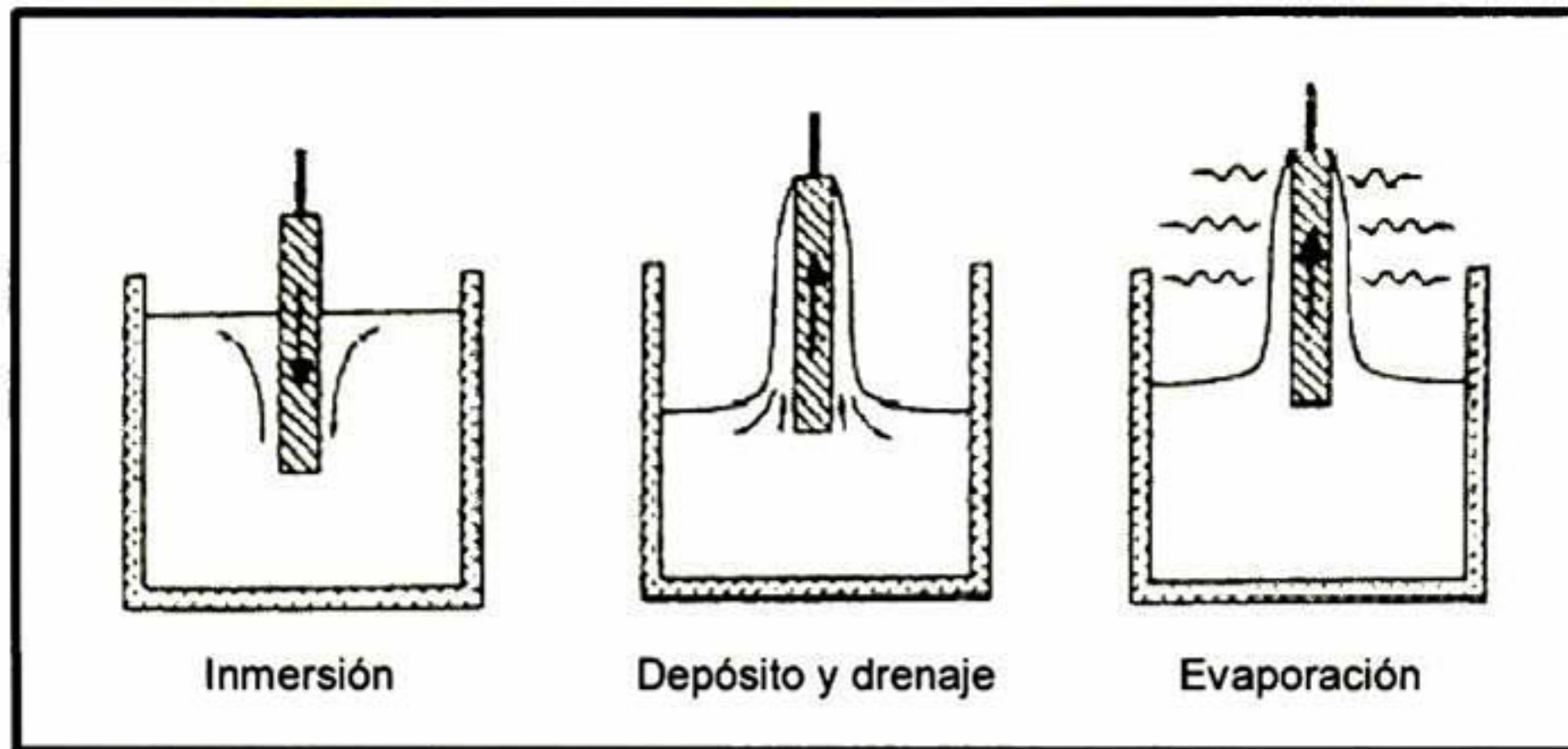


Figura 3.17. Etapas del proceso de inmersión-remoción.

El espesor ( $h$ ) de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo.

Cuando la velocidad de remoción del substrato ( $U_0$ ) y la viscosidad del líquido ( $\eta$ ) son suficientemente grandes como para hacer despreciable el efecto de la tensión superficial,<sup>[29]</sup> el espesor resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad ( $g$ ) y está dado:

$$h = c \left( \frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (8)$$

donde  $c = 0,8$  para líquidos newtonianos,  $\rho$  es la densidad del líquido. En los procesos sol-gel,  $\eta$  y  $U_0$  no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial ( $\gamma$ ), paralela a la de gravedad. Tomando estas consideraciones,  $h$  está dado por:

$$h = 0.94 \left( \frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \left( \frac{\eta U_0}{\gamma} \right)^{2/3} = 0.94 (\rho g)^{1/2} (\eta U_0) \gamma^{-1/6} \quad (9)$$

Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción  $v$ , mayor es el espesor de la película. Muchas de estas películas no tienen un espesor constante,

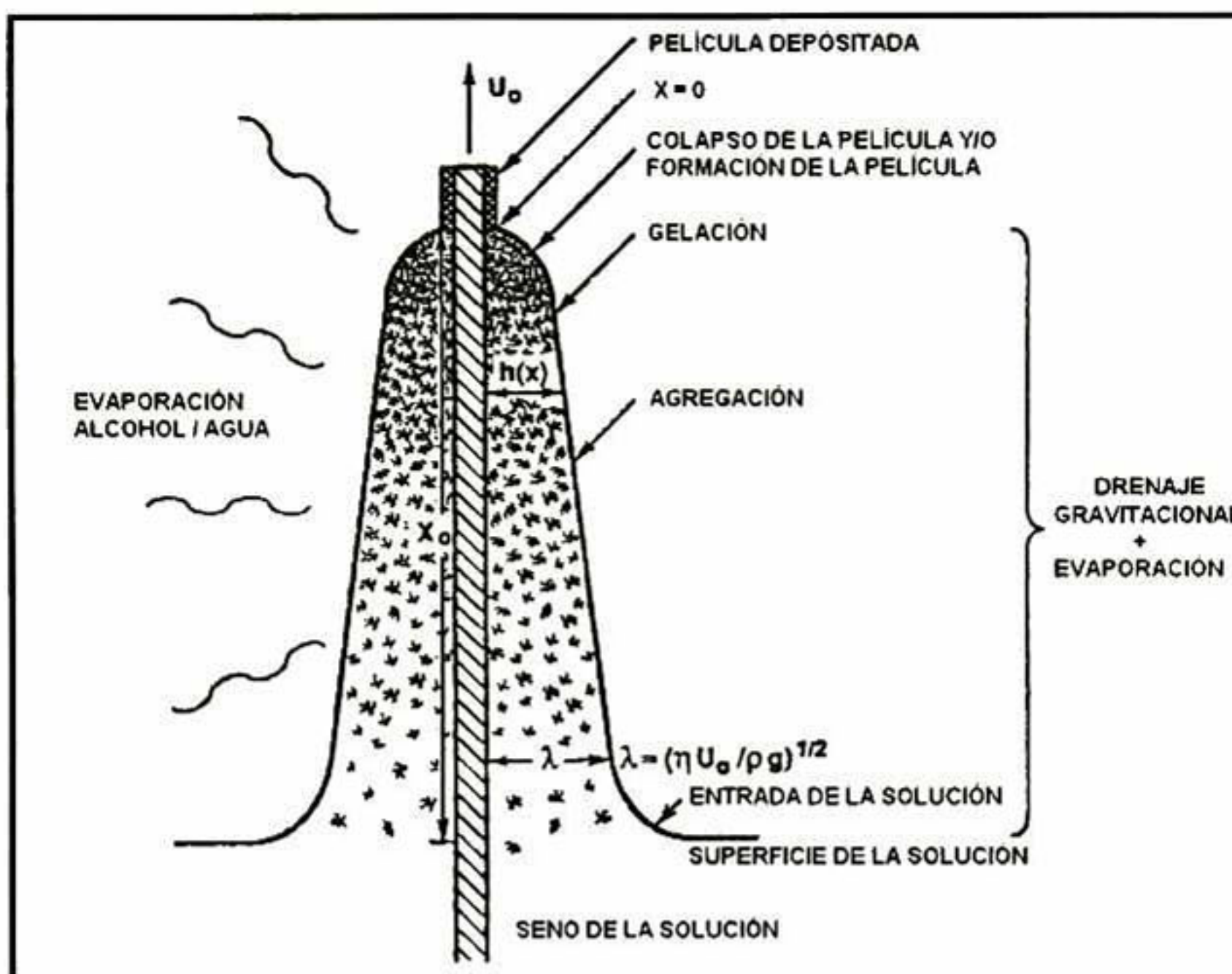
sino que éste es mayor en la región final del substrato extraído de la solución. La incorporación de agentes tensoactivos adecuados a la solución permite evitar esta falta de homogeneidad.

### **3.2.2. Efecto de la humedad relativa del ambiente sobre el proceso sol-gel.**

En el caso particular de este trabajo para las soluciones precursoras requeridas en la obtención de películas delgadas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y mezclas; solo la de  $\text{TiO}_2$  permite agregar cierta cantidad de agua en la solución, ya que para las demás al agregar agua en la síntesis, se aceleran las reacciones de hidrólisis y condensación alcanzando rápidamente a la gelación. La presencia de agua en la solución precursora, en algunos casos es perjudicial, pero en otros mejora las características estructurales; esto último hasta cierto punto, ya que para el caso de  $\text{TiO}_2$ , se hizo un estudio en el que se usaron 0, 1, 3 y 5 moles de agua. Para cantidades mayores de 5 moles de agua, se encontró que la solución se gelaba rápidamente (menos de 24 hrs). De los resultados estructurales se obtuvo que al incrementar la cantidad de agua, la calidad cristalina del material se incrementó significativamente. Así también, se mejoró la actividad fotocatalítica de este óxido semiconductor.

Otra manera de modificar las propiedades estructurales de los materiales, es hacer el depósito (para nuestro trabajo, por la técnica de inmersión-remoción) de las películas en una atmósfera húmeda, donde se pueda controlar la cantidad de agua presente en el ambiente.

Cuando el substrato comienza a ser removido de la solución, esto dentro de una atmósfera con humedad controlada, desde ese instante la película de solución depositada en el substrato queda expuesta a esa humedad. Por lo tanto, el proceso de gelación de esa capa delgada, se acelera drásticamente con el aumento del porcentaje de humedad en el ambiente. En la Figura 3.18, se presentan en forma esquemática las etapas del estado de equilibrio de la deposición de la película, en el proceso de inmersión-remoción.



**Figura 3.18.** Esquema del equilibrio en el proceso de recubrimiento inmersión-remoción, donde se muestran las diferentes etapas de la evolución estructural, como resultado del drenaje y evaporación del solvente; así como la continua reacción de condensación.

Las especies poliméricas diluidas (en forma de arañas en la figura) que no interaccionan constituyen el volumen de la solución precursora y se encuentran concentradas sobre la superficie del substrato en la región de drenaje gravitacional de la solución. En esta región también, se lleva al cabo la evaporación y la condensación vigorosa. Esto se muestra en la Figura 3.18, y va desde la superficie de la solución hasta el colapsamiento de la película ( $X_0$ ).

Las especies poliméricas se concentran en la solución por un factor de 20 o 30, forzando a las especies diluidas iniciales a aproximarse entre sí, como se puede ver un poco antes de  $X = 0$ . En consecuencia, la viscosidad se incrementa progresivamente debido al aumento de la concentración y la constante reacción de condensación de la solución precursora.

El crecimiento de los polímeros durante la etapa de depósito, probablemente ocurre por un proceso similar a agregados en forma de racimos (cluster-cluster) con trayectorias que van desde la Browniana (condiciones de dilución) hasta la última parte de esta etapa, balística, donde el fuerte movimiento de convección existente es debido a la

evaporación. Sabemos que el momento de gelación es cuando la red polimérica condensada es lo suficientemente rígida para resistirse al flujo, esto debido a la fuerza de gravedad, sin embargo aún contiene solvente atrapado en ella. En este punto, la evaporación de los solventes da como resultado el colapsamiento de la película (en  $X = 0$ ) o puede dar paso a la formación de una película porosa.

Cuando se está dentro de la etapa de formación de la película (colapsamiento de la red polimérica rígida) en una atmósfera húmeda, el proceso de gelación se acelera debido a que las moléculas de agua llevan al cabo las reacciones de hidrólisis y condensación más rápidamente. Por otra parte, las moléculas de agua también, inhiben la evaporación de los solventes; dando como resultado películas de un espesor mayor a las que son depositadas en una atmósfera seca (o bajas humedades). El aumento de espesor es debido a que, al inhibir la evaporación, la película no se adelgaza tan rápido, permitiendo así que la capa depositada sobre el substrato quede con mayor volumen.

Es de esperarse que a medida que aumenta la humedad relativa, las películas sean más porosas. Esto es debido a que la cantidad de solvente atrapado dentro de la red polimérica colapsada (recubrimiento) es mayor; y por tanto, estos al ser eliminados relativamente rápido en la etapa de secado y sinterizado, dejan cavidades o poros en su lugar.

A pesar de que la física y química que gobiernan el crecimiento del polímetro y la gelación son esencialmente los mismos para película delgada como para volumen, varios factores distinguen la evolución estructural en la película. (1) debido a que las etapas de depósito y evaporación se dan al mismo tiempo, se establece una competencia entre la evaporación (la cual compacta la estructura) y la continua reacción de condensación (la cual endurece la estructura, por tanto se incrementa la resistencia a la compactación). En sistemas en volumen, las etapas de gelación y secado se encuentran normalmente separadas. (2) en comparación con los sistemas en volumen, la agregación, gelación y secado de las películas ocurren en cuestión de segundos a minutos durante la remoción o spinning, en vez de días o semanas. (3) la corta duración de las etapas de depósito y secado provoca que las películas experimenten mucho

menos envejecimiento (enlaces entre especies poliméricas) que el gel en volumen. Esto generalmente resulta en una estructura seca más compacta. (4) el flujo de la solución, debido al drenaje de la misma, la evaporación, o spin off, combinado con la fijación de las especies precursoras sobre el substrato, imponen un esfuerzo cortante en la película durante la deposición. Después de la gelación, la continua contracción de la película por el secado y las reacciones de condensación crea una resistencia a la tensión dentro de la película. Mientras, que el gel en volumen no se contrae en ninguna dirección.<sup>[80]</sup>

### 3.3. Cinética química.

La *cinética química* es el área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad, con que ocurre una reacción química. Cinética también se refiere a la velocidad de reacción, que es el cambio de la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo (Molaridad/segundo, M/s).

#### 3.3.1. Definición de velocidad.

En un nivel práctico, el conocimiento de la velocidad de las reacciones es de gran utilidad para el diseño y control de procesos en muchas áreas industriales; ya que en muchos casos, lo que se pretende es acelerar la velocidad de una reacción para mejorar el rendimiento de dicho proceso.

Sabemos que cualquier reacción puede representarse con una ecuación general



Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, es posible seguir el progreso de una reacción al medir, ya sea la disminución en la concentración de los reactivos o el aumento en la concentración de los productos. En general, es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos del cambio de la



concentración con respecto al tiempo. La velocidad de la reacción depende de la composición y la temperatura de la mezcla de los reactivos y los productos.

El primer caso es, donde la velocidad de la reacción se expresa en términos de la concentración. Así, para una reacción general  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , y siguiendo la estequiometría<sup>[81]</sup>, la velocidad se expresara como

$$\text{velocidad} = v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

donde  $d[A]$ ,  $d[B]$ ,  $d[C]$  y  $d[D]$  son los cambios de la concentración ( $M = \text{mol/L}$ ) en un determinado intervalo de tiempo  $dt$ . Las cantidades  $d[A]$  y  $d[B]$  tienen un signo negativo, debido a que la concentración de A y B disminuye durante el periodo de tiempo. Mientras, que las cantidades  $d[C]$  y  $d[D]$  son positivas, ya que los productos se están formando y aumenta la concentración de los mismos.

Para las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Si participan iones, el cambio en la concentración también se detecta por mediciones de la conductividad eléctrica. Las reacciones con gases se siguen a través de medidas de presión.

El problema de tener varias posibilidades diferentes de velocidades para describir la misma reacción, es resuelto por medio de la definición de la velocidad única de la reacción ( $v$ ); la cual es la velocidad del cambio de grado de la reacción ( $\xi$ , tiene dimensiones de cantidad de sustancia y esta reportada en moles), por lo tanto:

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (10)$$

Ya que  $\nu_J \xi = n_J - n_{J,0}$ , el cambio de grado de la reacción está relacionado con el cambio en la cantidad de cada sustancia  $J$ , entonces  $\nu_J \xi = n_J$  se sustituye en la ec. (10) y tenemos

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{dn_J}{dt} \quad (11)$$

(Recordando que  $\nu_J$  es negativo para los reactivos y positivo para los productos).

### 3.3.2. La ley de la velocidad y la constante de velocidad.

La ley de la velocidad expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad ( $k$ ) y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia. Para la reacción general



la ley de la velocidad tiene la forma

$$v = k[A]^x[B]^y \quad (12)$$

donde  $x$  y  $y$  son números que se determinan experimentalmente y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos (A y B) y la velocidad de la reacción. No hay que confundir los valores de  $x$  y  $y$ , con los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$ , ya que no son iguales. Al sumar,  $x + y$ , obtenemos el *orden de la reacción* global; en general, se hace la sumatoria de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de velocidad. Cuando uno de los exponentes es cero, por ejemplo  $[A]^0$ , se dice que la reacción es independiente de la concentración del reactivo, A.

Las expresiones de las leyes de la velocidad permiten calcular la velocidad de una reacción a partir de la constante de velocidad y de la concentración de los reactivos. Las leyes de la velocidad también se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante curso de una reacción. A continuación se mostrara esta aplicación considerando dos de los tipos más sencillos de leyes de velocidad, las que se aplican a las reacciones de primer orden global y las que se aplican a reacciones de segundo orden global.

#### 3.3.2a Reacciones de primer orden.

Una reacción de *primer orden* es aquella, en que la velocidad depende de la concentración de los reactivos, y esta elevada a la primera potencia. En una reacción de primer orden del tipo



La velocidad es

$$\text{velocidad} = v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (13)$$

A partir de la ley de la velocidad, sabemos que  $v = k[A]$

Si combinamos las dos anteriores ecuaciones para la velocidad, obtenemos

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Si reacomodamos la ecuación anterior, tenemos

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt \quad \text{y si integramos, nos queda}$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t \quad (14)$$

donde los límites de integración para la concentración de A, van de la concentración inicial  $[A]_0$  hasta concentración en cualquier instante ( $[A]$ ); mientras que para el tiempo, los límites van de 0 a  $t$ . La ec. (14) se puede reordenar, como sigue

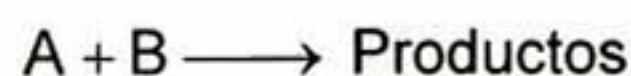
$$\ln [A] = -k t + \ln [A]_0 \quad (15)$$

Si comparamos la ec. (15) con la ecuación de una recta,  $y = mx + b$ , en donde  $m$  es la pendiente de la recta:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A] & = & (-k) & (t) & + & \ln [A]_0 & \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & \\ y & = & m & x & + & b & \end{array}$$

Por lo tanto, si construimos un gráfico de  $\ln [A]$  contra el  $t$  (o  $y$  contra  $x$ ) obtendremos una línea recta con una pendiente de  $-k$  (o  $m$ ). Las unidades de  $k$ , como podemos ver, son de  $s^{-1}$

Es importante mencionar que existe un caso especial, en el que tenemos la reacción



Podemos simplificar la velocidad de la reacción por medio del método de aislamiento, en el cual una de las concentraciones (de todos los reactivos) se encuentra en exceso.

Si B esta en exceso, por ejemplo, entonces podemos suponer que su concentración es constante durante toda la reacción. Aunque la verdadera ley de la velocidad, deba ser  $v = [A][B]$ , podemos aproximar la concentración en el tiempo, de [B] a  $[B]_0$ , y escribir

$$v = k'[A], \quad \text{donde } k' = k [B]_0$$

Como podemos ver, tenemos una velocidad de reacción con la forma de una reacción de primer orden. Ya que la verdadera velocidad de la reacción ha sido forzada a tener esa forma, asumiendo que la concentración de B es constante; por tanto, esta ecuación es llamada *ley de la velocidad de pseudo-primer orden*.

A medida que procede una reacción, la concentración de los reactivos disminuye. Otra medición de la velocidad de una reacción, que se relaciona con la concentración y el tiempo, es la *vida media*,  $t_{1/2}$ , que es el tiempo requerido para que la concentración de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su concentración inicial. Para una reacción de primer orden, se puede obtener  $t_{1/2}$ , a partir de la ec. (14), como siguiente

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Por definición de vida media, cuando  $t = t_{1/2}$ , la concentración será  $[A] = [A]_0/2$ , entonces

tenemos que 
$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (16)$$

La ec. (16) nos indica que la vida media de una reacción de primer orden es *independiente* de la concentración inicial del reactivo. A utilidad de  $t_{1/2}$ , es que proporciona una aproximación de la magnitud de la constante de velocidad: cuanto menor es la vida media, mayor será la  $k$ .

### 3.3.2b Reacciones de segundo orden.

Una reacción de *segundo orden* es aquella, donde la velocidad depende: (A) de la concentración de uno de los reactivos, elevado a la segunda potencia o (B) de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.

**(A)** El tipo más sencillo comprende solo un reactivo,  $A \longrightarrow \text{Productos}$

donde la velocidad es  $v = -\frac{d[A]}{dt}$

A partir de la ley de la velocidad  $v = k[A]^2$ , igualando ambas velocidades tenemos

que  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

Reacomodando la ecuación anterior y haciendo la integración correspondiente

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad \Rightarrow \quad -\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2} d[A] = k \int_0^t dt$$

La solución a la integral  $x^{-2}$  es  $-1/x$ , por tanto la ecuación queda

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (17)$$

De la ec. (17), podemos deducir las unidades de  $k$ , las cuales son  $(M \cdot s)^{-1}$ .

De la misma manera que se hizo anteriormente, se puede derivar la expresión de  $t_{1/2}$  para una reacción de segundo orden, así tenemos que

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (18)$$

**(B)** Otro tipo de reacción de segundo orden es  $A + B \longrightarrow \text{Productos}$

donde la ley de la velocidad está dada por  $v = k[A][B]$ , la reacción es de primer orden respecto de  $A$  y de primer orden respecto de  $B$ , por lo que la reacción tiene un orden global de 2.

Siguiendo la misma línea que se ha llevada hasta ahora (y como la reacción es de primer orden para cada uno de los reactivos), las velocidades se pueden igualar, quedando

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A][B]$$

En términos de las variables de la reacción, la variación de la concentración de A con el tiempo, es  $[A]_0 - x$  (donde  $x$  es una pequeña cantidad que se consume en el tiempo); mientras que la variación de concentración de B, es  $[B]_0 - x$ . En términos de  $x$ , también podemos cambiar la velocidad  $d[A]/dt$  por  $-dx/dt$ , quedando

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Reacomodando la ecuación anterior

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

La condición inicial es que a  $t = 0$ ,  $x$  sea igual a 0, integrando

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

La integral del término de la derecha, es simple. Mientras que la integral del término de la izquierda, tiene que ser evaluada usando el método de fracciones parciales; y utilizando las siguientes condiciones iniciales, que a  $t = 0$ ,  $[A] = [A]_0$  y  $[B] = [B]_0$ , queda

$$k t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\}$$

Simplificando la expresión, al combinar los dos logaritmos y recordando que  $[A] = [A]_0 - x$ , y  $[B] = [B]_0 - x$ , la solución final queda de la siguiente manera

$$k t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[A][B]_0}$$

$$\ln \left( \frac{[B][B]_0}{[A][A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0) k t \quad (19)$$

Por lo tanto, del gráfico de la ec. (19), podemos obtener  $k$ , a partir del valor de la pendiente de la misma.

### 3.3.2c Reacciones de orden cero.

Estas reacciones son muy raras, por tanto son un caso especial, para este tipo de reacciones tenemos la forma general  $A \longrightarrow \text{Productos}$

Su velocidad es;  $v = -\frac{d[A]}{dt}$  y de la ley de velocidad,  $v = k [A]^0$

Por lo tanto, la velocidad de una reacción de orden cero es una constante, independiente de la concentración de los reactivos. La solución para la concentración de  $A$ , en este tipo de reacciones, es

$$[A] = kt \quad (20)$$

Las unidades de  $k$ , son M/s. La vida media será

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (21)$$

Las reacciones de tercer orden o mayores, por ser muy complejas, no se discutirán aquí.

Como ya se había mencionado anteriormente, la velocidad de la reacción no solo depende de la concentración de los reactivos, también depende de la temperatura y la energía de activación de los reactivos. A continuación se discutirán dichos factores.

### 3.3.3. Dependencia de la velocidad de la reacción con respecto a la temperatura y la energía de activación ( $E_a$ ).

Con muy pocas excepciones, la velocidad de las reacciones aumenta al incrementar la temperatura. En la Figura 3.19 se ilustra un ejemplo típico del comportamiento entre la constante de velocidad de una reacción y la temperatura. Para explicar este comportamiento, es necesario preguntarse cómo inician las reacciones. Existen varias

teorías, las cuales explican el proceso por el cual se lleva al cabo una reacción. Una de estas teorías es:

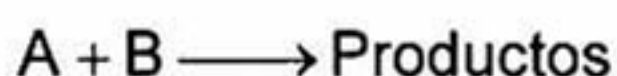
### 3.3.3a La teoría de las colisiones.<sup>[82, 83]</sup>

Establece, según la cinética molecular de los gases, que las moléculas de los gases chocan frecuentemente unas con otras. Por lo tanto, parece lógico suponer, y en general es cierto, que las reacciones químicas suceden como resultado de las colisiones entre

moléculas de los reactivos. En términos de esta teoría, es de esperarse que la velocidad de la reacción sea directamente proporcional al número de las colisiones moleculares por segundo o la frecuencia de las colisiones moleculares, como sigue:

$$velocidad \propto \frac{\text{número de colisiones}}{s}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración. Considerando la reacción de moléculas de A con moléculas de B para formar algún producto



Supongamos que cada molécula de producto se forma por la combinación directa de una molécula A con una molécula B. Si se duplicara la concentración de A el número de colisiones A-B también se duplicaría porque, para cualquier volumen determinado, existiría el doble de moléculas de A que podrían chocar con moléculas de B. Como consecuencia, la velocidad aumentaría por un factor de 2. De manera semejante, al duplicar la concentración de B, la velocidad también aumentaría al doble. Entonces la ley de velocidad puede expresarse como

$$v = k [A][B]$$

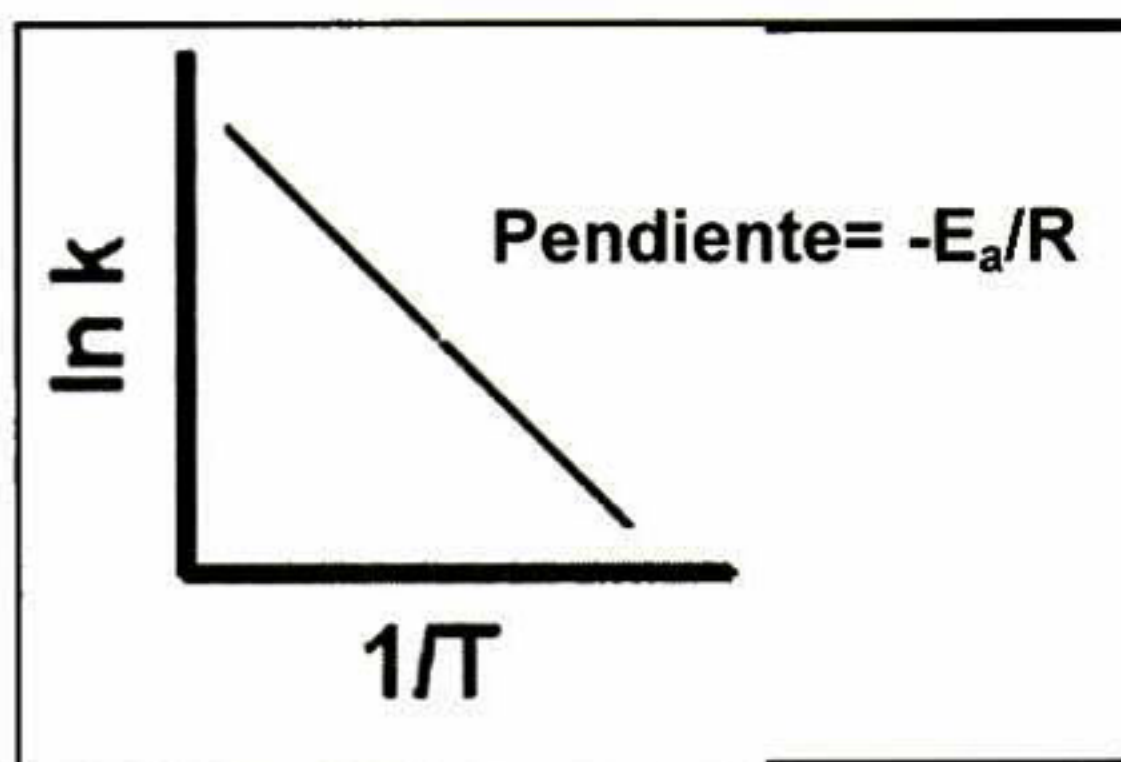


Figura 3.19. Dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura.



La reacción es de primer orden tanto respecto de A como de B y obedece una cinética de segundo orden global.

La relación entre la velocidad y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según la teoría de las colisiones siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas de A y B. Sin embargo, no todas las colisiones conducen a la reacción. Es decir, solo una fracción del total de las moléculas reaccionara, por lo que la constante de velocidad puede expresarse de la siguiente manera

$$k = Zq \quad (22)$$

donde  $Z$  es la frecuencia de colisión, definida como el número de colisiones hecho por una molécula, dividido por el intervalo de tiempo en el cual las colisiones han ocurrido, esto cuando hay  $N$  moléculas en un volumen dado. Y  $q$  es la fracción de moléculas activadas, las cuales tendrán una colisión y se dará la reacción.

Para reacciones bimoleculares,  $Z$  y  $q$  se calculan con ayuda de la teoría cinética de los gases. Para un gas que solo contiene una especie de molécula A, el número de las moléculas que chocan por  $\text{cm}^3$  en cada segundo está dado por

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sigma_A \bar{v}_{rel} \bar{N}_A^2 \quad (23)$$

donde  $\bar{v}_{rel}$ , es la velocidad relativa promedio de las moléculas,  $\sigma_A = \pi d_A^2$  es el área transversal de colisión,  $\bar{N}_A$  es el número de densidad de A, y es igual a  $\bar{N}_A = N_a [A]$ , donde  $N_a$  es el número de Avogadro. Continuando con la teoría cinética de los gases, y usando la distribución de velocidades de Maxwell, la velocidad relativa promedio  $\bar{v}_{rel}$ , está dada por

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v}$$

donde  $\bar{v}$  es la velocidad promedio de las moléculas, y por definición es

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

donde la  $M$  es el peso molecular de la molécula, y puede ser sustituido por  $m N_a$ , tomando en cuenta también que  $k_B = R / N_a$  ( $k_B$ , constante de Boltzman), entonces

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

donde la masa  $m$ , puede ser sustituida por la masa reducida ( $\mu$ ) de las moléculas participantes en las colisiones.  $\mu_A$ , para una sola especie A, queda como  $\frac{1}{2} m_A$ ;

mientras que para dos especies A y B,  $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Por lo tanto,  $\bar{U}_{rel}$  para un gas de una sola molécula A, quedara de la siguiente manera

$$\bar{U}_{rel} = \sqrt{2}\bar{U} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (24)$$

Por lo tanto, la densidad total de colisiones de moléculas de A, es

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_A \bar{U}_{rel} \bar{N}_A^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_A \left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_a^2 [A]^2$$

$$Z_{AA} = \sigma_A \left( \frac{4k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_a^2 [A]^2 \quad (25)$$

Para un gas con dos moléculas diferentes A y B,

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_a^2 [A][B] \quad (26)$$

donde

$$\sigma_{AB} = \frac{d_A - d_B}{2}$$

Nos queda por definir el término  $q$ , para poder conocer la expresión de  $k$ , en términos de la teoría cinética de los gases

$$q = e^{-E_a/RT}$$

donde  $q$ , es la fracción de moléculas activadas entre el número total de moléculas, se define como la probabilidad de que las moléculas tengan una energía,  $E \geq E_a$ ; y proviene de la estadística de Maxwell-Boltzman.

Por lo tanto,  $k$ , queda como

$$k = Z q = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \bar{N} e^{-E_a/RT} \quad (27)$$

Si observamos bien la ec. (27), nos podemos percatar que tiene la forma de la ecuación de Arrhenius

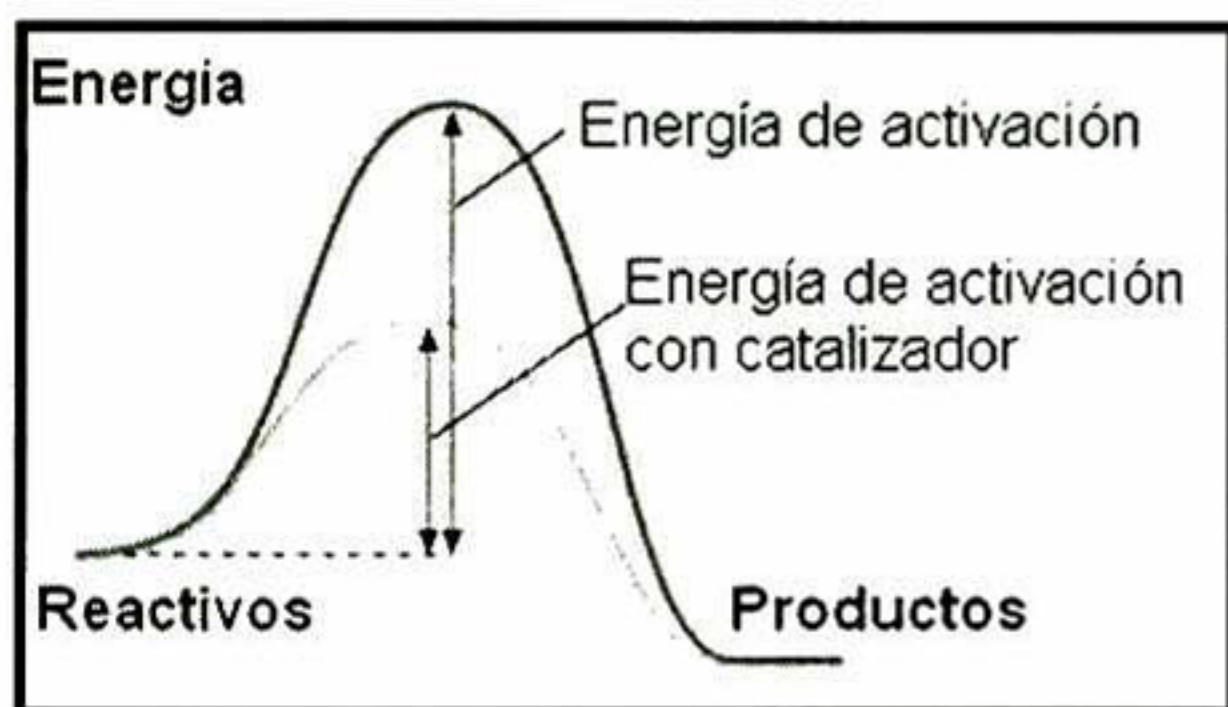
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (28)$$

donde

$$A = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \bar{N}$$

y  $E_a$  es la *energía de activación*, la cual se define como la *energía mínima necesaria*

para que se lleve al cabo una reacción química; como se puede ver en la Figura 3.20, la energía de activación es una barrera energética entre el estado de los reactivos y los productos. La barrera energética se reduce significativamente con la presencia de un catalizador, haciendo que la reacción se lleve al cabo con mayor rapidez.



**Figura 3.20.** Diagrama esquemático de la  $E_a$  que tienen que superar los reactivos para dar lugar a los productos en una reacción.

Debido a que la teoría de colisiones, supone que las moléculas son esferas rígidas, esta se cumple aceptablemente en reacciones entre moléculas sencillas y en fase gaseosa. Para moléculas complicadas el factor preexponencial ( $A$ ) experimental tiende a ser menor que el teórico, lo que puede interpretarse sobre la base de que el modelo de esferas rígidas es poco realista. Ante esta situación y aceptando que conceptualmente el modelo de colisiones es válido, se introduce una corrección por medio del factor estérico de forma tal que la expresión de

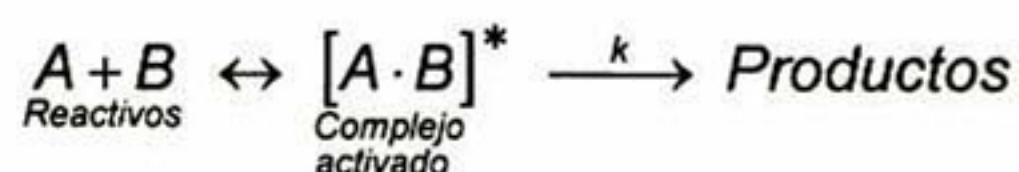
la constante queda de la forma

$$k = \rho A e^{-E_a/RT}$$

El factor estérico  $\rho$  tiene valores que varían desde la unidad, para reacciones que siguen la teoría de las colisiones hasta  $10^{-9}$ . En este factor, se resumen consideraciones fundamentales que no se tienen en cuenta en el modelo de esferas rígidas, tales como la necesidad de que la colisión se produzca con una orientación geométrica determinada o la energía de la colisión se distribuya de forma adecuada para que se produzca la ruptura y formación de enlaces.

El desarrollo riguroso del modelo de colisiones, teniendo en cuenta, la estructura molecular de las partículas e introduciendo correcciones debidas al potencial de interacción molecular, permite el cálculo de constantes de velocidad para reacciones en fase gaseosa con un grado de concordancia aceptable entre valores calculados y experimentales.

**3.3.3b La teoría del complejo activado o teoría del estado de transición.**<sup>[84]</sup> Esta es otra de las teorías que explica el mecanismo de cómo se lleva al cabo una reacción química. Esta teoría, establece la hipótesis de que la supermolécula correspondiente al estado de transición se puede considerar como una molécula ordinaria que no está en equilibrio estable y que por tanto no puede ser aislado. Esta cuasimolécula recibe el nombre de complejo activado y se designa con el símbolo  $[A \cdot B]^*$ . La velocidad de una reacción cualquiera está dada por la descomposición de dicho complejo para formar los productos. Así, si una molécula  $A$  se combina con una molécula  $B$ , las etapas que se postulan se representan mediante la siguiente reacción esquemática:



El complejo activado se supone que posee ciertas propiedades de una molécula ordinaria, y también cierta estabilidad temporal.

De la ley de velocidad, se establece que la velocidad de la reacción está dada por

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][B] = [A \cdot B]^* \cdot v_p$$

siendo  $\nu_p$  la frecuencia de paso del complejo sobre la barrera de energía del estado de transición.

Aceptando la hipótesis del equilibrio para los complejos, se deduce que

$$[A \cdot B]^* = K^* [A][B]$$

Siendo  $K^*$  la constante termodinámica del equilibrio de formación del complejo activado.

La determinación de la frecuencia de paso de la barrera de energía se puede realizar considerando que el paso desde el complejo hacia los productos se produce cuando uno de los grados de libertad de vibración se convierte en translación de los fragmentos en los que se separa el complejo. El valor de la frecuencia de paso deducido a partir de consideraciones estadísticas resulta ser

$$\nu_p = \frac{RT}{N_a h} = \frac{k_B T}{h}$$

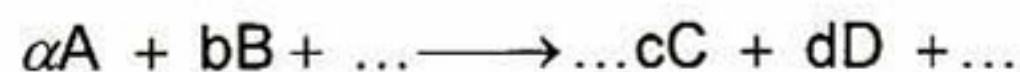
siendo  $k_B = R / N_a$  ( $R$ , la constante de los gases y  $N_a$ , el número de Avogadro) la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura y  $h$  la constante de Planck.

Con estas ideas básicas H. Eyring fue capaz de demostrar que la constante de velocidad  $k$ , de cualquier reacción, sin distinción del grado molecular u orden, está dada por la expresión

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \quad (29)$$

$K^*$ , la constante de equilibrio para la formación de los complejos activados desde los reactivos.

Si tenemos en cuenta la termodinámica, de una reacción



podemos partir de la energía libre de Gibbs<sup>[85]</sup>,  $\Delta F$ , a cualquier temperatura  $T$ , la cual está dada por la isoterma de reacción

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots} \right) \quad (30)$$

donde  $a$  es la actividad de los productos al final de la reacción y la de los reactivos al inicio de la misma. Pero sabemos que en equilibrio  $\Delta F = 0$  a presión y temperatura constante. De aquí, que la ecuación se transforma en

$$0 = \Delta F^\circ + R T \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

$$\Delta F^\circ = -R T \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right) \quad (31)$$

Las actividades son ahora las de los reactivos y los productos en equilibrio.

Como a cierta temperatura  $\Delta F^\circ$ , el cambio de energía libre en el estado tipo es una constante para una reacción dada, se sigue que la relación de actividades en la ec. (31) debe ser también constante, es decir,

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (32)$$

Por lo tanto, la ec. (31) puede escribirse

$$\Delta F^\circ = -R T \ln K_a \quad (33)$$

La ec. (32) define a  $K_a$ , la constante de equilibrio termodinámico de la reacción. También nos enseña que la relación de actividades indicada de productos y reactivos en el equilibrio deben ser *constante e independiente de todos los factores excepto de la temperatura*. Por tanto, de la ec. (29), tenemos que

$$\ln K^* = -\frac{\Delta F^*}{R T}$$

$$= -\frac{\Delta H^* - T \Delta S^*}{R T} \quad (34)$$

donde  $\Delta F^*$ ,  $\Delta H^*$  y  $\Delta S^*$  son respectivamente, la energía libre, entalpía y entropía de activación. Al introducir la ec. (34) en la (29) tenemos que  $k$  es

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (35a)$$

$$\ln k = \ln \left( \frac{k_B T}{h} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (35b)$$

En consecuencia, cuando se conoce  $k$  y  $\Delta H^*$  de una reacción a una temperatura dada, se puede hallar  $\Delta S^*$

La ec. (35) es la relación fundamental de la teoría del estado de transición. El valor de  $\Delta H^*$  necesario para usar en esta ecuación se obtiene a partir de la energía de activación observada experimentalmente,  $E_a$ , de la siguiente manera: para reacciones en solución, para las de gases donde las constantes de velocidad se expresan en unidades de presión, y para las de gas de primer orden cuya  $k_1$  está dada en unidades de concentración,  $\Delta H^*$  está relacionada con  $E_a$  mediante la expresión

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (36)$$

Sin embargo, en reacciones de gas de segundo orden con  $k$  dada en unidades de concentración

$$\Delta H^* = E_a - 2RT \quad (37)$$

La determinación de  $\Delta H^*$  y  $\Delta S^*$ , también se puede realizar a partir de la medida de la  $k$  (experimentalmente) a diferentes temperaturas y teniendo en cuenta que la ec. (35b) se puede representar gráficamente. La representación de  $\ln k$  frente a  $(1/T)$  permite calcular  $\Delta H^*$  a partir de la pendiente y  $\Delta S^*$  a partir de la ordenada en el origen. El concepto de entropía de activación proporciona una importante información acerca del estado de transición. Así, un valor positivo de  $\Delta S^*$  significa que el complejo activado tiene más entropía que los reactivos lo cual puede ser interpretado en términos de un complejo con enlaces débiles. En reacciones bimoleculares el complejo se forma por interacción de dos moléculas y se perderán grados de libertad de translación y de rotación por lo que es de esperar un valor de  $\Delta S^*$  negativo.

En cuanto al valor de  $\Delta H^*$ , su significado se refiere a valor de la altura de la barrera de energía y está relacionado con la  $E_a$ , como se plantea en las ecs. (36) y (37).

### 3.3.4. Fenómenos superficiales.

Cuando existe una reacción entre un sólido y una fase gaseosa o líquida, la primera etapa que se lleva al cabo es la de adsorción de la fase gaseosa o líquida en la superficie del sólido.

Como ya sabemos, en la superficie del sólido existen átomos con enlaces sueltos o débiles (con otros átomos de la red), esto se debe a que se rompe la continuidad del volumen del sólido. Por lo que estos enlaces sueltos atraen hacia sí, a las moléculas de la fase que se encuentra en contacto con el sólido. Este fenómeno de concentración de una sustancia *sobre* la superficie de un sólido o líquido se denomina *adsorción*. La sustancia atraída hacia la superficie se llama *fase adsorbida o adsorbato*; mientras que aquélla a la que se adhiere es el *adsorbente*.

El grado de cobertura de una superficie<sup>[86]</sup>, por las moléculas de una sustancia, es normalmente expresada como la fracción de superficie total cubierta,  $\theta$

$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{número de sitios de adsorción disponibles}}$$

En términos de volumen del adsorbato,  $\theta$  queda expresado como

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}}$$

donde  $V_{\infty}$  es el volumen del adsorbato, correspondiente a una monocapa que cubre completamente la superficie. La velocidad de adsorción ( $d\theta/dt$ ) es la velocidad del cambio de la cobertura en la superficie, y se determina por el cambio observando en la fracción de cobertura con el tiempo.

#### 3.3.4a Isotermas de adsorción.

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida,  $\theta$ , por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina *isoterma de*



adsorción. Se han observado en general cinco tipos de isothermas<sup>[87]</sup> en la adsorción de gases en sólidos, que se muestran en la Figura 3.21.

Nos enfocaremos en las isothermas de tipo I, de la cual se hablara con más detalle en el siguiente apartado.

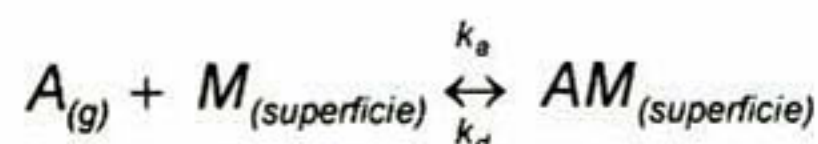
### 3.3.4b La ecuación de adsorción de Langmuir.

Una ecuación mucha más exacta para las isothermas del tipo I de la Figura 3.21, la dedujo Irvin Langmuir por medio de consideraciones teóricas.<sup>[86]</sup> Su teoría está basada en tres suposiciones:

1. Que los gases al ser adsorbidos por la superficie del sólido forman únicamente una capa de espesor monomolecular (monocapa).
2. Todos los sitios son equivalentes y la superficie es uniforme (es decir, que la superficie es perfectamente plana en una escala microscópica).
3. La habilidad de una molécula para ser adsorbida por un sitio determinado es independiente de los sitios vecinos.

La tercera suposición establece que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

Si tenemos un equilibrio dinámico de la forma



Con una constate de velocidad,  $k_a$  para la adsorción y  $k_d$  para la desorción. La velocidad de cambio de la cobertura en la superficie debida a la adsorción, es

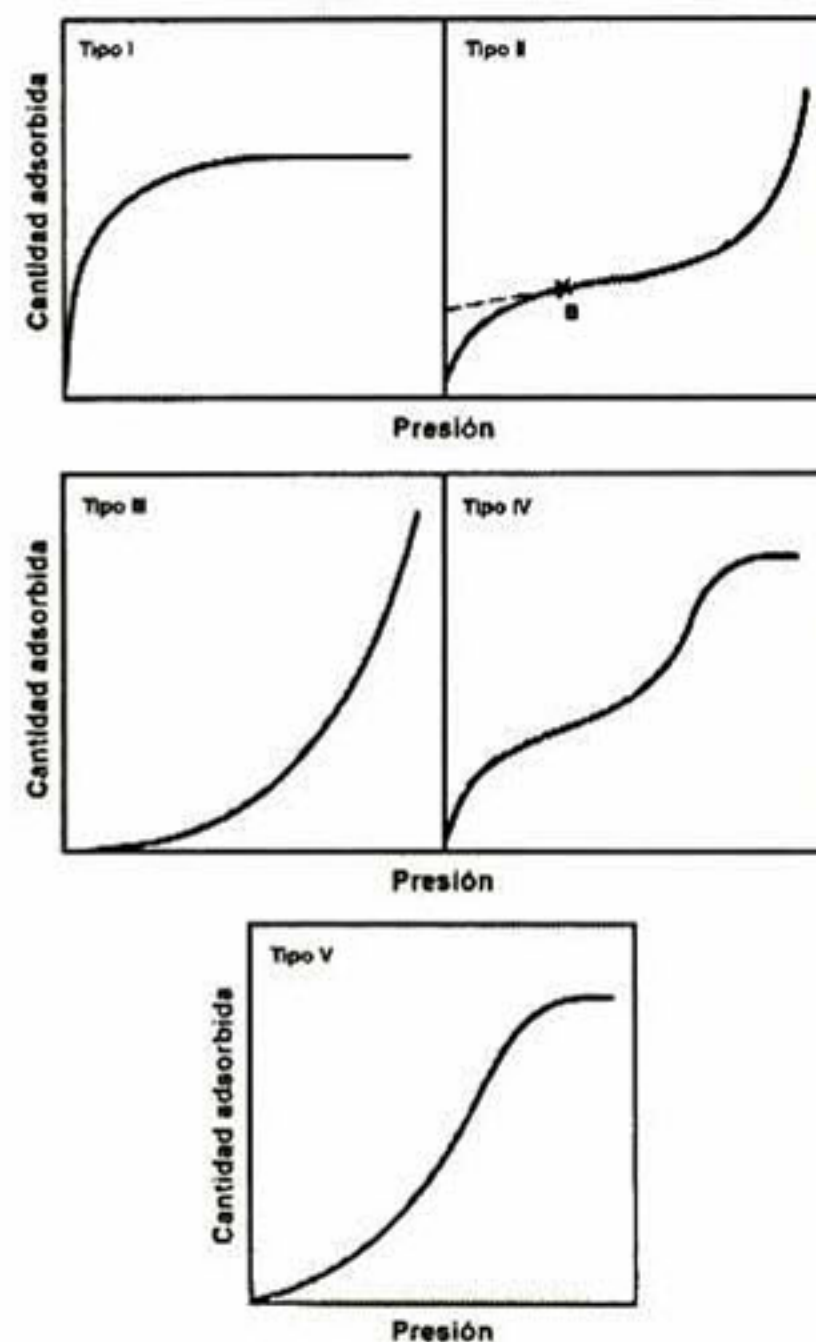


Figura 3.21. Diferentes tipos de isothermas

proporcional a la presión,  $p$  de A y el número de sitios vacantes  $N(1 - \theta)$ , donde  $N$ , es el número total de sitios

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (38)$$

La velocidad de cambio de  $\theta$ , debida a la desorción es proporcional al número especies adsorbidas,  $N\theta$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (39)$$

En el equilibrio no existe un cambio neto (o sea, que la suma de las dos velocidades es cero), por lo que las velocidades se pueden igual como

$$k_a p N (1 - \theta) = -k_d N \theta$$

Resolviendo para  $\theta$  y suponiendo que  $K = \frac{k_a}{k_b}$ , nos da como resultado la isoterma de

Langmuir

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (40)$$

La ec. (40) describe el comportamiento de la adsorción de la fase gaseosa, en la superficie de un sólido. Este resultado es de gran ayuda para entender cómo se inicia al proceso de catálisis.

Un mecanismo de reacción, que se da entre un sólido y una fase gaseosa o líquida, se describe en el siguiente caso particular.

### 3.3.5. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).<sup>[88]</sup>

En el mecanismo de las reacciones superficiales de un catalizador, la reacción se lleva al cabo por medio de los encuentros entre las moléculas fragmentadas y átomos adsorbidos sobre la superficie. Por lo tanto, de la ley de velocidades no debemos considerar la concentración o presión del volumen de los reactivos en la fase (gaseosa o líquida), sino la concentración en la monocapa adsorbida. Como dicha concentración es proporcional en todo momento a la fracción de superficie cubierta, la velocidad de

reacción será también proporcional a esta fracción, por lo tanto para una reacción de tipo:



$$v = k'\theta \quad (41)$$

donde  $k'$  es una constante de proporcionalidad y  $\theta$  la fracción de la superficie cubierta por el reactivo. Esta última cantidad ya fue definida para la adsorción de un gas, es la ec. (40). Por tanto, la velocidad de la ec. (41) queda

$$v = \frac{k'Kp}{1 + Kp} \quad (42)$$

Cuando un gas se adsorbe débilmente a la superficie, el coeficiente de adsorción,  $K$  es muy pequeño, y el valor de  $Kp$  resulta despreciable frente a la unidad. Bajo estas condiciones, la velocidad queda

$$v = k'Kp$$

Es decir, *la fracción de la superficie cubierta cuando un gas es ligeramente adsorbido es directamente proporcional a la presión*. Si es fuertemente adsorbido, como en el caso en que  $K$ ,  $p$  o ambos son altos, entonces  $Kp \gg 1$ , entonces la ec. (42) queda como

$$v = k'$$

Esto quiere decir que  $\theta = 1$ , que es cuando un gas es adsorbido fuertemente por una superficie, la cual se encuentra totalmente cubierta por moléculas del gas.

Aplicando el mecanismo L-H, como un ejemplo específico, es la degradación de fotocatalítica de una solución acuosa de azul de metileno (AM) con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador.<sup>[89]</sup> El cambio de la concentración de AM ( $[\text{AM}]$ ) con el tiempo, está dado por

$$v = -\frac{d[\text{AM}]}{dt} = -\frac{kK[\text{AM}]}{1 + K[\text{AM}]} \quad (43)$$

donde  $v$  es la velocidad de degradación del AM,  $k$  es la constante de velocidad,  $K$  es el coeficiente de adsorción. Reacomodando la ec. (43) como sigue

$$\frac{(1 + K [AM])}{[AM]} d[AM] = kK dt$$

ahora integramos

$$\int_{[AM]}^{[AM]_0} \frac{d[AM]}{[AM]} + K \int_{[AM]_b}^{[AM]} d[AM] = kK \int_0^t dt$$

La solución a la ec. (43) es la siguiente

$$\ln\left(\frac{[AM]}{[AM]_b}\right) + K([AM] - [AM]_b) = -k K t \quad (44)$$

La ec. (44) es la solución exacta para la degradación de AM. Sin embargo, cuando la concentración de la solución de AM se encuentra en la escala de milimoles, una aparente modelo de primer orden puede ser considerado. El término  $K[AM]$ , es demasiado pequeño, en comparación con la unidad, por lo que la ec. (43) queda de la siguiente manera

$$v = -\frac{d[AM]}{dt} = kK[AM] = k'[AM] \quad (45)$$

donde  $k' = kK$ , es la constante de velocidad una reacción de pseudo-primer orden. La solución de la ec. (45) puede ser expresada como sigue

$$\ln\left(\frac{[AM]}{[AM]_b}\right) = -k' t \quad (46a)$$

$$[AM] = [AM]_b e^{-k' t} \quad (46b)$$

Obsérvese que la ec. (46b) tiene la forma de la ecuación de Arrhenius. Así pues a partir de las ecs. (46a) y (46b), podemos obtener gráficamente la constante de velocidad para la degradación de una solución acuosa de AM. Recordando que lo anterior, es un ejemplo de la aplicación del modelo L-H para la degradación de un compuesto en fase acuosa a bajas concentraciones ( $< 10^{-3}$  mol/L).

### 3.4. Espectroscopia UV-Vis.

La radiación ultravioleta (UV) y visible (Vis) es solo una pequeña parte del espectro electromagnético, en el cual se incluyen otras radiaciones tales como, las de radio, microondas, la infrarroja (IR), rayos-X, entre otras. En la Figura 3.22 se muestra el espectro electromagnético, donde podemos ver la pequeña región UV-Vis; la cual comprende el intervalo de los 190 nm a los 1100 nm (con energías que van de 6.52 eV a 1.13 eV). Conforme aumenta la longitud de onda ( $\lambda$ ), la energía de la radiación es más pequeña, debido a que la energía es inversamente proporcional a la  $\lambda$ , como lo muestra la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240.7 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (47)$$

Donde  $E$  es la energía de la radiación (en electrón-volt, eV),  $h$  es la constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15}$  eV s),  $\nu$  es la frecuencia (en segundos, s),  $c$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{17}$  nm/s) y  $\lambda$  esta dada en nanómetros, nm.

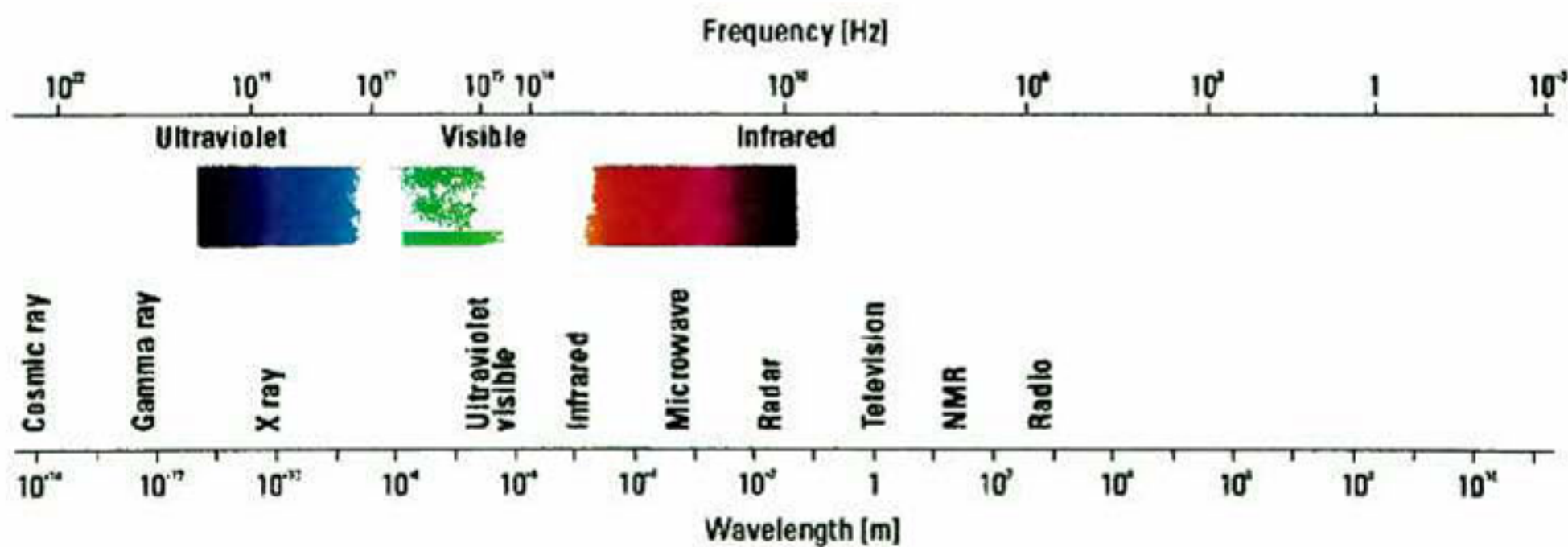


Figura 3.22. Espectro electromagnético.

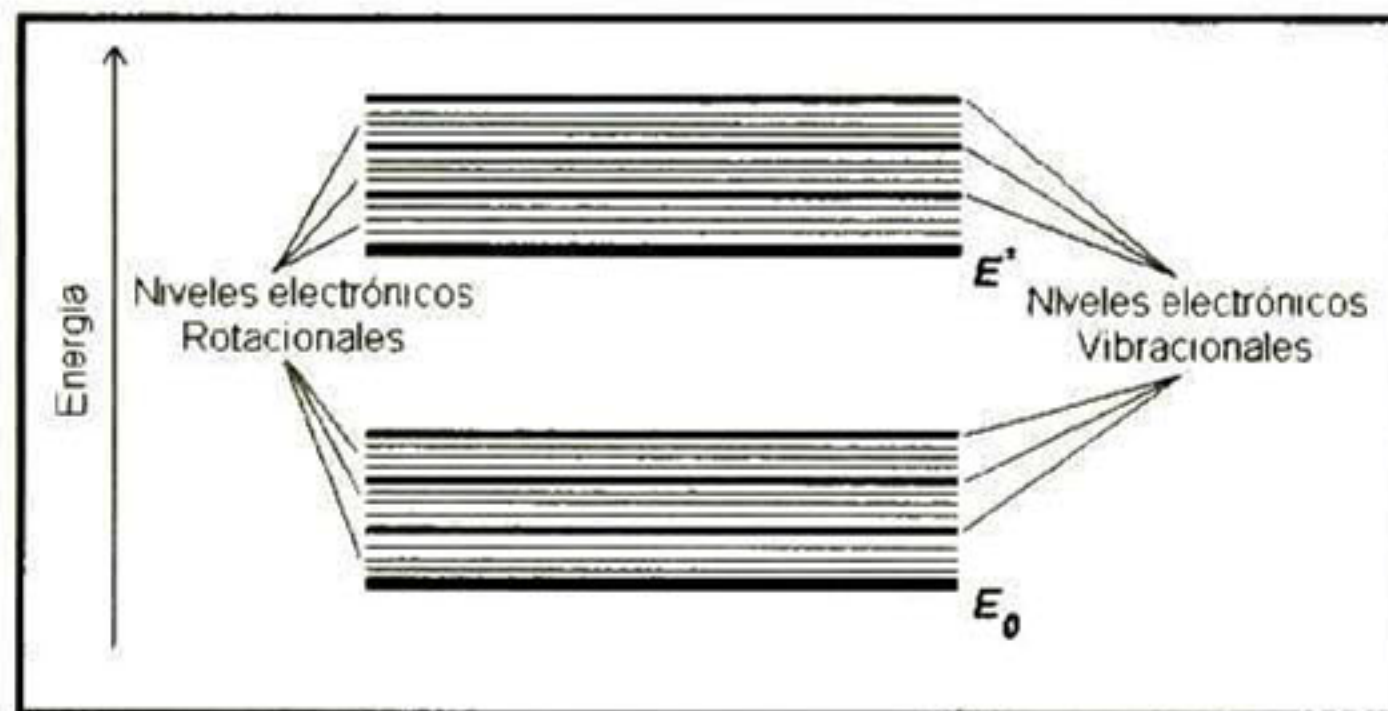
Cuando la radiación interacciona con la materia, una infinidad de procesos pueden ocurrir, incluyendo la reflexión, dispersión de la luz, absorbanza, fluorescencia/fosforescencia (absorción/reemisión) y reacciones fotoquímicas (absorción o rompimiento de enlaces). Cuando la energía de los fotones se localiza en la región UV-Vis, éstos son absorbidos por los electrones que se encuentran en la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), si el material es un sólido

semiconductor; mientras que en el caso de moléculas en un líquido, los electrones son promovidos a estados permitidos de mayor energía.

Sabemos que la luz es una forma de energía, por lo tanto, la absorción de la luz puede causar que la energía contenida en las moléculas (o átomos) se incremente. La energía potencia total de las moléculas, generalmente está representada como la suma de las energías electrónica, vibracional y rotacional:

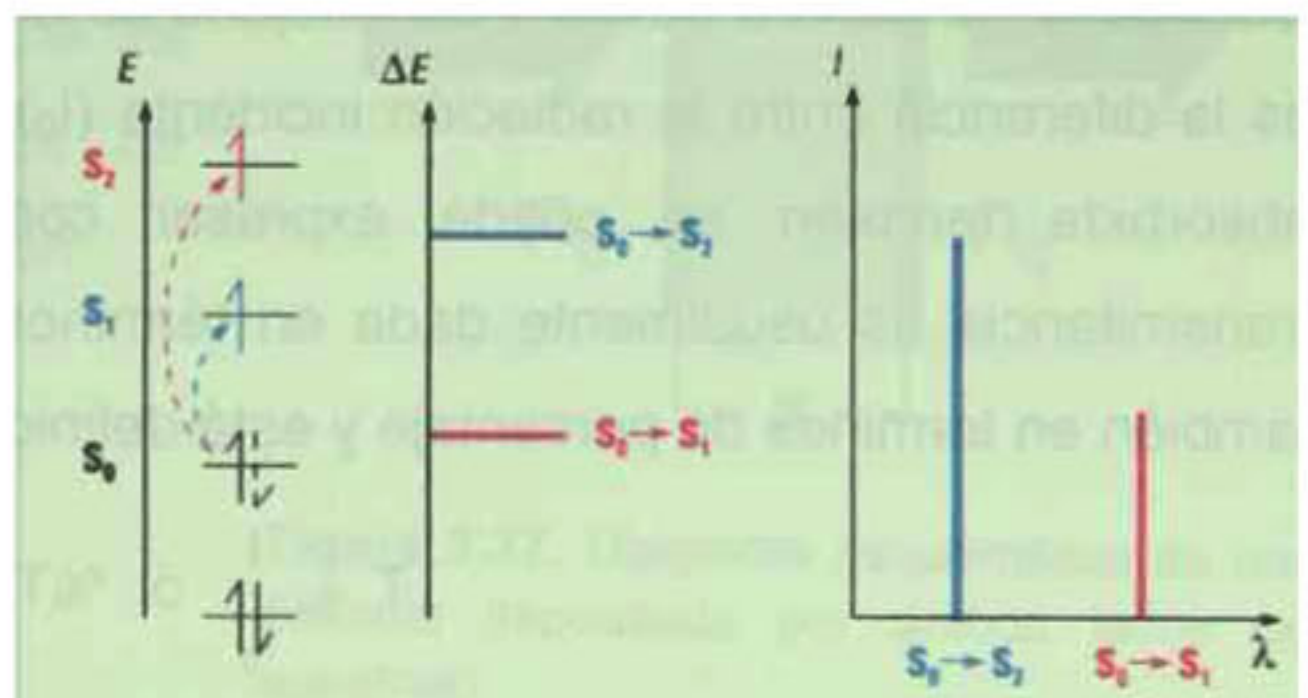
$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

Una molécula posee una serie de niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales; como lo muestra la Figura 3.23. Las energías necesarias para excitar los niveles de energía electrónicos, vibracionales y rotacionales son del orden de 1 eV, 0.1 eV y 0.001 eV respectivamente. Por tanto, dependiendo del estado de agregación (líquido, sólido o gaseoso) de la muestra a analizar por la espectroscopia UV-Vis, ocurrirán transiciones electrónicas, vibracionales, rotacionales o mezcla de estas.



**Figura 3.23.** Niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales.

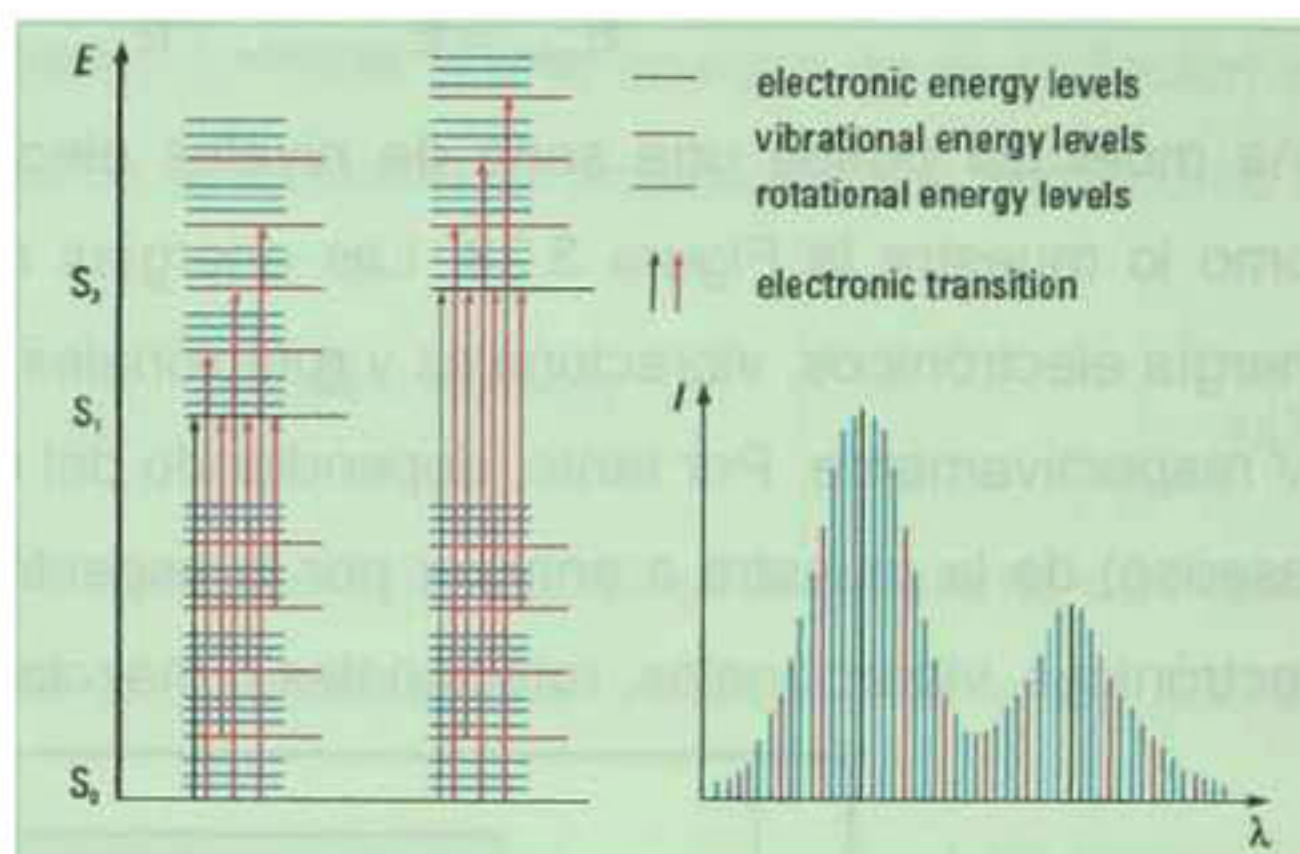
Como ya mencionamos, cuando usamos radiación de luz UV-Vis, los fotones poseen una energía que se encuentra entre 1 y 6 eV; lo cual es suficiente para generar transiciones electrónicas en la muestra.



**Figura 3.24.** Transiciones electrónicas y el espectro de absorción de un átomo.

En el ejemplo más sencillo, el de un átomo, las transiciones electrónicas dan como resultado bandas de absorción muy finas (líneas), marcas muy características de los diferentes niveles de energía de las especies absorbidas. No olvidemos que en la Figura 3.24 se representan las transiciones electrónicas para un átomo, el cual no tiene ninguna perturbación.

Sin embargo, para el caso de moléculas, los niveles de energía vibracionales y rotacionales están superpuestos con los niveles electrónicos. Por lo que, se da una combinación de líneas traslapadas que dan como resultado bandas anchas de absorción (ver Figura 3.25).



**Figura 3.25.** Transiciones electrónicas y el espectro UV-Vis de moléculas de un soluto en una solución acuosa.

Pero si la muestra analizada se encuentra en solución (por ejemplo solución acuosa), el solvente también tiene un efecto sobre el ensanchamiento de las bandas del espectro de absorción; debido a las interacciones solvente-soluto en la solución.

Cuando la luz pasa a través o es reflejada de una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (\$I\_0\$) y la transmitida (\$I\$). La cantidad de luz absorbida también se puede expresar como transmitancia o absorbancia. La transmitancia es usualmente dada en términos de fracción, con valores de 0 a 1; o también en términos de porcentaje y está definida como sigue:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ó} \quad \%T = \left( \frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (48)$$

La absorbancia está definida como:

$$A = -\log T \quad (49)$$

Los valores de absorbancia son usados en muchas aplicaciones, ya que existe una relación de ésta con la concentración del soluto.

### 3.4.1. Interacción de la luz UV-Vis con una película delgada de un material semiconductor.

#### 3.4.1a Transmisión óptica para películas delgadas.

A partir de los espectros de transmisión de las películas podemos obtener varios parámetros, como el índice de refracción ( $n$ ), el espesor ( $\tau$ ), la porosidad de la película, entre otros. En la Figura 3.26 se muestra un espectro de transmisión típico de una película de  $\text{TiO}_2$ . En el cual se observan oscilaciones, lo que nos indica una alta homogeneidad en el espesor de la misma. Se observa que el borde de absorción se encuentra en una longitud de onda de alrededor de 350 nm, es decir que tiene un  $E_g$  de  $\sim 3.5$  eV.

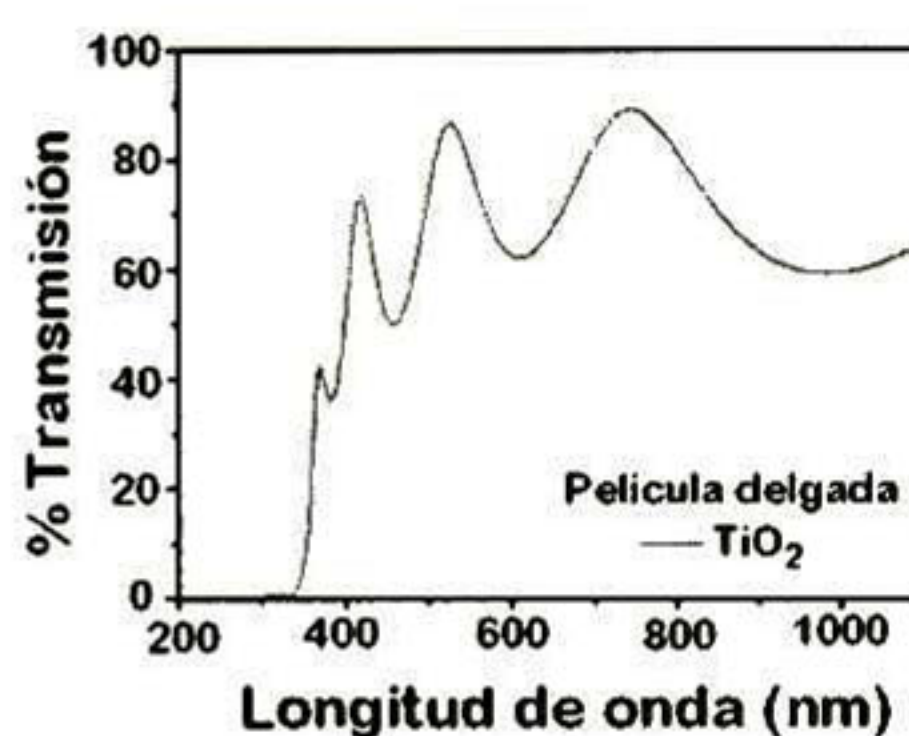


Figura 3.26. Espectro de transmisión de una película de  $\text{TiO}_2$ .

Tomando en cuenta que la incidencia es normal a la superficie de la película, y que se tiene película por ambos lados del sustrato porta-objeto (como la muestra el esquema del Figura 3.27), podemos obtener índice de refracción mediante la siguiente expresión:

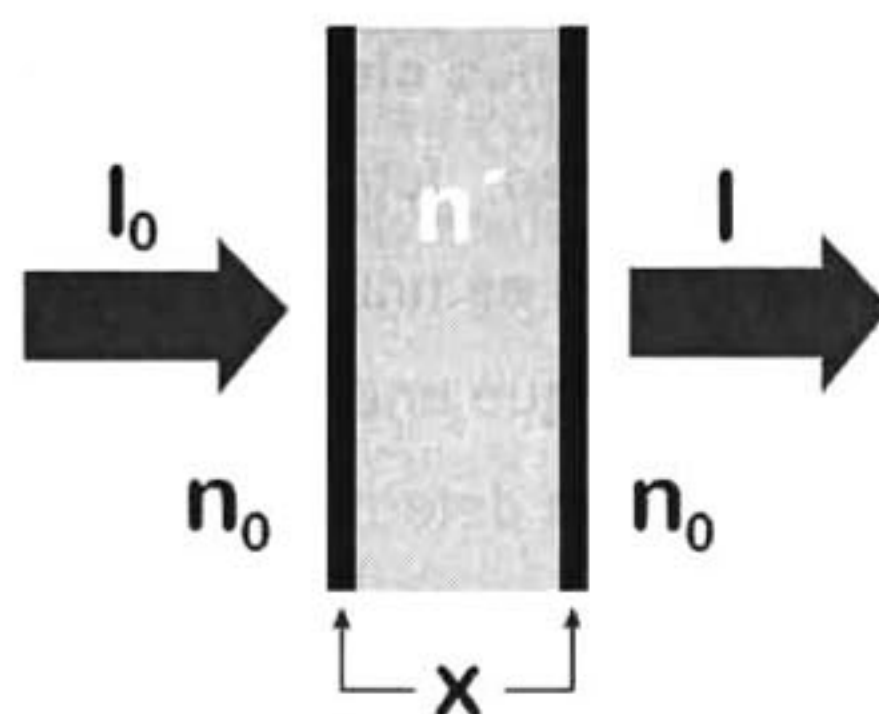


Figura 3.27. Diagrama esquemático de una película depositada por ambos lados del sustrato.



$$x = \frac{-(n_0 + n' - \beta) + \sqrt{(n_0 + n' - \beta)^2 - 4n_0n'}}{2n_0} \quad (50)$$

$$\beta = 4\sqrt{\frac{n'}{T^{1/2}}}$$

dónde:  $n_0$ , es el índice de refracción del aire (= 1),  $n'$  es el índice de refracción del vidrio (=1.5),  $x$  es el índice de refracción de la película ( $x = n$ ), y  $T$  es el valor de la transmitancia entre los valores máximos y mínimos (puede tomar valores entre 0 y 1). A partir de la ec. (50) se obtiene el valor de  $n$ , y se puede calcular el espesor de la película, por medio de la siguiente ecuación<sup>[90]</sup>:

$$\tau = \frac{M(\lambda_0 \lambda_1)}{2n(\lambda_0 - \lambda_1)} \quad (51)$$

donde,  $M$  es el número de máximos o mínimos consecutivos, localizados entre  $\lambda_0$  y  $\lambda_1$ . Una vez conocido el índice de refracción,  $n$ , el porcentaje de porosidad de la película se puede obtener por la siguiente ecuación<sup>[91]</sup>:

$$\text{Porosidad (\%)} = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100 \quad (52)$$

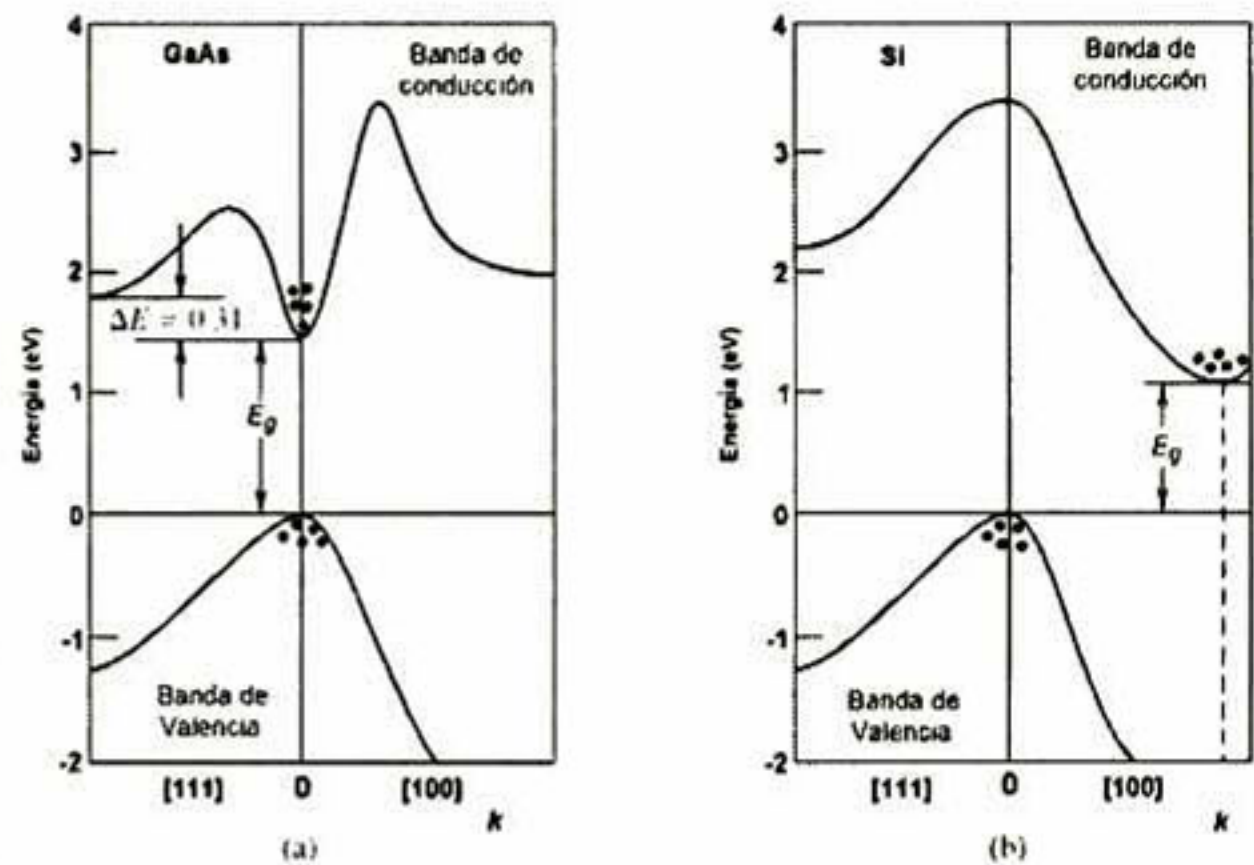
donde,  $n_d$  es el índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa libre de poros ( $n = 2.52$ ).<sup>[92]</sup>

### 3.4.1b Transiciones electrónicas para materiales semiconductores.

Para el proceso fotocatalítico, la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los semiconductores es una propiedad muy importante, ya que dependiendo de este valor podemos saber que energía es necesaria para iniciar la generación de pares  $h^+$  y  $e^-$ . La absorción en una determinada  $\lambda$  se refiere a la transición de un  $e^-$  desde la BV hasta la BC, por la absorción de un fotón.

Como se puede ver en la Figura 3.28a, una transición directa se presenta si el máximo de la BV y el mínimo de la BC tienen el mismo valor de vector de posición en  $k = 0$ . Además, como se debe conservar la cantidad de movimiento, solo los  $e^-$  y  $h^+$  cuyos vectores  $k$  satisfagan la relación  $\bar{k}_n + \bar{k}_p = 0$  pueden interactuar de esta manera.<sup>[93]</sup>

Una transición indirecta (como se ve en la Figura 3.28b) es aquella en la que el mínimo de la BC del material tiene un vector  $k$  diferente de cero, por lo que se requiere además, la absorción de un fonón de la red para llevarse al cabo esta transición.



**Figura 3.28.** Transiciones electrónicas de forma (a) Directa y (b) Indirecta.

La absorción de la radiación también se puede expresar por medio del coeficiente de absorción ( $\alpha$ , el cual es una función de la  $\lambda$ ), el cual se define con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{A}{0.43429 \tau} \quad (53)$$

donde  $A$  es la absorbancia y  $\tau$  es el espesor de la película.

La ec. (53) se emplea para calcular el valor de  $E_g$  de los materiales semiconductores.

La estimación de la energía  $E_g$  para una transición directa, es obtenida con la ayuda de los valores de  $\alpha$  y con la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (54)$$

Para una transición indirecta la relación usada es la siguiente:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) \quad (55)$$

Finalmente el valor de  $E_g$  se obtiene a partir de la gráfica de las ecs. (54) y (55) contra  $h\nu$ . De la gráfica resultante, se toma la parte recta (donde hay un cambio de pendiente),

prolongando una línea hasta interceptar con el eje x para obtener el valor numérico de  $E_g$ .

El valor de  $E_g$  puede ser modificado por medio de impurezas en el material, las cuales pueden generar estados permitidos dentro de la banda prohibida; observándose así un corrimiento del BA hacia longitudes de onda menores. A este fenómeno se le llama efecto *Burstein-Moss*. El corrimiento del BA hacia longitudes de onda menores también se puede deber a tamaños de grano pequeños (<30 nm), esto y las barreras que se forman en las fronteras de grano. También puede ser el origen del confinamiento de electrones, lo que resulta en estados cuánticos en las bandas de valencia y de conducción; lo que lleva a valores de  $E_g$  mayores al esperado.<sup>[94, 95]</sup>

### 3.4.2. Interacción de la luz UV-Vis con la fase líquida.

Como ya se dijo anteriormente, se espera que el espectro de absorbancia de una solución acuosa presente bandas de absorción anchas. En la Figura 3.29 se muestra el espectro de absorción típico de una solución acuosa de azul de metileno (AM); en donde se observan varias bandas anchas en el intervalo de 200 a 750 nm.

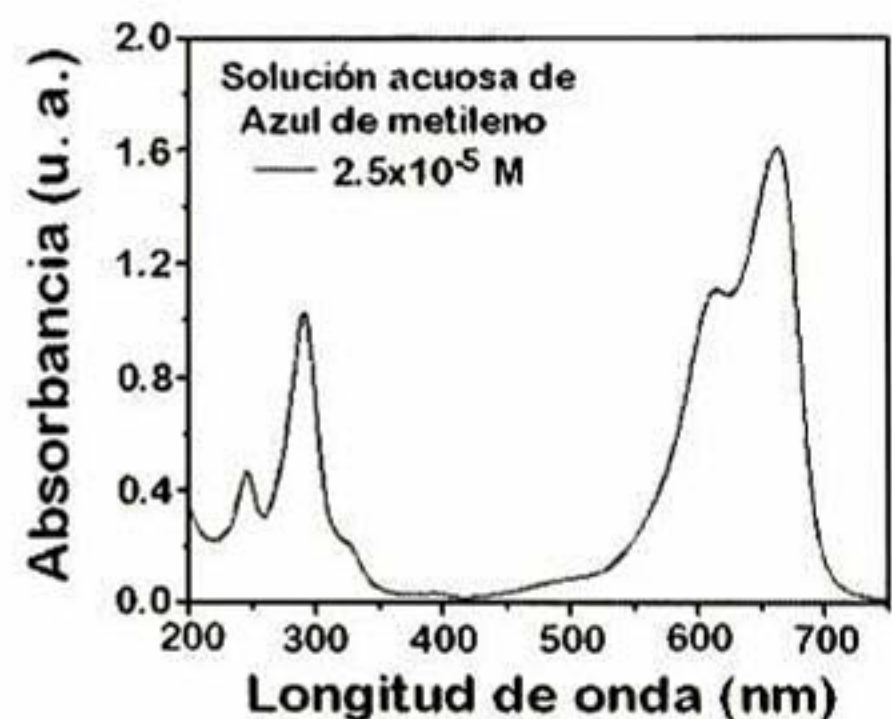
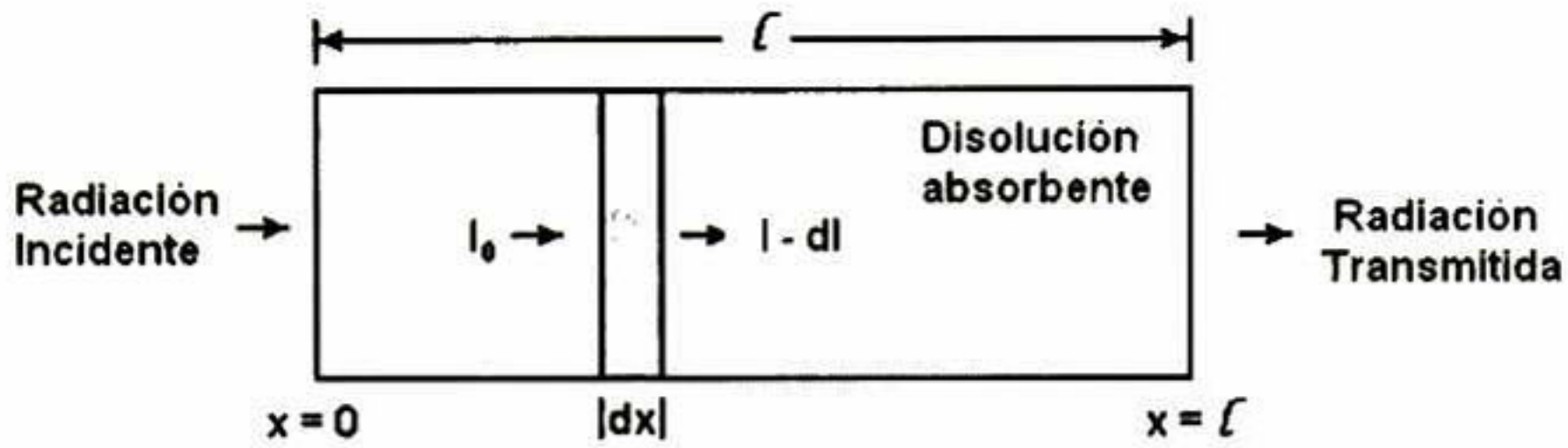


Figura 3.29. Espectro de absorción típico de una solución acuosa de AM.

Cuando se tiene un soluto disuelto en un disolvente, como es el caso de una solución

acuosa de AM, podemos conocer la concentración de la solución por medio de las medidas de absorción con ayuda de la *ley de Lambert-Beer*.<sup>[96]</sup> Esta afirma que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie adsorbente. La fracción de luz que pasa a través de una muestra (transmitancia) se relaciona logarítmicamente (no linealmente) con la concentración de la muestra.



**Figura 3.30.** Diagrama de absorción de la luz, a través de una solución absorbente.

Imaginemos (ver Figura 3.30) que la radiación incidente  $I_0$  pasa a través de una capa infinitesimal de la disolución, de espesor  $dx$ . La disminución de la radiación ( $dl$ ) es proporcional a la potencia incidente ( $I_0$ ), a la concentración de la especie adsorbente,  $c$ , y al espesor de la disolución ( $dx$ ):

$$dl = -\beta \cdot I_0 \cdot c \cdot dx \quad (56)$$

donde  $\beta$  es una constante de proporcionalidad, y el signo menos significa que  $I_0$  disminuye al aumentar  $x$ . La explicación de por qué la disminución de la radiación transmitida es proporcional a la radiación incidente, se puede comprender con un ejemplo numérico. Si de 1000 fotones que inciden en una capa fina de disolución se absorbe uno, es de esperar también que se absorban dos de cada 2000 fotones incidentes. La disminución de fotones es proporcional al flujo de fotones.

La ec. (56) se puede reordenar e integrar para hallar una expresión de  $I_0$ .

$$-\frac{dl}{I} = \beta \cdot c \cdot dx \Rightarrow -\int_{I_0}^I \frac{dl}{I} = \beta \cdot c \int_0^l dx \quad (57)$$

Los límites de integración son  $I = I_0$  cuando  $x = 0$ , y  $I = I$  cuando  $x = l$ ,

$$-\ln I - (-\ln I_0) = \beta \cdot c \cdot l \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \beta \cdot c \cdot l \quad (58)$$

Finalmente, convirtiendo los logaritmos neperianos en decimales, usando la siguiente relación:  $\ln z = (\ln 10)(\log z)$ , se obtiene la *Ley de Beer*.

$$\underbrace{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}_{\text{Absorbancia}} = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10}\right)}_{\text{Constante}=\varepsilon} \cdot c \cdot \ell \Rightarrow A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad (59)$$

La absorbancia es adimensional, pero algunos escriben "unidades de absorbancia" después de la absorbancia. La concentración de la muestra  $c$ , normalmente viene dada en unidades de mol/L (molaridad, M). El paso óptico,  $\ell$ , normalmente se expresa en centímetros. La cantidad  $\varepsilon$  se llama absortividad molar (o coeficiente de absorción) y tiene unidades de  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y así el producto  $\varepsilon \ell c$  es adimensional. La  $\varepsilon$  es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada.

La relación logarítmica de  $I_0/I$  aumenta con la concentración, porque para cada porción infinitesimal del volumen total, la disminución de la radiación transmitida es proporcional a la radiación incidente sobre esa sección. Cuando la luz atraviesa la muestra, la pérdida de radiación disminuye en cada nueva capa, porque también disminuye la magnitud de la radiación incidente que llega a esa capa. La absortividad molar puede valer desde 0 (si la probabilidad de absorción del fotón es 0) hasta aproximadamente  $10^5 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (cuando la probabilidad del fotón se acerca a 1). Esta ley se aplica a la radiación monocromática y es válida exactamente para disoluciones diluidas ( $\leq 0,01 M$ ) de la mayoría de las sustancias.

En disoluciones concentradas, las moléculas de soluto interaccionan entre sí debido a su proximidad. Cuando las moléculas del soluto se acercan unas a otras, sus propiedades (entre las que se encuentra la absortividad molar) cambian. A concentraciones muy altas, los solutos se convierten prácticamente en disolvente. Las propiedades de una molécula no son exactamente las mismas en diferentes disolventes. Los solutos de una disolución que no absorben también pueden interaccionar con las especies absorbentes y alterar la absortividad.

Si la molécula absorbente participa en un equilibrio químico que depende de la concentración, la absortividad cambia con la concentración.

### 3.5. Espectrometría de masas.

Una de las técnicas de caracterización, usada para la identificación de compuestos en fase gaseosa para cuantificar compuestos conocidos y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas, es la espectrometría de masas. La detección de compuestos puede ser llevada al cabo con cantidades realmente pequeñas (algunos pmoles) de muestra y obtener información característica como el peso y en algunas veces la estructura del analito. En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para efectuar la ionización.

El instrumento utilizado para la medición de las masas de moléculas individuales, que han sido convertidas en iones, es el espectrómetro de masas. Un espectrómetro de masas no mide directamente la masa molecular, si no que mide la relación masa/ carga de los iones formados, a partir de las moléculas. Los espectrómetros tienen siete componentes principales: un sistema de entrada, una fuente de iones, un analizador de masas, un detector, un sistema de vacío, un sistema de control y un sistema de datos. El sistema de entrada, junto con la fuente de iones y el tipo de analizador de masas, definen el tipo de espectrómetro y las capacidades del sistema. Ver la Figura 3.31.

Los instrumentos usados están compuestos de una combinación de sistemas de entrada, fuente de iones, y analizadores de masas (Tabla 3.1)

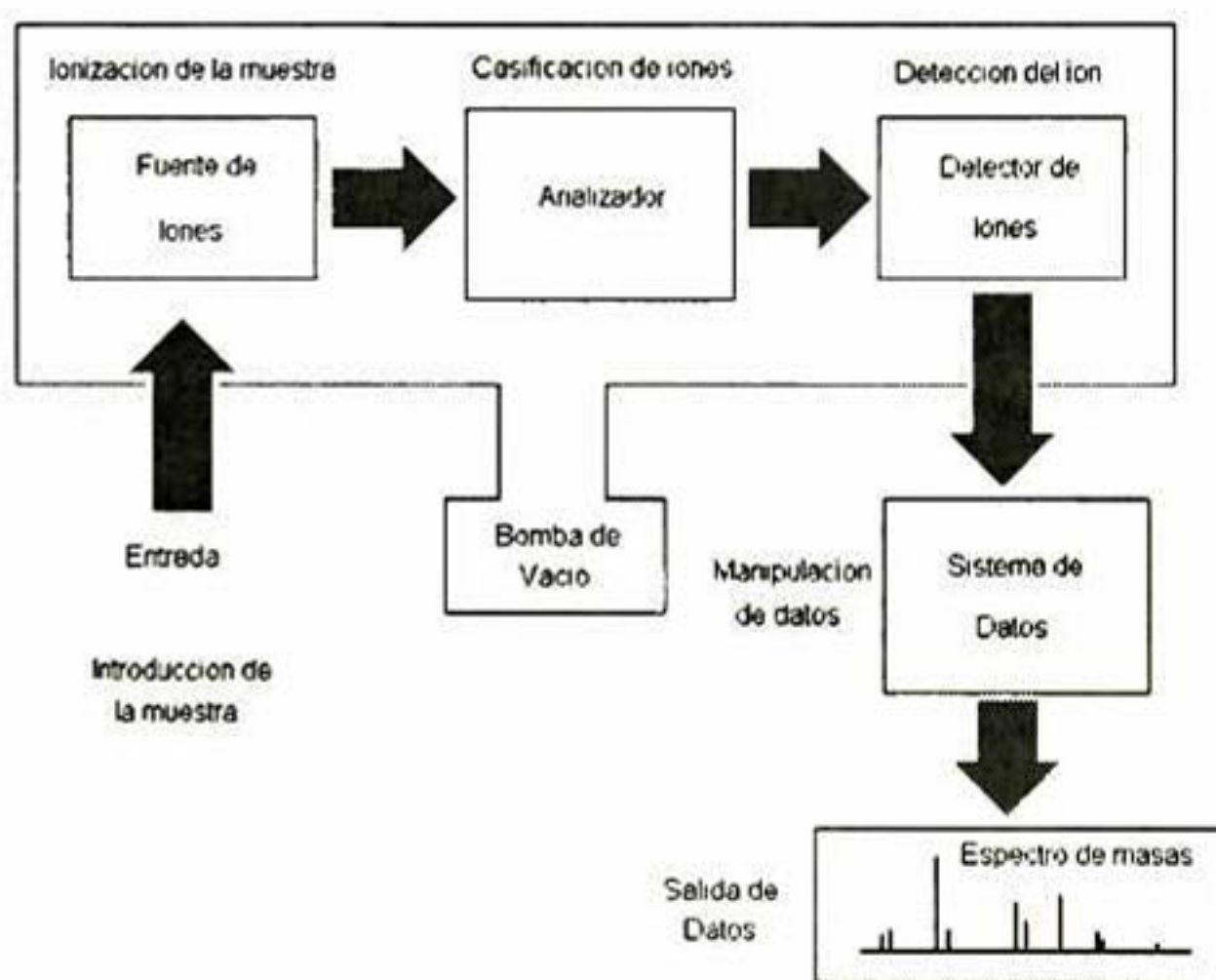


Figura 3.31. Componentes básicos de un espectrómetro de masas.

**Tabla 3.1.** Variantes de los componentes del sistema de espectrometría de masas.

COMPONENTE	VARIANTES
Sistema de entrada	1. Directo. 2. Columna capilar cromatografica liquida.
Fuente de iones	1. Impacto electrónico. 2. Ionización química. 3. Ionización de campo. 4. Deserción de campo. 5. Bombardeo con átomos rápidos. 6. Electrospray, incluyendo nanospray y microspray. 7. Matrix-assisted laser desorption (MALDI)
Analizador de masas	1. Cuadrupolo. 2. Trampa de iones (Ion-trap). 3. Tiempo de vuelo (Time-of-flight TOF). 4. Analizador FT-ICR

En nuestro caso se analizaran cada uno de los componentes presentes en el espectrómetro de masas que se utilizó en este trabajo de tesis.

### 3.5.1. Componentes del espectrómetro de masas.

**3.5.1a Entrada de la muestra.** La muestra es introducida en fase líquida, dentro de un reactor sellado herméticamente, la cual es evaporada a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Posterior a la evaporación, la muestra es introducida al sistema de vacío.

**3.5.1b Método de ionización: Impacto electrónico.** También llamado ionización electrónica es un método clásico de generación de iones en espectrometría de masas. La muestra es introducida dentro de la fuente de ionización, que está al vacío ( $< 1 \times 10^{-7}$  torr) y subsecuentemente ionizada por colisiones con flujo de electrones (a 70 eV).



Los electrones para este proceso son generados por emisión térmica de un filamento caliente (de tungsteno). Los electrones son acelerados al aplicar un potencial entre el

filamento y la muestra. El haz de electrones cruza la fuente de iones, afectando a las moléculas neutras que provienen de la muestra. La corriente típica del filamento es de  $1 \times 10^{-4}$  Amp.

El proceso de impacto electrónico causa mucha fragmentación de las moléculas lo cual puede tener ventajas en la deducción de la estructura (ver Figura 3.32). El mecanismo de formación de iones para la especie AB es la siguiente:

1.  $AB + e^{-*} \rightarrow A^{+} + B^{-} + e^{-}$
2.  $AB + e^{-*} \rightarrow A^{+} + B^{\circ} + 2e^{-}$
3.  $AB + e^{-*} \rightarrow [AB^{+**}] + 2e^{-}$  seguido de  $[AB^{+**}] \rightarrow AB^{+^{\circ}}$
4.  $AB + e^{-*} \rightarrow [AB^{2+**}] + 3e^{-}$  seguido de  $[AB^{2+**}] \rightarrow A^{+} + B^{+}$  (muy baja abundancia)
5.  $AH + e^{-*} \rightarrow AH^{+} + e^{-}$  seguido de  $AH^{+} + AH \rightarrow [AH + H]^{+} + A^{-}$

donde: \* = Especies de alta energía, ° = Radicales y " = Intermediarios de vida corta.

En 1 y 2 se indican las especies de mayor abundancia, las cuales sufren fragmentación instantánea. En 3 se indican las especies de abundancia media. En 4 se indican las especies de abundancia muy baja. Y en 5 se indican las especies que pueden formarse a altas presiones.

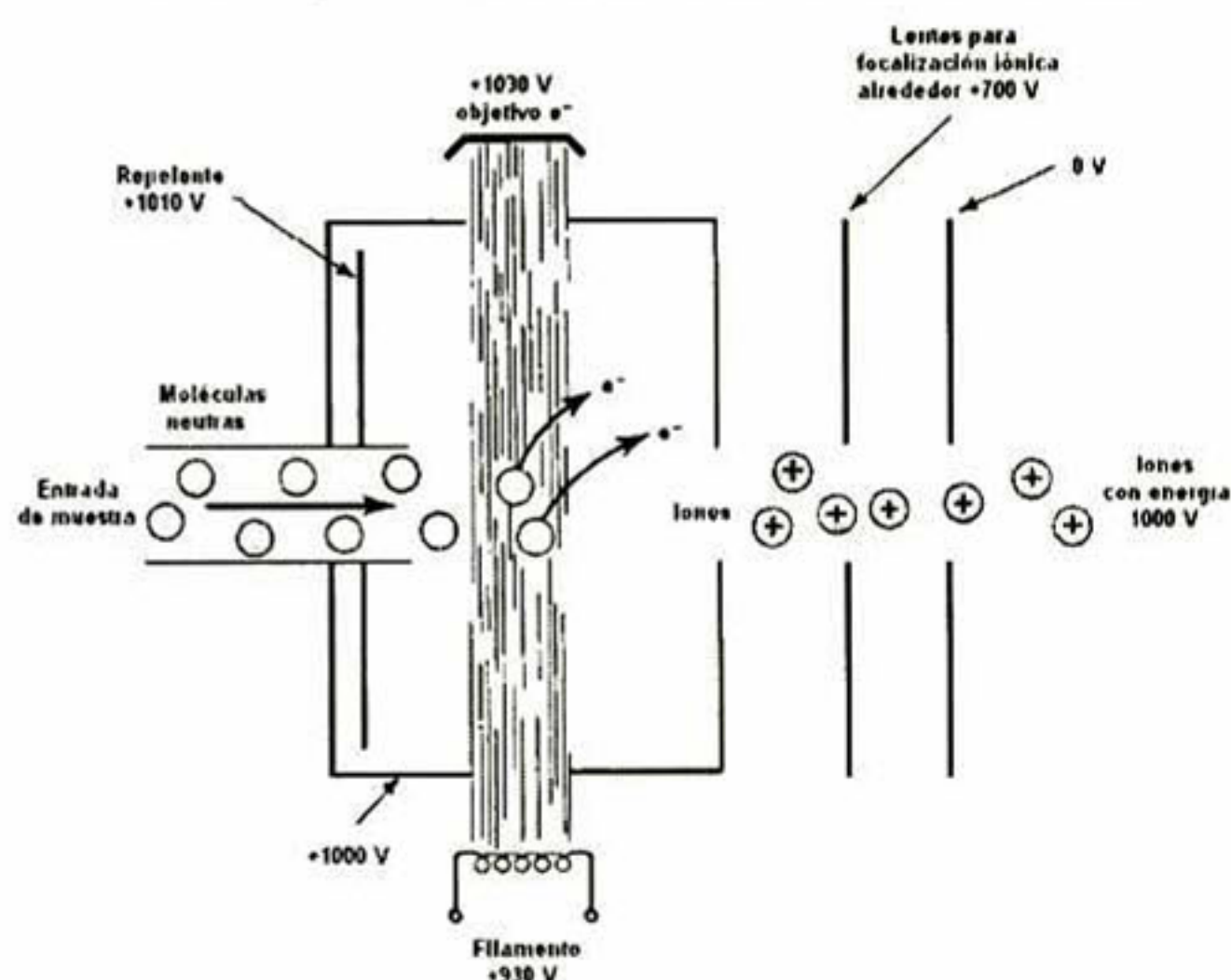


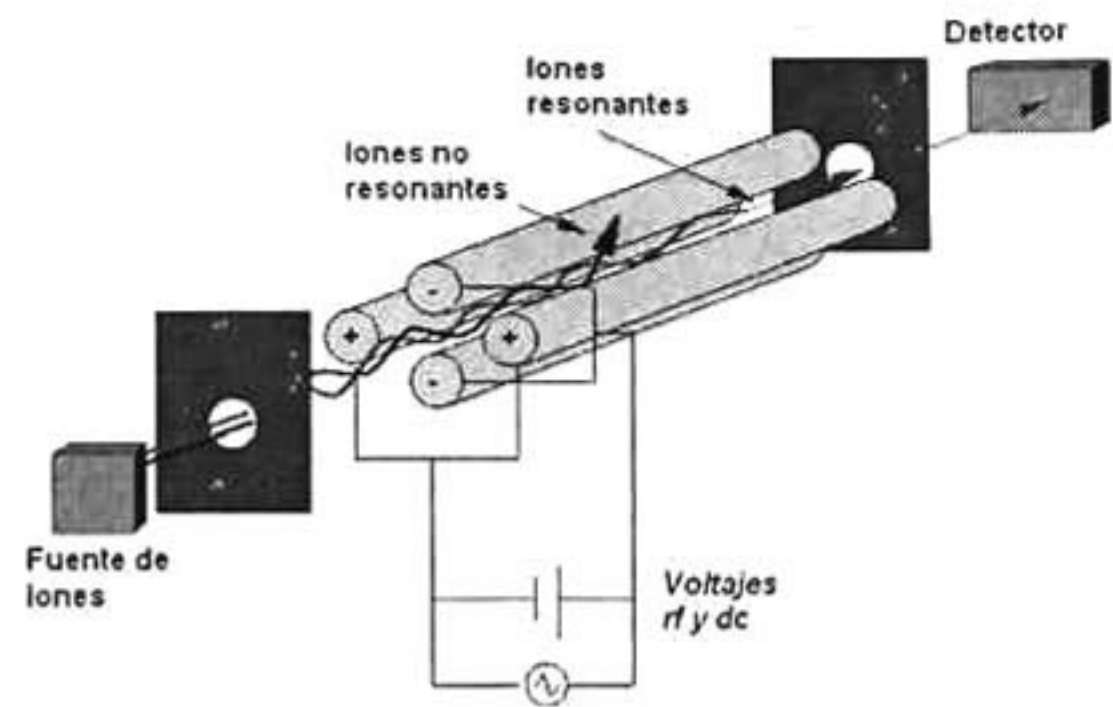
Figura 3.32. Ionización de la muestra, a la entrada del EM.

**3.5.2c Analizador de iones: Cuadrupolo.** Este es, probablemente el analizador de masas más utilizado, ya que además de su alto desempeño analítico combina facilidad de uso. Este tipo de analizador está compuesto de cuatro barras, organizadas paralelamente como dos grupos de dos barras conectadas eléctricamente (Figura 3.33). Una combinación de voltajes de radiofrecuencia (*rf*) y de corriente directa (*dc*) son aplicados a cada par de barras, este arreglo simétrico permite producir campos



hiperbólicos. Superficies diagonalmente opuestas están conectadas junto a las fuentes de voltaje de  $rf$  y de  $dc$ . Los iones se extraen de la fuente de iones y son acelerados (5-15 V) dentro del espacio central formado por el cuadrupolo a lo largo del eje longitudinal hacia el detector.

El filtro cuadrupolo  $m/z$  es probado al modificar la magnitud del voltaje de  $rf$  y manteniendo  $dc$  a una proporción fija. El poder de resolución es establecido por la relación de los voltajes de  $rf$  y de  $dc$ . Las trayectorias de los iones a través del espacio central de las barras es complicado, y para cada par de voltajes solo iones de un valor  $m/z$  específico evitarán colisionar con las barras y



**Figura 3.33.** Analizador tipo cuadrupolo.

pasaran el filtro cuadrupolo a través del eje Z hasta alcanzar el detector. Todos los demás iones chocarán con la superficie del cuadrupolo a estos valores de  $rf$  y  $dc$ . El espectro de masas completa puede ser obtenido, ya que se hace un barrido desde un valor de voltaje mínimo preestablecido hasta un máximo, pero manteniendo la relación  $dc/rf$  constante.

Una exploración rigurosa de la trayectoria de los iones a través del filtro cuadrupolo incluye un gran número de variables físicas que afectan los campos eléctricos instantáneos y que a su vez afectan a los iones. Para un filtro de masas hiperbólico clásico, el potencial de distribución ( $\phi$ ) a cualquier tiempo ( $t$ ) es descrito por la siguiente ecuación:

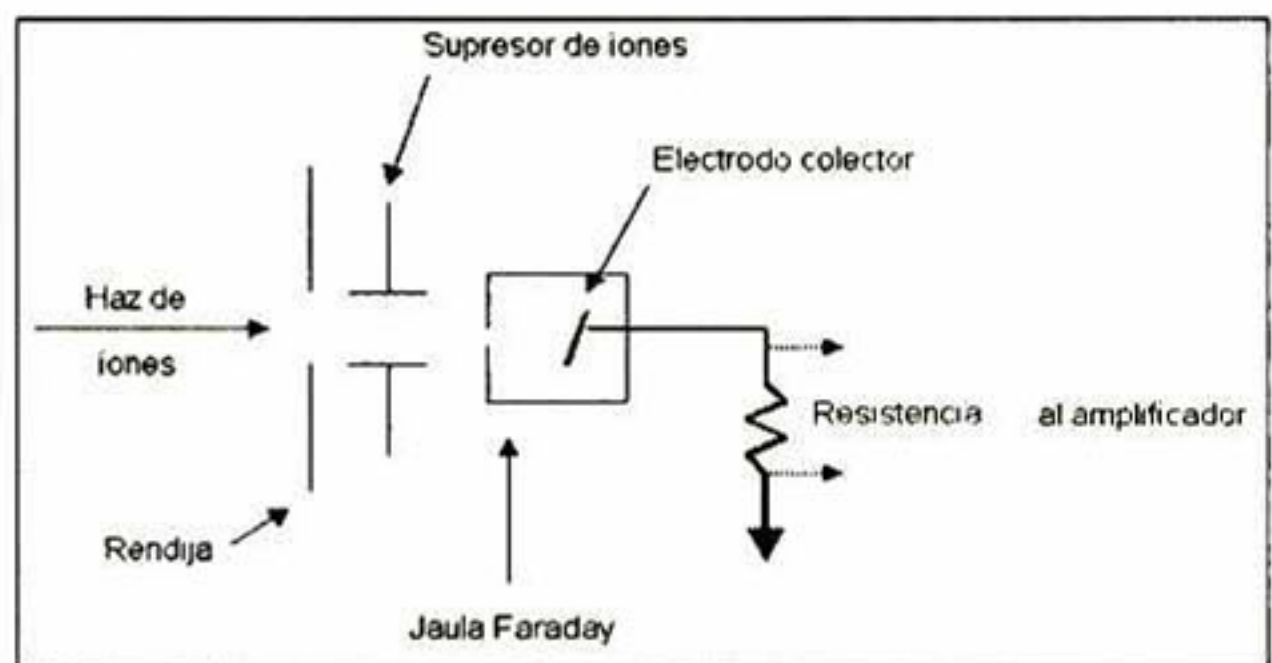
$$\phi = (U + V \cos(\omega t)) \left( \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \right) \quad (60)$$

donde  $x$  y  $y$  son las distancias a lo largo de los ejes de coordenadas,  $r_0^2$  es la distancia desde el eje  $z$  a cualquiera de las superficies del cuadrupolo,  $\omega$  es la frecuencia angular

$(2\pi f)$  de la corriente alterna aplicada (AC),  $V$  es la magnitud de la señal  $rf$  aplicada, y  $U$  es la magnitud del potencial  $dc$  aplicado a las superficies.

El analizador cuadrupolo ofrece alta reproducibilidad, además de costos relativamente bajos de manejo y mantenimiento del sistema, pero puede llegar a tener una resolución limitada por no adaptarse a algunos métodos de ionización. Este analizador está frecuentemente acoplado a un sistema de cromatografía de gases/espectrómetro de masas (GC/MS) y cromatografía líquida/espectrómetro de masas (LC/MS).

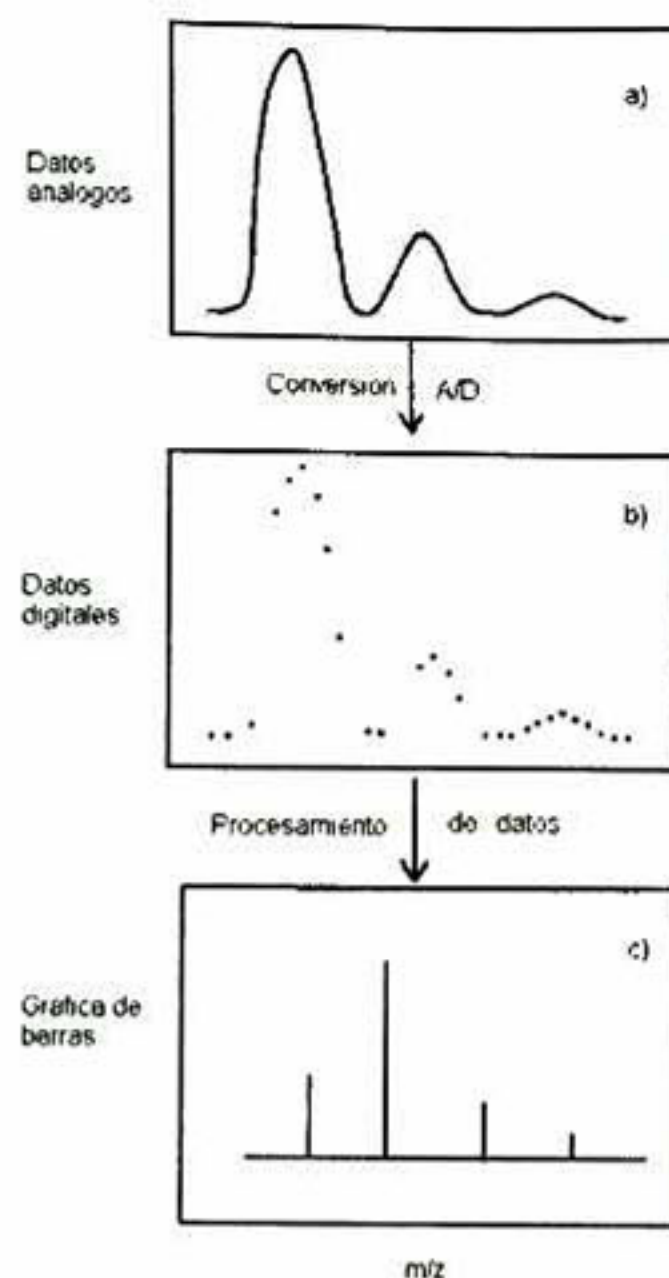
**3.5.2d Detector de iones: Copa Faraday.** Este es un detector eléctrico convencional. Los iones positivos que impactan sobre el colector son neutralizados por electrones después de pasar a través de una resistencia. La caída de voltaje en la resistencia de acuerdo a un estándar es la medición de la corriente del ion. La señal del voltaje de la resistencia es entonces amplificada por un amplificador DC o por un electrómetro. El pequeño electrodo de metal que intercepta los iones positivos está montado en una jaula de Faraday (Figura 3.34).



**Figura 3.34.** Jaula o copa Faraday.

La corriente del ion medida y amplificada es directamente proporcional al número de iones y al número de cargas de los iones. La respuesta de la copa Faraday es independiente de la energía, la masa, o la naturaleza química de los iones. Este tipo de detector es simple, barato, resistente y fiable. Posee alta precisión, sensibilidad y produce poco ruido de salida. La principal desventaja es que tiene un gran retraso inherente a la simplificación del sistema. Por esto es que se utiliza para mediciones precisas o de corrientes de iones poco cargados y no debe ser usado para realizar mediciones rápidas (por ejemplo en sistemas GC/MS).

**3.5.2e Adquisición y procesamiento de datos.** La salida análoga del detector es típicamente una señal de voltaje que varía en función del tiempo, esta es convertida a una señal digital por medio de un convertidor análogo-digital. Los datos digitales son procesados y almacenados en el CPU de una computadora. El sistema de datos almacena solo la información de los picos del espectro de masas (valor de  $m/z$  y la intensidad) para cada análisis. Estos datos son entonces procesados para producir diferentes representaciones al interpretar y procesar los datos por medio de la computadora. Los datos procesados son entonces desplegados ya sea en el monitor o impresos en formato de gráfica de barras. Ver Figura 3.35.



**Figura 3.35.** Diagrama de procesamiento de datos. a) Señal análoga. b) Señal procesada. c) Datos procesados mediante software y obtención del espectro de masas.

### 3.6. Espectroscopia infrarroja.

La región del infrarrojo (IR) del espectro abarca la radiación con números de onda ( $\bar{\nu}$ ) comprendidos entre  $12,800 \text{ cm}^{-1}$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda ( $\lambda$ ) de  $780 \text{ nm}$  a  $1 \times 10^6 \text{ nm}$ . Desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.<sup>[97]</sup> En la Tabla 3.2 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

**Tabla 3.2.** Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Intervalo de $\lambda$ (nm)	Intervalo de $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cercano	780 a 2,500	12,800 a 4,000
Medio	2,500 a 50,000	4,000 a 200
Lejano	50,000 a $1 \times 10^6$	200 a 10
La más utilizada	2,500 a 15,000	4,000 a 670

La radiación en el infrarrojo (RI) no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o rayos X. La absorción de la RI se limita así, en gran parte, a las especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber la RI, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de un movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno a la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de la carga alrededor de una molécula como el ácido clorhídrico (HCl) no es simétrica, ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por lo tanto, el HCl posee un momento dipolar significativo y se dice que es una molécula polar. Dado que la molécula de HCl vibra, se produce una constante variación del momento dipolar, lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación.

Cuando se trata de especies homonucleares como el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, o Cl<sub>2</sub>, el momento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o la rotación y, como consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo.

**3.6.1. Transiciones rotacionales.** La energía necesaria para que un cambio de los niveles rotacionales ocurra, es muy pequeña y corresponde a radiaciones de 100 cm<sup>-1</sup> o menos.

Dado que los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En los líquidos o sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas originando un espectro continuo.

### 3.6.2. Transiciones vibracionales/rotacionales (V/R).

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio.

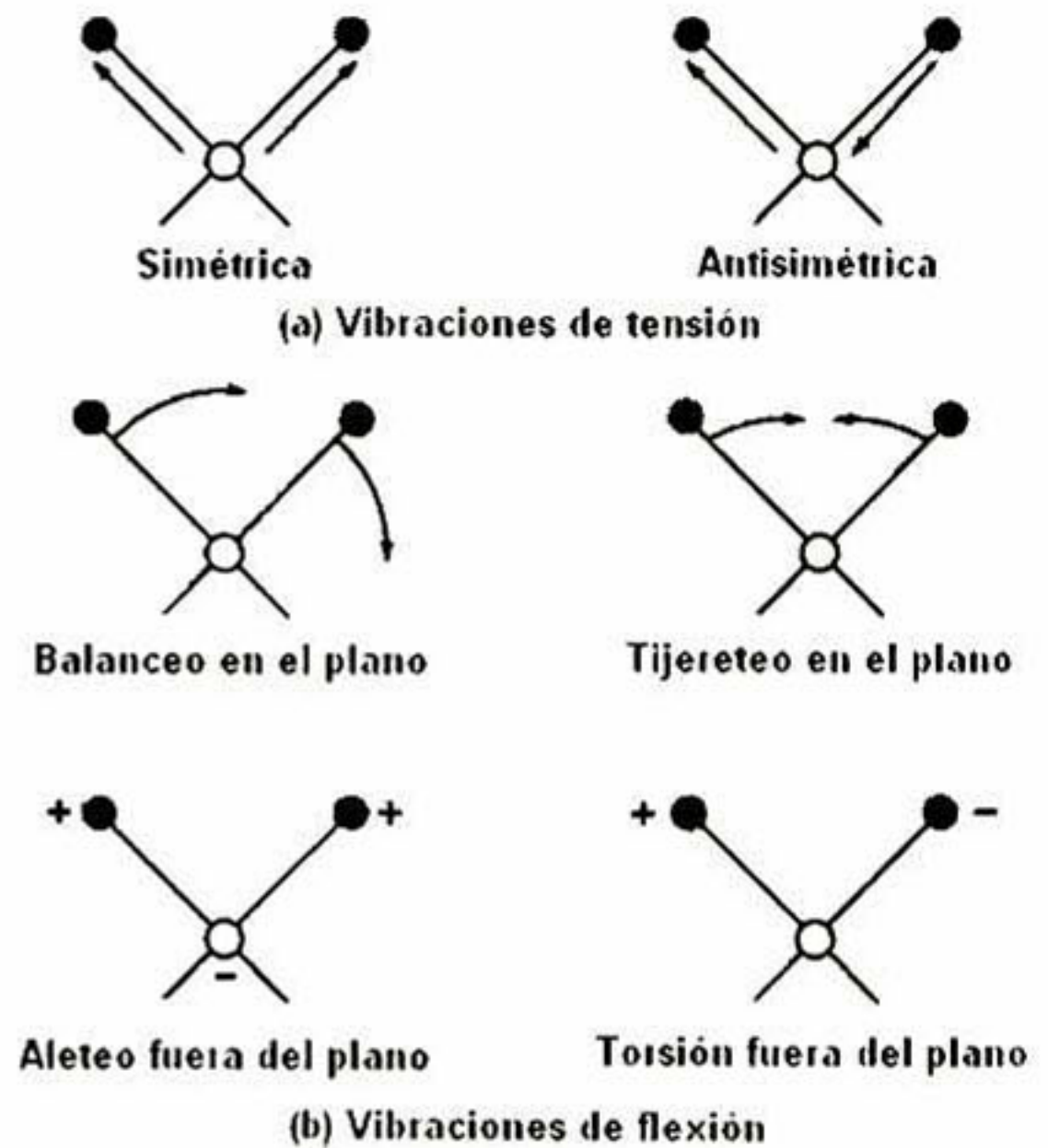
#### 3.6.2a Tipos de vibraciones moleculares. Las posiciones relativas de los átomos en

una molécula no son exactamente fijas, sino fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula.

Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil (si no imposible) un análisis de esta clase no solo a causa de del gran número de centros vibracionales que presentan las moléculas grandes; sino también por las interacciones que

aparecen entre algunos centros y que se deben de tener en cuenta.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibración: *de tensión* y *de flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 3.36.



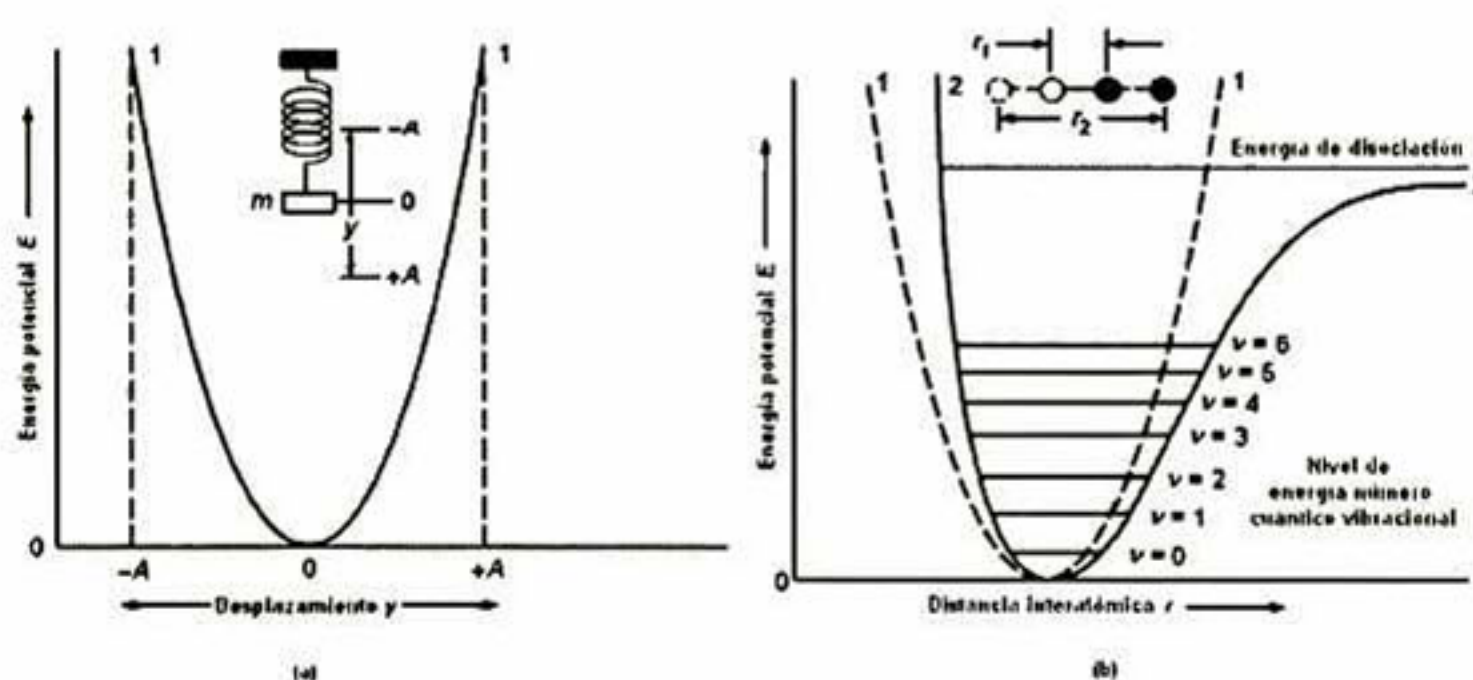
**Figura 3.36.** Tipos de vibraciones moleculares, Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la Figura 3.36. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas.

Para el tratamiento de las vibraciones moleculares, primero se tomarán en cuenta las vibraciones asiladas representadas por un modelo mecánico sencillo denominado el oscilador armónico (OA). A continuación se exponen las modificaciones de la teoría del OA necesarias para describir un sistema molecular. Por último, se consideran los efectos de las interacciones vibracionales en los sistemas moleculares.

### 3.6.3. Modelo mecánico de la vibración de tensión en una molécula diatómica.

Las características de una vibración de tensión entre dos átomos, se puede aproximar a las de un modelo mecánico que consta de dos masas unidas mediante un resorte. La perturbación de una de estas masas a lo largo del eje del resorte produce una vibración denominada movimiento armónico simple.



**Figura 3.37.** Diagrama de la energía potencial. Curva 1, oscilador armónico. Curva 2, oscilador anarmónico.

Considérese en primer lugar la vibración de una única masa unida a un resorte que cuelga de un objeto móvil (véase la Figura 3.37a). Si esta masa es desplazada una distancia  $y$  de su posición de equilibrio al aplicar una fuerza a lo largo del eje del

resorte, la fuerza restauradora  $F$  es proporcional al desplazamiento (ley de Hooke). Esto es:

$$F = -ky \quad (61)$$

Donde  $k$  es la constante de la fuerza, que depende de la rigidez del resorte. El signo negativo indica que  $F$  es la fuerza restauradora. Esto significa que la dirección de la fuerza se opone a la dirección del desplazamiento. Así, la fuerza tiende a que la masa recupere su posición original.

### 3.6.3a Energía potencial de un OA.

Cuando la masa se encuentra en reposo (en su posición de equilibrio), tanto a la masa como al resorte se les asigna una energía potencia ( $E$ ) arbitraria, igual a cero. Sin embargo, al comprimir o extender el resorte, la  $E$  del sistema aumenta en una cantidad igual al trabajo requerido para desplazar la masa. Por ejemplo, si la masa se desplaza de su posición  $y$  a  $(y + dy)$ , el trabajo, y por lo tanto la variación de  $E$  es  $dE$ , y será igual a la fuerza multiplicada por la distancia  $dy$ . Así:

$$dE = -F dy \quad (62)$$

Combinando las ecs. (61) y (62), se obtiene

$$dE = kydy$$

Integrando entre la posición de equilibrio ( $y = 0$ ) e  $y$ , resulta

$$\begin{aligned} \int_0^E dE &= k \int_0^y ydy \\ E &= \frac{1}{2}ky^2 \end{aligned} \quad (63)$$

La curva de  $E$  para un oscilador armónico simple (OAS), obtenida a partir de la ec. (63), es una parábola como la representada en la Figura 3.37a. Donde el cero es la posición de equilibrio.

### 3.6.3b Frecuencia de la vibración.

El movimiento de la masa en función del tiempo  $t$  se puede deducir, según la mecánica clásica, con ayuda de la segunda ley de Newton. Esta establece que

$$F = ma$$

Donde  $m$  es la masa y  $a$  su aceleración. Como la aceleración es la segunda derivada de la distancia con respecto al tiempo. De este modo,

$$a = \frac{d^2y}{dt^2}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ec. (61) se obtiene

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \quad (64)$$

La solución de esta ecuación debe de ser una función periódica tal que su segunda derivada sea igual a la función original multiplicada por  $-(k/m)$ . Una función coseno adecuada cumple con este requisito. De esta forma, el desplazamiento instantáneo de la masa a un tiempo  $t$  se puede escribir como

$$y = A \cos 2\pi\nu_m t \quad (65)$$

Donde  $\nu_m$  es la *frecuencia natural* de vibración y  $A$  es la amplitud máxima del movimiento. La segunda derivada de la ec. (65) es

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2\nu_m^2 A \cos 2\pi\nu_m t \quad (66)$$

Sustituyendo las ecs. (65) y (66) en la ec. (64) resulta

$$A \cos 2\pi\nu_m t = \frac{4\pi^2\nu_m^2 m}{k} A \cos 2\pi\nu_m t$$

La frecuencia natural de la oscilación es entonces

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (67)$$

donde  $\nu_m$  es la *frecuencia natural* del oscilador mecánico. Aunque depende de la constante de fuerza del resorte y de la masa del cuerpo unido a él, la frecuencia natural es *independiente* de la energía comunicada al sistema; los cambios de energía sólo provocan una variación de la amplitud  $A$  de la vibración. Ahora bien, con la ecuación que se acaba de deducir podemos modificarla para describir el comportamiento de un sistema constituido por dos masas  $m_1$  y  $m_2$  unidas por un resorte. En este caso, sólo es necesario sustituir la masa  $m$  por la *masa reducida*  $\mu$  que vale



$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (68)$$

Por lo tanto, la frecuencia de la vibración para este sistema viene dada por

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (69)$$

### 3.6.3c Vibraciones moleculares.

Normalmente, se hace la aproximación de que el comportamiento de una vibración molecular es análogo al modelo mecánico que se acaba de describir. De esta forma, la frecuencia de la vibración molecular se calcula mediante la ec. (69) sustituyendo las masas  $m_1$  y  $m_2$  en la ec. (68) por las masas de los átomos para obtener  $\mu$ ;  $k$  se convierte en la constante de fuerza del enlace químico, que es una medida de la rigidez.

### 3.6.4. Tratamiento cuántico de las vibraciones.

Las ecuaciones de la mecánica clásica, tal como se han utilizado hasta ahora, no describen completamente el comportamiento de las partículas con dimensiones atómicas. Por ejemplo, la naturaleza cuantizada de las energías vibracionales moleculares y de otras energías atómicas y moleculares no aparece en estas ecuaciones. Sin embargo, es posible emplear el concepto del oscilador armónico simple para deducir las ecuaciones de onda de la mecánica cuántica. Las soluciones de estas ecuaciones para las energías potenciales tienen la forma siguiente

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (70)$$

donde  $h$  es la constante Planck, y  $n$  es el *número cuántico vibracional*, que sólo puede tomar valores enteros positivos (incluyendo el cero). Por lo tanto, en contraste con la mecánica clásica, en la que los osciladores pueden presentar cualquier energía potencial positiva, la mecánica cuántica establece que los osciladores sólo pueden presentar determinadas energías discretas. Es interesante observar que el termino (

$\sqrt{k/\mu}/2\pi$  aparece tanto en las ecuaciones mecánicas como en las cuánticas; sustituyendo la ec. (69) en la ec. (70), se tiene

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu_m \quad (71)$$

donde  $\nu_m$  es la frecuencia vibracional del modelo clásico.

Supóngase ahora que puedan producirse transiciones entre los niveles de energía vibracional mediante la absorción de una radiación, siempre que la energía de la radiación coincida exactamente con la diferencia de niveles de energía  $\Delta E$  entre los estados cuánticos vibracionales y siempre que la vibración cause una variación del dipolo. *Esta diferencia es idéntica para cualquier par de niveles adyacentes*, puesto que  $n$  en las ecs. (70) y (71) sólo puede tomar valores enteros; es decir

$$\Delta E = h \nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (72)$$

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado fundamental ( $n = 0$ ) y, por tanto, a partir de la ec. (71)

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_m$$

La promoción al primer estado excitado ( $n = 1$ ) de energía

$$E_1 = \frac{3}{2} h \nu_m$$

Requiere una radiación de energía

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) h \nu_m = h \nu_m$$

La frecuencia de la radiación  $\nu$  que producirá este cambio es *idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace*  $\nu_m$ . Es decir,

$$E_{\text{radiación}} = h \nu = \Delta E = h \nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La radiación se puede expresar en número de onda, como sigue

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (73)$$

donde  $\bar{\nu}$  es el número de onda, en  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a un pico de absorción,  $k$  es la constante de fuerza del enlace en newton por metro (N/m),  $c$  es la velocidad de la luz en  $\text{cm/s}$ , y la masa reducida  $\mu$ , que se define mediante la ec. (68), tiene unidades de kg.

### 3.6.5. Reglas de selección.

De acuerdo con las ecs. (71) y (72), la energía para una transición del nivel de energía 1 al 2, o del nivel 2 al 3, deberá coincidir con la de la transición del nivel 0 al 1. Además, la teoría cuántica demuestra que las únicas transiciones que pueden tener lugar son aquellas en las que el número cuántico vibracional cambia en una unidad; es decir, la denominada *regla de selección* establece que  $\Delta n = \pm 1$ . Dado que los niveles vibracionales están igualmente espaciados, para una vibración molecular determinada sólo tendría que observarse un pico de absorción.

### 3.6.6. Oscilador anarmónico.

Hasta ahora, se ha considerado el oscilador armónico desde el punto de vista de la mecánica clásica y de la mecánica cuántica. La energía potencial de un oscilador de este tipo cambia periódicamente al fluctuar la distancia entre las masas (Figura 3.37a). Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo es evidente que ésta es una descripción imperfecta de la vibración molecular.

En teoría, las ecuaciones de onda de la mecánica cuántica permiten deducir curvas de energía potencial más correctas para las vibraciones moleculares. Sin embargo, la complejidad matemática de estas ecuaciones limita su aplicación cuantitativa tan sólo a los sistemas más sencillos. Desde un punto de vista cualitativo, las curvas han de tener la forma anarmónica que se muestra en la curva 2 de la Figura 3.37b. Estas curvas se apartan del comportamiento armónico en distintos grados, dependiendo de la naturaleza del enlace y de los átomos implicados.

La oscilación anarmónica conduce a desviaciones de dos clases. A números cuánticos más altos,  $\Delta E$  se hace menor (véase la curva 2, Figura 3.37b), y la regla de selección no se cumple rigurosamente; como resultado, se observan transiciones de  $\Delta n = \pm 2$  o  $\pm 3$ . Estas transiciones son las responsables de la aparición de *los sobretonos* a frecuencias correspondientes al doble o triple de la frecuencia de la línea fundamental; a menudo la intensidad de estas líneas de absorción es baja, y los picos no llegan a observarse.

### 3.6.6a Modos de vibración.

Comúnmente en las moléculas sencillas, diatómicas y triatómicas, es posible deducir el número y las clases de vibraciones y si estas vibraciones provocarían una absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces; para estas moléculas, la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectros de infrarrojo resulten muy difíciles o imposible de analizar.

El número de vibraciones posibles en una molécula poliatómica se puede calcular como sigue. Si se necesitan tres coordenadas para localizar un punto en el espacio, para fijar  $N$  puntos se requieren tres coordenadas para cada una, o sea un total de  $3N$ . Cada coordenada corresponde a un grado de libertad para uno de los átomos en una molécula poliatómica; por ese motivo, si una molécula contiene  $N$  átomos, se dice que tiene  $3N$  grados de libertad (GL).

Para definir el movimiento de una molécula, se ha de considerar (1) el movimiento de translación del centro de gravedad, (2) el movimiento de rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad, y (3) el movimiento de cada uno de sus átomos con respecto a los otros átomos, o en otras palabras, sus vibraciones individuales.

Para definir el movimiento de translación se requieren tres coordenadas y este movimiento requiere tres GL de los  $3N$ . Para describir la rotación de la molécula en su conjunto se necesitan otros tres GL. Los restantes  $3N-6$  GL están relacionados con el movimiento interatómico y, por lo tanto, representan el número de vibraciones posibles en la molécula. Una molécula lineal es un caso especial, porque por definición todos los átomos se encuentran en una sola línea recta. En este caso no es posible la rotación

alrededor del eje del enlace, y son suficientes dos GL para describir el movimiento rotatorio. Así, el número de vibraciones para una molécula lineal es de  $3N-5$ . Cada una de las  $3N-6$  o  $3N-5$  vibraciones se denomina un *modo normal*.

Cuatro factores son los que tienden a producir menos picos de absorción experimentales que los previstos teóricamente a partir del número de modos normales. Se encuentran un menor número de picos cuando (1) la simetría de las moléculas es tal que una vibración particular no produce cambios en el dipolo; (2) las energías de dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas; (3) la intensidad de absorción es tan baja que no es detectable por los medios ordinarios; o (4) la energía vibracional se encuentra en una región de longitudes de onda que cae fuera del intervalo de trabajo del instrumento.

### **3.6.6b Acoplamiento vibracional.**

La energía de una vibración, y por consiguiente, la longitud de onda de su pico de absorción, puede verse afectada (o estar acoplada) por otros osciladores de la molécula. Algunos factores influyen en el grado de estos acoplamientos.

1. Tan sólo hay un fuerte acoplamiento entre vibraciones de tensión cuando en las dos vibraciones hay un átomo común.
2. La interacción entre las vibraciones de flexión requiere un enlace común entre los grupos que vibran.
3. El acoplamiento entre una vibración de tensión y una de flexión puede ocurrir si el enlace que sufre la tensión forma uno de los lados del ángulo que varía en la vibración de flexión.
4. La mayor interacción tiene lugar cuando las energías individuales de los grupos acoplados son aproximadamente iguales.
5. Se observa poca o ninguna interacción entre grupos separados por dos o más enlaces.
6. El acoplamiento requiere que las vibraciones permanezcan al mismo grupo de simetría.

### 3.6.7. Espectrometría de reflectancia totalmente atenuada (ATR).

La espectroscopia de reflexión interna<sup>[98]</sup> es una técnica que permite la obtención de espectros infrarrojos de muestras que presentan alguna dificultad, como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos.

#### 3.6.7a Principios del método.

Cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso, se produce una reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. Teórica y experimentalmente se ha demostrado que durante el proceso de reflexión, el haz se comporta como si penetrase una cierta distancia en el medio menos denso, antes de reflejarse.<sup>[99]</sup> La profundidad de penetración depende de la longitud de onda de la radiación incidente, del índice de refracción de los dos materiales, y del ángulo que forma el haz incidente con la interfase. La radiación que penetra se denomina *onda evanescente*. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Este fenómeno se conoce como reflectancia totalmente atenuada, conocido por sus siglas en inglés como, ATR.

#### 3.6.7b Instrumentación ATR.

La Figura 3.38 muestra el dispositivo utilizado para las medidas del ATR. Como se puede apreciar en la figura superior, la muestra (en este caso, un sólido) se coloca sobre las caras opuestas de un material cristalino transparente con un alto índice de refracción; a menudo se emplea una mezcla cristalina de bromuro de talio/yoduro de talio, y también placas de

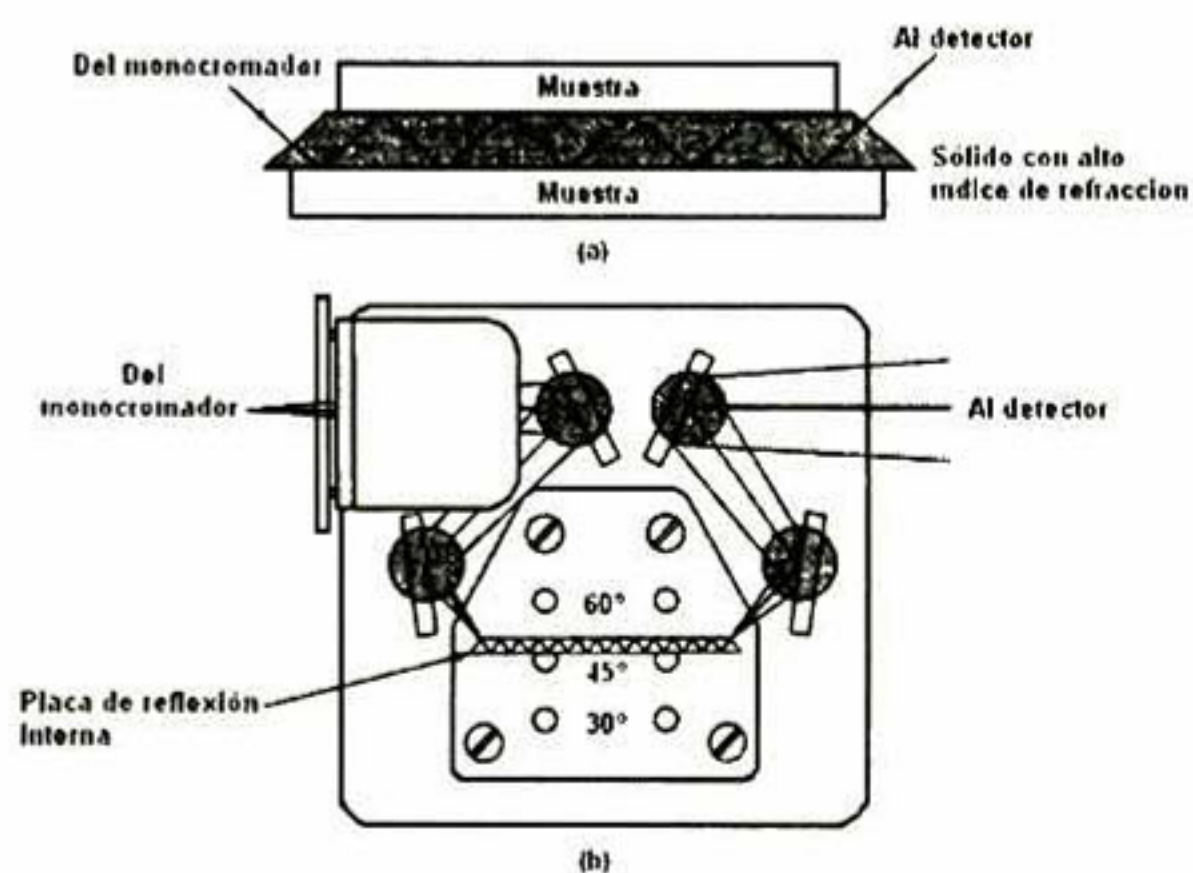


Figura 3.38. Dispositivo ATR.

seleniuro de germanio y zinc. Ajustando adecuadamente el ángulo incidente, la radiación experimenta múltiples reflexiones internas antes de pasar del cristal al detector. En cada una de esas reflexiones tiene lugar la absorción y la atenuación.

En la Figura 3.38b se muestra un esquema de la óptica del adaptador, disponible comercialmente, que se sitúa en el compartimento de las cubetas de la mayoría de los espectrómetros de infrarrojo y permite las medidas de la ATR. Obsérvese que se puede elegir el ángulo de incidencia entre  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  o  $60^\circ$ . También se puede disponer de cubetas para muestras líquidas.

Una de las ventajas de la espectroscopia de ATR es que, con una mínima preparación, se puede obtener fácilmente los espectros de absorción de una gran variedad de tipos de muestras. Se pueden estudiar hilos, fibras, y tejidos comprimiendo las muestras sobre el cristal denso. De una forma semejante se pueden manipular pastas, polvos o suspensiones.

Cabe mencionar, que esta técnica es utilizada para la medición de espectros de absorción ATR, de películas delgadas obtenidas en este trabajo.

### 3.7. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja.<sup>[100]</sup>

Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general  $90$  grados) con un espectrómetro adecuado. A lo más, las intensidades de las líneas Raman son el  $0.001$  por  $100$  de intensidad de la fuente y; en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo.

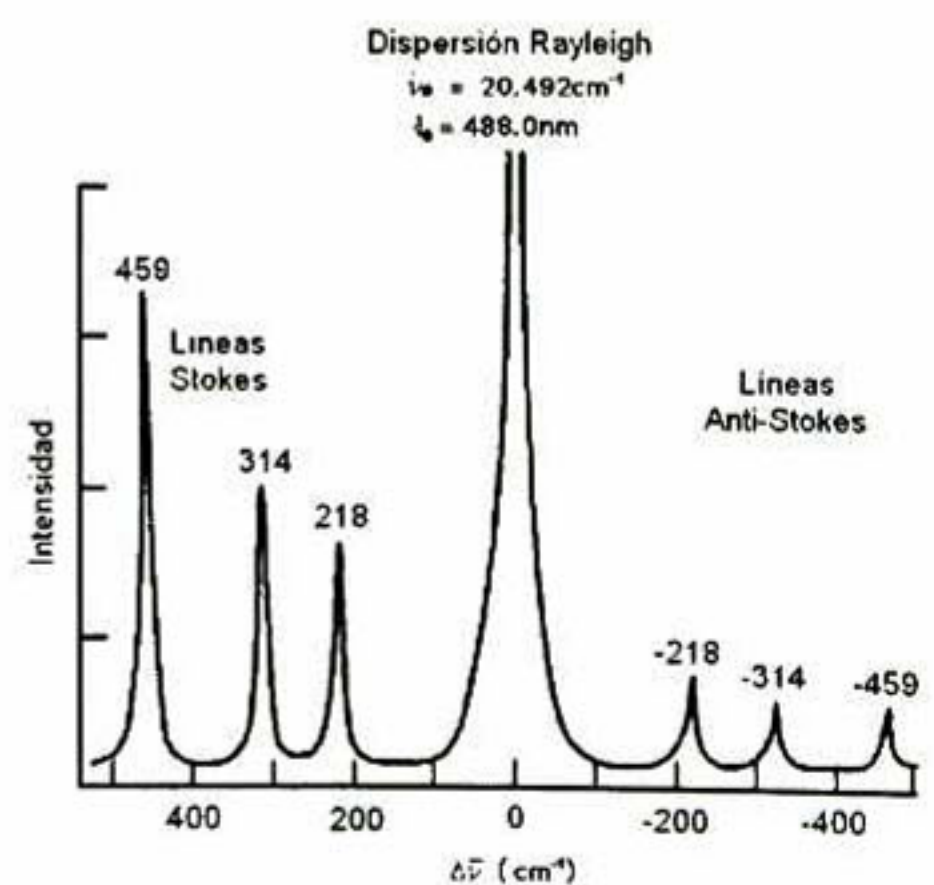


Figura 3.39. Espectro Raman del  $\text{CCl}_4$ .

### 3.7.1. Excitación de los espectros Raman.

La Figura 3.39 representa una parte de un espectro Raman, obtenida al irradiar una muestra de tetracloruro de carbono con un intenso haz de un láser de argón de longitud de onda de 488 nm ( $20.492 \text{ cm}^{-1}$ ).

La radiación emitida es de tres tipos: dispersión *Stokes*, dispersión *anti-Stokes* y dispersión *Rayleigh*. La última, cuya longitud de onda coincide con la de la fuente de excitación, significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos.

Como es usual en los espectros Raman, en la abscisa de la Figura 3.39 se representa el desplazamiento del número de onda  $\Delta\bar{\nu}$ , que se define como la diferencia, en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), entre la radiación observada y la de la fuente. Obsérvese que hay tres picos Raman a cada lado del pico Rayleigh, y que el modelo de desplazamiento es idéntico en ambos lados. Es decir, en las líneas Stokes se encuentran a unos números de onda *inferiores* al del pico Rayleigh en 218, 314 y 459  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los picos anti-Stokes aparecen en números de onda superiores al de la fuente en 218, 314 y 459  $\text{cm}^{-1}$ . Se debería subrayar que también se pueden encontrar líneas adicionales a  $\pm 762$  y  $\pm 790 \text{ cm}^{-1}$ . Es bastante general que las líneas anti-Stokes sean apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas Stokes. Por esta razón sólo se suele utilizar la parte Stokes del espectro.

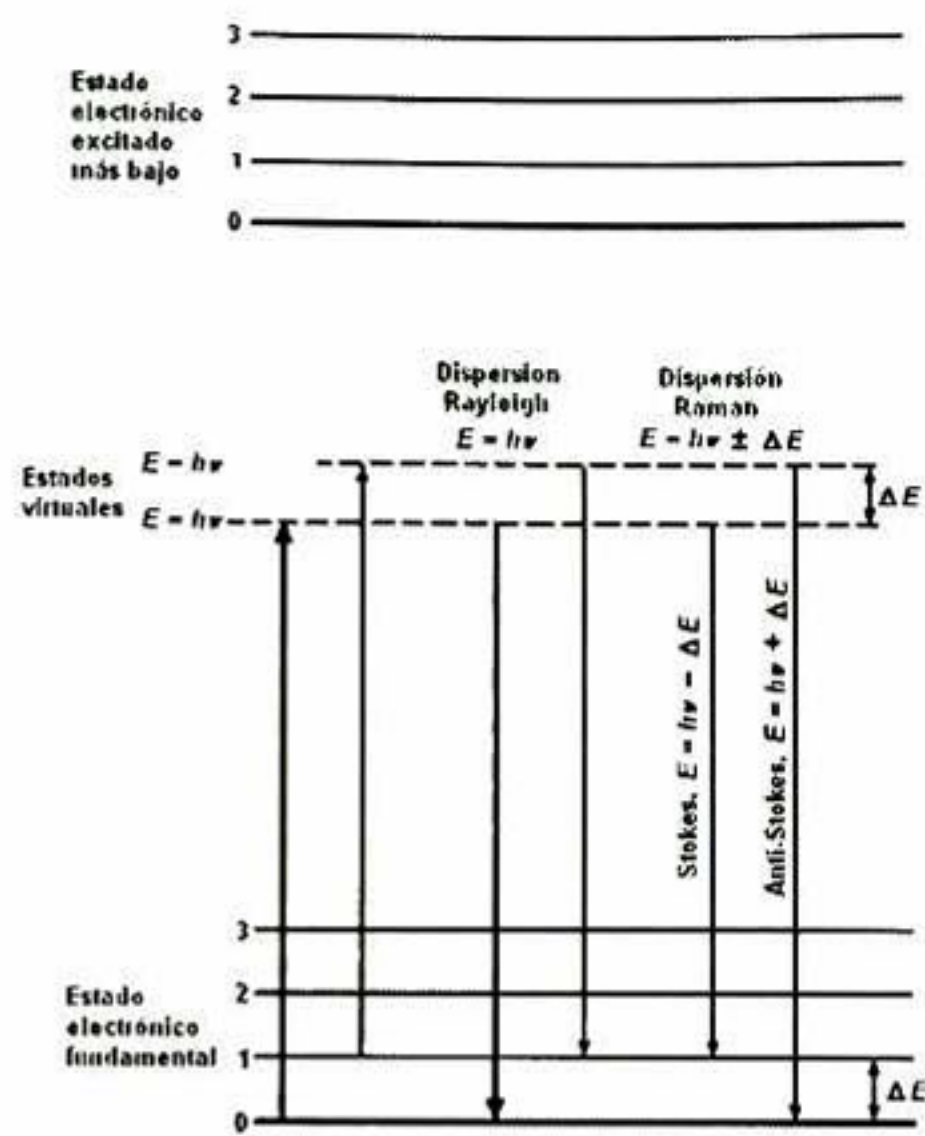
Es importante apreciar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. De este modo, se deben observar unos espectros de desplazamiento idénticos para el tetracloruro de carbono sin importar que la excitación se realice con un láser de kriptón (488 nm), uno de helio/neón (632.8 nm), o uno de Nd:YAG (1,064 nm).

### 3.7.2. Mecanismo de la dispersión Raman y Rayleigh.

En la espectroscopia Raman, la excitación espectral se realiza, por lo general, con radiación cuya longitud de onda está muy lejana de los picos de absorción del analito. El diagrama de niveles de energía de la Figura 3.40 proporciona una visión cualitativa del origen de la dispersión Raman y Rayleigh.



La flecha gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón  $h\nu$ . Es importante apreciar que el proceso indicado *no está cuantizado*; y por lo tanto, en función de la frecuencia de la radiación de la fuente, la energía de la molécula puede tomar, cualquiera de los infinitos valores o *estados virtuales* entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado que se muestra en la parte superior del diagrama. La segunda flecha, más fina, muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel de vibracional del estado electrónico fundamental. A temperatura ambiente, la fracción de moléculas que se encuentran en este estado es pequeña. De este modo, como se indica por la anchura de las flechas, la probabilidad de que ocurra este proceso es mucho menor.



**Figura 3.40.** Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.

Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión Rayleigh. De nuevo, el cambio más probable se indica por una flecha más gruesa. Obsérvese que en la dispersión Rayleigh no se pierde energía. Como consecuencia, las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula se dice que son *elásticas*.

Por último, en la parte derecha se representan los cambios de energía que producen la emisión Stokes y la anti-Stokes. Las dos difieren de la radiación Rayleigh en la frecuencia correspondiente a  $\pm \Delta E$ , la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental. Obsérvese que si el enlace fuera activo en el infrarrojo, la energía de su absorción sería también  $\Delta E$ . Por tanto, el *desplazamiento de la frecuencia* Raman y la *frecuencia del pico* de absorción en el infrarrojo tienen la misma magnitud. Por último, debe indicarse que la relación entre las intensidades anti-Stokes y Stokes aumenta con

la temperatura porque, en estas circunstancias, es mayor la fracción de moléculas en el primer estado excitado vibracional.

### 3.7.3. Modelo ondulatorio de la dispersión Raman y Rayleigh.

Se considera un haz de radiación con una frecuencia  $\nu_{ex}$ , que incide sobre una disolución de un analito. El campo eléctrico de esta radiación se puede describir por la ecuación

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (74)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud de la onda. Cuando el campo eléctrico de la radiación interacciona con la nube electrónica de un enlace del analito, induce un momento dipolar  $p$  en el enlace, que viene dado por

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (75)$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad que se denomina *polarizabilidad* del enlace; esta constante es una medida de la deformabilidad del enlace cuando se encuentra en un campo eléctrico.

Para que un enlace sea Raman activo,  $\alpha$  del enlace ha de variar en función de la distancia entre los núcleos, de acuerdo con la ecuación

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (76)$$

donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad del enlace a una distancia internuclear de equilibrio  $r_{eq}$  y  $r$  es la separación internuclear en un instante dado. El cambio en la separación internuclear varía con la frecuencia de la vibración  $\nu_v$ , según

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (77)$$

donde  $r_m$  es la separación internuclear máxima en relación con la posición de equilibrio. Sustituyendo la ec. (77) en la ec. (76) se obtiene

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (78)$$

Sustituyendo la ec. (78) en la ec. (75) se puede obtener una expresión para el momento dipolar inducido  $p$ . De la forma,

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0 r_m \left( \frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_\nu t) \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (79)$$

Con ayuda de identidades trigonométricas, se obtiene

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos [2\pi(\nu_{ex} - \nu_\nu)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos [2\pi(\nu_{ex} + \nu_\nu)t]$$

Donde el primer término de esta ecuación representa la dispersión Rayleigh, que tiene lugar a una frecuencia de excitación  $\nu_{ex}$ . El segundo y el tercer término de la ecuación corresponden a las frecuencias de Stokes y anti-Stokes de  $\nu_{ex} - \nu_\nu$  y  $\nu_{ex} + \nu_\nu$ , respectivamente. En este caso, la frecuencia de excitación ha sido modulada por la frecuencia vibracional del enlace. Es importante resaltar que la dispersión Raman *requiere* que la polarizabilidad de un enlace varíe en función de la distancia, es decir, para que aparezca una línea Raman,  $\frac{\partial\alpha}{\partial r}$  en la ecuación, ha de ser mayor que cero.

Se ha subrayado que, para un enlace determinado, el *desplazamiento* de energía observado en un experimento Raman debería ser idéntico a la energía de su banda de absorción en el infrarrojo, siempre que los modos de vibración implicados sean activos tanto en la absorción en el infrarrojo como en la dispersión Raman.

No es sorprendente encontrar diferencias entre un espectro Raman y uno infrarrojo si se considera que los mecanismos básicos, aunque dependen de los mismos modos vibracionales, surgen de procesos que son mecanísticamente diferentes. La absorción en el infrarrojo requiere que un modo de vibración de la molécula experimente un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga asociada con él. Sólo entonces, la radiación de la misma frecuencia puede interaccionar con la molécula y promocionarla a un estado vibracional excitado. Por el contrario, la dispersión Raman implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada; es decir, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce la relajación y reemisión. Debido a esta diferencia fundamental en el mecanismo, la actividad Raman de un modo vibracional determinado puede diferir

marcadamente de su actividad en el infrarrojo. Por ejemplo, una molécula homonuclear como el nitrógeno, el cloro o el hidrógeno, no tiene momento dipolar. Así, no puede haber absorción de la radiación con frecuencia igual a la de la vibración. Por otra parte la polarizabilidad del enlace entre los dos átomos de estas moléculas varía periódicamente en fase con las vibraciones de tensión, llegando al máximo cuando la separación es máxima, y al mínimo cuando el acercamiento es el mayor posible. Por ello, se obtiene un desplazamiento Raman cuya frecuencia corresponde a la del modo vibracional.

En un espectro Raman el tamaño de los picos difiere debido a que la probabilidad de las transiciones es distinta para los dos mecanismos.

#### **3.7.4. Intensidad de los picos Raman normales.**

La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende de la forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo, además de otros factores. En ausencia de la absorción, la potencia de la emisión Raman aumenta con la cuarta potencia de la frecuencia de la fuente; sin embargo, pocas veces puede aprovecharse esta ventaja debido a la probabilidad de que la radiación ultravioleta origine una fotodescomposición.

Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de la especie activa. Desde este punto de vista, la espectroscopia Raman se parece más a la fluorescencia que a la absorción, donde la relación entre la intensidad y la concentración es logarítmica.

#### **3.7.5. Fuentes típicas de excitación.**

Las fuentes utilizadas en la espectroscopia Raman moderna son casi siempre láseres debido a su alta intensidad, necesaria para producir dispersión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir con una relación señal/ruido razonable. En la Tabla 3.3 se enumeran cinco de los láseres más utilizados en la espectroscopia Raman.

**Tabla 3.3.** Algunas fuentes láser comunes en espectroscopia Raman.

<b>Tipo de fuente</b>	<b>Longitud de onda, nm</b>
Ion argón	488.0 o 514.5
Ion kriptón	530.9 o 647.1
Helio/neón	632.8
Láser de diodos	782 o 830
Nd/YAG	1.064

4. DETALLES

EXPERIMENTALES.



## **4.1. Preparación de substratos.**

Existen algunos factores que influyen en la obtención de una película delgada de un óxido semiconductor, algunos de estos son la adherencia y la homogeneidad; los cuales dependen en gran medida del tipo de substrato en que se desea depositar la película, así como de la limpieza previa que se le practique a éste.

Para la realización de este trabajo se utilizaron como substratos, vidrios porta-objetos, a los cuales se les realizaron los siguientes procedimientos de limpieza: el de desengrasado y el ataque químico. El desengrasado de los substratos, es para asegurarnos de retirar el polvo y grasa de la superficie, y consta de dos etapas: en la primera los substratos son lavados con jabón neutro y una esponja (que no raye el vidrio), son enjuagados con agua corriente, y luego con agua destilada. En la segunda etapa, los substratos son acomodados en cajas coplin, las cuales son inundadas con mezcla crómica; y se dejan en esta solución durante 24 hrs.

El procedimiento de ataque químico se realiza para preparar la superficie de los substratos y permitir una buena adherencia del material a depositar. Los substratos son colocados en vasos de precipitado (de 600 ml) con una solución de ácido nítrico diluido (3 partes de agua por una de  $\text{HNO}_3$ ), este arreglo es calentado hasta pocos grados por debajo del punto de ebullición de la solución durante 3 horas. Al final del ataque químico, los substratos se enjuagan con agua destilada, luego con etanol y posteriormente son almacenados en un frasco de vidrio con etanol. El almacenamiento puede durar algunos meses, siempre y cuando el nivel del etanol no sea demasiado bajo y descubra a los substratos, ya que estos se pueden manchar y se tendría que empezar de nuevo todo el procedimiento de limpieza.

## **4.2. Preparación de las soluciones precursoras.**

Utilizando la técnica de sol-gel, se prepararon 4 soluciones precursoras para obtener películas delgadas (PDs) de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y películas multicomponentes. Cabe

mencionar que las soluciones se obtuvieron usando síntesis novedosas desarrolladas en nuestro grupo de trabajo.

Las relaciones molares usadas en la preparación de la solución precursora para la obtención de  $\text{TiO}_2$ , son las siguientes: en relación con un mol de isopropóxido de titanio, se necesitan 36.46, 0.4692 y 3 moles de etanol, ácido nítrico y agua respectivamente.

En el caso de la solución precursora usada para la obtención de  $\text{CdO}$ , las relaciones molares son: en relación con un mol de acetato de cadmio (Ac. de Cd) dihidratado, se necesitan 46 (y 33), 0.2 y 0.5 moles de metanol, glicerol y trietilamina respectivamente.

Para el caso de la solución precursora de  $\text{ZnO}$ , las relaciones molares, fueron: en relación con un mol de acetato de zinc (Ac. de Zn), se necesitan 2.5, 0.15, 5.92 y 2 moles de etilenglicol, glicerol, 1-propanol y trietilamina respectivamente.

En el caso de la solución precursora del  $\text{SnO}_2$ , las relaciones molares fueron las siguientes: en base a un mol de dicloruro de estaño (Sn) dihidratado, se necesitan 40, 0.2 y 0.35 moles de etanol, glicerol y trietilamina, respectivamente.

Para la solución precursora de las películas multicomponentes de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ , se mezclaron las soluciones precursoras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CdO}$  en una relación molar de  $R_{\text{Cd}} = \text{Ti}/\text{Cd} = 40/60 = 0.67$  Para la solución precursora de las películas multicomponentes de  $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , se mezclaron soluciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  en una relación molar de  $R_{\text{Zn}} = \text{Ti}/\text{Zn} = 33/67 = 0.49$ .

Para calcular los volúmenes necesarios de los reactivos, además de las relaciones molares, fueron necesarios los valores de los pesos moleculares y densidades de cada uno de los compuestos químicos usados en la preparación de las soluciones precursoras.



**Tabla 4.1.** Valores de los pesos moleculares, fórmulas químicas, densidades y marcas de los reactivos involucrados en la preparación de las soluciones precursoras.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular (gr/mol)r	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Marca
Isopropóxido de Ti	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	284.86	0.955	Aldrich
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	0.79	Merck
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	63.01	1.41	J. K. Baker
Agua desionizada	H <sub>2</sub> O	18.00	1.0	---
Ac. de Cd dihidratado	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cd•2H <sub>2</sub> O	266.52	---	J. K. Baker
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.79	J. K. Baker
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92.1	1.23	Merck
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19	0.73	Merck
Ac. de Zn dihidratado	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn•2H <sub>2</sub> O	219.49	---	Merck
Etilenglicol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	62.07	1.11	Merck
1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60.1	0.802	J. K. Baker
Dicloruro de Sn dihidratado	SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	225.63	---	---

La manera de preparar las soluciones precursoras varía dependiendo del óxido que se desea obtener. A continuación se presenta una breve descripción del procedimiento.

Para el caso de la síntesis del TiO<sub>2</sub>, es necesario preparar la solución en una atmósfera controlada. Por esta razón se utilizó una caja de acrílico (ver Figura 4.1) con un diseño apropiado para mantener una atmósfera de nitrógeno gas (N<sub>2</sub>) con flujo constante durante todo el proceso de preparación de la solución. Cabe mencionar que el flujo de gas debe iniciarse 15 minutos antes de la preparación



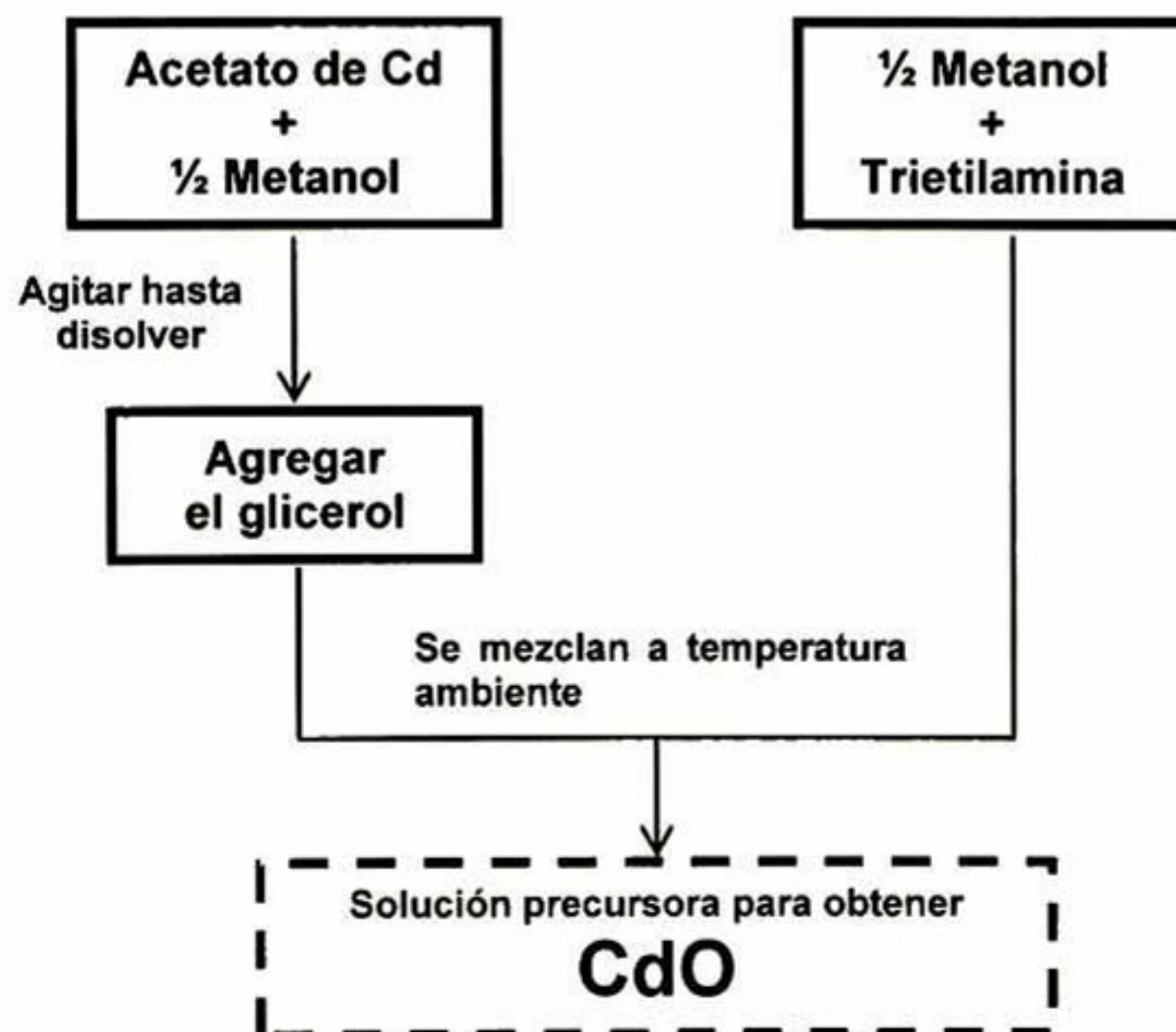
**Figura 4.1.** Caja de guantes usada para preparar las soluciones precursoras de TiO<sub>2</sub>, utilizando atmósfera de nitrógeno.

de la solución, para desplazar todo el aire contenido dentro de la caja. Los reactivos se preparan y se mezclan como se muestra en el diagrama simplificado de la Figura 4.2.



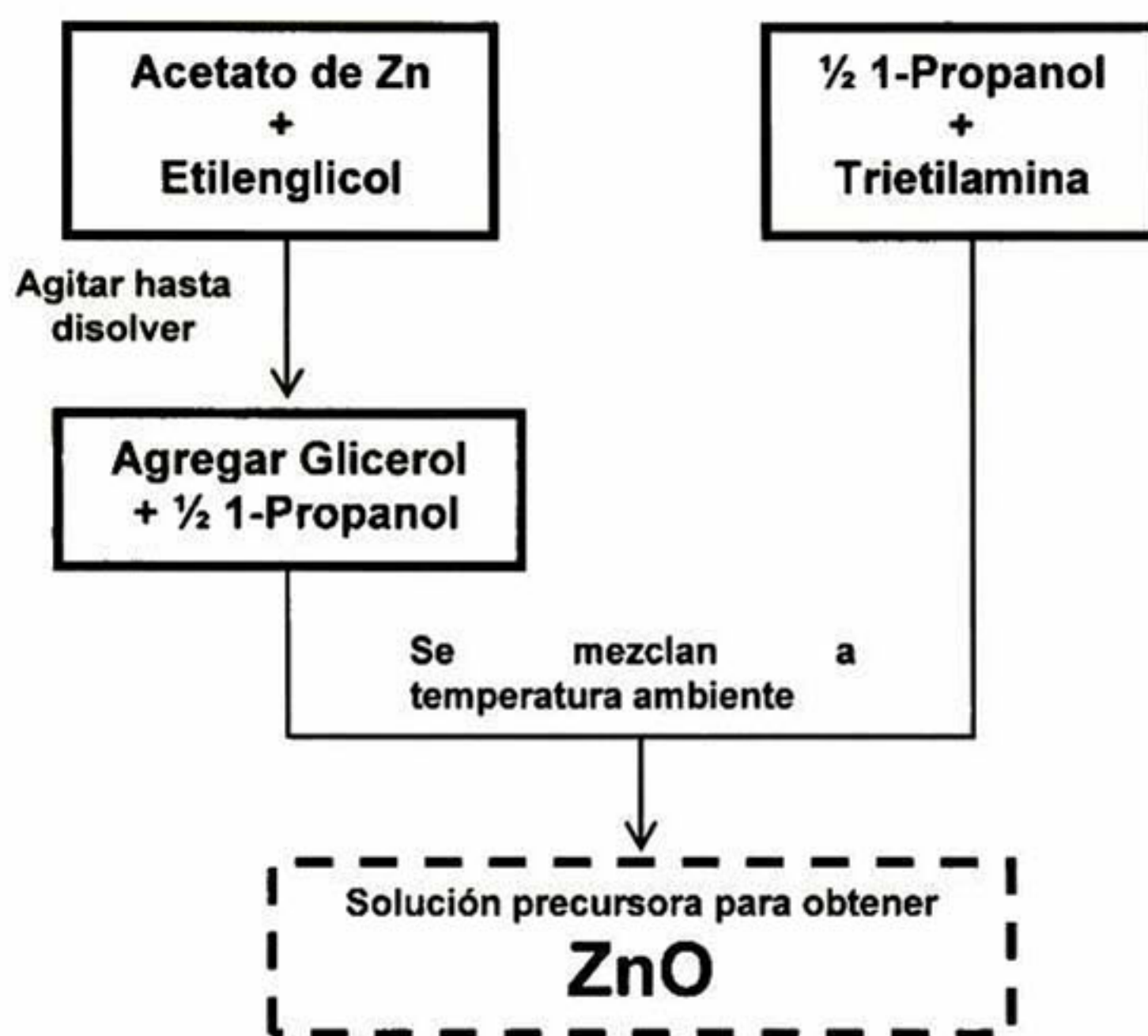
**Figura 4.2.** Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de  $\text{TiO}_2$ .

En la obtención de la solución precursora usada para obtener PDs de  $\text{CdO}$ , es necesario un secado previo del acetato de cadmio (Ac. de Cd) dihidratado, a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  de por lo menos de 8 horas; debido a que el Ac. de Cd es muy higroscópico. Posterior al secado, la solución se prepara de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 4.3.



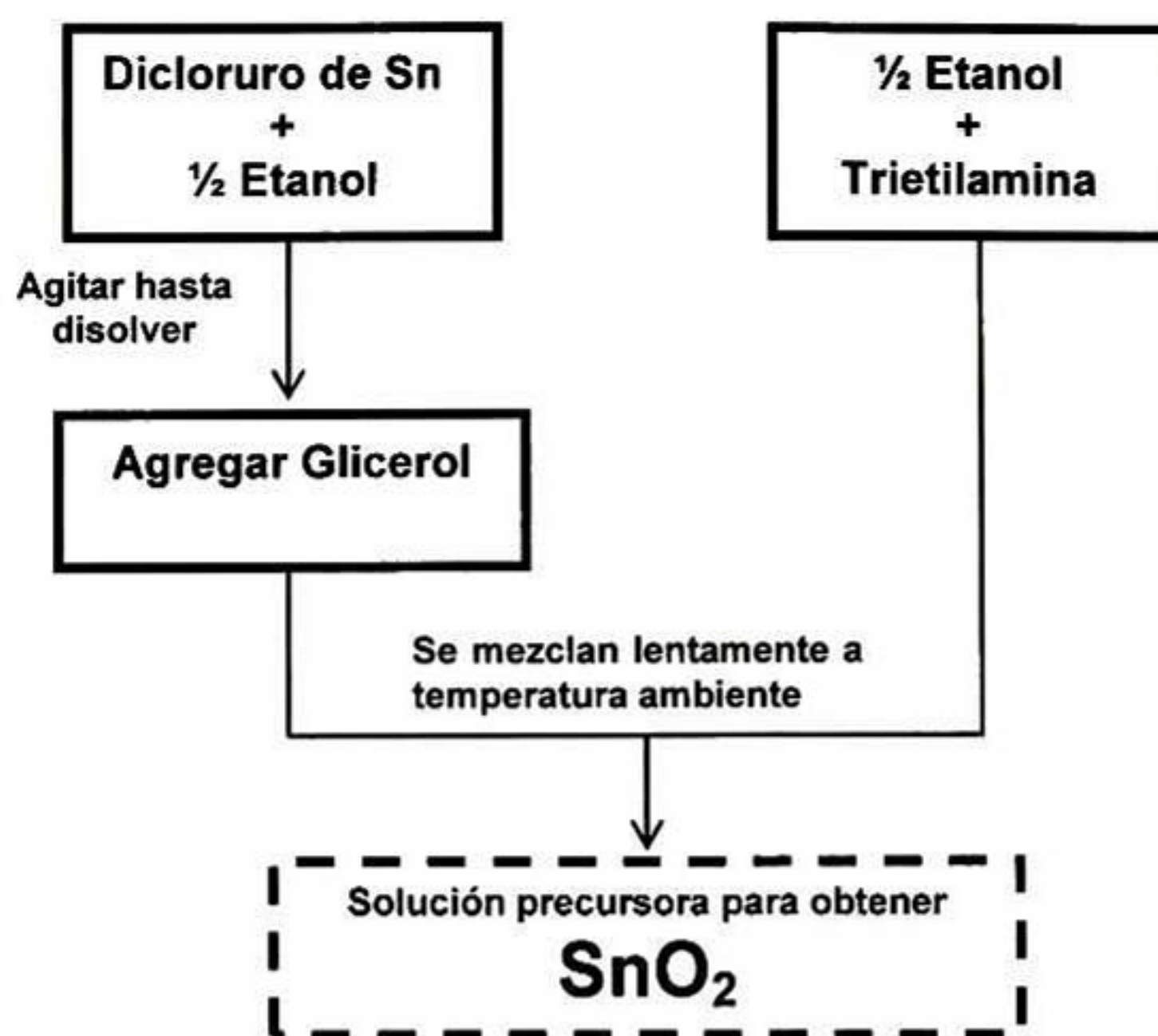
**Figura 4.3.** Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de  $\text{CdO}$ .

Para la obtención de la solución de ZnO (de la misma manera que para el CdO) se debe secar el Ac. de Zn a una temperatura de 90°C al menos por 8 horas. Después del secado se disuelve (con agitación magnética) el Ac de Zn en etilenglicol dentro de un matraz a temperatura de 150°C y con un reflujo a 7°C. La temperatura de 150°C es mantenida, colocando el matraz dentro de un baño maría con aceite. El matraz se deja en reflujo el tiempo necesario para que la sal se disuelva completamente en el etilenglicol (~10 minutos). Una vez disuelta la sal, el procedimiento para preparar la solución se muestra en el diagrama de la Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de ZnO.

En el caso de la solución precursora para PDs de SnO<sub>2</sub>, el dicloruro de estaño dihidratado (SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) no necesita de un secado previo para su utilización. El SnCl<sub>2</sub> se disuelve en etanol con agitación magnética y luego se le agrega el glicerol. A esta mezcla se le adiciona la mezcla etanol-trietilamina, pero poco a poco (con micropipeta) en cantidades muy pequeñas para evitar la gelación de la solución.



**Figura 4.5.** Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de SnO<sub>2</sub>.

La solución precursora que se usó para obtener las PDs de CdO + CdTiO<sub>3</sub> se obtuvo a partir de la mezcla de la solución precursora de CdO y la de TiO<sub>2</sub>. En la Tabla 4.2a se presentan los volúmenes necesarios para ambas soluciones.

**Tabla 4.2a.** Volúmenes usados (valores calculados a partir de 1 gr. de Ac. de Cd) de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su R<sub>Cd</sub>=Ti/Cd.

Volumen de solución precursora de CdO (ml)	Volumen de solución precursora de TiO <sub>2</sub> (ml)	%Ti	%Cd	R <sub>Cd</sub>
8.3162	5.1213	35	65	0.54
8.3162	6.3405	40	60	0.67
8.3162	9.5109	50	50	1.00

Por otro lado, la solución usada para obtener las PDs de ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> se preparó a partir de la mezcla de la solución precursora de ZnO y la de TiO<sub>2</sub>. En la Tabla 4.2b se presentan los volúmenes necesarios para ambas soluciones.

**Tabla 4.2b.** Volúmenes usados (Valores calculados a partir de 1 gr. de Ac. de Zn) de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su  $R_{Zn}=Ti/Zn$ .

Volumen de solución precursora de ZnO (ml)	Volumen de solución precursora de TiO <sub>2</sub> (ml)	%Ti	%Zn	$R_{Zn}$
4.9724	5.5267	33	67	0.49
4.9724	7.7975	41	59	0.70

### 4.3. Recubrimiento de los substratos.

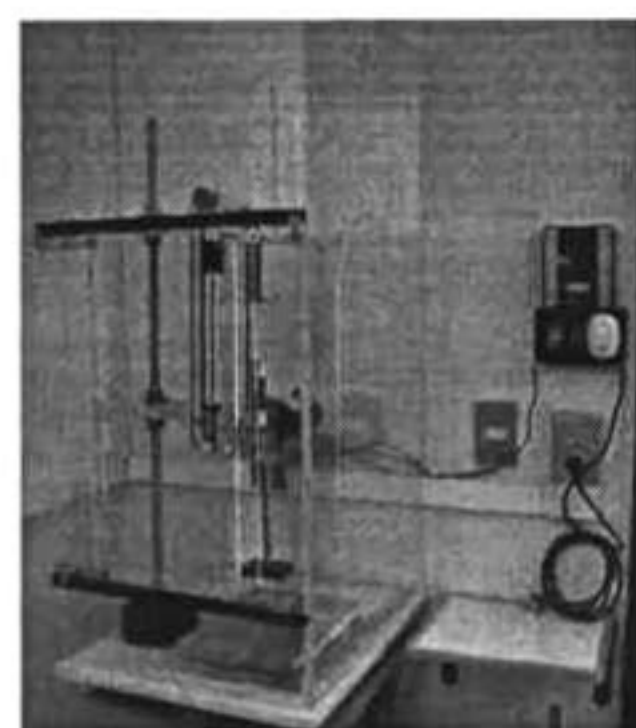
Una vez obtenidas las soluciones precursoras, el método utilizado para el recubrimiento de los substratos de vidrios porta-objetos, es el de inmersión-remoción. El recubrimiento se llevo al cabo por medio de dos métodos: a) sin y b) con control de la humedad relativa (HR) del ambiente.

#### 4.3.1. Para el recubrimiento sin control de la HR.

Las condiciones de crecimiento fueron a temperatura y humedad ambiente. Se utilizó un equipo de inmersión-remoción, el cual es mostrado en la Figura 4.6.

Como se observa de la figura, el sistema se encuentra dentro de una caja de acrílico la cual lo protege de cambios de presión y presencia de polvo durante la remoción del substrato, etc.

La velocidad de remoción depende del espesor que se desea obtener. Para las películas multicomponentes y de las de TiO<sub>2</sub> se utilizó una velocidad de 6 cm/min; mientras que para las del CdO fue de 2 cm/min.



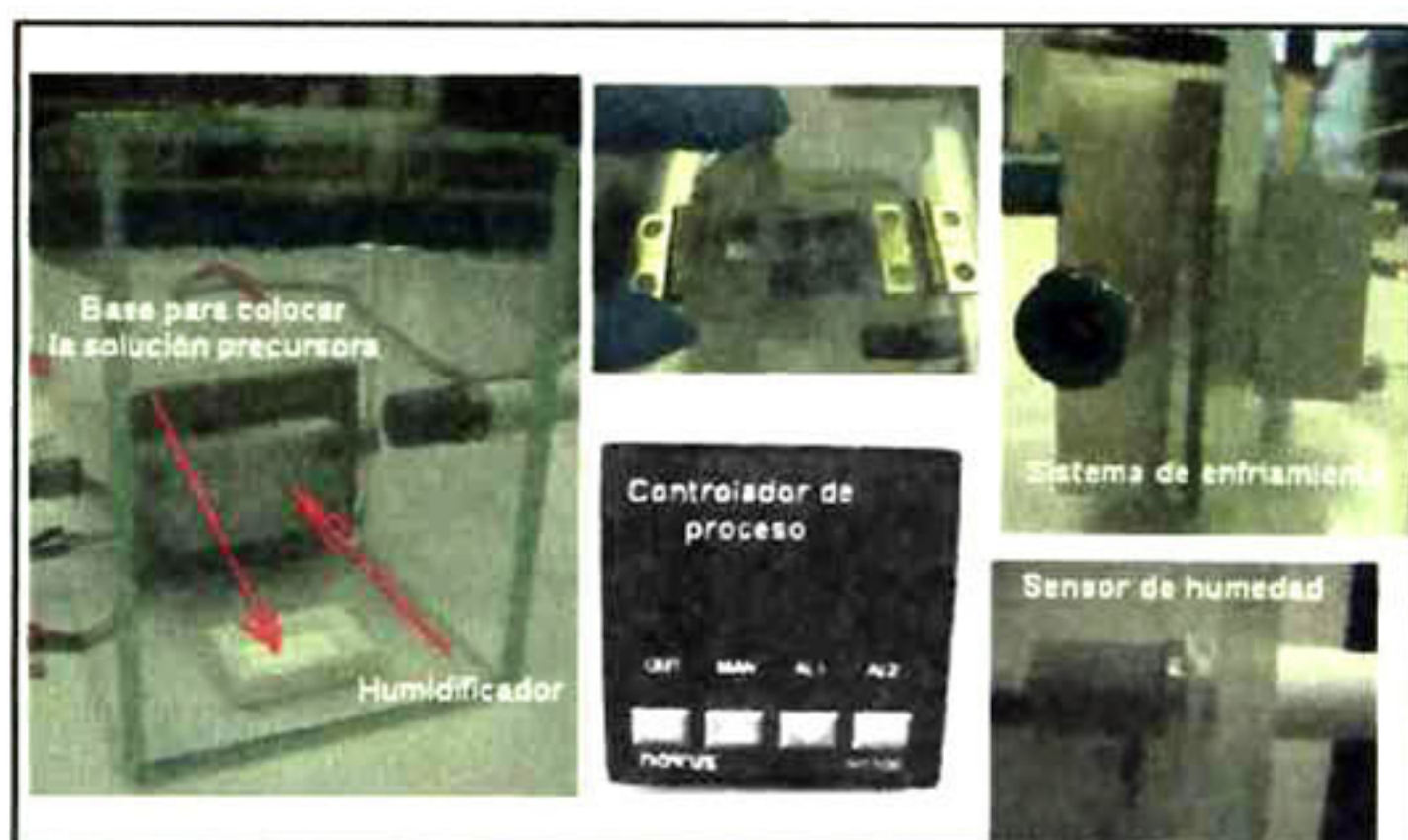
**Figura 4.6.** Sistema de inmersión-remoción.

#### 4.3.2. Con control de la HR.

Se fabricó un dispositivo para mantener la HR en un valor fijo mientras se hace el recubrimiento. Dicho dispositivo está constituido de un cuerpo de acrílico, un sensor de humedad, un generador de humedad, un controlador

de proceso y un sistema de enfriamiento del humidificador. La Figura 4.7 muestra el dispositivo, podemos ver que en el interior de la caja, se encuentra el humidificador, una base para colocar la solución precursora y el sensor de humedad. El humidificador esta hecho de aluminio y tiene una cavidad de geometría rectangular la cual es cubierta con una tapa perforada. El humidificador es calentado o enfriado por medio de dos peltiers, los cuales se encuentran conectados electrónicamente al controlador de proceso. Estos peltiers son mantenidos a una temperatura constante de 4°C, por un sistema de enfriamiento, el cual está hecho de nylamid y una placa de aluminio que está en contacto con estos.

El porcentaje de HR fue variado en un intervalo de 30% a 90% en pasos de 20%.



**Figura 4.7.** Caja de acrílico para mantener fijo el valor de la HR.

Con la solución precursora dentro del dispositivo controlador de humedad (DCH), este arreglo es introducido al inmersor (de la Figura 4.6). La HR se estabiliza en un valor fijo, dentro del rango de HR ya establecido. Luego el substrato es introducido al DCH por la parte superior (puerta pequeña) hasta llegar al seno de la solución precursora. Después de esto, el substrato es removido a una velocidad constante; y una vez que ha salido completamente de la solución precursora, éste se deja en la atmósfera de humedad controlada durante 3 minutos. Transcurrido este tiempo el substrato es retirado del DCH hacia una atmósfera de humedad ambiente.

Después del recubrimiento de los substratos de vidrio, estos fueron secados en una mufla a una temperatura de 100°C durante una hora a atmósfera abierta.

En este punto, cabe mencionar que solo para el recubrimiento de las películas de  $\text{TiO}_2$ , existe un procedimiento (antes del secado a  $100^\circ\text{C}$ ) el cual consiste en dar un secado a  $250^\circ\text{C}$  durante dos minutos después de sacar el substrato recubierto de la atmósfera con o sin humedad controlada. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente, para poder hacer otro recubrimiento; este procedimiento se repite  $n$  veces (donde  $n$  es el número de capas que se desean aplicar sobre el substrato) hasta llegar al espesor deseado.

Finalmente después del secado a  $100^\circ\text{C}$ , se eleva la temperatura hasta alcanzar la temperatura de sinterizado ( $T_s$ ) deseada, a una razón de calentamiento de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ ; y se deja por espacio de una hora a atmósfera abierta. El sinterizado sirve para fijar la película al substrato y cristalizar el material, dando como resultado la formación de los óxidos semiconductores. La  $T_s$  depende de cada material, para las películas multicomponentes y las de  $\text{TiO}_2$  la  $T_s$  es de  $500^\circ\text{C}$ ; mientras que para las de  $\text{CdO}$  es de  $350^\circ\text{C}$ .

#### **4.4. Técnicas de caracterización.**

Las películas fueron caracterizadas por medio de las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia FT-IR y Raman, y la actividad fotocatalítica fue evaluada mediante el fotoblanqueado de una solución de AM en fase acuosa.

##### **4.4.1. Difracción de Rayos X.**

La determinación de la estructura cristalina se hizo por difracción de rayos-X en un difractómetro Rigaku modelo D/max-2100. La fuente de rayos-X fue un cátodo de cobalto (Co) cuya longitud de onda es de  $1.78899 \text{ \AA}$ . Se utilizó un aditamento para la medición de películas delgadas. Las condiciones experimentales usadas para la obtención de los DRX de las diferentes películas usadas, se concentran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Condiciones experimentales para la medición de Rayos-X.

Muestra	Ángulo de Incidencia (grados)	Tiempo de Integración (seg)	Ángulo Inicial (grados)	Ángulo Final (grados)	$\Delta\theta$ (grados)	Modo
TiO <sub>2</sub>	0.7	0.6	25	80	0.01	Por pasos
CdO	0.5	0.6	30	75	0.01	Por pasos
ZnO	0.5	0.6	35	85	0.01	Por pasos
SnO <sub>2</sub>	0.5	0.6	20	80	0.01	Por pasos
Ti/Cd	0.7	0.6	15	80	0.02	Por pasos
Ti/Zn	0.5	0.6	35	80	0.02	Por pasos

#### 4.4.2. Espectroscopia en la región UV-Visible.

La determinación de la transmisión y la absorbancia de las películas se hizo en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2. El intervalo de medición fue de 190 nm a 1100 nm. La resolución del equipo es de 2 nm y la velocidad de barrido fue de 240 nm/min. El equipo es de doble haz y alcanza un valor de absorbancia máxima de 2.5. Los espectros de transmisión y de absorbancia se obtuvieron por medio del método de medición *a* y *b*. para ambos métodos la línea base (baseline) fue: haz de referencia = aire y haz de medida = aire.

**Método a.** para la medida (sample) fue haz de referencia = aire y haz de medida = substrato de vidrio + película. Este método fue utilizado comúnmente para las mediciones de trasmisión óptica de las películas.

**Método b.** para la medida (sample) fue haz de referencia = substrato de vidrio y haz de medida = substrato de vidrio + película. Este método fue utilizado comúnmente para las mediciones de absorbancia de las películas para el cálculo de  $E_g$ .

#### 4.4.3. Espectroscopia en la región del mediano infrarrojo (FT-IR).

Los espectros de transmisión de las películas de TiO<sub>2</sub> fueron medidos en un espectrómetro FT-IR marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX. Se usó un dispositivo



de reflexión totalmente atenuada (ATR). Las medidas se hicieron en el intervalo de 200  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.4.4. Espectroscopia Raman.

Las medidas de espectroscopia Raman se hicieron por medio de un microespectrómetro Raman marca Dilor modelo Labram II. Las condiciones de medición para **a)** los polvos y **b)** las películas de  $\text{TiO}_2$  se darán a continuación.

**a)** Se usó como fuente de excitación la línea de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm. Se utilizó un objetivo de microscopio de 50X, bajo estas condiciones el haz excita al material en una zona puntual de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro. No se utilizó filtro de densidad neutra. Los espectros se midieron en el intervalo de 100  $\text{cm}^{-1}$  a 1100  $\text{cm}^{-1}$

**b)** Se usó como fuente de excitación la línea de argón con una longitud de onda de 488 nm (línea azul). La potencia usada fue de 20 mW y el tiempo de integración fue de 60 segundos. Se utilizó un objetivo de 100x, bajo estas condiciones el haz excita al material en una zona puntual de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. No se utilizó filtro de densidad neutra. El intervalo de medición fue de 200  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.4.5. Actividad fotocatalítica de las películas.

##### 4.4.5a Fotocatálisis en fase líquida.

La actividad fotocatalítica de las películas se determinó por medio de las medidas de la concentración remanente de azul de metileno (AM, en medio acuoso), a partir de un procedimiento basado en la Ley de Lambert-Beer. Dichas mediciones se realizaron en un espectrómetro UV-Vis (de un haz) Agilent modelo 8454.

Para nuestro estudio el compuesto a degradar



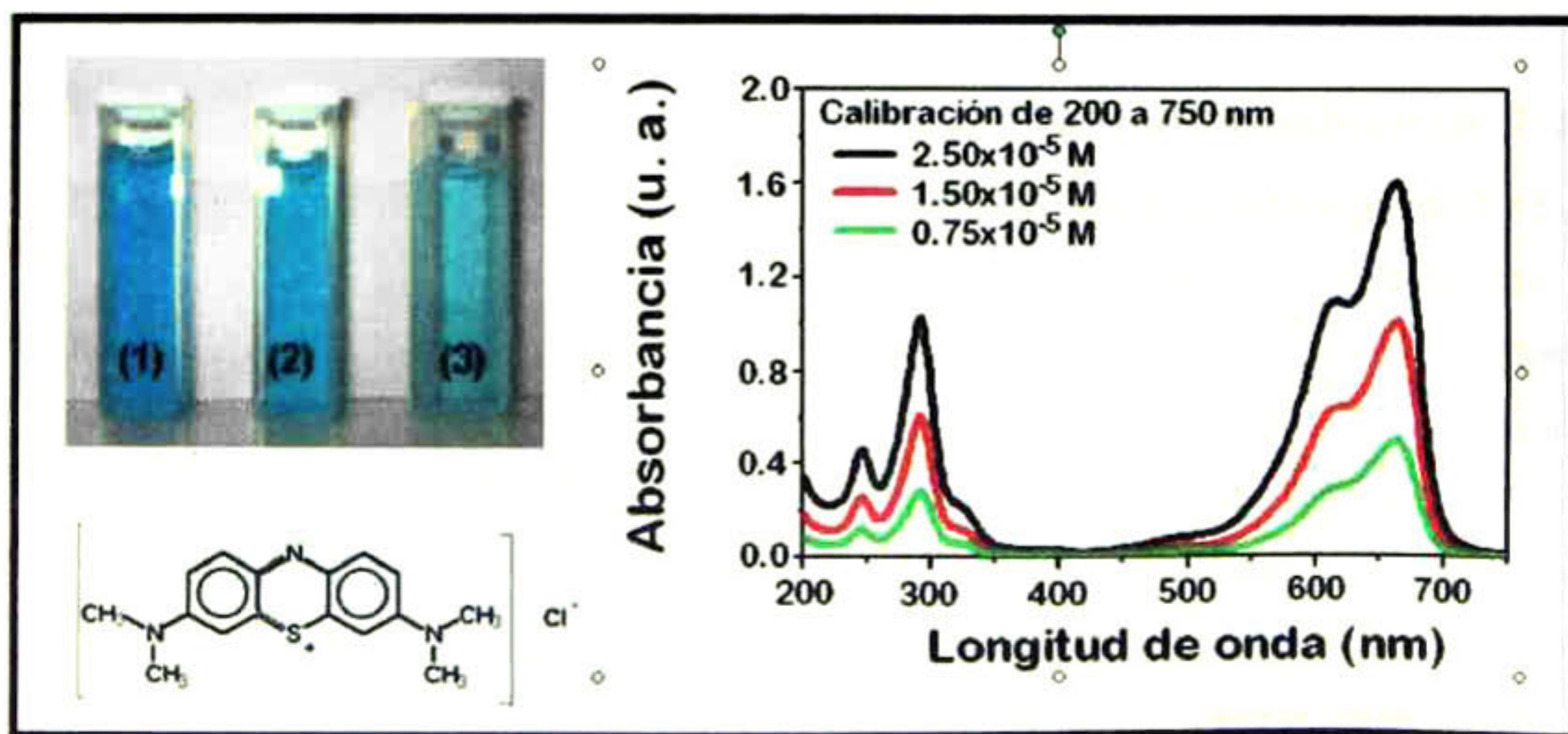
**Figura 4.8.** Reactor usado en la FH.

fue AM en solución acuosa. La concentración inicial de esta solución ( $C_0$ ) fue de  $2.5 \times 10^{-5}$  M.

La Figura 4.8 muestra el reactor en el que se llevó al cabo la fotocatalisis, el cual está equipado con una lámpara de luz UV del tipo germicida, con una potencia nominal de 15W y con una  $\lambda$  de emisión de  $\sim 254$  nm. La lámpara se encuentra en el centro del reactor y cuenta con varias gradillas para colocar las celdas de cuarzo frente a la lámpara. La distancia entre las celdas y la lámpara UV es fijada a 4 cm.

El proceso fotocatalítico comienza con la preparación de una solución madre de AM con una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M ( $PM_{AM} = 319.85$  gr/mol). La cual se prepara a partir de una cantidad calculada de AM (en gramos) en polvo colocada en un matraz, para luego aforarla hasta el volumen deseado.

A partir de la solución madre se obtienen tres disoluciones, usadas como estándares para la calibración del método utilizado en la medición de la concentración residual del AM fotoblanqueado. La Figura 4.9 muestra las celdas de cuarzo con los tres diferentes estándares de concentración usados; estos fueron: (1)  $2.5 \times 10^{-5}$  M, (2)  $1.5 \times 10^{-5}$  M y (3)  $0.75 \times 10^{-5}$  M. En la misma Figura se presentan los respectivos espectros de absorbancia; así como la estructura de la molécula de AM.



**Figura 4.9.** Espectros de absorción típicos del AM en solución, para los tres estándares; además se muestra la estructura compleja del AM.

A partir de los espectros de la Figura 4.9, se obtuvieron las áreas bajo la curva para cada uno de los estándares, obteniendo así una curva de calibración como la que se muestra en la Figura 4.10

Una vez preparada la solución inicial de AM a degradar, se procede a cortar las PDs

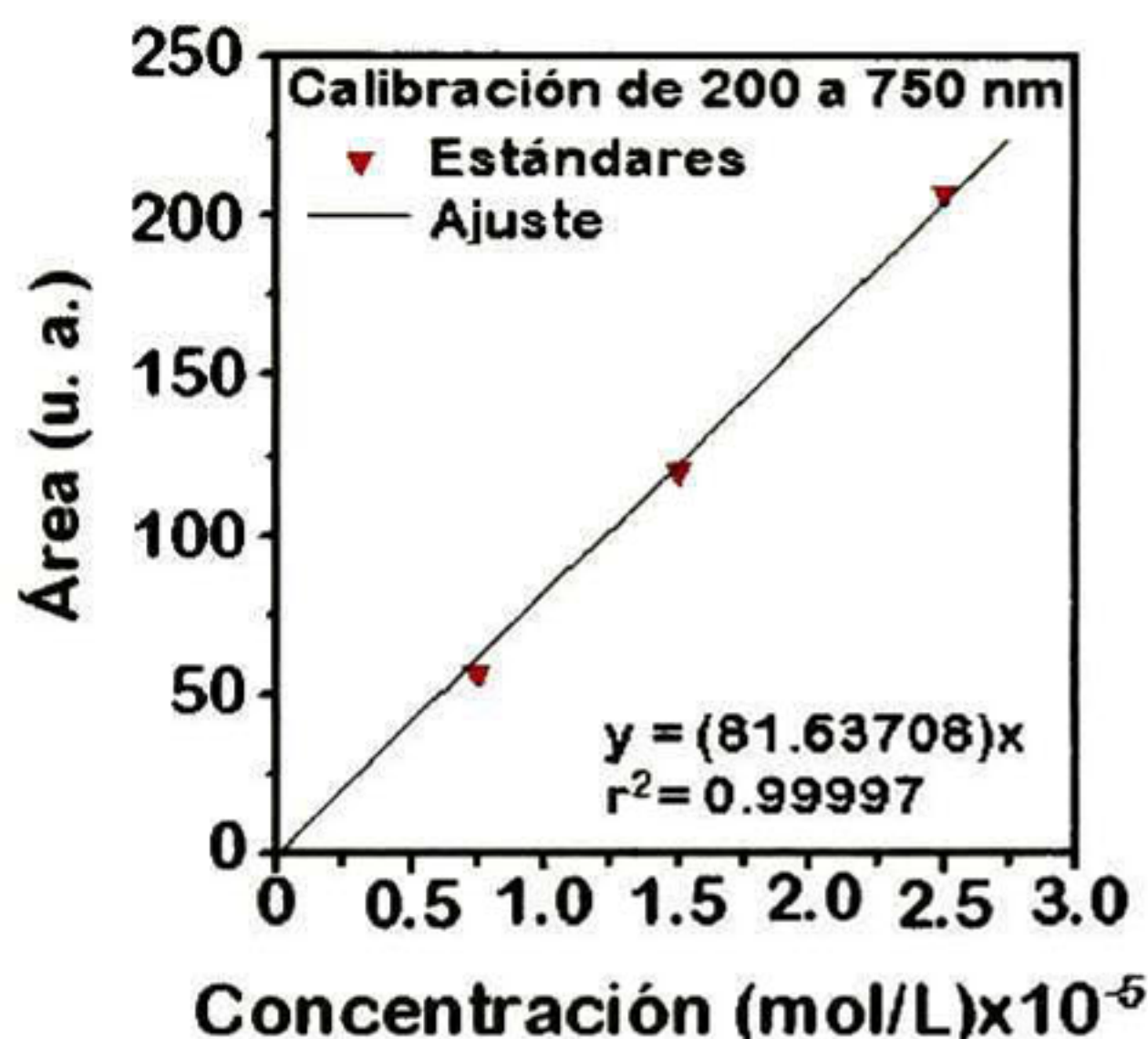


Figura 4.10. Curva de calibración para una solución acuosa de AM.

con el fin de mantener a la película suspendida dentro del seno de la solución y el área de ésta perpendicular a la radiación UV; como se muestra en la vista transversal de la celda de cuarzo en la Figura 4.11. Lista y etiquetada la celda se introduce cuidadosamente en una gradilla dentro del reactor, se cierra éste y se enciende la lámpara para dar comienzo al fotoblanqueado del AM.

de tal manera que se puedan introducir en una celda de cuarzo de dimensiones 1 x 1 x 4.5 cm. El tamaño aproximado de la muestra es de 7mm x 25 mm. Debido a que la AF depende (entre otros parámetros) del área de la muestra, las pequeñas variaciones en el tamaño, deben ser consideradas en el cálculo de dicha actividad.

Después del llenado de la celda de cuarzo con un volumen de 3 ml de solución inicial de AM, se coloca un tapón de goma provisto de un gancho que sirve de soporte a la película. Esto

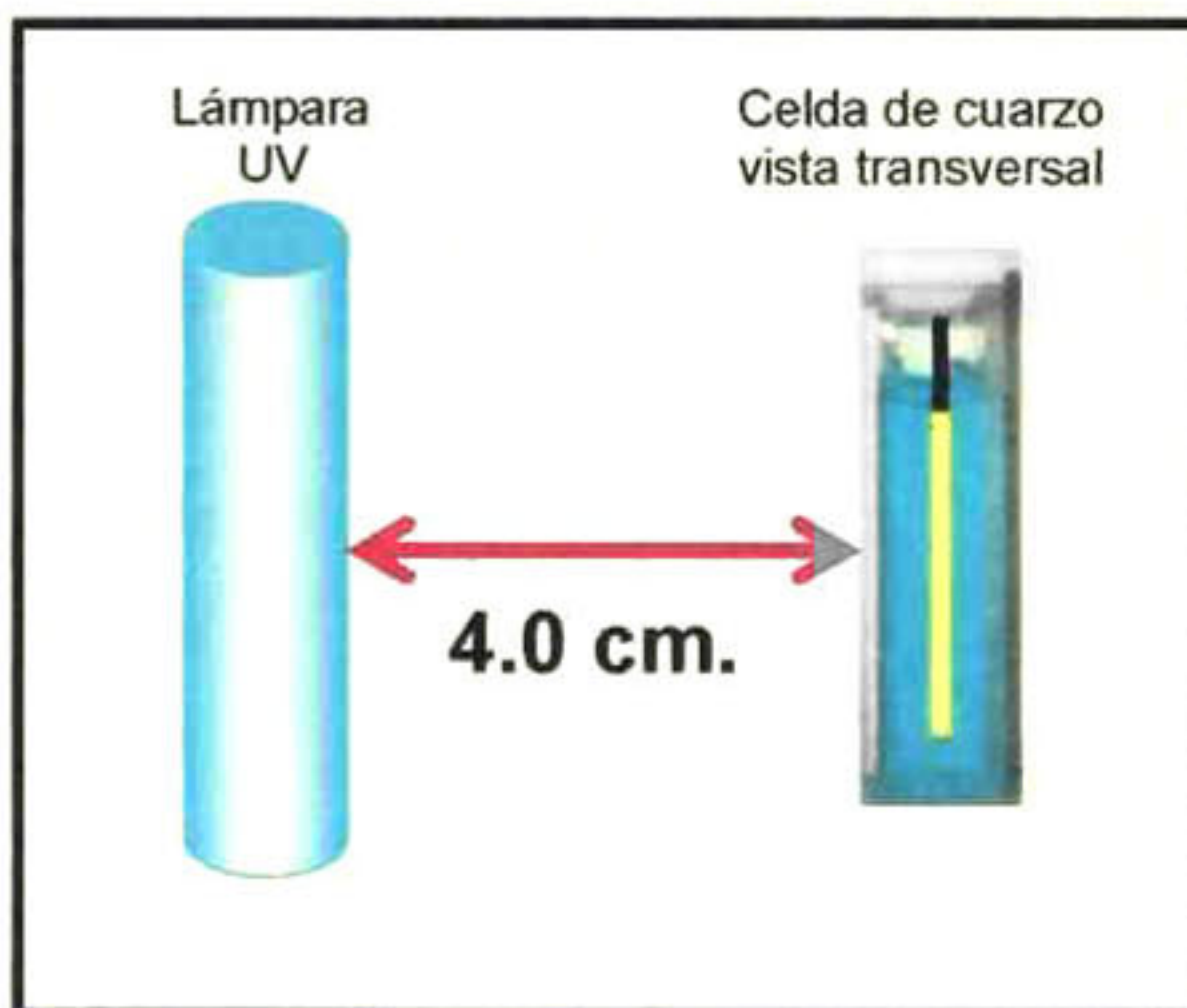


Figura 4.11. Arreglo de lámpara-celda, dentro del reactor de FC.

Se irradia por un intervalo de tiempo conocido (de 1 a 5 horas), al transcurrir éste, se sacan de la solución los trozos de película y se enjuagan con agua destilada. Posteriormente se etiquetan para identificarlas.

Después del fotoblanqueo de la solución de AM, se midió la concentración residual de éstas, por medio del UV-Vis. Finalmente se calcula la concentración remanente de AM (normalizada), tomando en cuenta las variaciones en el área de las muestras.

#### 4.4.5b Fotocatálisis en fase gaseosa.

Para la medición de la degradación de compuestos orgánicos en fase gaseosa se utilizó el sistema de fotocatálisis en fase gaseosa (SFG) mostrado en la Figura 4.12.

Este equipo está conformado por un espectrómetro de masas (EM) VAC-CHECK, un sistema de alto (bomba turbomolecular) y medio vacío (bomba mecánica), controladores de presión (2 piranis, uno de cátodo frío y un barómetro),

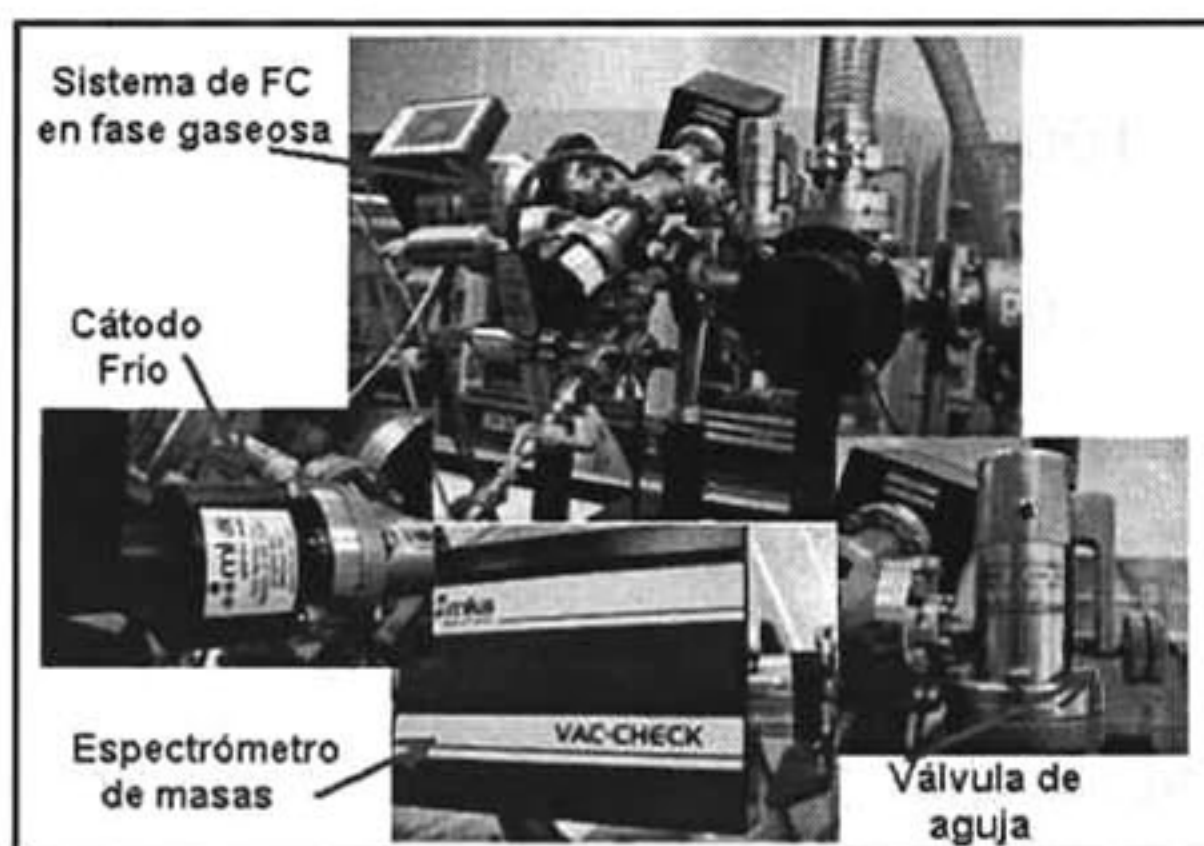


Figura 4.12. Sistema de fotocatálisis en fase gaseosa.

una válvula de entrada de la muestra al sistema de vacío medio; y una válvula de aguja para inyectar la muestra al EM.

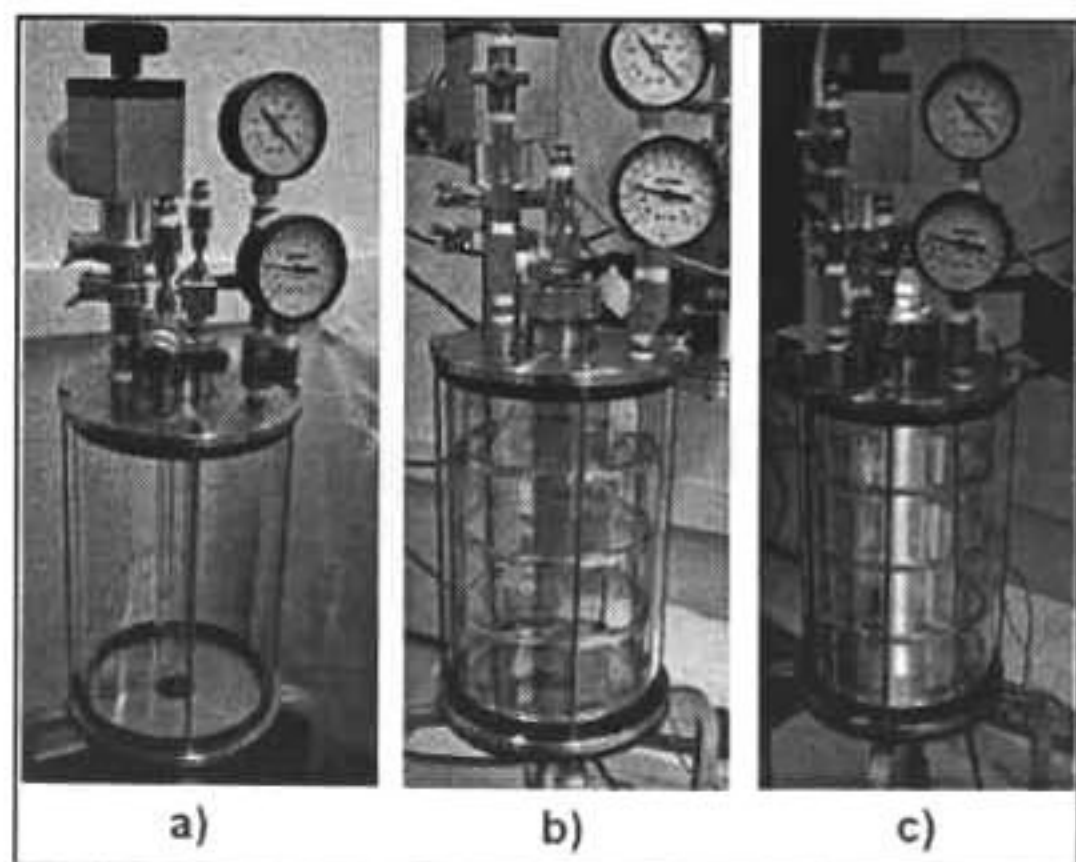
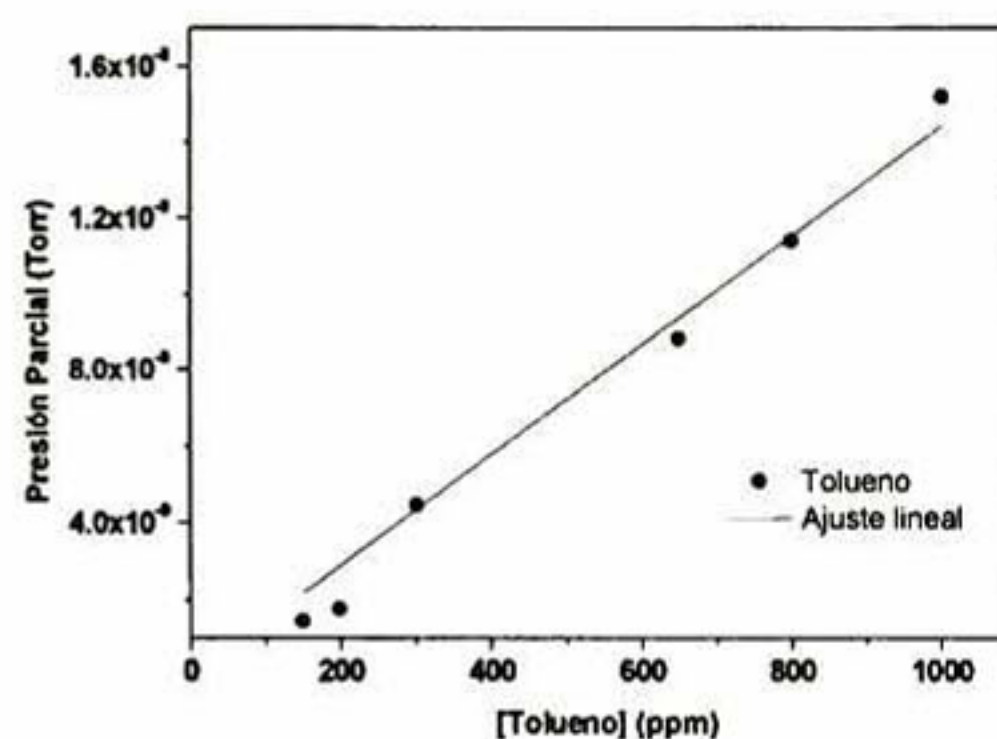


Figura 4.13. Reactor para la degradación de la fase gaseosa.

Uno de los procedimientos más importantes en la fotocatálisis en fase gaseosa, es la preparación de la mezcla inicial a degradar. Dicha mezcla se compone de: el compuesto orgánico que se desea degradar, agua (en forma de humedad) y oxígeno (contenido en el aire seco).

Para llevar al cabo dicho proceso de mezclado, se fabricó un reactor el cual se muestra en la Figura 4.13. El reactor consta de una base y una tapa de acero inoxidable, un tubo de vidrio como cuerpo del reactor (ver Figura 4.13a), un par de sellos de nitrilo, un par de manómetros, válvulas de entrada y de salida de gases, y una válvula para hacer vacío. En medio se tiene un tubo de cuarzo para colocar la lámpara de luz UV (ya sea germicida, con una  $\lambda_{\max}$  de 254 nm ó una de luz negra, con una  $\lambda_{\max}$  de 352 nm). En su interior, se tiene un soporte para las películas (64 películas, con una dimensión de 2.5 cm x 5.8 cm cada una) el cual está formado por 5 anillos de aluminio y 4 varillas; como se puede apreciar en la Figura 4.13b. En la Figura 4.13c se muestra el reactor completo con la lámpara de luz UV germicida encendida.

El proceso de degradación comienza con hacerle vacío al reactor (con las películas soportadas en su interior) para asegurarnos de que cualquier impureza salga del sistema. Después de esto, se introduce aire seco hasta llegar a la presión atmosférica. Posteriormente introducimos el compuesto a degradar, en nuestro caso es tolueno en fase líquida. Una cantidad conocida (en microlitros,  $\mu\text{l}$ ) de tolueno se introduce con una jeringa con capacidad microlítica. Al conocer el volumen del



**Figura 4.14.** Curva de calibración para la determinación de la concentración de tolueno.

reactor, el volumen ( $\mu\text{l}$ ) y peso molecular del contaminante, es posible conocer la concentración exacta en partes por millón (ppm) de tolueno. Se toma una muestra inicial para determinar la concentración inicial (al  $t_i = 0$ , la concentración es de 1000 ppm) y después de eso se enciende la lámpara de luz UV. A irradiación continua durante 5 horas, se toma una muestra cada hora, para determinar la concentración del tolueno residual en el tiempo.

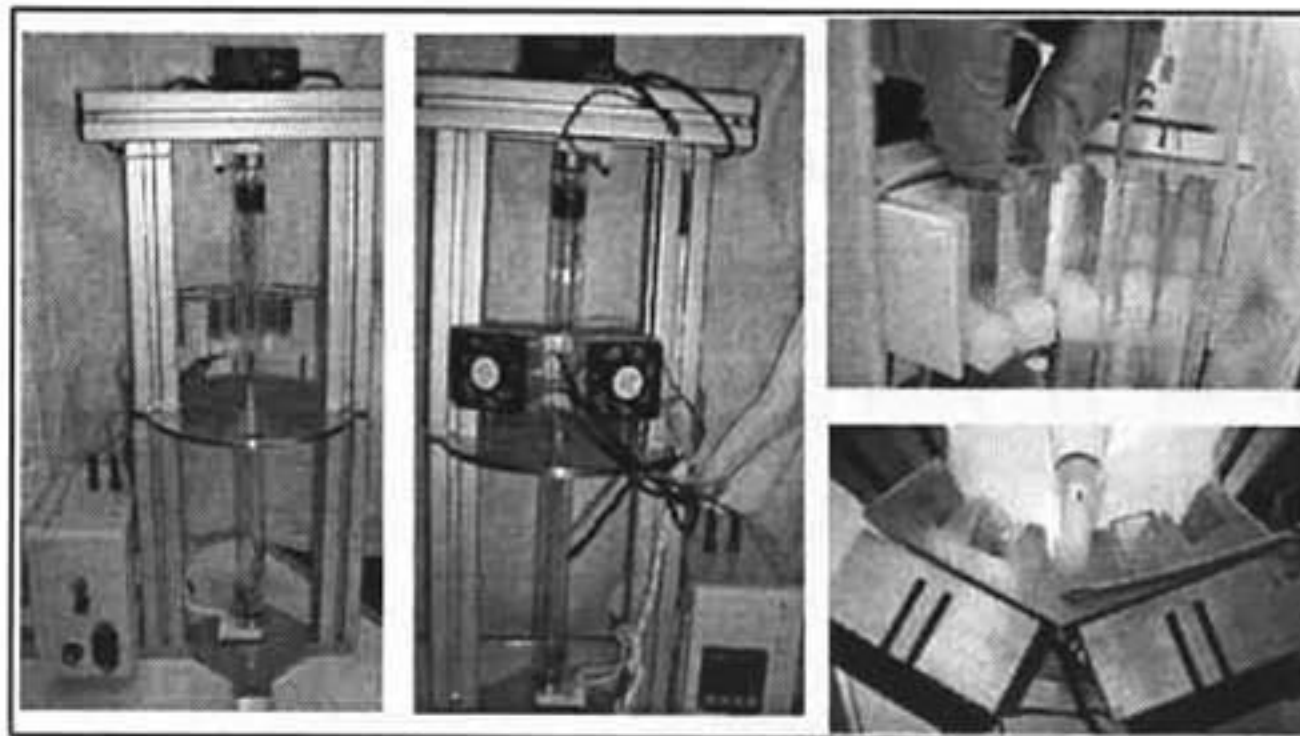
Para la determinación de la concentración residual de tolueno, se obtuvo una curva de calibración, la cual se muestra en la Figura 4.14.

Dicha curva de calibración se obtuvo a partir de las medidas de presión parcial en el EM, de cada una de las concentraciones conocidas de tolueno (en ppm).

#### 4.4.5c Variación de la temperatura en el proceso de fotocátalisis.

Se realizó un experimento variando la temperatura de la solución de AM (en fase acuosa). Las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  fueron utilizadas como catalizadores. El intervalo de temperatura de proceso ( $T_p$ ) fue de  $20^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , en pasos de  $10^\circ\text{C}$ . El dispositivo fabricado para tal proceso, se muestra en la Figura 4.15.

La concentración inicial de la solución de AM fue de  $2.5 \times 10^{-5}$  M, y se utilizaron 3 ml de solución para llenar una celda de cuarzo. Como se ve en la figura, el arreglo de celda+película+solución se coloca en el calefactor de aluminio (el cual es calentado por medio de Peltiers), luego se fija la temperatura deseada y se deja irradiar durante un determinado tiempo. El tiempo de irradiación ( $t_i$ ) depende de la temperatura a la que se desea trabajar y puede variar de minutos a horas. Por ejemplo, si se trabaja con una  $T_p$  de  $20^\circ\text{C}$ , el  $t_i$  va de 1 a 5 hrs en pasos de 1h; mientras que, para una  $T_p$  de  $80^\circ\text{C}$ , el  $t_i$  va de 15 a 90 min, en pasos de 15 min.



**Figura 4.15.** Reactor para fotocátalisis con variación de la temperatura de la solución de AM.

# 5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.



## 5.1. Resultados para fotocatalisis en fase líquida.

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos en la fotodegradación de azul de metileno (AM) en solución acuosa, para las diferentes películas de óxidos semiconductores obtenidas en este trabajo.

### 5.1.1. Estudio del efecto de la humedad relativa sobre el crecimiento de las películas de óxidos semiconductores.

#### 5.1.1a Películas delgadas de $\text{TiO}_2$ .

Los resultados de difracción de rayos-X (DRX) de las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a las diferentes humedades relativas, se muestran la Figura 5.1.

En general, se observa que todas las películas son policristalinas y presentan los planos característicos de la fase anatasa, como se ve del patrón de difracción de polvos (líneas verticales). Como se ve de la figura no hay una orientación preferencial para ninguna de las películas y la intensidad de los picos no cambia significativamente con el aumento de la HR. Sin embargo, existe un pequeño incremento en el ancho medio a la altura media (FWHM, de sus siglas en ingles Full-Width at Half-Maximum). Con ayuda de la expresión de Debye-Scherrer y usando los FWHM de los tres principales picos de difracción (correspondientes a los planos cristalinos (101), (004) y (200)) se calculó el tamaño de grano (TG) promedio. Los valores

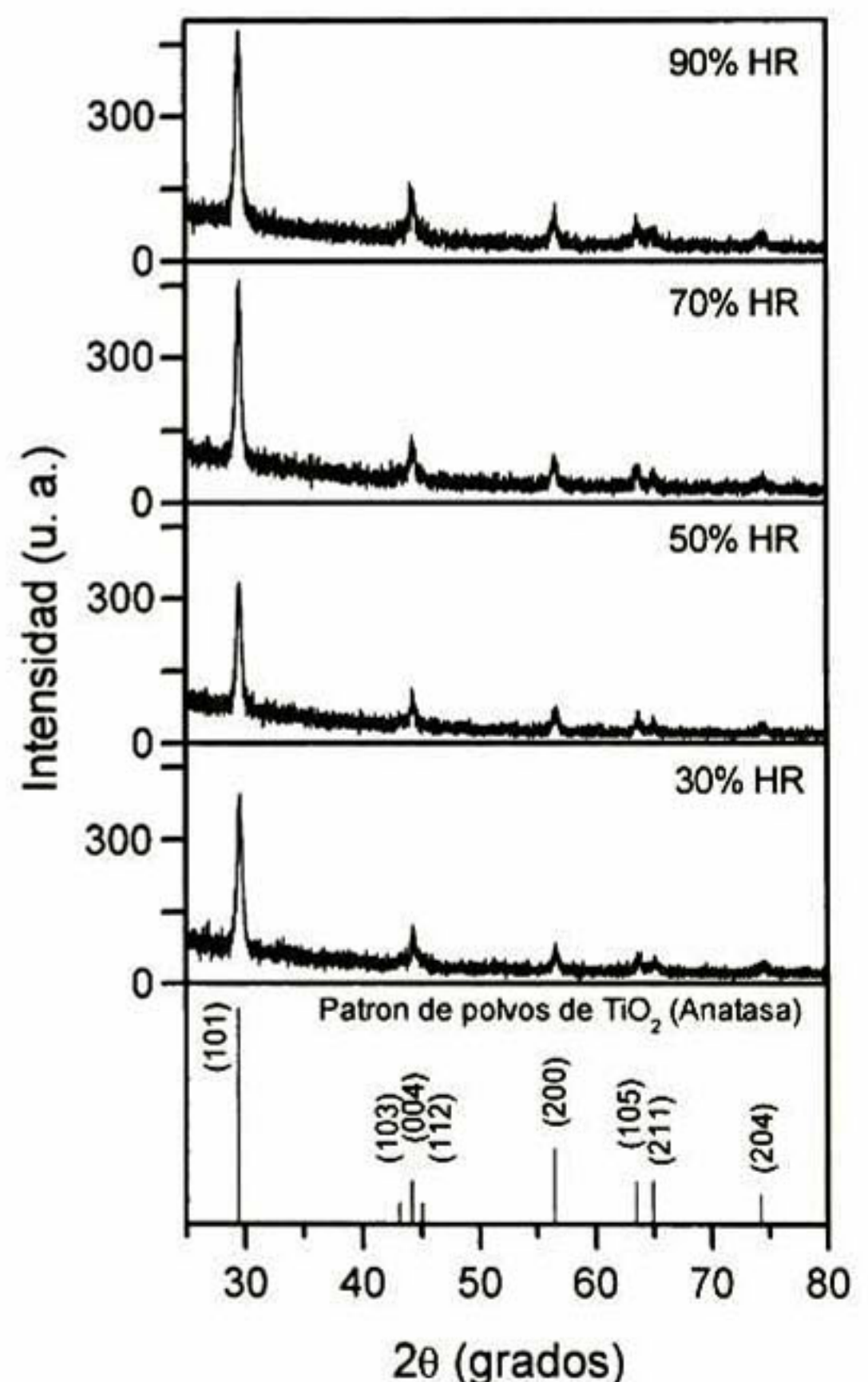
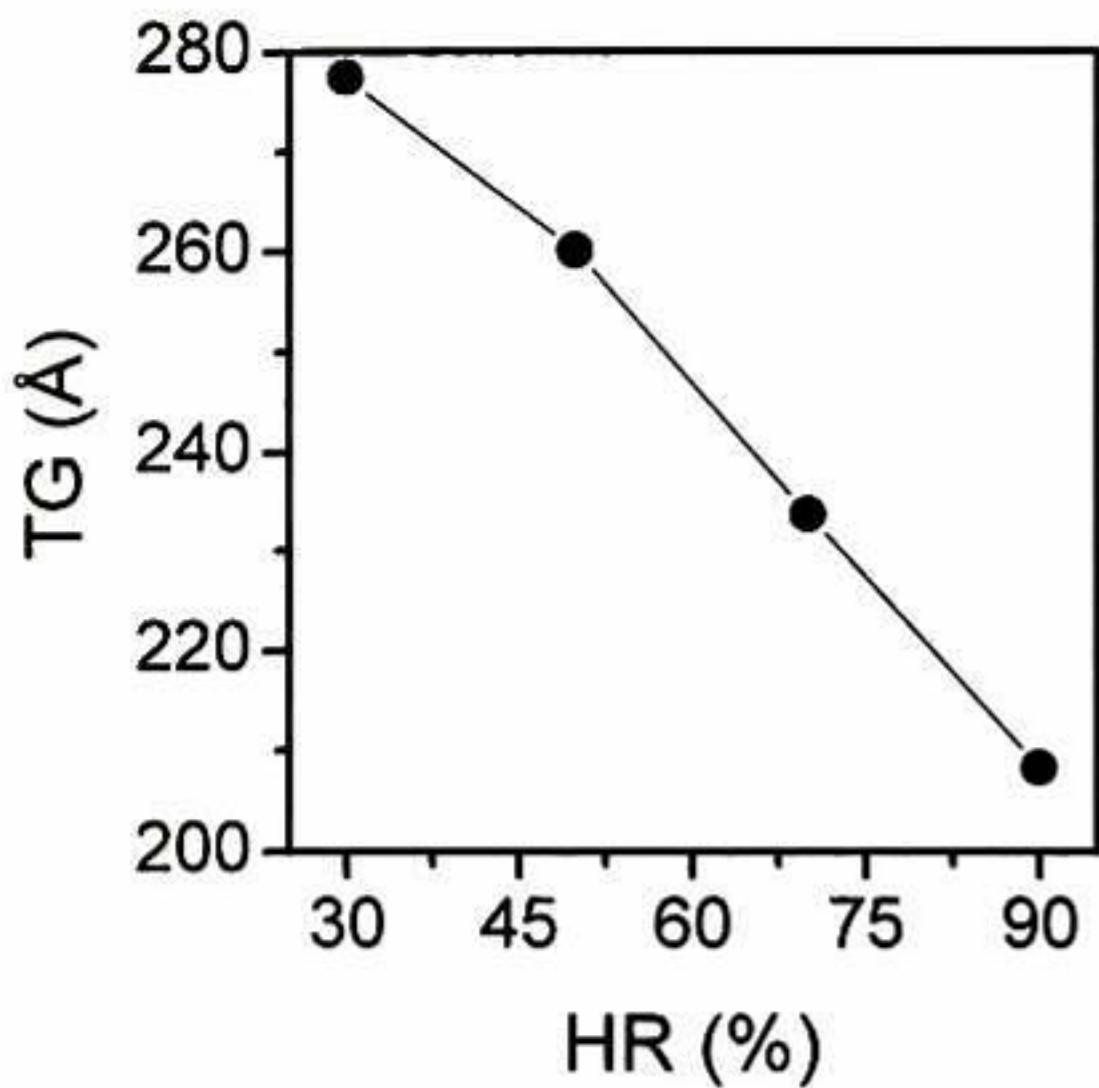


Figura 5.1. DRX de películas  $\text{TiO}_2$  a diferentes humedades.



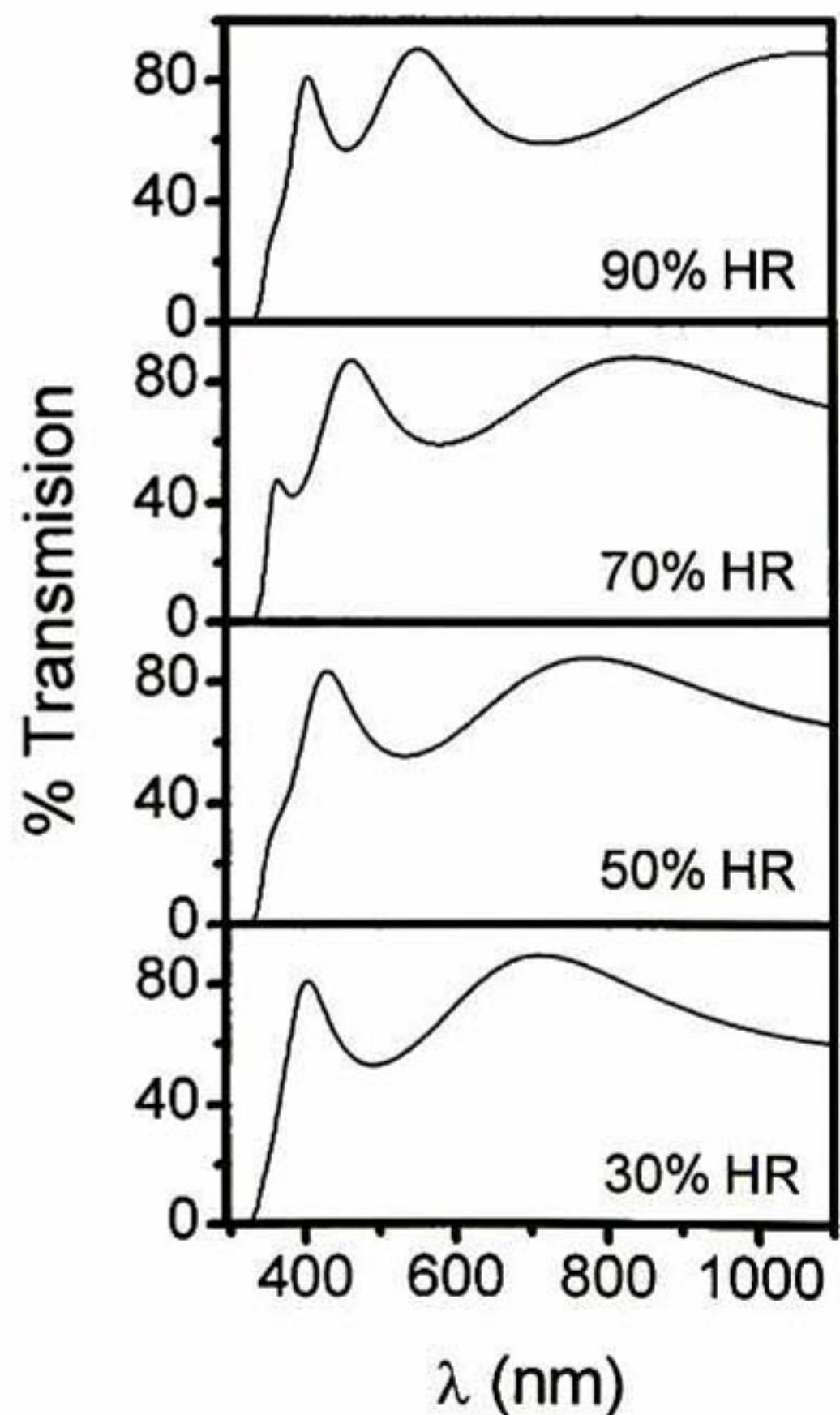


**Figura 5.2.** Variación del TG con respecto a la HR para películas de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 5.3 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas de  $\text{TiO}_2$  a las diferentes HR. En general, se observa una transmisión mayor al 70%. Los valores del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) directo e indirecto fueron calculados, empleando el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) como una función de la energía del fotón ( $h\nu$ ) obtenida del espectro de absorción de las películas y con ayuda de las ecs. (54) y (55) de la sección 3.4.1b. La energía  $E_g$  de transición directa es prácticamente constante, alrededor del valor de 3.64 eV, excepto para las películas con la más alta HR cuyo valor es de 3.59 eV (ver Tabla 5.1). Estos valores se encuentran dentro del rango reportado por Hasan y colaboradores.<sup>[101]</sup>

de TG encontrados como función de la HR, se muestran en la Figura 5.2.

Como se puede observar, que con el aumento del porcentaje de la HR los valores de TG disminuyen de 28 a 21 nm (ver Tabla 5.1). Esta disminución en el TG, nos sugiere una mejora en la AF de estas películas debido a que el área de contacto aumenta, pero dicho resultado se discutirá más adelante.



**Figura 5.3.** Variación de la transmisión óptica, de películas de  $\text{TiO}_2$ , con respecto a la HR.

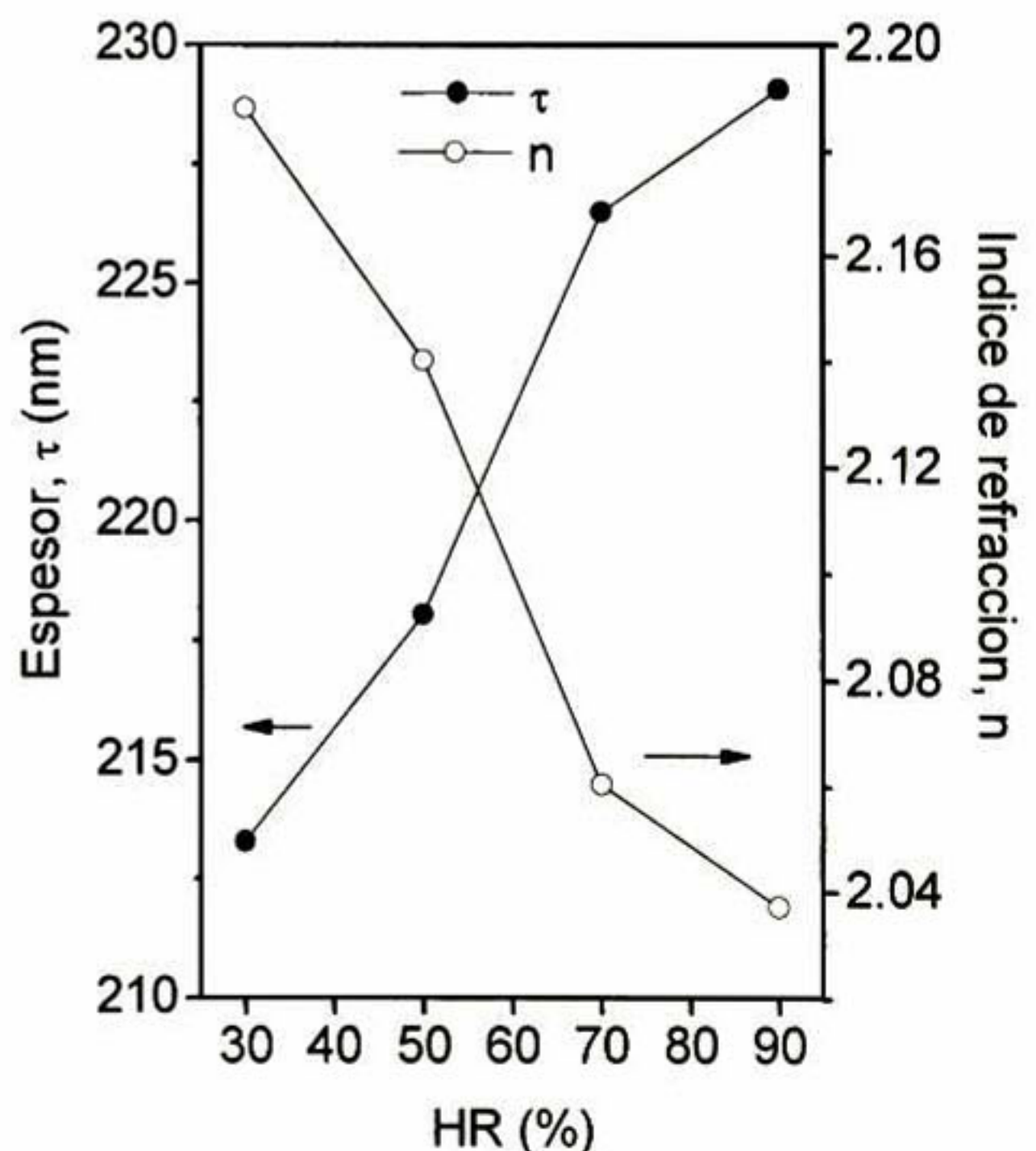
Las oscilaciones observadas de los espectros de la Figura 5.3 son debidas a efectos de interferencia, lo cual es evidencia de una alta uniformidad en el espesor de las películas. Como se ve de la figura el número de las oscilaciones se incrementa con el aumento de la HR. Este efecto se debe a un incremento en el espesor ( $\tau$ ) de la película.

**Tabla 5.1.** Valores de tamaño de grano, energía de ancho de banda directo e indirecto de películas de  $\text{TiO}_2$  para los diferentes porcentajes de humedad estudiados.

HR (%)	TG (nm)	$E_g$ Directo (eV)	$E_g$ Indirecto (eV)
30	27.7	3.64	3.49
50	26	3.63	3.49
70	23.4	3.65	3.52
90	20.8	3.59	3.44

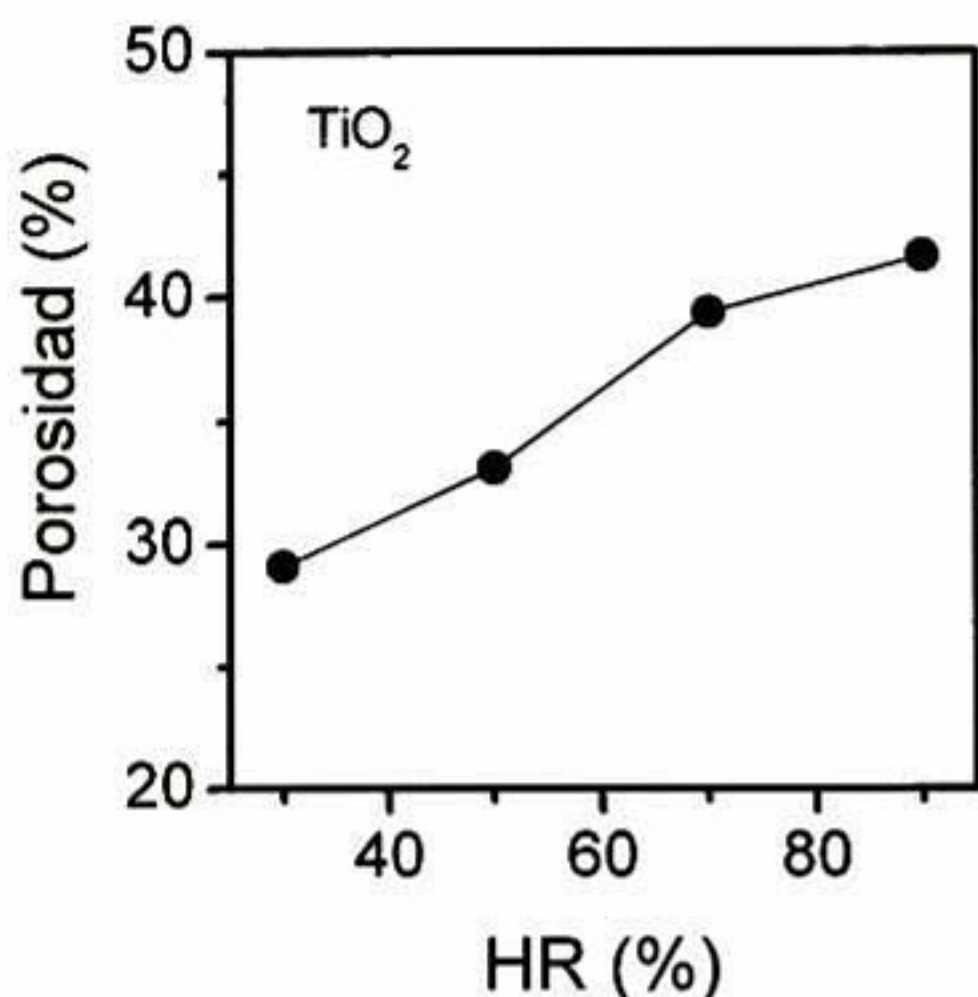
A partir de los espectros de transmisión óptica y la utilización de las ecs. (50) y (51) de la sección 3.4.1, se calcularon el índice de refracción ( $n$ ) y el  $\tau$  de las películas; la variación de estos dos parámetros como función de la HR, se grafica en la Figura 5.4.

De esta figura, podemos ver que el incremento de la HR genera un aumento en el  $\tau$  de las películas (círculos negros) de 213 a 229 nm; mientras que el  $n$  disminuye (círculos blancos) de 2.2 a 2.0. Estos valores de  $n$  están por debajo del valor reportado de 2.52 para un monocristal de  $\text{TiO}_2$  libre de poros.<sup>[92]</sup> Los valores de  $n$  por debajo del valor de 2.52 significa que el material es poroso.



**Figura 5.4.** Variación de  $n$  y  $\tau$ , con respecto a la HR para películas de  $\text{TiO}_2$ .

Debido a que el recubrimiento de las películas se llevó al cabo en una atmosfera húmeda, al momento de remover el substrato de la solución, se espera un mayor arrastre de solución conforme se incrementa la HR. Así, al incrementar la HR resulta una película con mayor espesor.

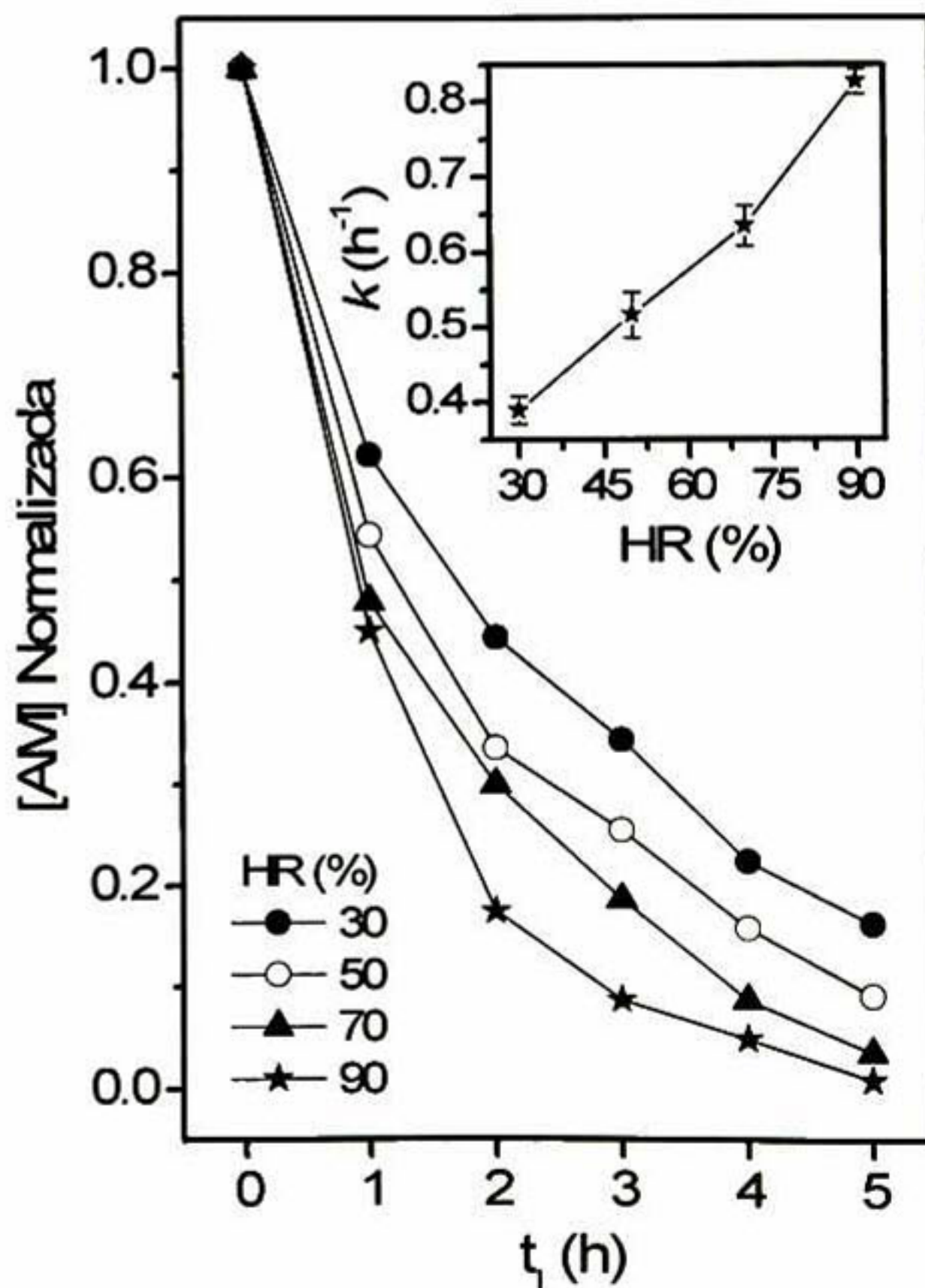


**Figura 5.5.** Variación del porcentaje de porosidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la humedad.

A partir de los valores de  $n$  y con ayuda de la ec. (52) de la sección 3.4.1, se calcularon los porcentajes de porosidad para las películas de  $\text{TiO}_2$  (ver Figura 5.5). Como se ve de la figura, la porosidad se incrementa casi en un 35% cuando la HR va de 30% a 90%.

La concentración de azul de metileno ( $[\text{AM}]$ ) normalizada en función del tiempo de irradiación ( $t_i$ ) para los diferentes valores de HR es mostrada en la Figura 5.6.

En general, para todos los porcentajes de HR se observa que la  $[\text{AM}]$  normalizada presenta un decaimiento exponencial con respecto al  $t_i$ ; este comportamiento es característico de una reacción de primer orden (ver sección 3.3). Por medio de un ajuste del tipo decaimiento exponencial se

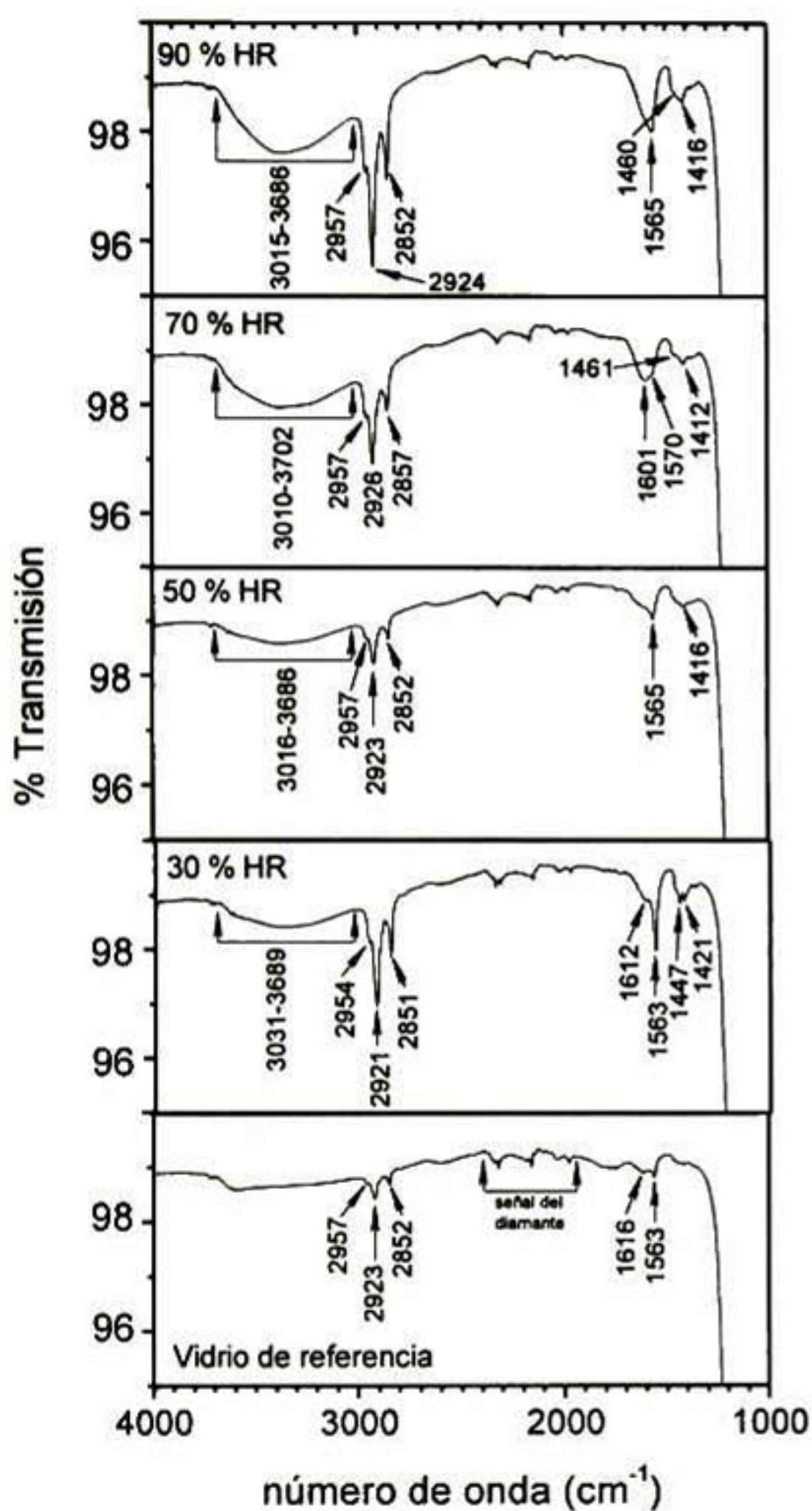


**Figura 5.6.**  $[\text{AM}]$  normalizada en función del tiempo de irradiación para todas las humedades estudiadas. El inserto muestra la dependencia de  $k$  con la HR.

obtuvieron las constantes de velocidad ( $k$ 's) para todas las muestras. En el inserto de la Figura 5.6 se muestran los valores de  $k$  en función de la HR. Se observa un incremento de los valores de  $k$  con respecto a la HR; esto significa que hay un incremento de la actividad fotocatalítica (AF) de las películas. Este incremento en la AF se atribuye a que la porosidad de las películas aumenta con la HR, teniendo una mayor área efectiva para

que se lleve al cabo las reacciones de reducción-oxidación (reacciones ya mencionadas en la sección 3.1.1). La cristalinidad de las películas también juega un papel importante en la AF, por ejemplo, si tenemos un material amorfo la AF esperada es muy baja (casi nula); mientras que para materiales policristalinos la AF es mayor. Sin embargo, la cristalinidad de estas películas de  $\text{TiO}_2$  no es el factor que determinó el aumento de la AF sino fue el incremento de la porosidad con el aumento de la HR.

Los espectros de transmisión en la región del mediano infrarrojo por transformada de Fourier (medium FTIR por sus siglas en inglés, Fourier Transform Infrared) de todas las muestras estudiadas son mostradas en la Figura 5.7. Diferentes señales vibracionales son etiquetadas en el espectro las cuales corresponden a los modos de las distintas especies presentes en el volumen del material.



**Figura 5.7.** Espectros FT-IR de películas de  $\text{TiO}_2$  para todos los porcentajes de humedad estudiados.

En la Tabla 5.2 son compilados los datos y se encuentran clasificados como se reportan en la literatura.<sup>[102-106]</sup>

Es importante notar que la banda ancha que se encuentra en el intervalo de  $3030\text{ cm}^{-1}$ - $3700\text{ cm}^{-1}$ , está asociada a enlaces  $\text{-OH}$  los cuales provienen de la adsorción disociativa del  $\text{H}_2\text{O}$  en el  $\text{TiO}_2$ .<sup>[107]</sup> En nuestros espectros la intensidad de esta banda se incrementa al aumentar la HR.

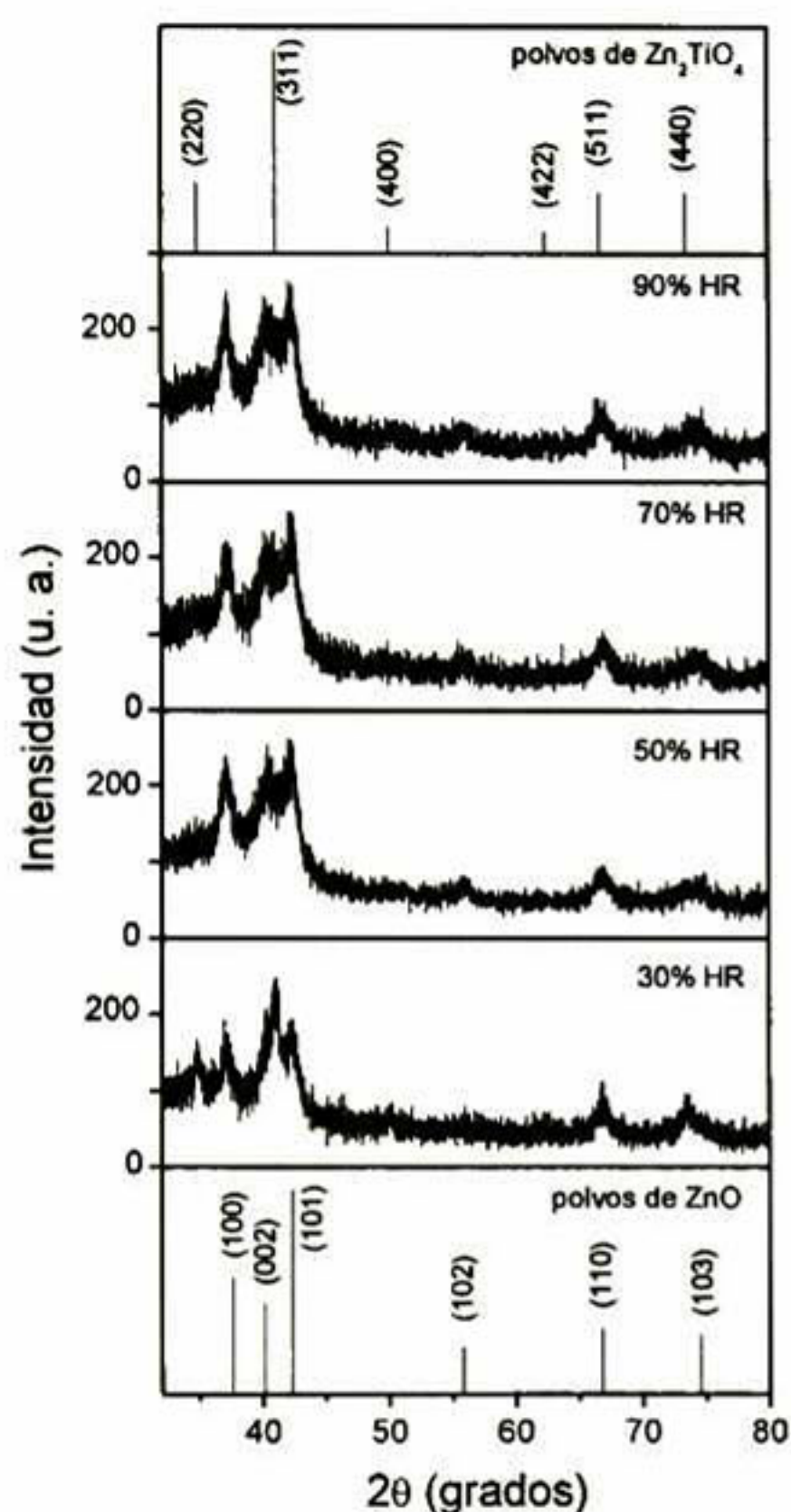
Estos resultados respaldan el hecho de que el aumento de la HR reduce la evaporación durante la remoción del sustrato de la solución precursora. Para todas las películas, el fenómeno que se presenta es el siguiente: el tamaño de grano disminuye con el aumento de la HR, ya que la población de OHs también se incrementa y estos tienden a situarse en la superficie de los granos causando la disminución de la velocidad del crecimiento del TG.<sup>[69, 108]</sup> La porosidad se incrementa cuando la HR aumenta debido a que una gran cantidad de vapor de agua es atrapado dentro de la película (al momento del recubrimiento del sustrato), el cual sale rápidamente en el sinterizado dejando un material más poroso.<sup>[69]</sup> Un material más poroso significa un área superficial mayor en contacto con el medio y como consecuencia una mayor AF del material.

**Tabla 5.2.** Modos vibracionales observados en el espectro IR y sus números de onda correspondientes.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos vibracionales
3,387 y 3,236	Estiramiento de enlaces $\text{-OH}$ (stretching).
1,628	Moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ adsorbidas.
2,915	Grupos $\text{-CH}_2$ .
1,650-1,280	Inducidos por gpos. orgánicos residuales.
2,800	Flexión de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ (bending).

## b) Películas multicomponentes de ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

Basados en un trabajo previo, hecho en el grupo de trabajo en el cual se varió la razón Ti/Zn en la solución precursora y la temperatura de sinterizado (Ts); se obtuvieron las condiciones óptimas para el crecimiento de películas multicomponentes de ZnO +



**Figura 5.8.** DRX de películas de ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> a las diferentes humedades estudiadas.

Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> con una alta AF. Las condiciones óptimas fueron: una razón Ti/Zn de 0.49 y una Ts de 500°C. Similar al caso de las películas de TiO<sub>2</sub>, éstas también fueron obtenidas variando la HR al momento de la remoción del substrato de la solución precursora. La HR también fue variada de 30% a 90% en pasos de 20%.

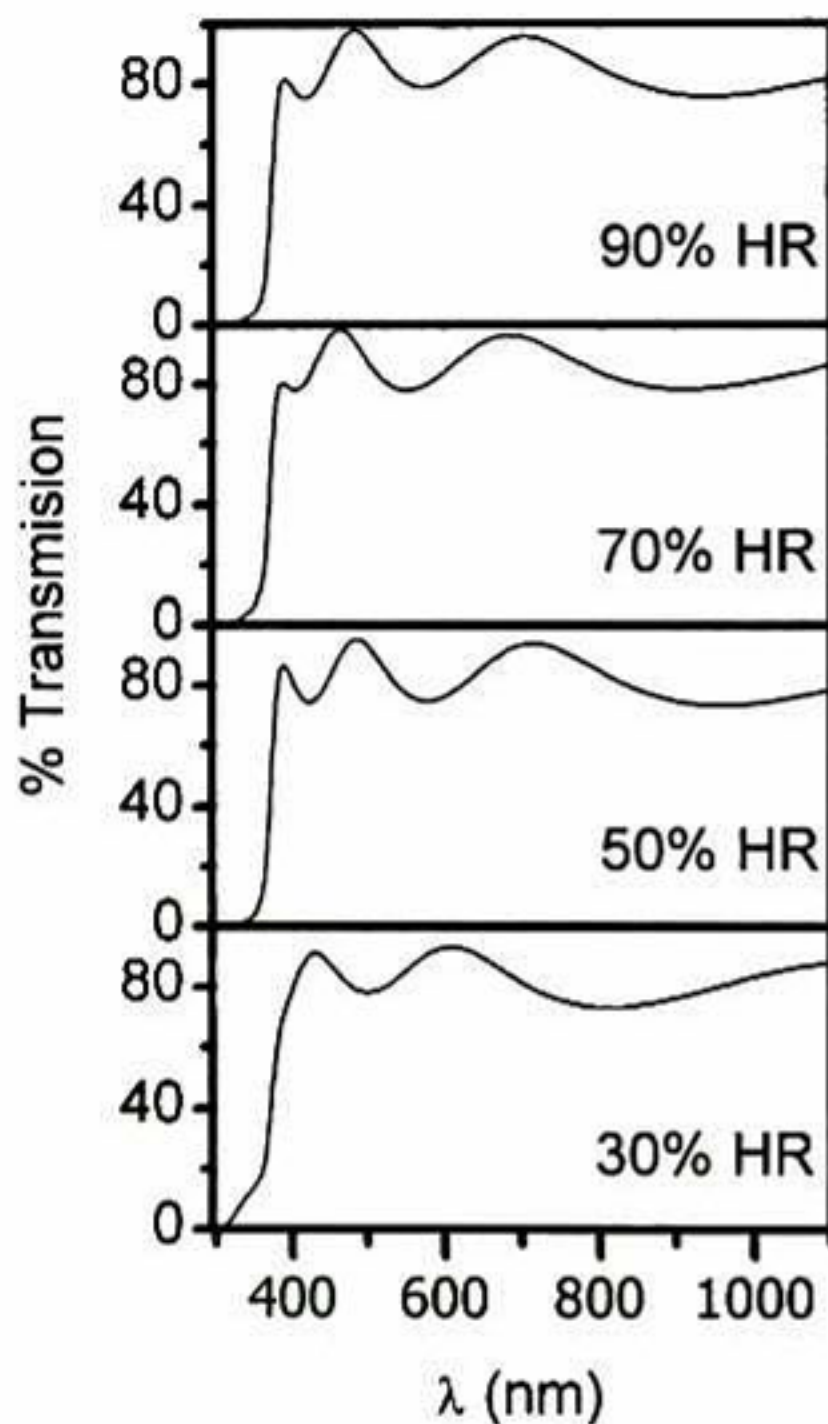
Los DRX de estas muestras, son presentados, en la Figura 5.8. La señal de difracción nos indica que la calidad cristalina de las películas es menor a las del TiO<sub>2</sub> (tamaño de grano relativamente más pequeño). Sin embargo, aun cuando el ancho de los picos de difracción son grandes, es posible identificar dos fases cristalinas en las películas. A saber la fase del ZnO tipo wurzita y la fase cúbica del Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. En la parte inferior y superior de la misma figura se muestran los patrones de polvos para el ZnO y el Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> respectivamente. Cabe mencionar que todos

los DRX son muy similares, por lo que no hay una influencia apreciable del cambio de la HR en las películas. Sin embargo, se ve que la intensidad relativa de la fase del Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> respecto a la del ZnO es mayor para la muestra con una HR = 30% comparada con las otras HRs.

También se puede ver de la Figura 5.8 que en el intervalo de  $32^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , los DRX parecen estar "montados" sobre una señal ancha. Esto es indicativo de que las películas presentan fase amorfa (posiblemente de ambos materiales) ya que a las

condiciones a las que fueron medidas (a ángulos de incidencia rasantes) es poco probable ver la señal del sustrato.

En la Figura 5.9 se muestran los espectros de transmisión óptica para estas mismas películas. Como se ve en la figura los bordes de absorción (BA) de toda la serie son abruptos, excepto para la muestra con una HR del 30%. Para las muestras con un HR



**Figura 5.9.** Espectros de transmisión óptica de películas de ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> con HR controlada.

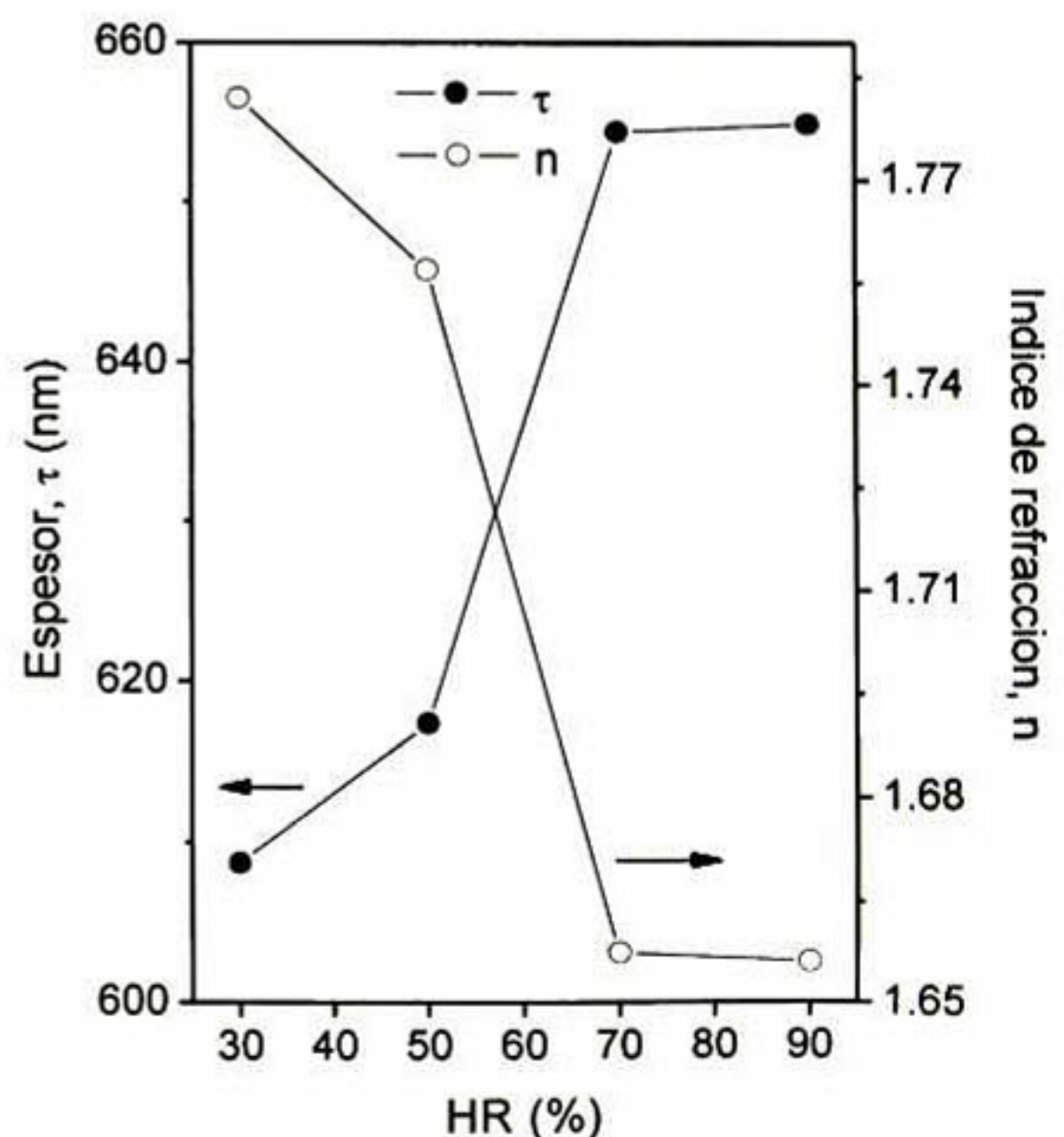
Se observa también que la transmisión óptica de las películas cambia con la HR lo que nos indica que el  $n$  (para una misma  $\lambda$ ) es diferente entre ellas.

Cabe mencionar que para la HR más baja (30%), el (BA) no presenta

una caída abrupta, como el observado para las películas con la HRs mayores (50%,

mayor al 30% el BA se encuentra alrededor de una  $\lambda$  de  $\sim 380$  nm cuyo valor de la energía es de  $\sim 3.2$  eV. Este valor corresponde a la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del ZnO.<sup>[109, 110]</sup>

En general, las películas son de un espesor muy uniforme ya que todas presentan oscilaciones en la región transparente. Además, similar a las películas de TiO<sub>2</sub>, el número de oscilaciones se incrementa con la HR; lo cual es resultado del aumento del espesor.



**Figura 5.10.** Comportamiento de  $n$  y  $\tau$  en función de la HR, para películas de ZnO +

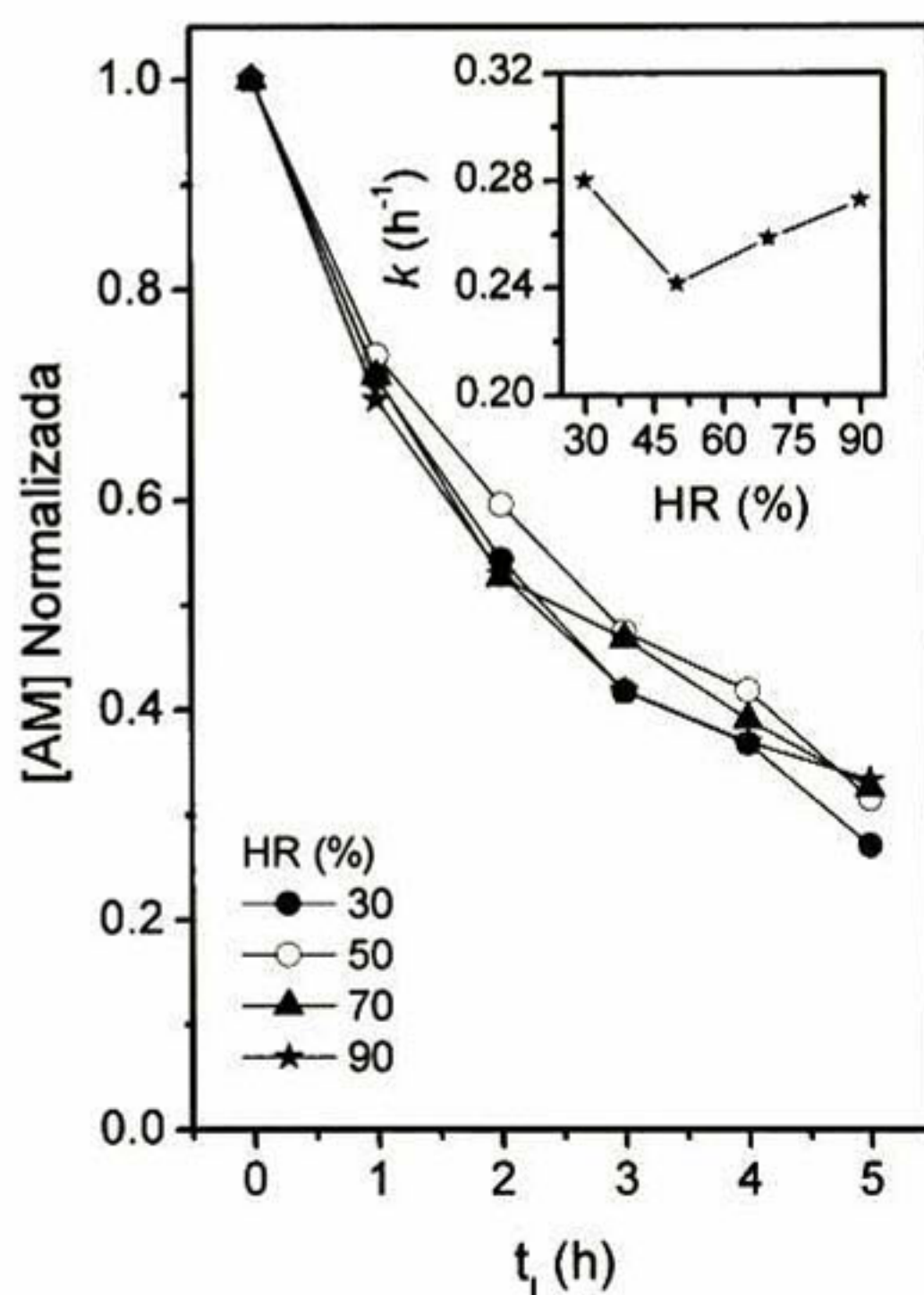
70% y 90%). Es posible que esta característica se deba a que la muestra a 30% de HR presenta una mayor cantidad relativa de la fase  $Zn_2TiO_4$  respecto a la del  $ZnO$  (el  $E_g$  del  $Zn_2TiO_4$  es de  $\sim 3.7$  eV).<sup>[111]</sup> Como se discutió en los resultados de DRX las muestras con HR mayores al 30 % con muy similares, pero tienen una señal del  $Zn_2TiO_4$  menor que la correspondiente al 30%. De esta manera es de esperarse que el BA de la muestra del 30% presente una contribución de ambas fases (presentes en las películas) más marcada que los correspondientes BAs de las películas con mayores HRs.

Similar a lo que se hizo para las películas de  $TiO_2$ , a partir de los espectros de transmisión se hizo el cálculo del  $n$  y de las oscilaciones el  $\tau$  de cada una de las películas. Estos valores se muestran en la Figura 5.10.

Como se puede ver de la figura, el  $\tau$  (círculos negros) se incrementa, mientras que el  $n$  (círculos blancos) disminuye; ambos con el incremento de la HR.

En la Figura 5.11 se muestran los resultados de la [AM] normalizada en función del  $t_i$  para las diferentes HRs.

Como se ve de la figura el comportamiento de toda la serie es muy similar, sin embargo cuando se hace el ajuste de decaimiento exponencial (típico de una reacción de primer orden) los valores de la constante de velocidad ( $k$ ) para cada una de las películas presenta dependencia con la HR. En el inserto de la Figura 5.11 se presenta el comportamiento de  $k$  con la HR. Se observa que la  $k$  disminuye cuando la HR va del 30% al 50%, y ésta se va incrementando conforme aumenta la HR. Apoyándose de los



**Figura 5.11.** [AM] normalizada en función del tiempo de irradiación para todas las humedades estudiadas. El inserto muestra la dependencia de  $k$  con la HR.



resultados de DRX y de UV-Vis ya discutidos, este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera:

i) para la muestra con la menor HR, la presencia de ambas fases favorece una mayor AF debido al acople de ambos semiconductores, ii) al incrementarse la HR al 50% disminuye la AF debido a una menor contribución del acople (hay una cantidad relativamente mayor de ZnO que en la película del 30%), iii) para las muestras con una HR del 70% y 90% las cantidades relativas del ZnO y del  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  son muy similares a la del 50%, pero el incremento de  $k$  se debe al aumento de la porosidad de estas muestras.

### 5.1.2. Efecto del ataque químico (AQ) sobre las películas multicomponentes de CdO + CdTiO<sub>3</sub>

En trabajos previos realizados en el grupo de trabajo, se mostró que las películas multicomponentes de CdO + CdTiO<sub>3</sub> preparadas con una razón Ti/Cd de 0.69 en la solución precursora y una Ts alrededor de 500 °C presentaron la mayor AF con respecto a otras razones estudiadas. Un estudio más minucioso de la Ts alrededor de los 500°C fue realizado en el intervalo de 450°C a 550°C en pasos de 20°C.

En la Figura 5.12 se presentan los DRX de la serie mencionada. Todas las películas son policristalinas y están constituidas por ambos óxidos; el CdO (fase cúbica) y el CdTiO<sub>3</sub> (fase ilmenite). Como se observa de la figura, las intensidades relativas de ambas fases cambian con la temperatura de sinterizado. A 450°C, el DRX muestra principalmente al CdO, pero cuando la Ts se incrementa, los picos correspondientes al CdTiO<sub>3</sub> se van incrementando con respecto a los de CdO.

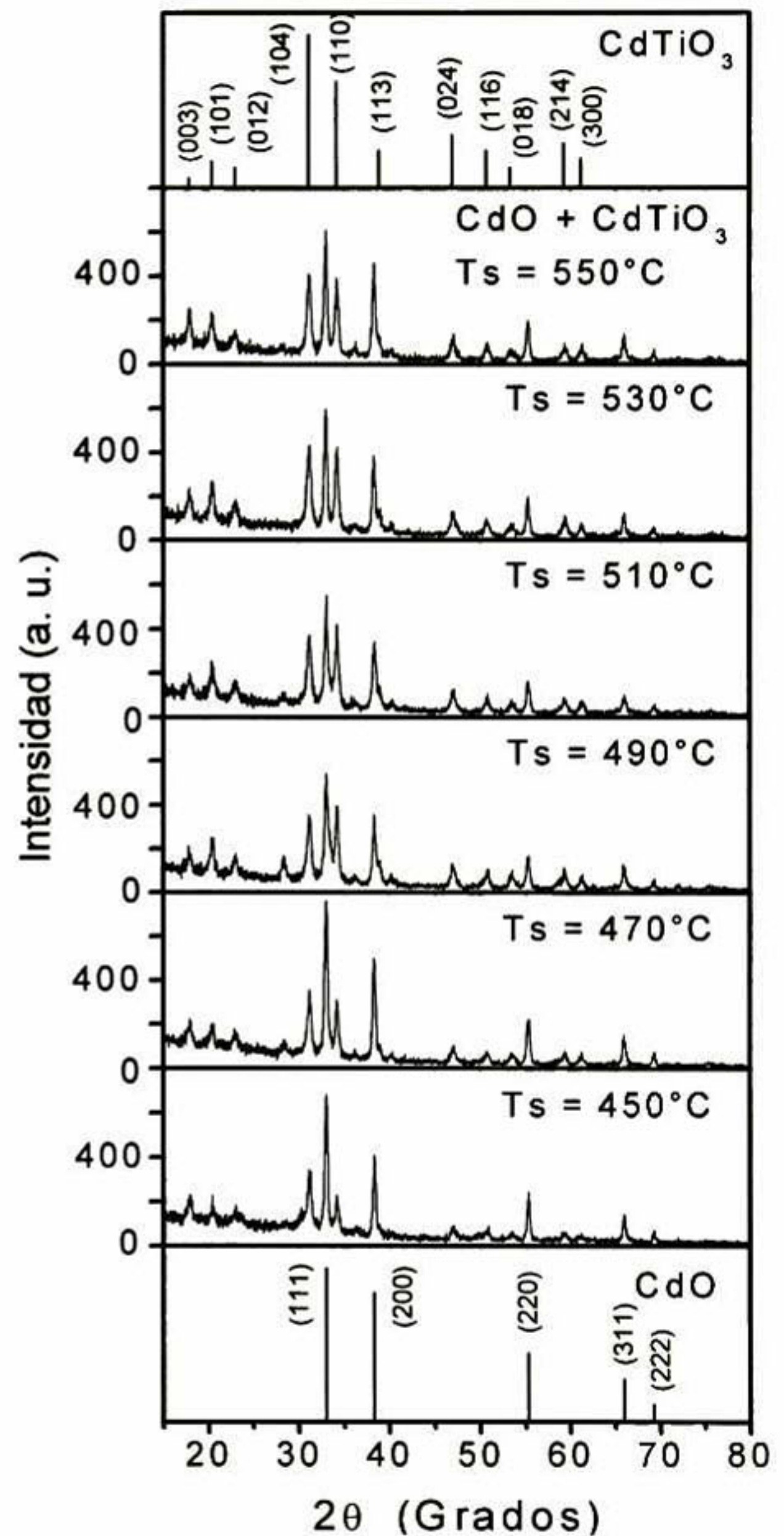


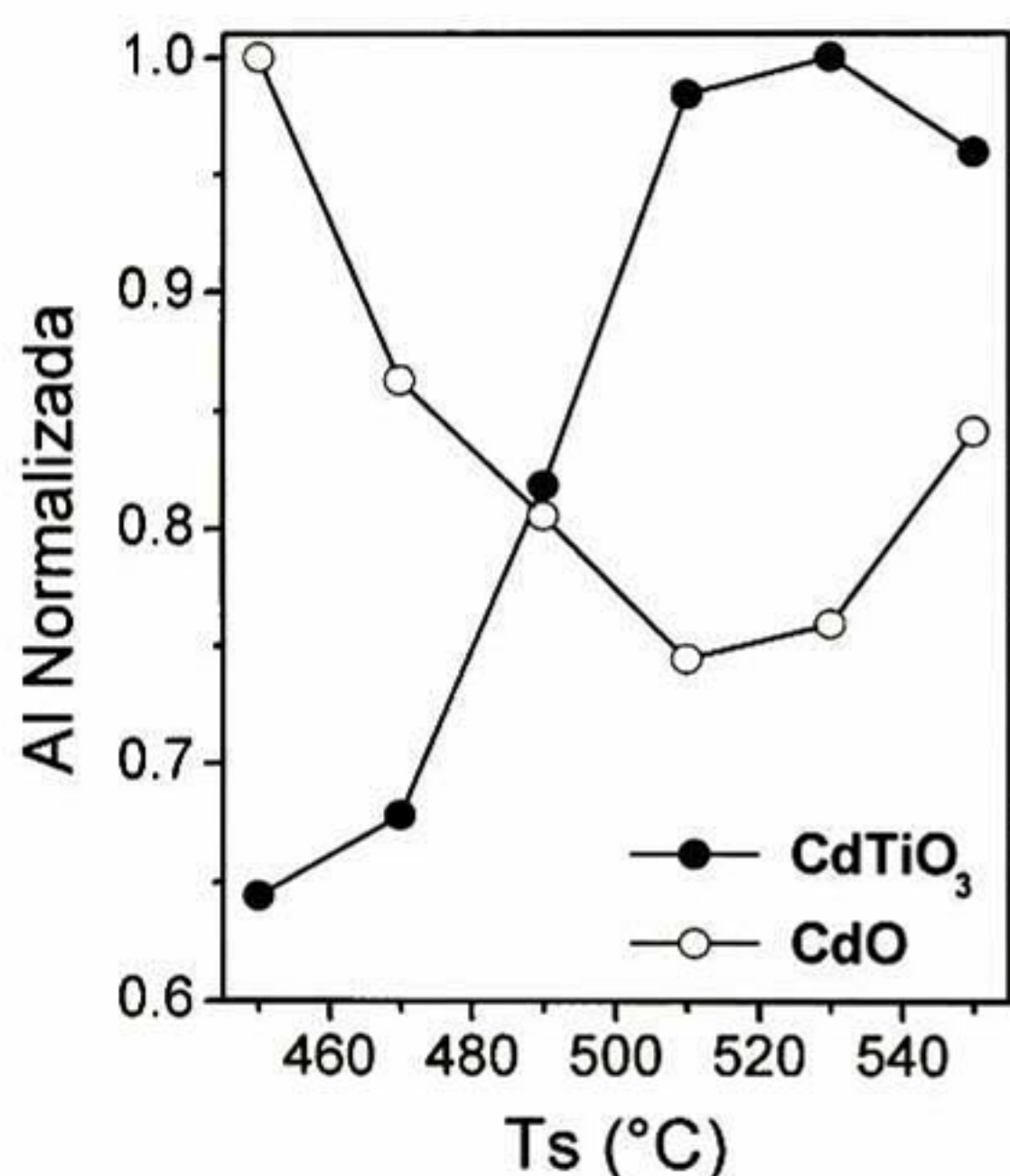
Figura 5.12. DRX para las películas de CdO + CdTiO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de sinterizado.

En la Figura 5.13, es mostrada el área integrada (AI) normalizada de cada fase, como una función de la Ts. El área integrada es proporcional a la cantidad de material difractado, por lo que podemos decir que cuando Ts aumenta la cantidad de CdTiO<sub>3</sub> se incrementa a expensas del CdO.

Para las Ts's más grandes (530°C y 550°C) la cantidad de CdO comenzó a aumentar. Este comportamiento puede ser asociado, a una interacción entre las dos fases cristalinas, durante el proceso de sinterizado.

El tamaño de grano (TG) fue calculado por medio de la expresión de Debye-Scherrer

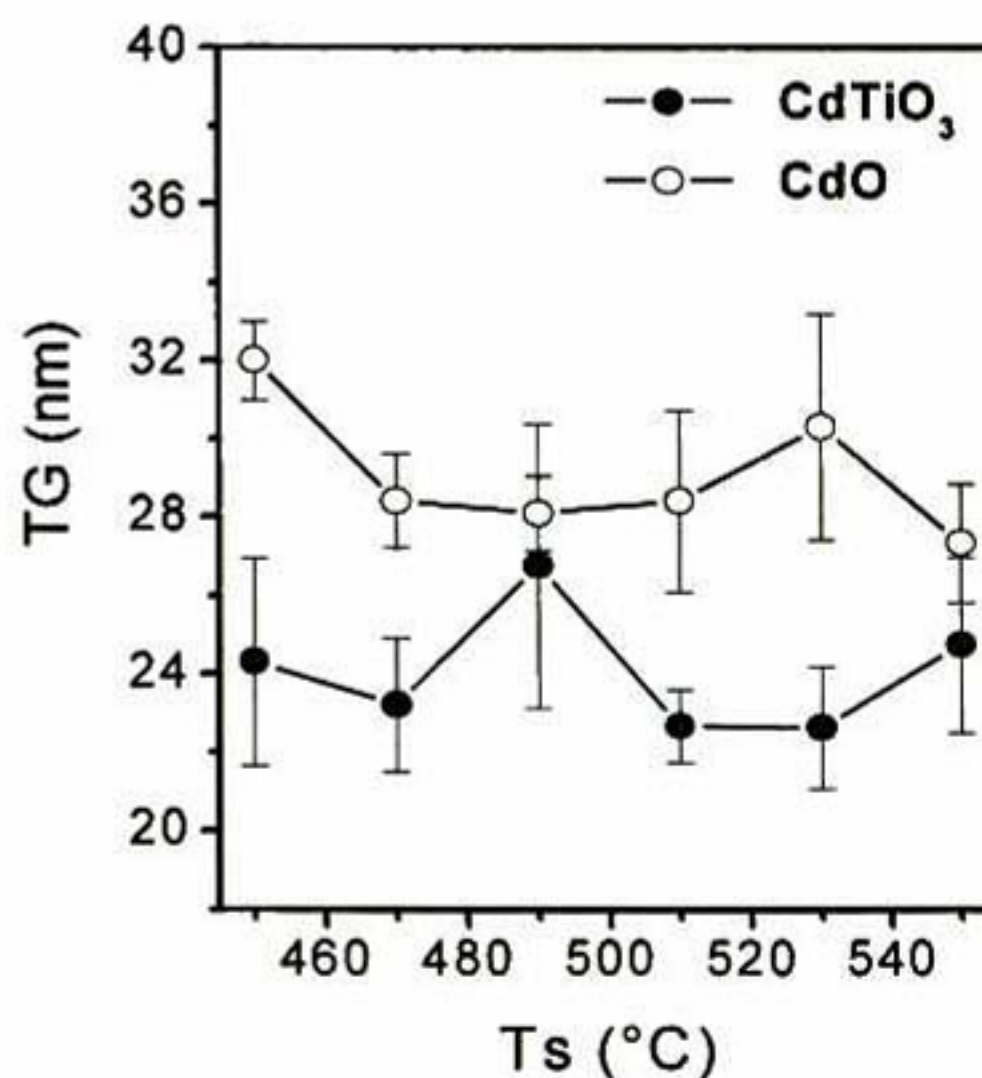
(Figura 5.14). Como se ve, el TG es casi constante para ambas fases y para todo el rango de temperaturas estudiado; alrededor de 24 nm y 29 nm para el CdO y CdTiO<sub>3</sub> respectivamente. Sin embargo, para las Ts de 490°C y 550°C, los valores de TG de ambas fases son muy similares.



**Figura 5.13.** Área integrada normalizada en función de la temperatura de sinterizado.

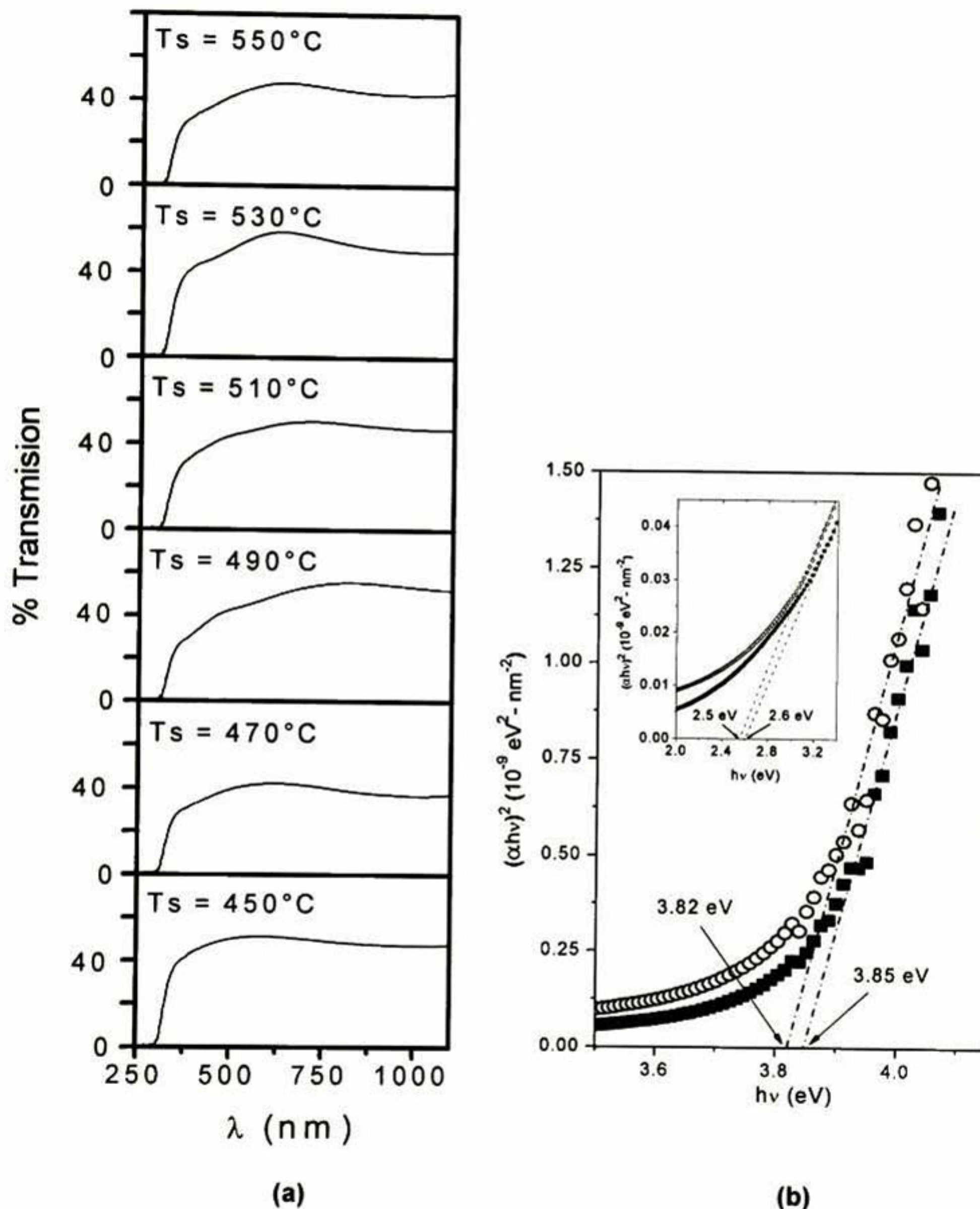
En la Figura 5.15a, se grafican los espectros de transmisión óptica de cada una de las Ts estudiadas. En general, las películas son opacas, lo que indica que la superficie de todas las muestras es rugosa y consecuentemente la

transmisión es baja. A 450°C el BA es abrupto y está localizado a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de ~325 nm (~3.8 eV). Conforme la Ts se incrementa, un BA adicional aparece



**Figura 5.14.** Dependencia del TG en función de la Ts para películas de CdO+ CdTiO<sub>3</sub>.

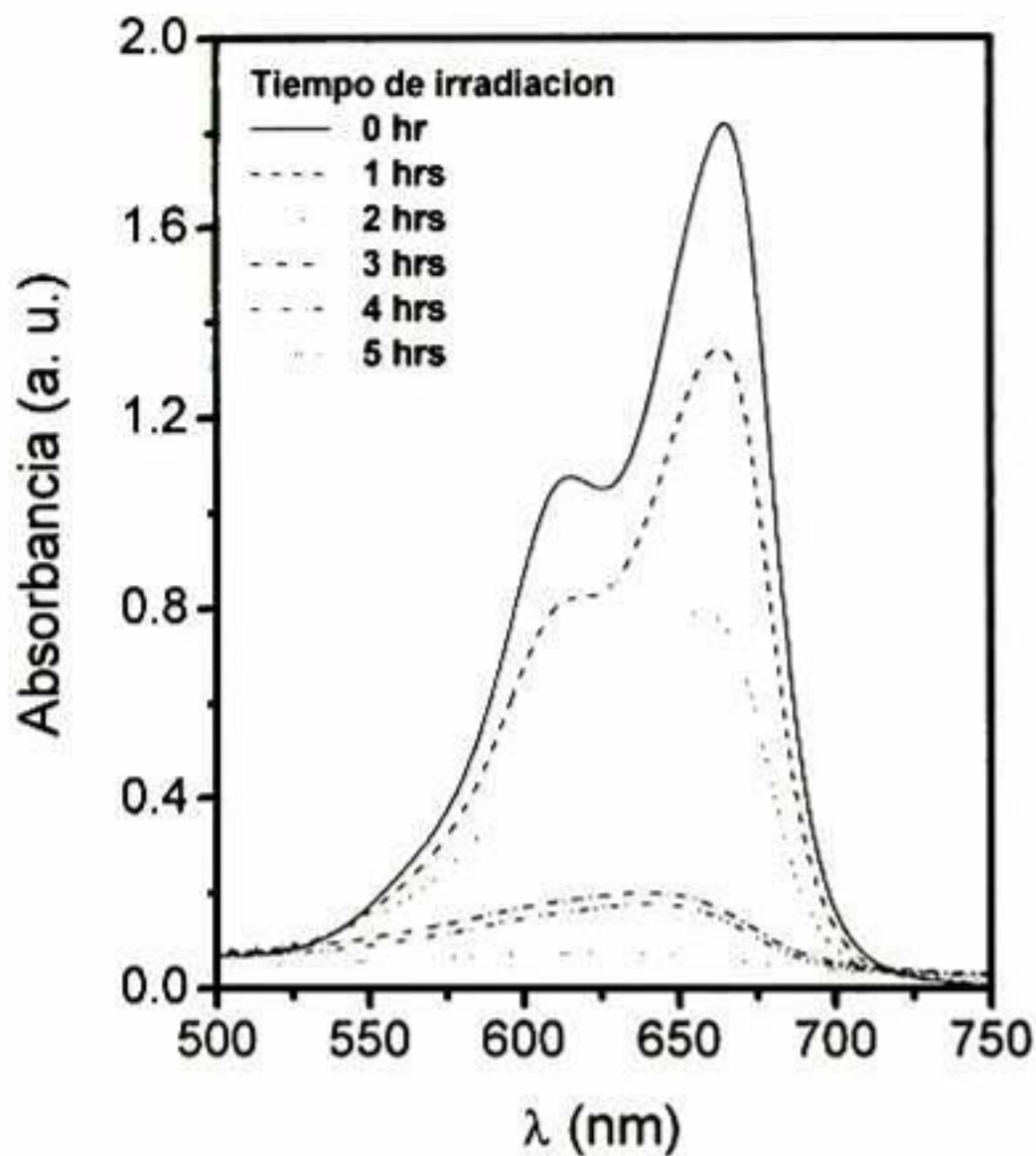
alrededor de los 500 nm (entre 2.5 eV y 2.0 eV). Este comportamiento del BA se debe a la contribución de ambas fases cristalinas ya que es conocido que el  $\text{CdTiO}_3$  tiene un valor de energía  $E_g$  alrededor de 3.8 eV<sup>[112]</sup>, mientras que el  $\text{CdO}$  tiene una  $E_g$  de 2.5 eV (transición directa) y otro a 2.0 eV (transición indirecta).<sup>[113]</sup>



**Figura 5.15.** (a) Transmisión óptica de películas de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  a las diferentes  $T_s$ . (b) Valores calculados de  $E_g$  para películas constituidas de  $\text{CdTiO}_3$  (3.8 eV) y en el inserto el  $E_g$  del  $\text{CdO}$  (2.5 eV). Películas sinterizadas a

En Figura 5.15b se muestran los ajustes hechos en el cálculo de los Egs del CdO (inserto) y CdTiO<sub>3</sub> para las muestras sinterizadas a 450°C y 550°C.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros típicos de absorción, en el intervalo de 418 nm a 750 nm de la [AM] residual después de exponerse a la irradiación UV de 1, 2, 3, 4 y 5 h. la figura corresponde a la muestra sinterizada a una Ts de 490°C. En la figura se incluye también el espectro de absorción de la solución inicial de AM ([AM]<sub>0</sub>), es decir, a un t<sub>i</sub> = 0. Se observa que la intensidad de la banda de absorción (la cual es proporcional a la [AM]) disminuye cuando el t<sub>i</sub> se incrementa. De los espectros de absorción se calcula la [AM] normalizada

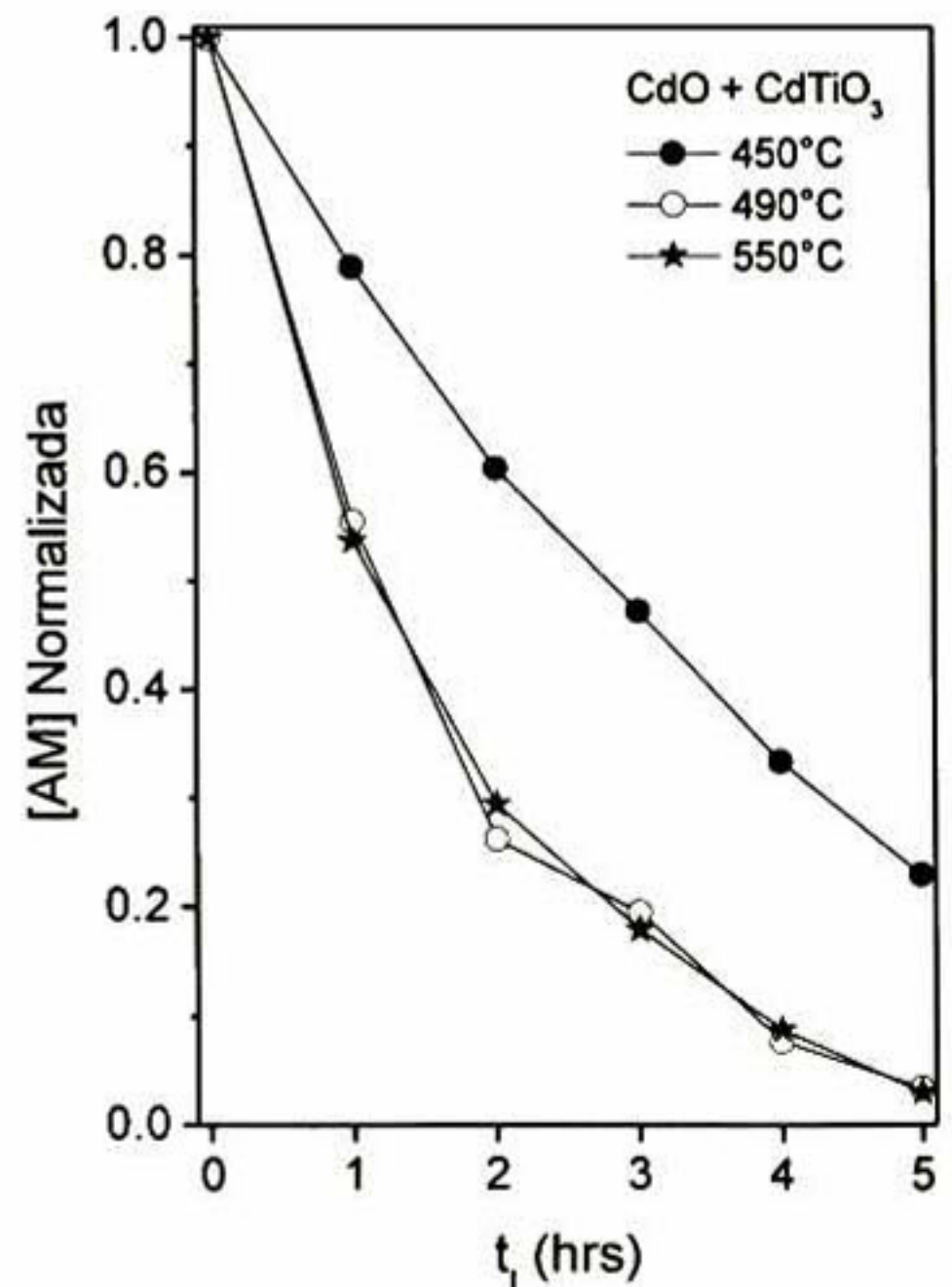


**Figura 5.16.** Espectros de absorción para una muestra sinterizada a una Ts de 490°C con diferentes tiempos de irradiación.

(ver sección 3.3.2a) en función del t<sub>i</sub>. En la Figura 5.17 se muestra la [AM] en función del t<sub>i</sub> para las muestras sinterizadas a 450°C, 490°C y 550°C. Como se puede ver de la figura, los datos experimentales se ajustan a un decaimiento exponencial, característico de una reacción de primer. A partir del ajuste de los datos experimentales son obtenidos los valores de la constante de velocidad de la reacción (ver sección 3.3.2a). En la Figura 5.18 se muestra el comportamiento de la k en función de la Ts. Como se ve en la figura, dicho comportamiento se puede dividir en tres regiones:

(ver sección 3.3.2a)

4.4.5a) en función del t<sub>i</sub>. En la Figura 5.17 se muestra la [AM] en función del t<sub>i</sub> para las muestras sinterizadas a 450°C, 490°C y 550°C. Como se puede ver de la figura, los datos experimentales se ajustan a un decaimiento exponencial, característico de una reacción de primer. A partir del ajuste de los datos experimentales son obtenidos los valores de la constante de velocidad de la reacción (ver sección 3.3.2a). En la Figura 5.18 se muestra el comportamiento de la k en función de la Ts. Como se ve en la figura, dicho comportamiento se puede dividir en tres regiones:



**Figura 5.17.** Dependencia de la [AM] normalizada con respecto a t<sub>i</sub> para las diferentes Ts.

i) cuando la  $T_s$  va de  $450^\circ\text{C}$  a  $490^\circ\text{C}$  en la cual hay un incremento importante. Esto

puede deberse a que la cantidad de  $\text{CdTiO}_3$  se incrementa cada vez más en relación a la del  $\text{CdO}$ , por lo que es de esperarse que cada vez más se tenga un mayor acople entre ambos compuestos. Cabe mencionar que a la  $T_s$  de  $490^\circ\text{C}$  los tamaños de grano de ambas fases son muy similares.

ii) una disminución cuando la  $T_s$  va de  $490^\circ\text{C}$  a  $530^\circ\text{C}$ . Posiblemente esto se deba a que las cantidades relativas de ambos compuestos se desvían de su óptima condición del acople de ambos semiconductores. iii) finalmente hay un incremento cuando la  $T_s$  va de  $530^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$ . Como se discutió en los resultados de

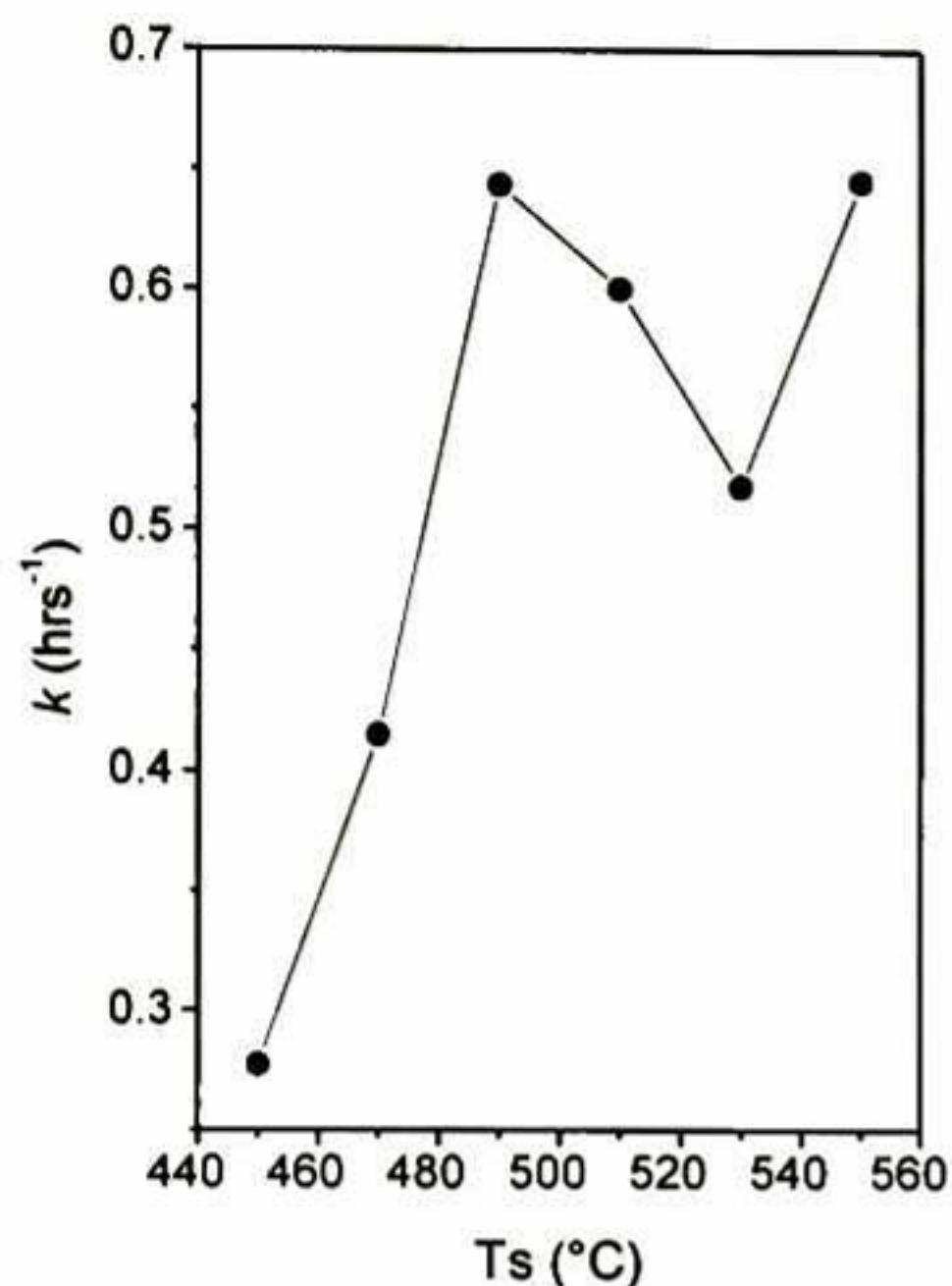
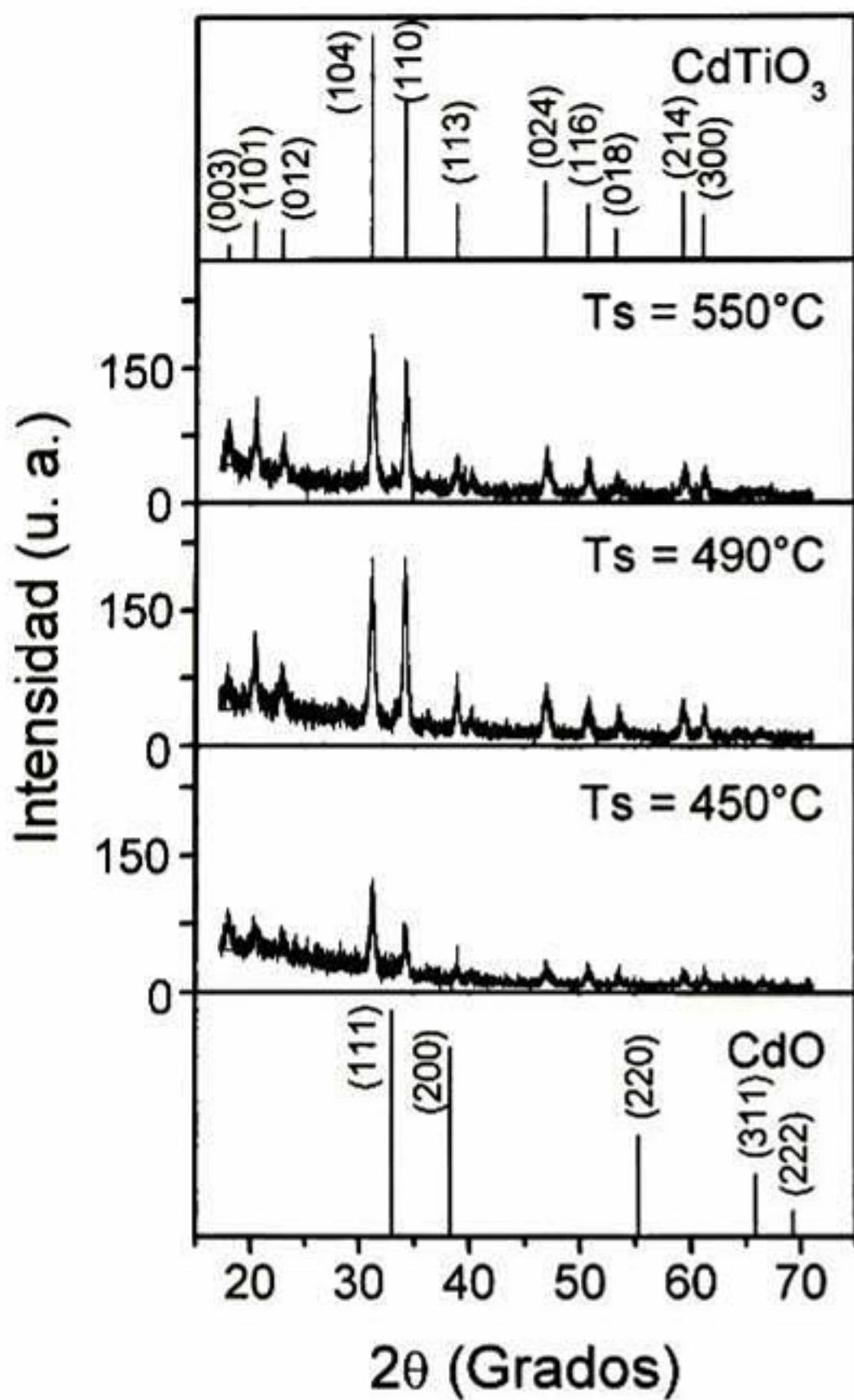


Figura 5.18. Dependencia de  $k$  con respecto a la  $T_s$ .

DRX en  $530^\circ\text{C}$  se alcanza la máxima diferencia entre las cantidades de cada una de las fases cristalinas; mientras que a  $550^\circ\text{C}$  esta diferencia disminuye apreciablemente. Es posible que esta última característica sea la responsable del incremento de la  $k$ ; así como también que los tamaños de grano (como ocurre con las muestras sinterizadas a una  $T_s$  de  $490^\circ\text{C}$ ) de ambas fases sean muy similares. Es importante tomar en cuenta que una vez preparada la película delgada el valor de la constante de velocidad depende de varios factores, como por ejemplo: la contribución del área efectiva de cada fase cristalina, la eficiencia entre el acople de ambos semiconductores, la actividad fotocatalítica de cada uno de los compuestos por separado; entre otras. Basados de la experiencia propia, la AF de películas formadas únicamente de  $\text{CdO}$  es nula. Por lo que el valor de la  $k$  proviene de dos contribuciones; a saber: el área efectiva que presenta solo el  $\text{CdTiO}_3$  y la del acople de semiconductores entre el  $\text{CdO}$  y  $\text{CdTiO}_3$ . A manera de comprobar estas hipótesis, la serie de muestras de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  fueron atacadas químicamente con una solución acuosa de  $\text{HCL}$  al 10%.

En la Figura 5.19 se despliegan los DRX para las muestras sinterizadas a 450°C, 490°C y 550°C; después de que estas fueron atacadas químicamente durante 25 segundos.

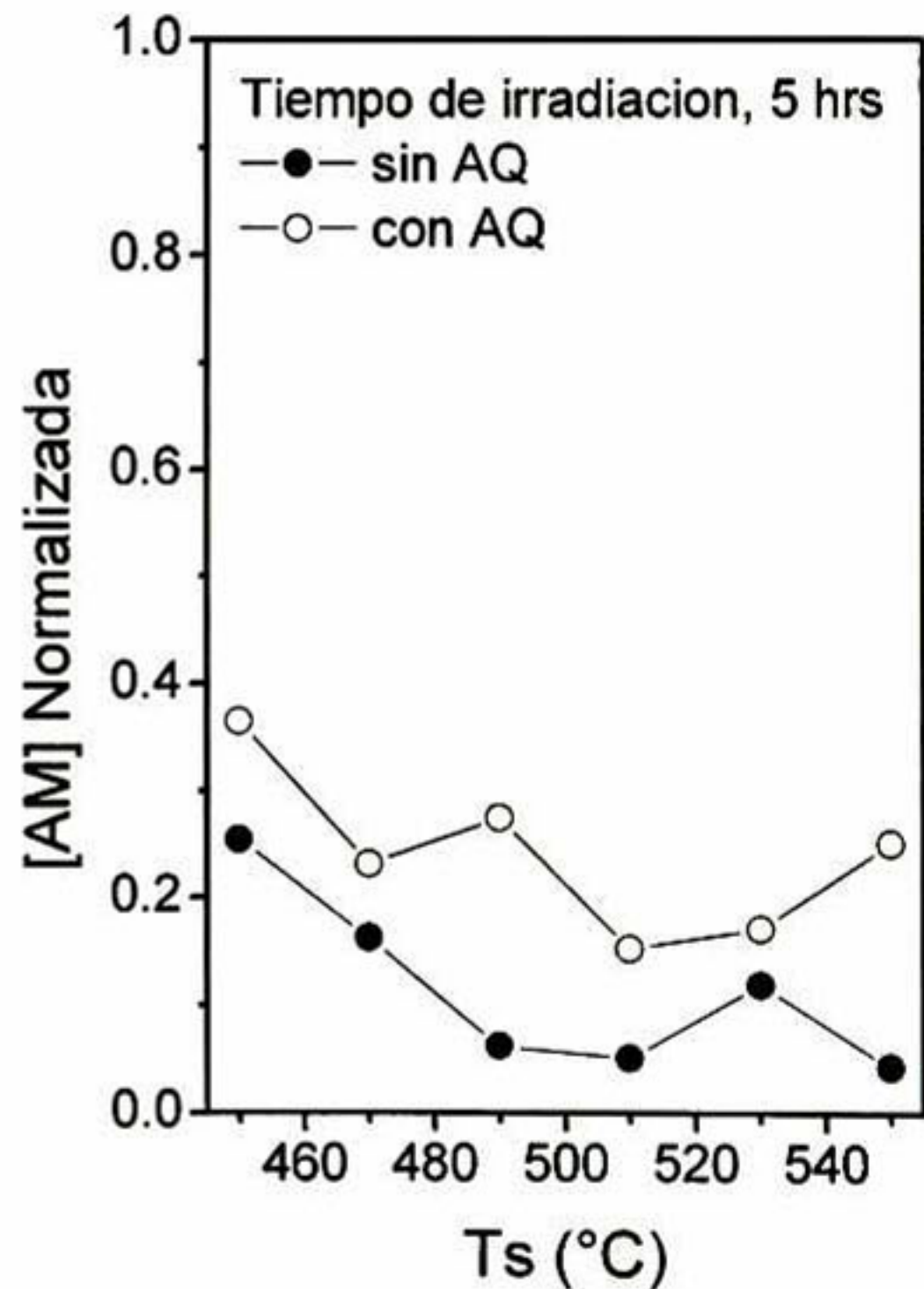


**Figura 5.19.** DRX de las películas de CdO + CdTiO<sub>3</sub> atacadas con una solución de HCl durante 25 segundos.

de 5 horas, se presenta en la Figura 5.20. Para todos los casos, la AF disminuyó significativamente para las muestras que fueron sometidas al AQ (círculos blancos), en comparación con las muestras sin AQ (círculos negros). Este último resultado, nos indica que si hay una contribución a la AF, debida a un acople de semiconductores entre el CdO y el CdTiO<sub>3</sub>.

Podemos observar que las películas, después del ataque químico (AQ), los picos asociados a la fase cristalina del CdO no aparecen; esto es las películas están constituidas solo de la fase de CdTiO<sub>3</sub>.

La [AM] normalizada como una función de la Ts para las muestras con y sin AQ; y con un t<sub>i</sub>



**Figura 5.20.** Dependencia de la [AM] normalizada con respecto a la Ts para un t<sub>i</sub> de 5 horas; con y sin AQ.

Es importante mencionar que el  $\text{CdTiO}_3$  por si solo presenta una AF y el hecho de que esta no disminuya de manera más significativa (cuando el  $\text{CdO}$  es retirado de la película), se debe posiblemente al incremento del área efectiva superficial del  $\text{CdTiO}_3$  dejada por el  $\text{CdO}$  al ser retirado. En la Figura 5.21 se presenta el diagrama de bandas para el sistema acoplado  $\text{CdO}-\text{CdTiO}_3$ . Como se ve de la figura, es posible que las películas de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  presenten una AF importante a energías arriba de 2.7 eV ( $E_g$  del  $\text{CdO}$ ) y menores a 3.9 eV ( $E_g$  del  $\text{CdTiO}_3$ ) vía la inyección de huecos del  $\text{CdO}$  hacia el  $\text{CdTiO}_3$ .<sup>[112]</sup>

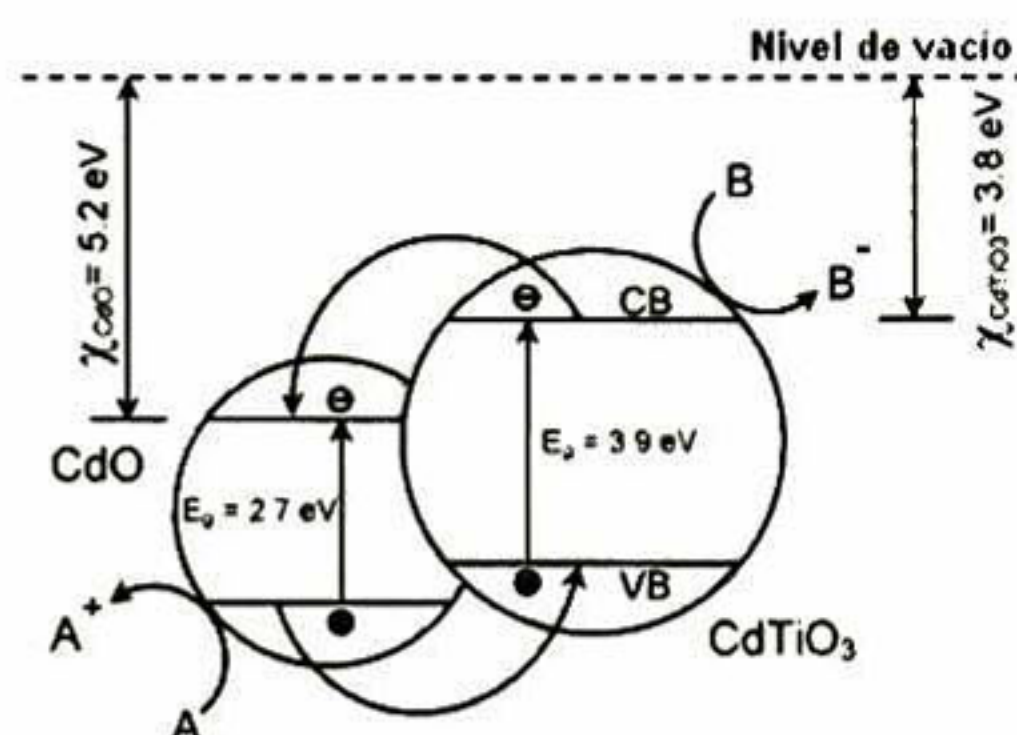


Figura 5.21. Diagrama de bandas para el sistema acoplado  $\text{CdO}-\text{CdTiO}_3$ .

### 5.1.3. Estudio del envejecimiento de la solución precursora de $\text{TiO}_2$ .

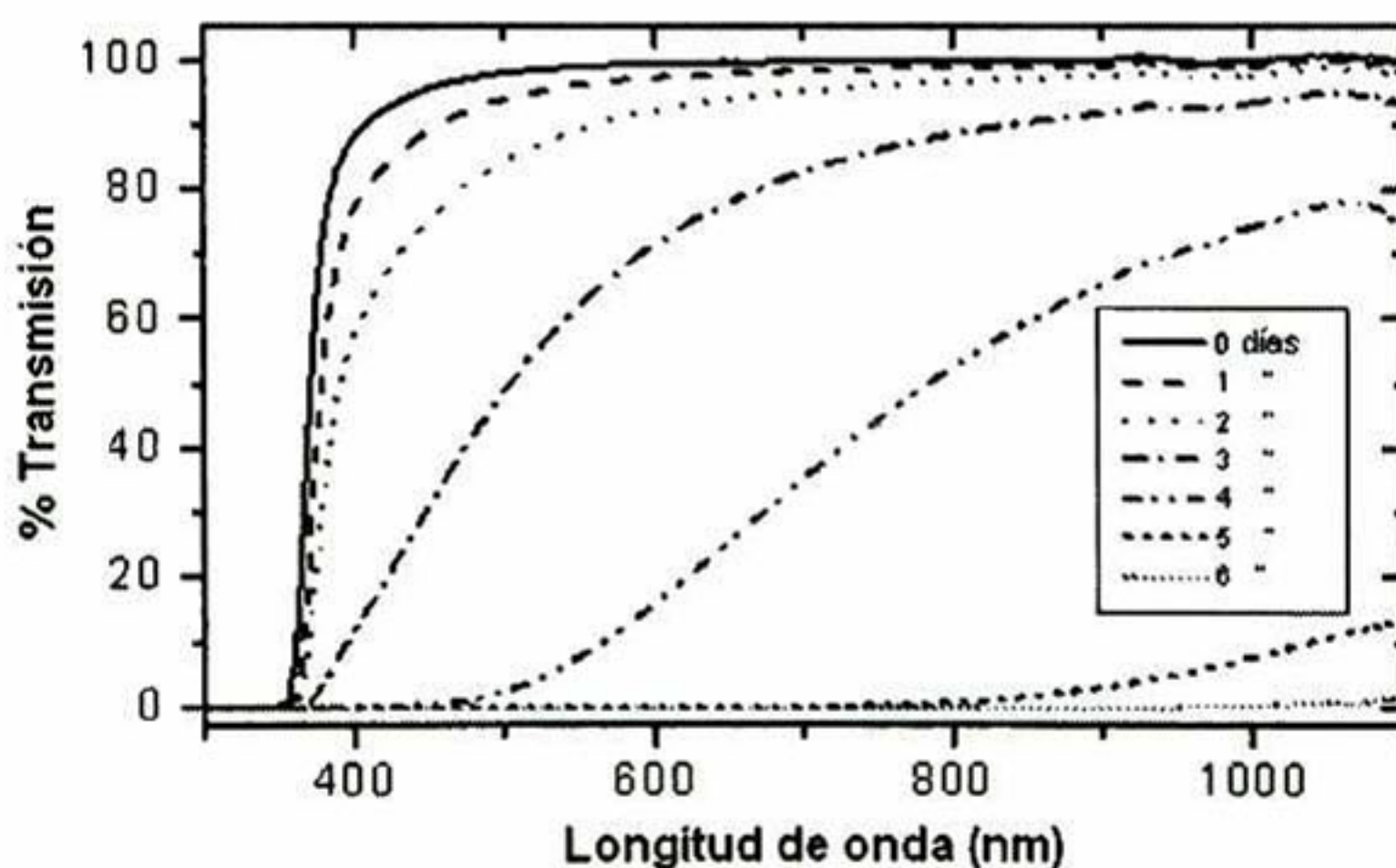
En la síntesis utilizada en la preparación de las soluciones precursoras de los diversos óxidos obtenidos (en el grupo de trabajo) por la técnica de sol-gel, siempre se busca que la solución precursora respectiva tenga principalmente las siguientes características: transparente, incolora, libre de partículas suspendidas o precipitados, y que tenga largos tiempos de gelación (mayor a 15 días). En el caso de la solución de  $\text{TiO}_2$  ésta presenta turbidez (partículas suspendidas) después del tercer día de preparada y dicha turbidez se incrementa con el tiempo hasta ser completamente opaca a la luz visible al 60 día. Esta característica se presenta cuando la solución es mantenida a temperatura ambiente. Por otro lado, hemos observado que la misma solución mantiene su transparencia por mucho más tiempo (mayor a un mes), si se utiliza para recubrir a temperatura ambiente, (puede usarse diariamente) pero después de usarse inmediatamente se guarda en refrigeración ( $\sim 4^\circ\text{C}$ ). Este procedimiento nos permite eficientar el uso de la solución precursora a nivel laboratorio, pero es claro que a nivel industrial dicho procedimiento ya no es tan práctico. La pregunta es ¿la turbidez de la solución precursora influye en las propiedades estructurales y fotocatalíticas de las películas de  $\text{TiO}_2$ ?



Para contestar ésta pregunta se realizó el siguiente experimento: partiendo de una solución precursora de  $\text{TiO}_2$ , la cual se mantuvo todo el tiempo a temperatura ambiente, se prepararon 7 series de películas. La primera serie se obtuvo 2 horas después de preparada la solución (día 0). La segunda serie al día siguiente de preparada la solución (día 1), y así sucesivamente hasta el 6º día (día 6). Cabe mencionar que las películas fueron preparadas aun cuando la solución presentó turbidez apreciable (a partir del día 2).

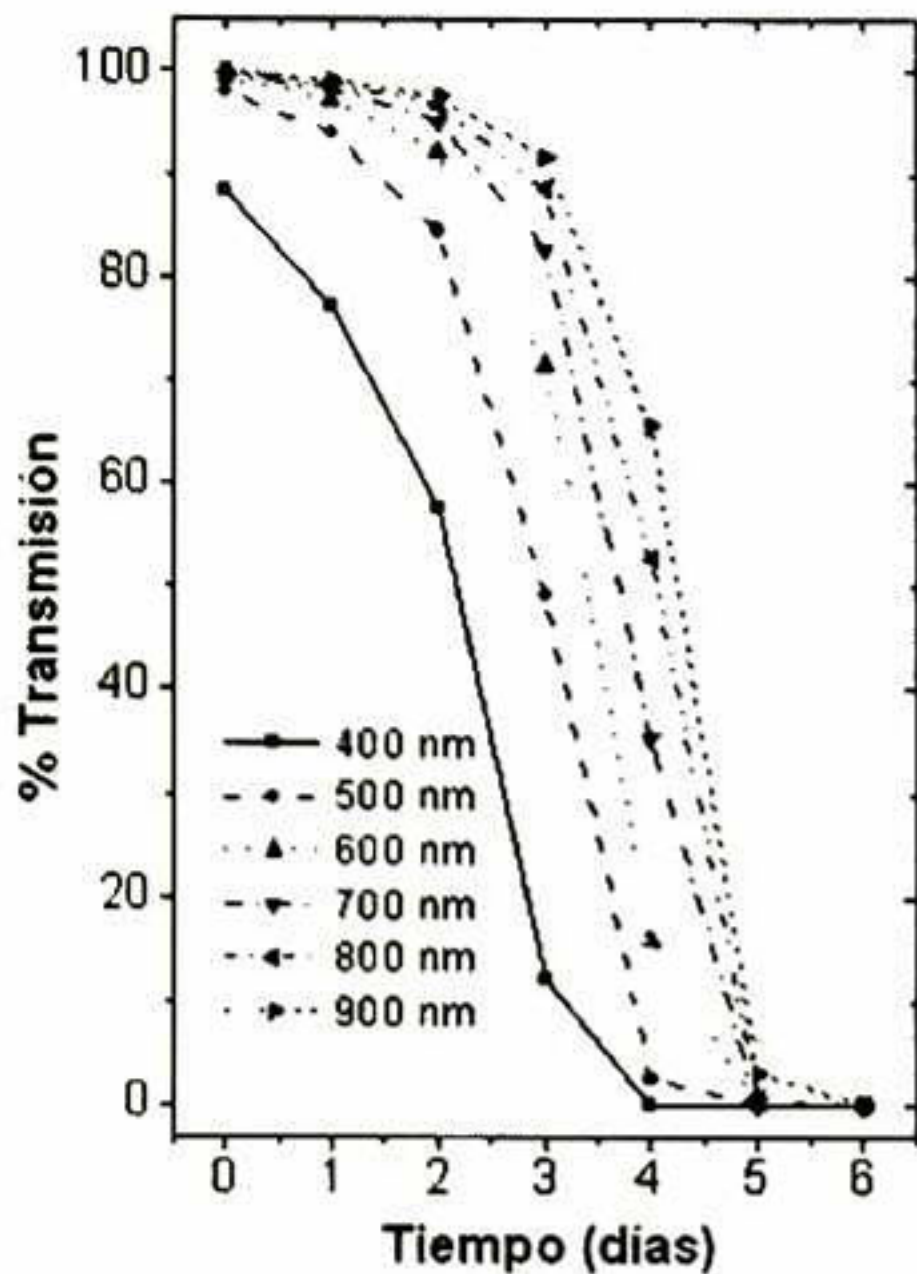
### 5.1.3a La solución precursora.

Los espectros de transmisión de la solución precursora en función del tiempo de envejecimiento (TE), medidos inmediatamente después de usarse para recubrir los substratos de vidrio, son mostrados en la Figura 5.22.



**Figura 5.22.** Espectros de transmisión de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de envejecimiento.

Como se ve de la figura, el espectro de transmisión de la solución al día 0 es muy alta; casi del 100% en la región visible. El borde de absorción de alrededor de los 350 nm es característico de la solución, la cual está formada del alcóxido, etanol, agua y  $\text{HNO}_3$  (ver sección 4.2). Dicha transparencia va disminuyendo rápidamente conforme aumenta el TE. Si de los datos de la Figura 5.22 tomamos el valor de la transmisión óptica (TO) a



**Figura 5.23.** Dependencia de la transmisión óptica con respecto al tiempo de envejecimiento, a diferentes longitudes de onda.

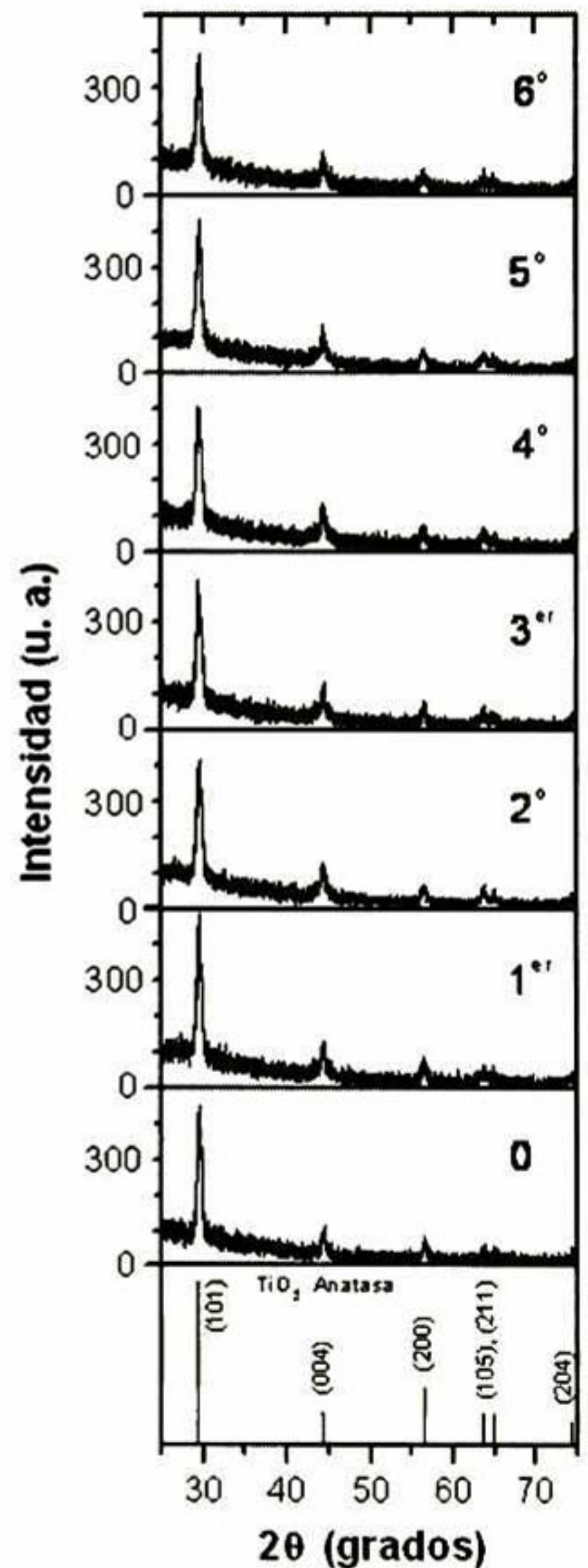
partículas suspendidas que dispersan el haz de luz proveniente del monocromador del espectrómetro. Conforme se incrementa el TE, mayor dispersión de y menor intensidad del haz llega al detector del espectrómetro. La dispersión puede ser tan alta, que al 6° día casi una intensidad nula llega al detector como se puede ver en la Figura 5.22.

### 5.1.3b Las películas.

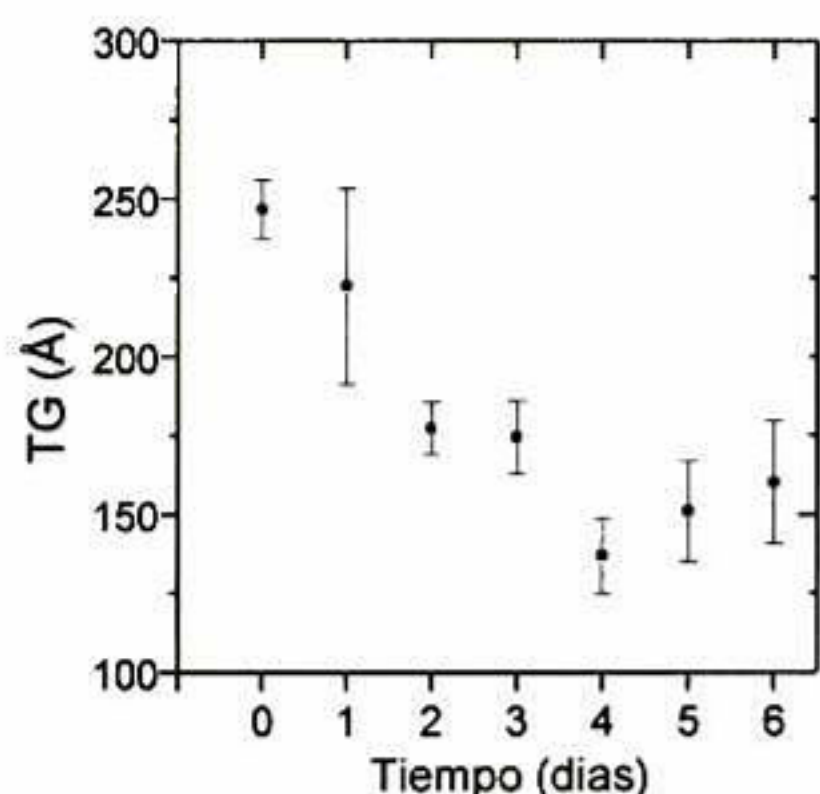
El recubrimiento de los substratos de vidrio y el sinterizado de las películas se hicieron de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 4.3a. Los DRX de las películas de  $\text{TiO}_2$ , para los diferentes TE de la solución precursora, son mostrados en la Figura 5.24. Como se ve de la figura, todos los DRX son

longitudes de onda fija en función de TE podremos observar que la solución presenta una turbidez apreciable al ojo humano (región visible: de 450 nm a 700 nm) a partir del 2° día (como se muestra en la Figura 5.23.

La solución tiene una apariencia blanquecina y la razón de que la transmisión disminuya se debe a la presencia de



**Figura 5.24.** DRX de películas de  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de envejecimiento.



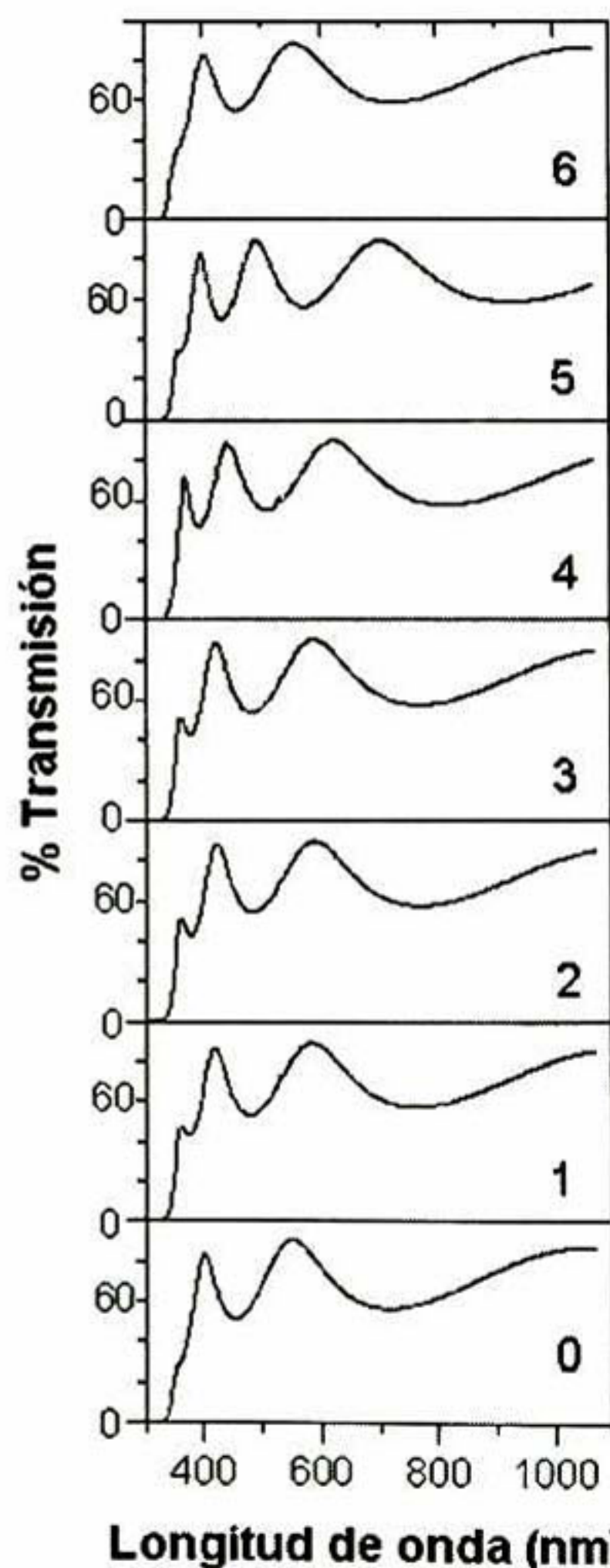
**Figura 5.25.** Comportamiento del TG en función del tiempo de envejecimiento.

muy similares: el  $\text{TiO}_2$  depositado es policristalino y presenta únicamente la fase anatasa. A demás todos los DRX presentan una leve orientación preferencial en la dirección (004) (ver patrón de polvos en la parte inferior de la figura).

El tamaño de grano (TG) fue calculado por medio de la fórmula de Debye-

Sherrer, tomando el ancho medio a la altura media de los tres primeros picos; correspondientes a las reflexiones (101), (004) y (200). El TG como una función del TE se presenta en la Figura 5.25, donde se observa una disminución gradual hasta un TE = 4 días. Después de éste tiempo (TE > 4 días), el TG casi se mantiene constante. Considerando la barra de error podemos decir que el TG se encuentra alrededor de los ~15 nm. Los espectros de transmisión óptica, para los diferentes TE se exhiben en la Figura 5.26. Todos los espectros presentan oscilaciones, debido a efectos de interferencia y como ya se ha mencionado en películas anteriores, esto es una evidencia experimental de que las películas son de espesor muy uniforme.

Se observa también que el número de oscilaciones y la distancia entre los máximos (o mínimos) cambia con el TE. Así cuando el número de oscilaciones se



**Figura 5.26.** Espectros de transmisión para películas de  $\text{TiO}_2$  a los diferentes TE.

incrementa de TE = 0 a TE = 5, pero cuando el TE = 6 días el espectro es muy similar al de cero días. Este comportamiento será discutido más adelante. En Figura 5.27 se grafica el espesor en función del TE, con ayuda de la ec. (51) (ver sección 3.4.1a).

El  $n$  del  $\text{TiO}_2$  fue calculado a partir de los espectros de transmisión, tomando un valor medio entre el máximo y mínimo del espectro, en la región de 500 nm a 850 nm.

El promedio de transmisión, para todas las películas fue del 74% y de este resultado, el  $n$  calculado fue de 2.06. Este valor está por debajo del valor reportado de 2.52<sup>[92]</sup> para un  $\text{TiO}_2$  libre de poros. Del valor estimando podemos decir que las películas tienen cerca del 39% de porosidad (ver

sección 3.4.1a). En general, se observa un incremento del espesor con el aumento de la turbidez de la solución precursora. Cabe mencionar que cuando se prepararon las películas del 6° día el grado de turbidez era tal que se podía observar precipitación de partículas. Por esta razón, antes de recubrir se agitó la solución; sin embargo, aún con la agitación, la precipitación de las partículas fue más rápida que el tiempo de sacado del substrato de la solución. Como resultado estos precipitados no quedaron adheridos en el substrato y la película disminuyó su espesor apreciablemente.

### 5.1.3c Los polvos.

Cuatro días después del recubrimiento de la última película, la solución presento dos fases visibles: una transparente (líquida) y otra blanca (precipitado). La fase líquida fue removida y la blanca se mantuvo a temperatura ambiente por 40 días más, hasta la formación de aglomerados secos. Este material fue molido para preparar un polvo fino. Se estudiaron tres tipos de muestra: (a) sin tratamiento térmico (STT), (b) sinterizado a 100°C (TS100) y (c) sinterizado a 450°C (TS450).

El tratamiento térmico fue hecho a atmosfera abierta por una hora.

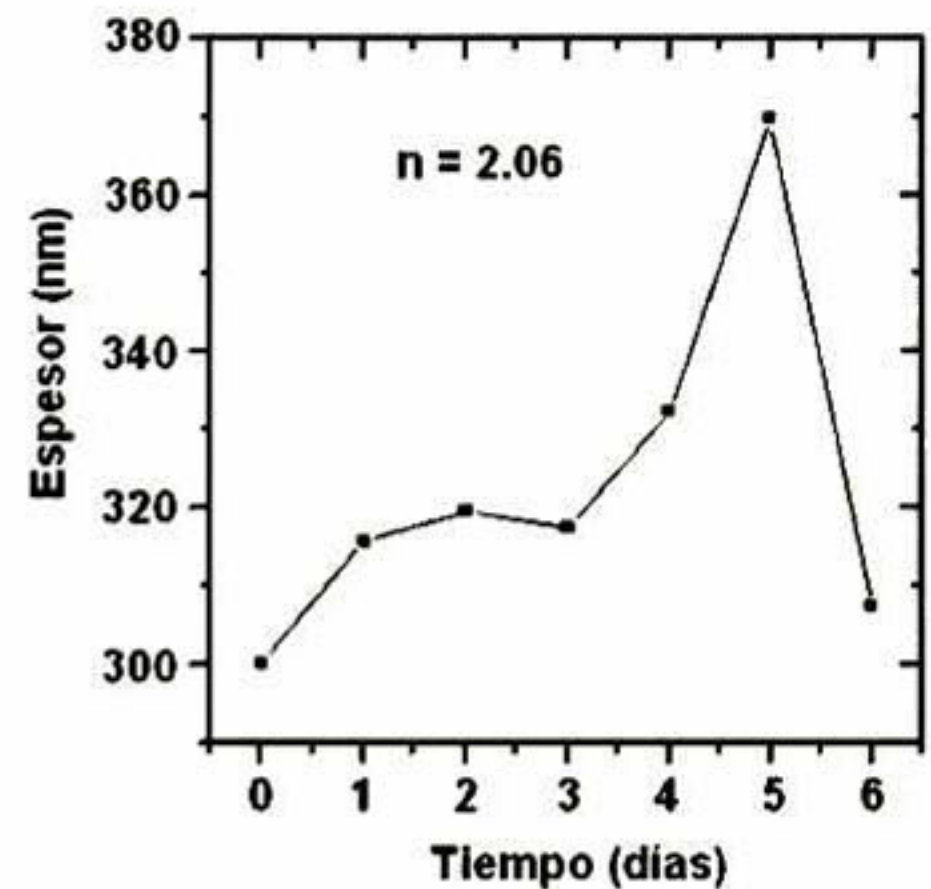
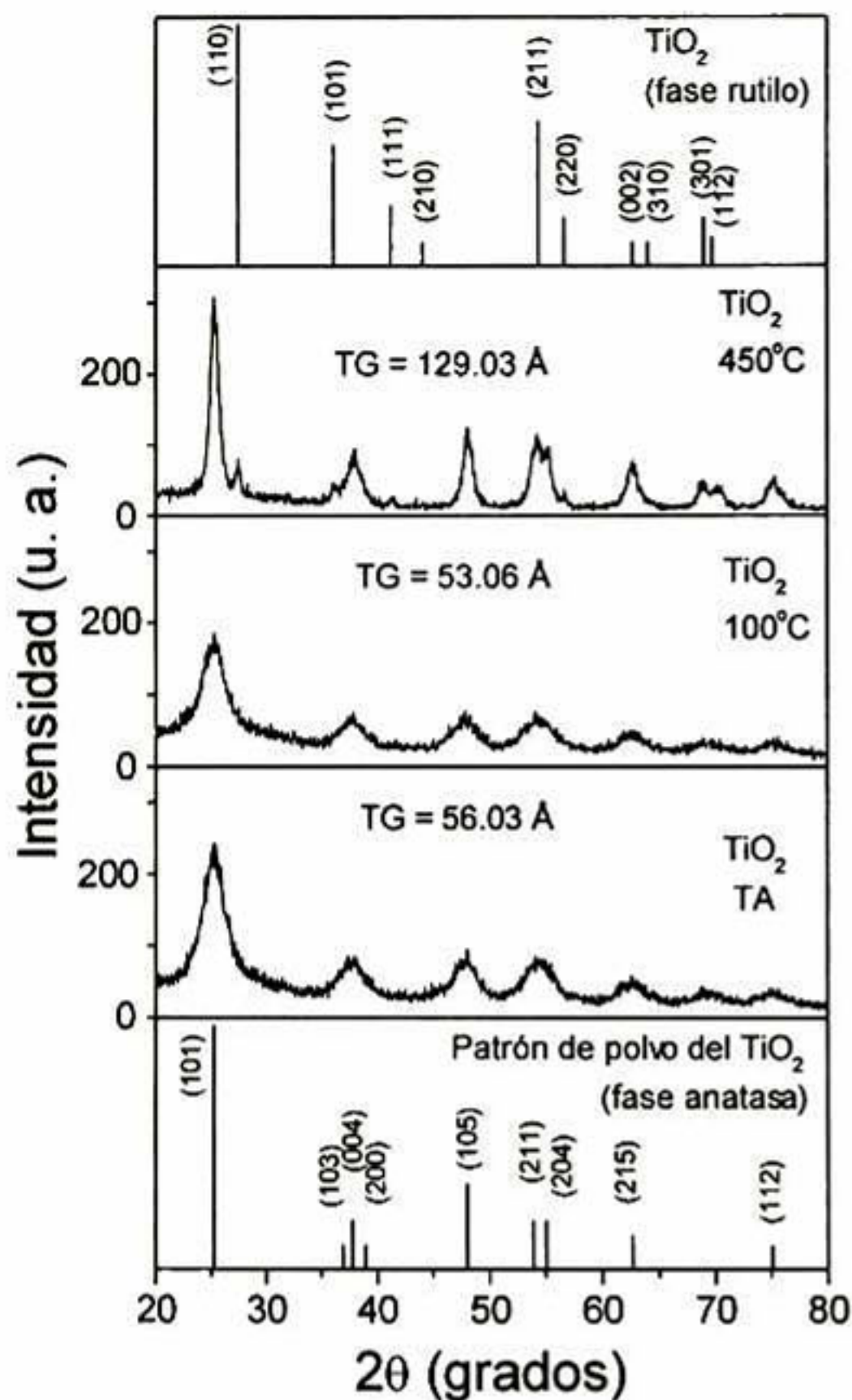


Figura 5.27. Dependencia del espesor de las películas de  $\text{TiO}_2$  con respecto a tiempo de envejecimiento.

Los DRX para los diferentes tipos de polvo, se muestran en la Figura 5.28. Mostrados



**Figura 5.28.** DRX de polvos de  $\text{TiO}_2$  a diferentes temperaturas de sinterizado.

como referencia, en la parte superior e inferior de la figura se encuentran los patrones de difracción del  $\text{TiO}_2$  para las fases rutilo y anatasa, respectivamente. Como se puede observar para los polvos STT (a temperatura ambiente, TA) y los TS100, la fase presente es solamente la anatasa; mientras que los polvos TS450 presentan ambas fases, rutilo y anatasa. Dentro de la figura se incluyen los valores de tamaño de grano (TG), (calculados por medio de la expresión de Debye-Scherrer); los cuales fueron de 5.6 nm, 5.3 nm y 12.9 nm para los polvos STT, TS100 y TS450, respectivamente.

De lo anteriormente mencionado confirmamos que el tratamiento a  $100^\circ\text{C}$  no tiene ningún efecto en la cristalinidad de los polvos. Y solo sirvió para eliminar el solvente o agua residual.

Sin embargo, la calidad cristalina del polvo

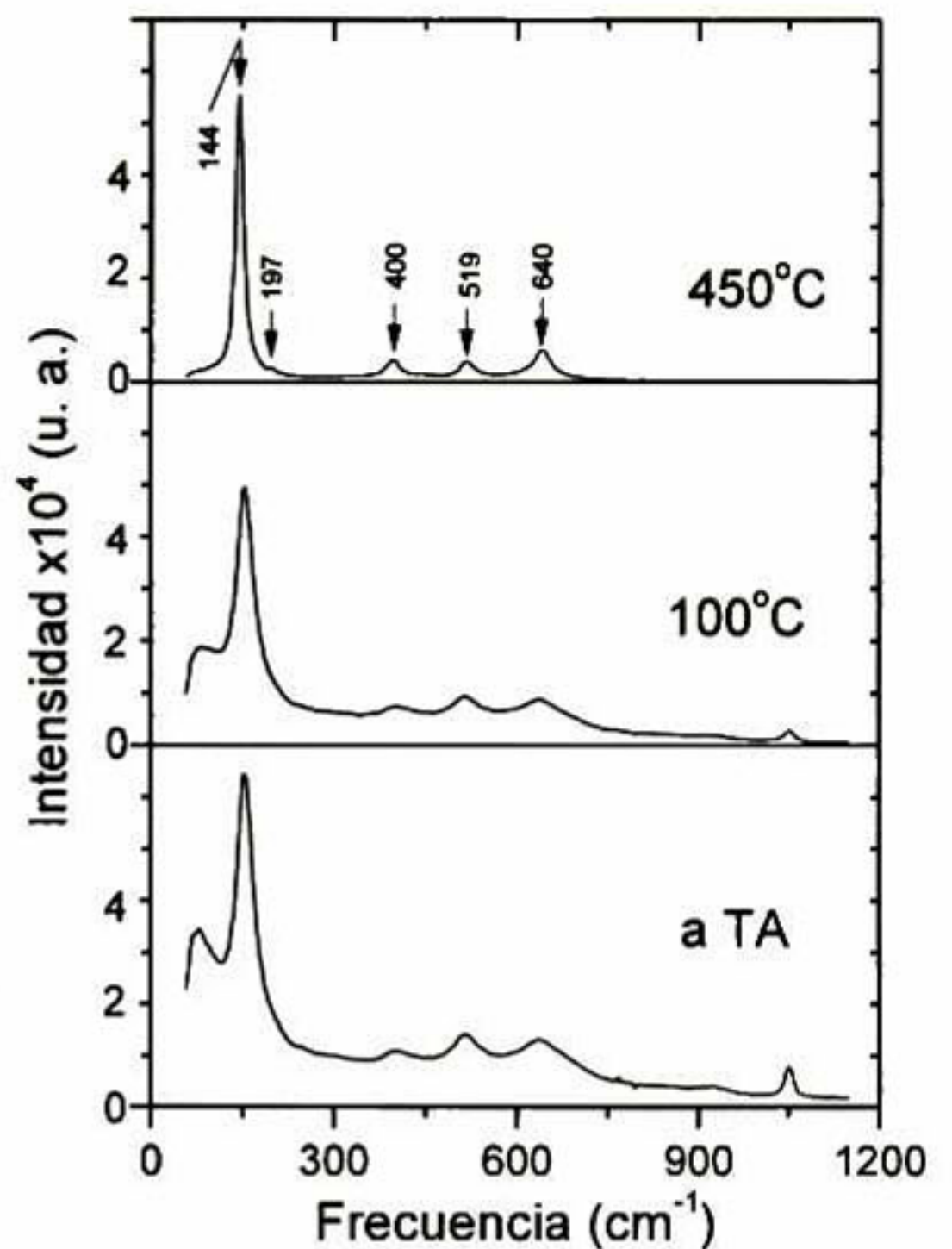
TS450 si se ve mejorada respecto a los polvos TS100.

La presencia de las fases rutilo y anatasa, en el tratamiento de  $\text{TiO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , también ha sido observada por otros autores. Un análisis del patrón de DRX (Easy Quant by Whole Pattern Fitting) para la muestra tratada a TS450, indica que el porcentaje en peso de las fases anatasa y rutilo, son de 93.3% y 6.7% respectivamente.

Estos resultados nos revelan que la turbidez de la solución precursora se debe a la existencia de agregados formados de partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$ . Conforme el TE aumenta el TG y la concentración de los agregados se incrementan.

Los espectros Raman de los polvos, en el intervalo de longitud de onda de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , son mostrados en la Figura 5.29. En concordancia con los DRX de la Figura 5.28, los espectros presentan los picos correspondientes a los modos activos del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa:  $2B_{1g}$  ( $400$  y  $519\text{ cm}^{-1}$ ) y  $3E_g$  ( $144$ ,  $197$  y  $640\text{ cm}^{-1}$ ). La intensidad de los picos es aproximadamente la misma para los diferentes tipos de polvos; sin embargo, el tiempo de integración de los espectros cambio de: 90 seg, 30 seg y 2 seg para los polvos STT, TS100 y TS450, respectivamente. Este hecho es indicativo que aun cuando, el tratamiento a  $100^\circ\text{C}$  no incrementa el TG, la cantidad de material que está siendo excitado es mayor. Esto se debe a que la cantidad de solvente se reduce con tratamiento a  $100^\circ\text{C}$ . Esto se confirma al notar en la Figura 5.29 como la señal de etanol ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye en intensidad. El hecho de que los polvos sinterizados a  $450^\circ\text{C}$  se midieran con solo 2 seg de integración y que el ancho medio de los picos disminuyera, nos dice que el tamaño de grano se incrementó (como lo confirma DRX) aunado a un mayor tamaño de agregados que forman los polvos.

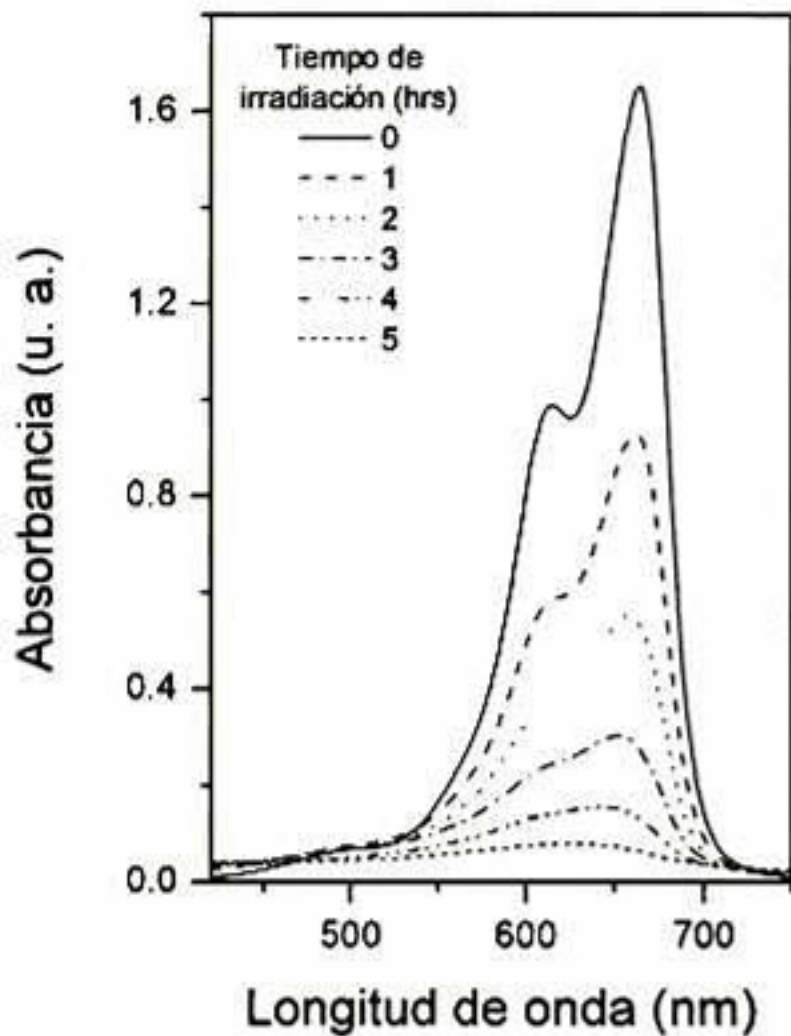
Los modos activos del rutilo ( $A_{1g} = 612\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} = 143\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g} = 826\text{ cm}^{-1}$  y  $E_g = 447\text{ cm}^{-1}$ ) no son observados, probablemente porque la proporción de esta fase es mucho más pequeña, respecto a la fase anatasa. En los espectros Raman de las muestras tratadas a TA y  $100^\circ\text{C}$  se encuentra un pico, alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente al etanol. La banda centrada en  $82\text{ cm}^{-1}$  es una señal que no proviene de la muestra analizada.



**Figura 5.29.** Espectros Raman de polvos de  $\text{TiO}_2$  a diferentes temperaturas de sinterizado.

### 5.1.3d La actividad fotocatalítica.

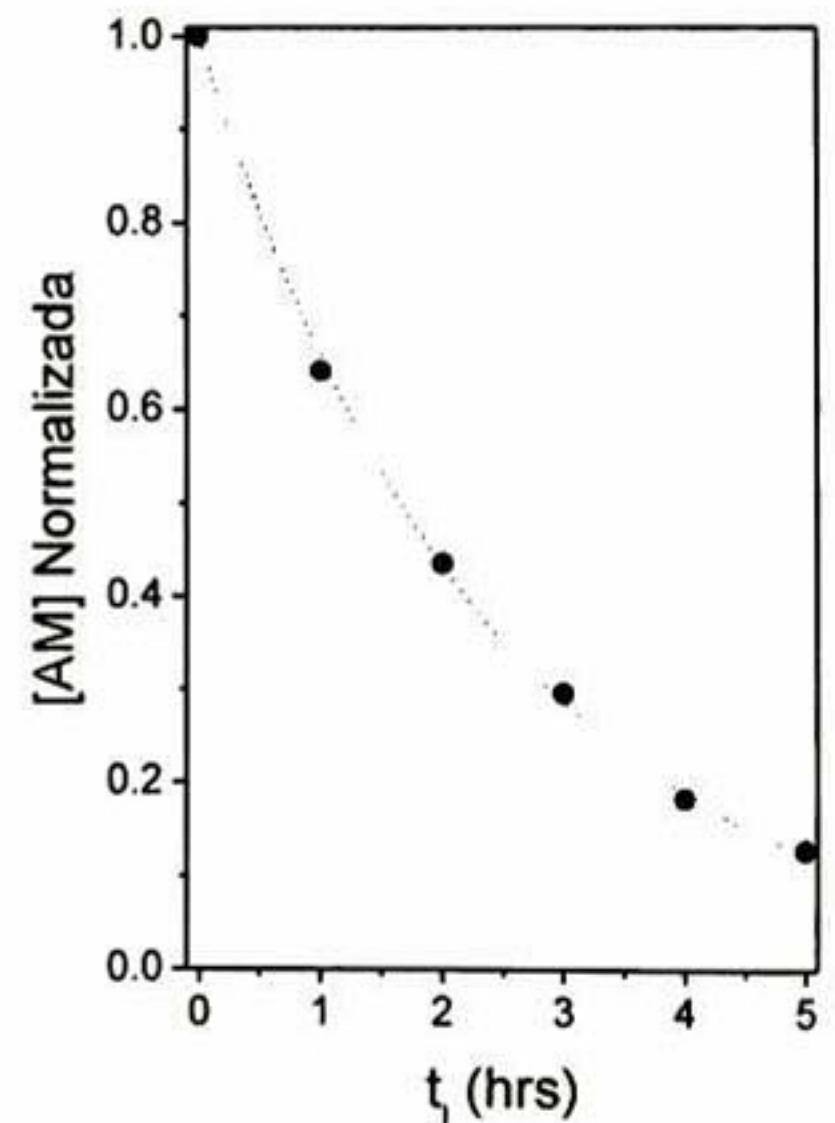
Las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron probadas como fotocatalizadores en el fotoblanqueado de



**Figura 5.30.** Espectros de absorción en función del tiempo de irradiación para las películas crecidas el día cero.

una solución acuosa de AM, como se describe en la parte experimental (ver sección 4.4.5a). En la Figura 5.30 se despliegan los espectros de absorción en la región de 418 nm a 750 nm, para las películas preparadas con la solución a  $\text{TE} = 0$ . Como se mencionó anteriormente, se grafica la concentración residual de AM ( $[\text{AM}]$ ) después de la fotocatalisis, durante la irradiación UV de un  $t_i = 1, 2, 3, 4$  y 5 horas. Resultados similares fueron obtenidos para todas las series de muestras. En la Figura 5.31 se ilustra la  $[\text{AM}]$  normalizada (calculada a partir de los espectros de la Figura 5.30) en

función del  $t_i$  y como se puede ver, la gráfica sigue un comportamiento de decaimiento exponencial. Considerando la AF como una reacción de primer orden se obtiene la constante de velocidad de la reacción,  $k$  (ver sección 3.3). Los valores calculados de  $k$  para las diferentes películas en función del TE se encuentran alrededor del intervalo de 0.42 - 0.45. Estos valores tan cercanos entre sí, indican que la actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  no depende del tiempo de envejecimiento de la solución precursora. Como resultado de este estudio se puede afirmar que la



**Figura 5.31.** Dependencia de la concentración remanente de AM con respecto al tiempo de irradiación.

presencia de turbidez de la solución precursora no tiene un efecto negativo significativo en las propiedades estructurales y fotocatalíticas de las películas; siempre y cuando la solución no presente una alta precipitación durante el recubrimiento de los sustratos.

#### 5.1.4. Estudio del efecto de la temperatura sobre la actividad fotocatalítica de películas delgadas de óxidos semiconductores.

Debido a que es importante que la FH se pueda utilizar para la degradación de contaminantes de diversa naturaleza; es de gran interés el estudio de la AF del catalizador bajo ciertas condiciones de trabajo. Por ejemplo, en la industria textil se desechan cantidades enormes de aguas contaminadas con colorantes, las cuales salen del proceso a temperaturas por arriba de la ambiental. Por lo anterior, es deseable que se conozca la respuesta fotocatalítica del óxido semiconductor bajo diferentes temperaturas; sin que el mismo fotocatalizador sufra degradación. Por otra parte, como en cualquier reacción química es importante conocer la energía de activación ( $E_a$ ) de una reacción. En nuestro caso se hizo un estudio comparativo de la degradación de AM utilizando tres óxidos semiconductores (con buena AF) en función de la temperatura del proceso ( $T_P$ ) para calcular sus  $E_a$ 's respectivas. Los óxidos estudiados fueron el  $TiO_2$ , el  $ZnO$  y el  $SnO_2$ ; todos obtenidos es película delgada por la técnica sol-gel. En la sección 4.4.5c se describió a detalle las condiciones de medida. Los resultados obtenidos son discutidos a continuación.

##### 5.1.4a Películas de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ).

El comportamiento de la  $[AM]$  normalizada en función del  $t_i$  y la  $T_P$  para las películas de  $TiO_2$  se presenta en la Figura 5.32. En general, podemos observar que para todo el intervalo de  $T_P$ 's la concentración decae en forma exponencial. Como ya se mencionó en la sección 3.3.2a. La ecuación de una reacción de primer orden, es utilizada para hacer el cálculo de la constante de reacción,  $k$ . Se ve de la figura que a medida que la  $T_P$  aumenta la caída de la  $[AM]$  es cada vez más abrupta. Este resultado nos indica que al incrementar

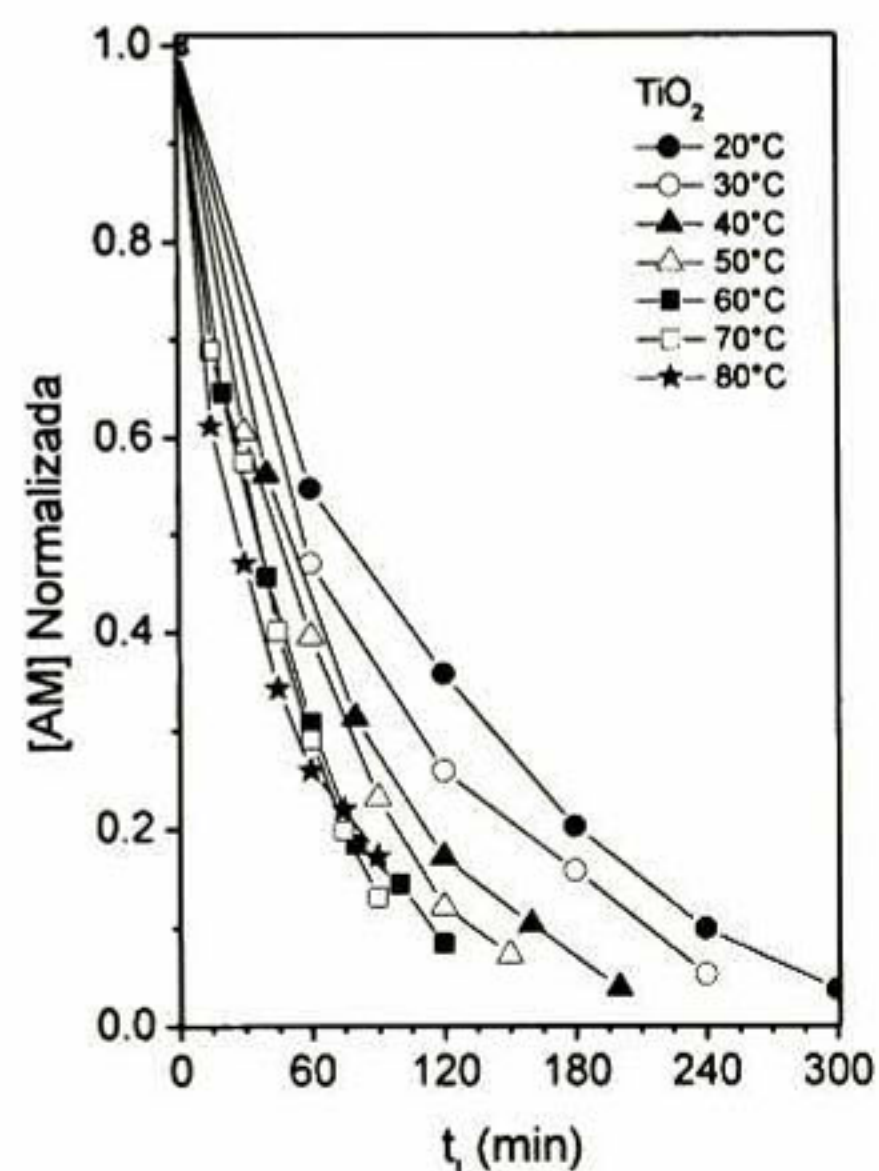


Figura 5.32. Dependencia de  $[AM]$  normalizada con respecto al tiempo de irradiación para las diferentes temperaturas de proceso.



la  $T_p$ , necesitamos menor  $t_i$  para llegar a una concentración de casi cero. A partir, de los datos experimentales se calcularon las  $k$ , para todas las  $T_p$ .

En la Figura 5.33 se grafica el logaritmo natural de  $k$  ( $\ln k$ ) contra el inverso de la  $T_p$  (en grados kelvin<sup>-1</sup>), podemos ver que los datos experimentales (puntos negros) se ajustan bien a una línea recta. Haciendo el ajuste lineal (línea continua) podemos obtener el valor de la pendiente, la cual es proporcional a la  $E_a$ . Como se ve de la figura el ajuste es bueno ya que el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) está por arriba de 0.9. El valor encontrado de  $E_a$  fue de 13.413711 kJ/K-mol. Así por definición es ésta la energía mínima necesaria para que el proceso de fotoblanqueado de AM se lleve al cabo.

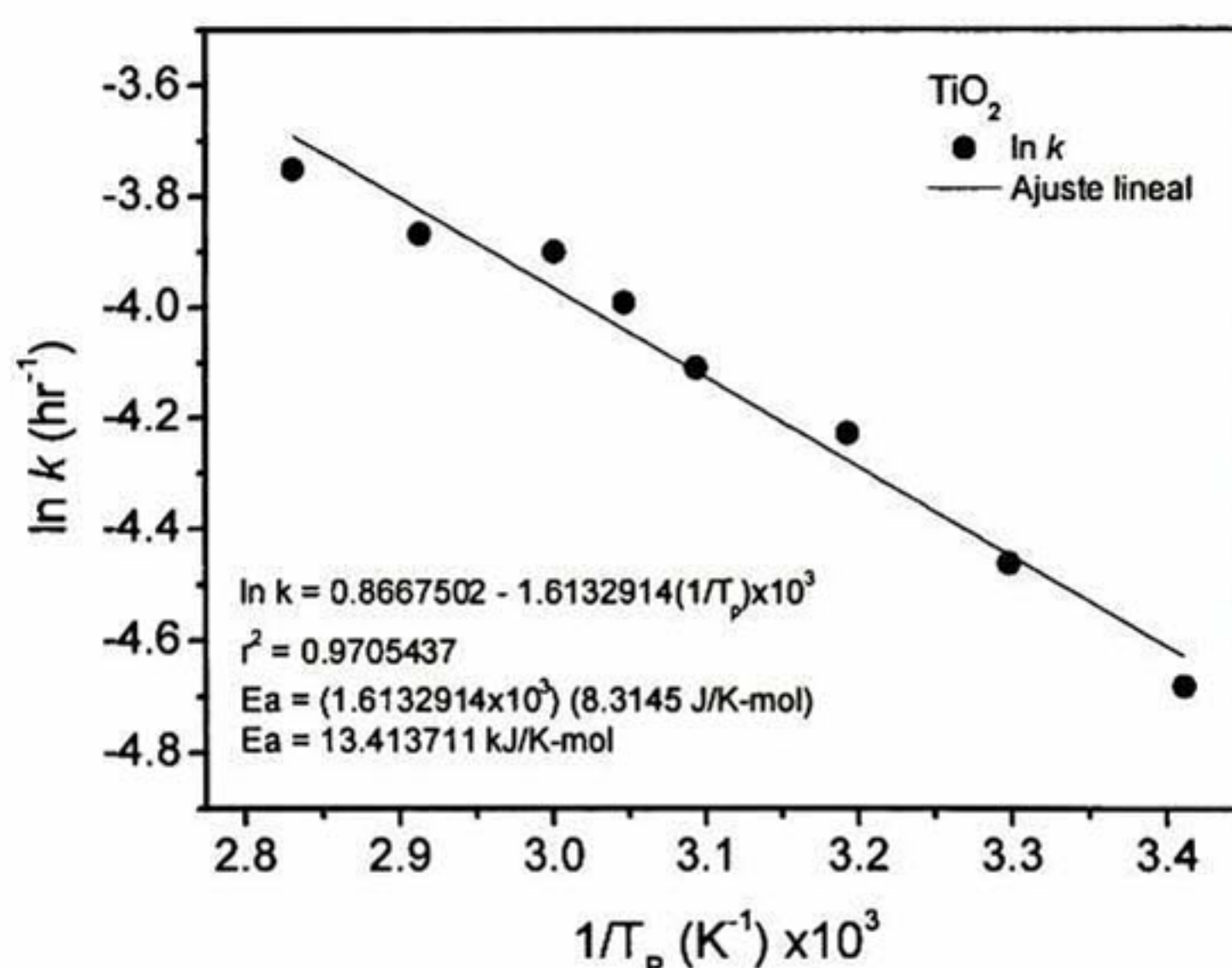


Figura 5.33. Ajuste lineal de  $\ln k$  contra  $1/T_p$  para calcular la energía de activación del  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.1.4b Películas de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).

En la Figura 5.34a se muestra un DRX típico de las películas de  $\text{SnO}_2$  utilizadas en este trabajo. De la figura se observa que la película es policristalina y presenta la fase tipo rutilo; como se muestra en el patrón de polvos de la parte inferior de la figura (líneas verticales). En la Figura 5.34b se muestra el espectro de transmisión óptica típico de este óxido semiconductor. Podemos ver que el BA se encuentra alrededor de los 340 nm, por lo que su energía  $E_g$  es de  $\sim 3.64$  eV.

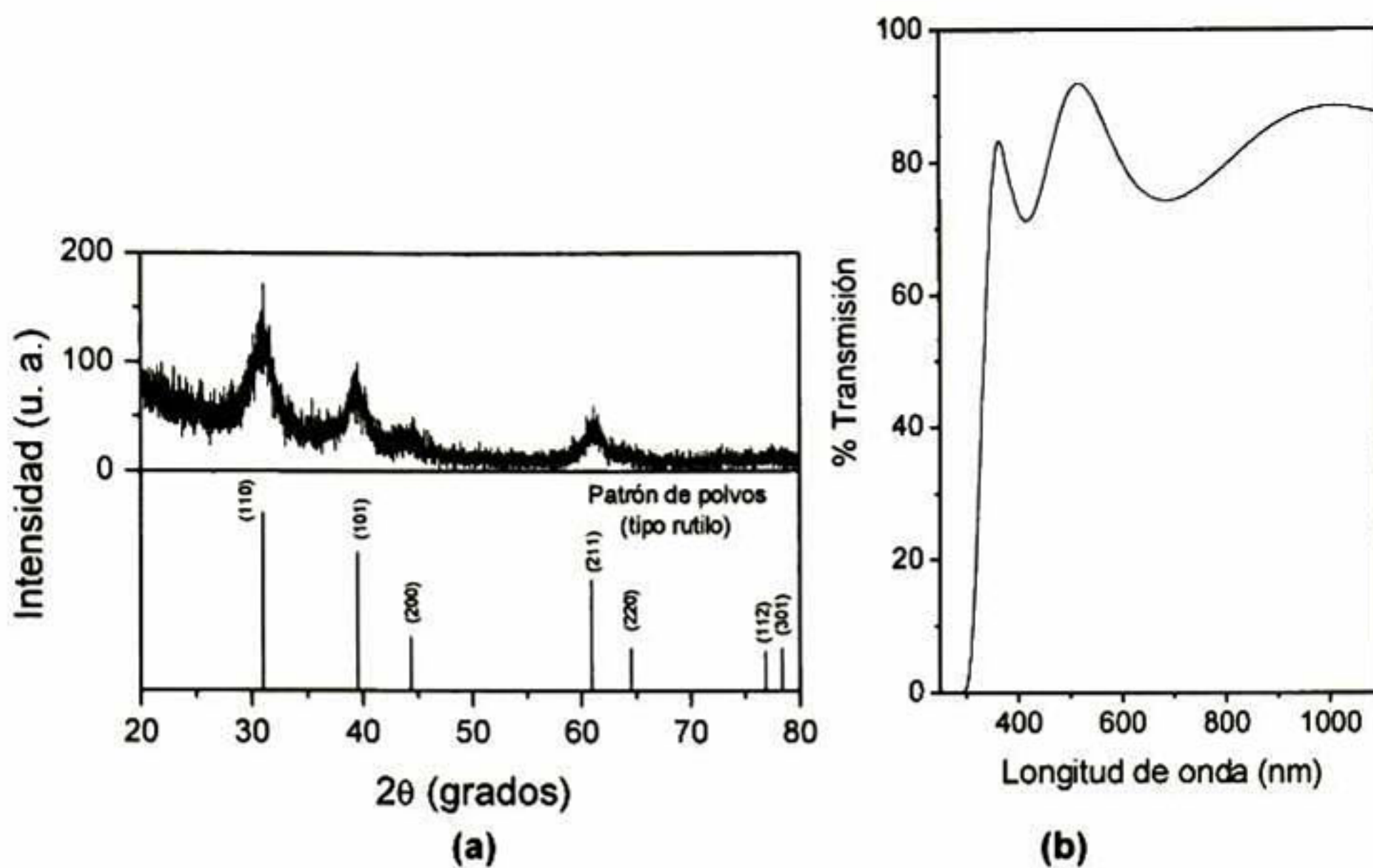


Figura 5.34. (a) DRX y (b) espectros de transmisión óptica, típicos del SnO<sub>2</sub>.

El comportamiento de la [AM] normalizada en función del  $t_i$  y la  $T_p$  para las películas de SnO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 5.35. En general, podemos observar que para todo el intervalo de  $T_p$ 's la concentración decae en forma exponencial. Como ya se mencionó en la sección 3.3.2a.

De manera similar a las películas de TiO<sub>2</sub> se calcularon las  $k$ 's para cada una de las  $T_p$ .

En la Figura 5.36 se grafica el logaritmo natural de  $k$  ( $\ln k$ ) contra el inverso de la  $T_p$  ( $1/T_p$ ). Haciendo el ajuste lineal (con una  $r^2$  de 0.98) obtenemos el valor de la pendiente el cual es proporcional a la  $E_a$ .

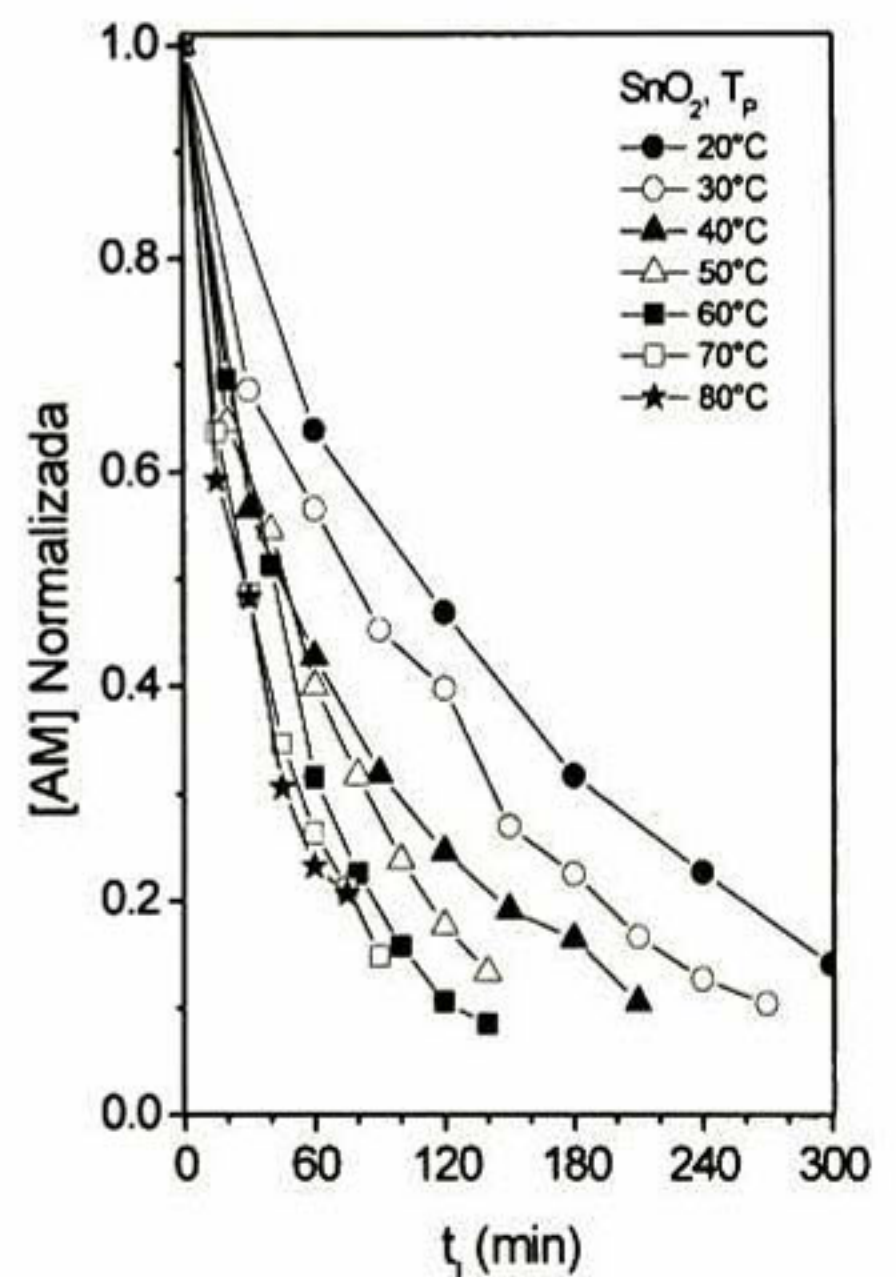


Figura 5.35. Dependencia de la [AM] normalizada con respecto a  $t_i$  para las diferentes  $T_p$  estudiadas.

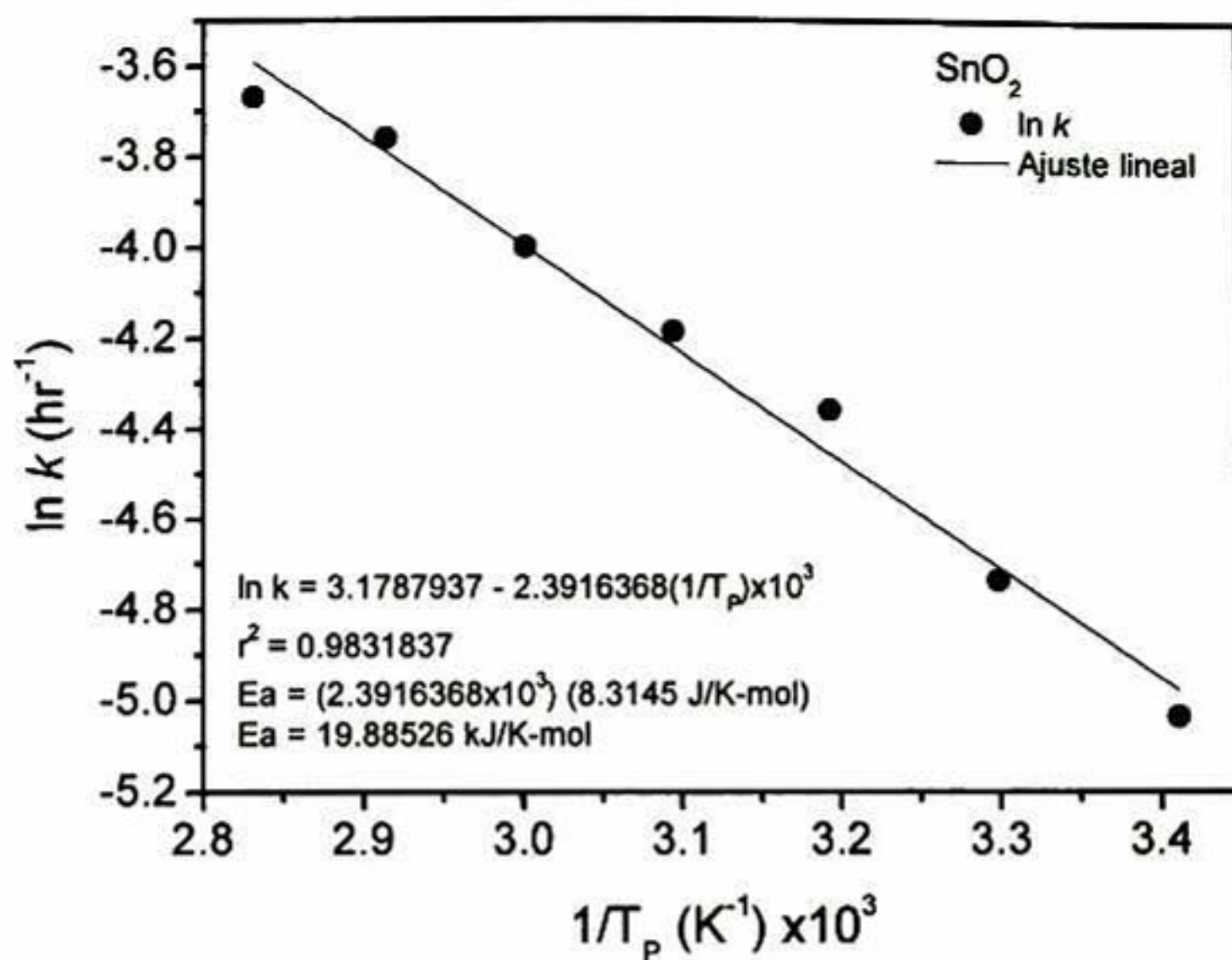


Figura 5.36. Ajuste lineal de  $\ln k$  contra  $1/T_p$  para calcular la energía de activación del  $\text{SnO}_2$ .

El valor encontrado de la  $E_a$  para las películas de  $\text{SnO}_2$  fue de 19.88526 kJ/K-mol.

#### 5.1.4c Películas de óxido de zinc (ZnO).

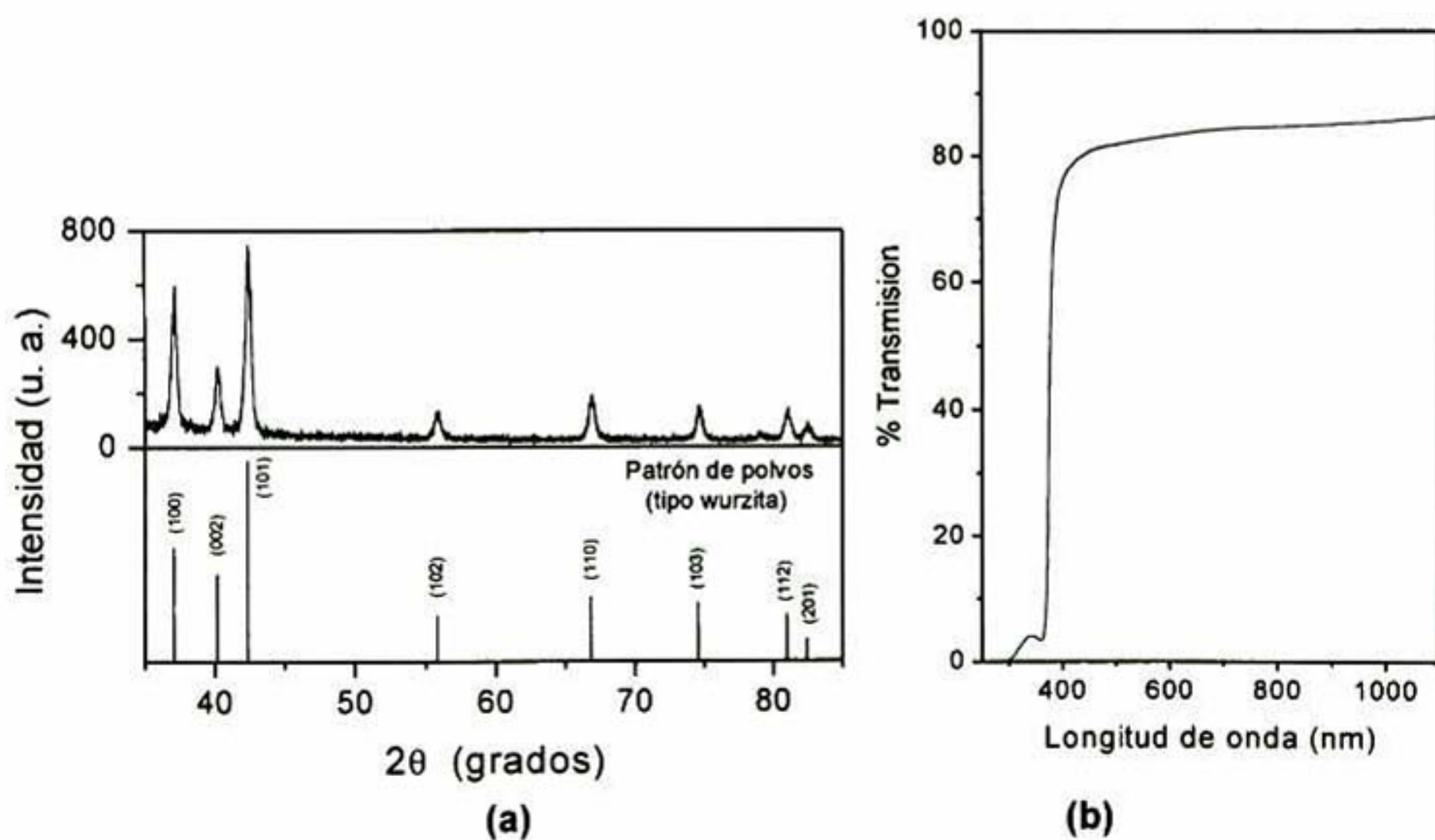
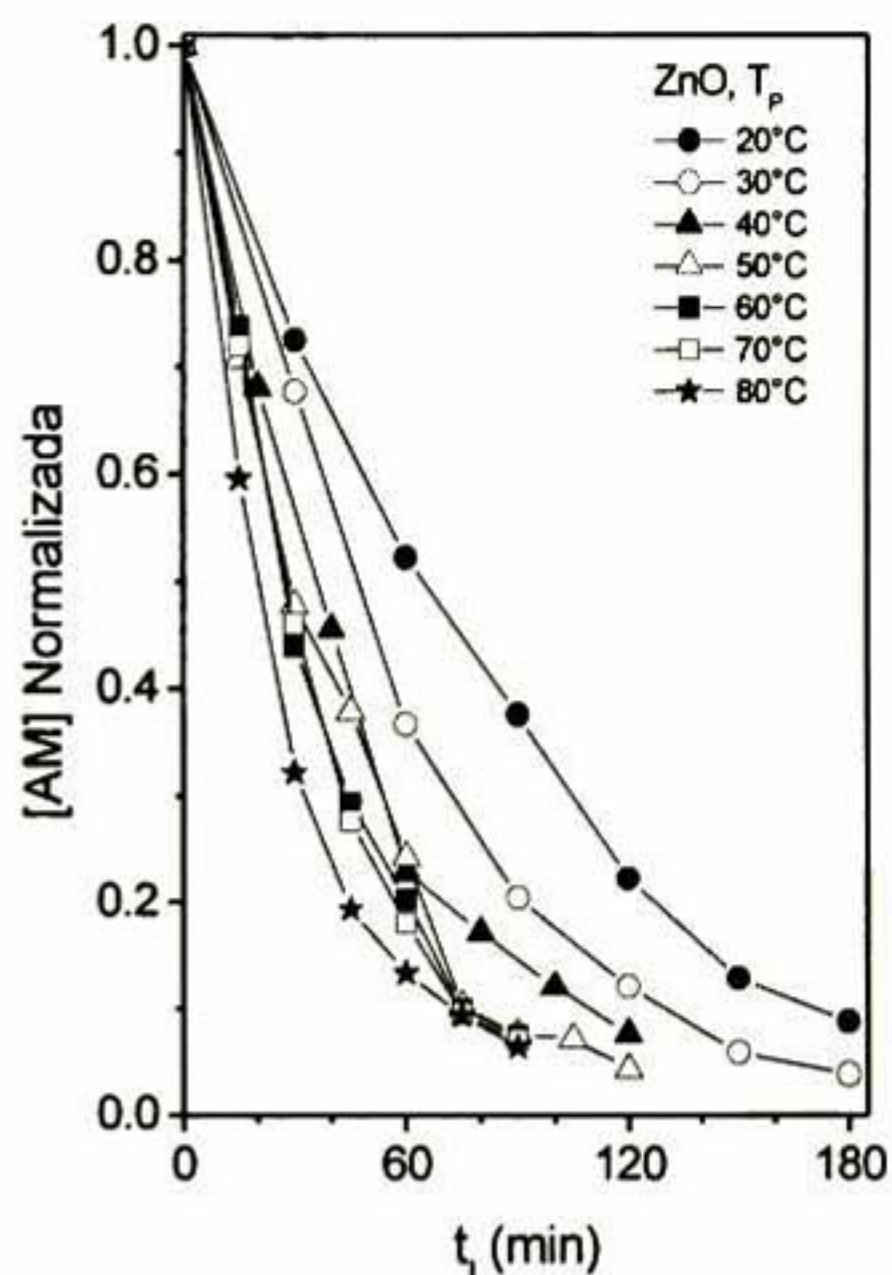


Figura 5. 37. (a) DRX y (b) transmisión óptica típicos del ZnO.

En la Figura 5.37a se muestra un DRX típico de las películas de ZnO utilizadas en este trabajo. De la figura se observa que la película es policristalina y presenta la fase tipo wurzita; como se muestra en el patrón de polvos de la parte inferior de la figura (líneas verticales). En la Figura 5.37b se muestra el espectro de transmisión óptica típico de este óxido semiconductor. Podemos ver que el BA se encuentra alrededor de los 390 nm, por lo que su energía  $E_g$  es de  $\sim 3.18$  eV.

El comportamiento de la AF, para las películas de ZnO, en función del  $t_i$ , a diferentes  $T_p$  (de 20 a 80°C en pasos de 10°C) se presenta en la Figura 5.38. En general, podemos observar que para todas las  $T_p$  estudiadas, la concentración de AM ([AM]) normalizada decae en forma exponencial; como ya se ha visto en otros apartados, la ecuación de una reacción de primer orden, es utilizada para hacer el cálculo de  $k$ . A medida que la  $T_p$  aumenta el  $t_i$  disminuye significativamente. Cabe mencionar, que para la FC con películas de ZnO, la solución de AM usada fue neutralizada (a un pH de 7) con bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ); esto debido a que, a una  $T_p$  de 80°C, estas películas se desprenden del substrato a partir de un  $t_i$  de 45 minutos.

En la Figura 5.39, se observa el comportamiento de  $\ln k$  con respecto a  $1/T_p$ . El valor encontrado de la  $E_a$  para las películas de ZnO fue de 14.0243 kJ/K-mol.



**Figura 5.38.** Dependencia de la [AM] normalizada con respecto a  $t_i$  para las diferentes  $T_p$  estudiadas.

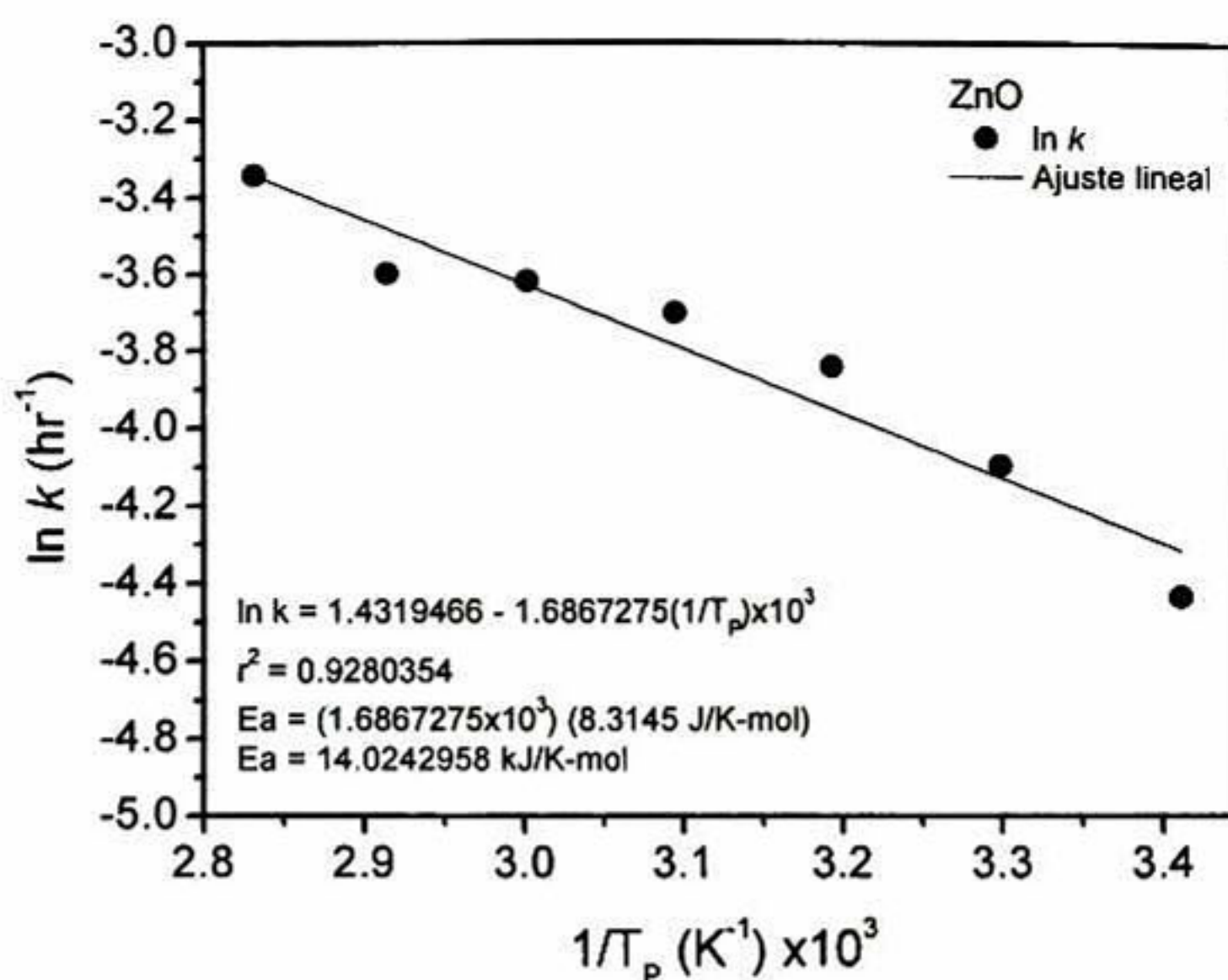


Figura 5.39. Ajuste lineal de  $\ln k$  contra  $1/T_p$  para calcular la energía de activación del ZnO.

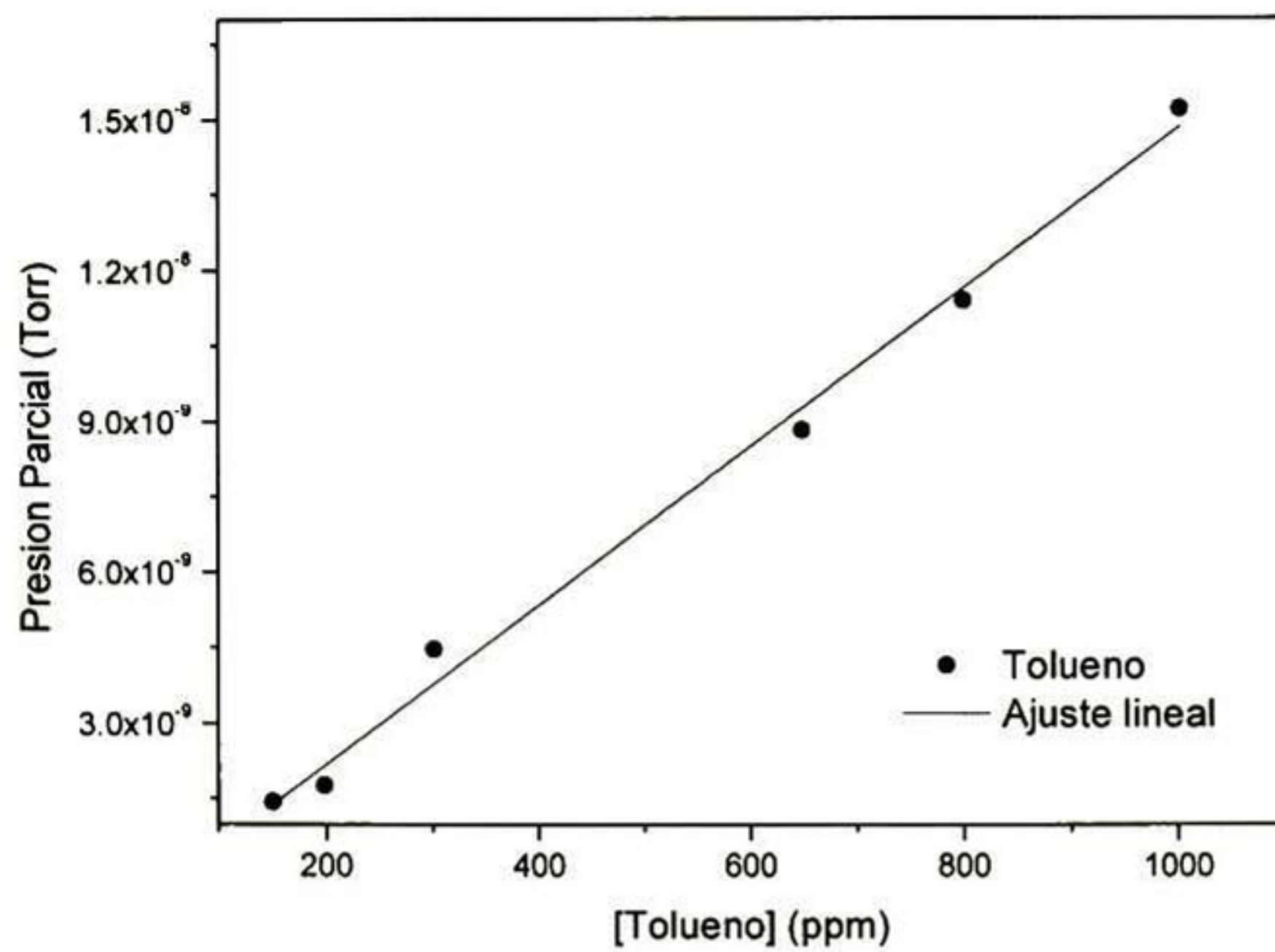
## 5.2. Resultados para fotocatalisis en fase gas.

Para la fotodegradación de compuestos orgánicos en fase gaseosa, se usaron como fotocatalizadores las películas de  $\text{TiO}_2$ , de ZnO, y las multicomponentes de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  y  $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

### 5.2.1 Degradación de tolueno gaseoso.

La curva de calibración para el tolueno en fase gas se muestra en la Figura 5.40. Se prepararon varias concentraciones (en ppm) conocidas, se midieron con el espectrómetro de masas y se obtuvieron las presiones parciales para cada una de las concentraciones. Como se observa de la Figura 5.40, el comportamiento es lineal.

A partir de la curva de calibración se pudieron calcular las concentraciones residuales de tolueno, ya con la presencia de películas de fotocatalizador.



**Figura 5.40.** Curva de calibración para Tolueno.

# 6. CONCLUSIONES



## 6.1. Efecto de la humedad relativa sobre la actividad fotocatalítica de los semiconductores.

- ❖ Es posible obtener películas porosas de  $\text{TiO}_2$  a humedades relativas altas, al momento de la remoción del substrato. Obteniendo películas policristalinas de fase anatasa en todo el intervalo de humedades estudiadas.
- ❖ Las propiedades estructurales y la transmisión óptica del  $\text{TiO}_2$  no muestran un cambio importante con la variación de la HR, durante el recubrimiento de las películas.
- ❖ Sin embargo,  $n$ ,  $\tau$ , el porcentaje de porosidad y la AF de las películas de  $\text{TiO}_2$  si cambian con el incremento de la HR.
- ❖ Para las películas de  $\text{TiO}_2$ , la mayor AF se observo para las crecidas a una HR de 90%. Mismas que presentan la más alta porosidad.
- ❖ Para las películas multicomponentes de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$  y  $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , los parámetros ya mencionados no tuvieron un cambio apreciable. Este hecho puede atribuirse al cambio de proceso de recubrimiento, con respecto al de las películas de  $\text{TiO}_2$ .



## **6.2. Efecto del acople de semiconductores en películas de CdO + CdTiO<sub>3</sub>.**

- ❖ Todas las películas son policristalinas y están constituidas de dos óxidos: el CdO y el CdTiO<sub>3</sub>. La cantidad relativa de cada uno de ellos depende de la temperatura de sinterizado.
- ❖ Las películas son opacas, por lo que presentan valores bajos de transmisión; esto nos da un indicativo de que la superficie es rugosa.
- ❖ Las mejores AFs fueron para las películas sinterizadas a 490°C y 550°C. Temperaturas a las que los tamaños de grano de cada fase, son muy similares.
- ❖ Cuando el CdO es removido (por efecto del AQ) la AF decrece, esto con respecto a las películas sin AQ. Por lo que, el mecanismo de acople entre los granos cristalinos de CdO y CdTiO<sub>3</sub> puede ser la razón de tal incremento en la AF.

## **6.3. Estudio del envejecimiento de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>.**

- ❖ Es posible obtener películas de TiO<sub>2</sub> con buena calidad cristalina y óptica, a partir de soluciones turbias (máximo 6 días).
- ❖ La AF no se ve afectada por el envejecimiento de la solución precursora.

- ❖ La turbidez es debida a la formación de pequeños agregados de  $\text{TiO}_2$ . Estos agregados se incorporan al substrato, junto con la solución, en el momento del recubrimiento.
- ❖ Es posible obtener películas delgadas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  inmerso en su propia fase amorfa.

#### **6.4. Efecto de la temperatura sobre la actividad fotocatalítica de películas de óxidos semiconductores.**

- ❖ Se observa un aumento significativo de la AF para todas las series de películas, con el incremento de la temperatura de la solución de AM en fase acuosa.
- ❖ El  $\text{TiO}_2$ , es el que presenta una menor  $E_a$  (13.4 kJ/K-mol), lo que significa que tiene un mejor desempeño en la degradación del AM acuoso. Le siguen el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{SnO}_2$  con 14 y 19.89 kJ/K-mol, respectivamente.

## PERSPECTIVAS.

- ❖ Hacer un estudio de la humedad relativa al momento del recubrimiento de los substratos. Usando soluciones precursoras de  $\text{TiO}_2$  que contengan 0, 1 y 3 moles de agua.
- ❖ Estudiar el efecto de la HR en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ ; partiendo de dos síntesis ácidas (con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ ).
- ❖ Estudiar el efecto de la HR sobre las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas de  $\text{CdO}$ .
- ❖ Preparación de películas de  $\text{TiO}_2$  a partir de una solución precursora envejecida. Con tamaños de partículas nanométricos de  $\text{TiO}_2$  inmersos en una matriz amorfa.
- ❖ Hacer un estudio estructural y morfológico de las películas de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ . Por microscopia de barrido electrónico (SEM) y de fuerza atómica (AFM).
- ❖ Hacer fotocatalisis para muestras de  $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ , a energías menores a la  $E_g$  del  $\text{CdTiO}_3$  (3.8 eV).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] B. Sánchez, A. I. Cardona, J. Peral y M. I. Litter, "Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 47.
- [2] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M. I. Maldonado, *Chemosphere*, 38(1999), pp. 1145-1156.
- [3] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(2000), pp. 163–174.
- [4] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 62-63.
- [5] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, *Catalysis Today*, 63(2000), pp. 363-369.
- [6] Y. Horie, M. Taya y S. Tone, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(4), pp. 577-584 (1998).
- [7] W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum y D.M. Blake, *Environmental Science & Technology*, 32(1998), pp. 2650-2654.
- [8] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 65-66.
- [9] A. Acher, E. Fischer, R. Zellingher e Y. Manor, *Wat. Res.*, 24(1990), pp. 837-843.
- [10] G.E. Jr. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney y J.M. Zachara, *Chem. Rev.*, 99(1999), pp. 77-174.

- [11] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis. Fundamentals and Appl.* BKC, Inc., (1999), pp. 24-37.
- [12] Y. Murata, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 7(284), pp. 50-56 (2000).
- [13] H. Yumoto, T. Inoue, S.J. Li, T. Sako y K. Nishiyama, *Thin Solid Films*, 345(1999), pp. 38-41.
- [14] M. Fukaya, H. Taoda, E. Watanabe, T. Nonami, K. Iseda, K. Kato, S. Kunieda y S. Kato, *Aichi*, 28(1997), p. 11.
- [15] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami y Y. Kera, *Applied Catalysis B. Environmental*, 30(2001), pp. 429-436.
- [16] A. Fujishima, *Taiyo Enerugi*, 26(2000), pp. 2-6.
- [17] Y. Murata, *Semento Konkurito (Cement and Concrete)*, 622(1998), pp. 32-37.
- [18] A.V. Dijken, A.H. Janssen, M.H.P. Smitsmans, D. Vanmaekel-bergh, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 10(1998), pp. 3513-3522.
- [19] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, *J. Environ. Sci. Health*, 34(1999), pp.1829-1838.
- [20] C.A.K. Gouvea, F. Wypych, S.G. Morales, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere*, 40(2000), pp.433-440.
- [21] B. Dindar, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol.*, 140(2001), pp. 263-268.
- [22] B. Neppolian, M.V. Shankar, V. Murugesan, *J. Sci. Ind. Res. Vol.* 61(2002), pp. 224-230.
- [23] Y. Guo, Y. Wang, Ch. Hu, Y. Wang y E. Wang, *Chem. Mater.* 12(2000), pp. 3501-3508.
- [24] J. Zhang, M. Minagawa, T. Ayusawa, S. Natarajan, H. Yamashita, M. Matsuoka y M. Anpo, *J. Phys. Chem.* 104 (2000), Japón, pp. 11501-11505.
- [25] H. Wang, P. Xu y T. Wang, *Mater. y Desing*, 23(2002), pp. 331-336.
- [26] Rodríguez A., Vega D., Najar R., Pina M., *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(2011), pp. 3065-3071.
- [27] A. Somov, A. Baranov, A. Savkin, D. Spirjakin, A. Spirjakin, R. Passerone, *Sensor and Actuator A: Physical*, 77(2011), pp. 398-405.
- [28] Tong Hua, Ouyang Shuxin, Bi Yingpu, *Advan. Mater.*, 24(2012), pp. 229-251.

- [29] Cheng Guoe, Chen Jinyan, Ke Hanzhong, *Mater. Letters*, 65(2011), pp. 3327-3329.
- [30] McManamon Colm, Holmes Justin D., Morris Michael A., *J. Hazard. Mater.*, 193(2011), pp. 120-127.
- [31] Kobayashi Jun, Ohashi Naoki, Sekiwa Hideyuki, *J. of Crystal Growth*, 311(2009), pp. 4408-4413.
- [32] A. Mosbah, M. S. Aida, *J. of Alloys and Compounds*, 515(2012), pp. 149-153.
- [33] Wang H., Wang J., Zhao Y., Zhao W., Shi Z. F., *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 32(2011), pp. 2717-2720.
- [34] Klaus Jacobs, Denis Balitski, Pascale Armand, Philippe Papet, *Solid State Sciences*, 12(2010), pp. 333-338.
- [35] M. E. de Anda Reyes, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, J. Marquéz Marín, O. Zelaya Ángel, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 61(2012), pp. 310-315.
- [36] Acevedo Asunción, Carpio Edward A., Rodriguez Juan, *J. of Solar Energy Eng. Trans. Of the ASME*, 134(2012).
- [37] Lu Xincheng, Jiang Jianchun, Sun Kang, *Applied Surface Science*, 258(2011), pp. 1656-1661.
- [38] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 37(1972), p. 238.
- [39] K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida, *Oenki Kagaku*, 59(1999), p. 521.
- [40] M. C. Canela, R. M: Alberia, R. C. R. Sofía, M. N. Eberlin, W. F. Jardim, *Environ. Sci. Technol.*, 33(1999), pp. 2788-2792.
- [41] R. M. Albea, M. C. Canela, M. N. Eberlin, W. F. Jardim, *Applied Catalysis B.*, 30(2001), pp. 389-397.
- [42] Tryba B., Piszcz M., Tsumura T., *J. Advan. Oxid. Technol.*, 15(2012), pp. 9-20.
- [43] A. Vidal, B. Sánchez, M. Romero, J. Blanco, S. Malato, *Proceeding of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, London, Ontario, Canada, 25-30 june 1994.
- [44] M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cerrera-March, *Chem. Eng. Commun.*, 104(1991), pp.71-78.
- [45] V. Augugliaro, J. Blanco, J. Cáceres, E. García, V. Loddo, *Catalysis Today*, 54(1999), pp. 245-253.

- [46] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M. I. Maldonado, *Chemosphere*, 38(1999), pp.1145-1156.
- [47] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(2000), pp. 163-174.
- [48] J. Peral, J. Domènech, D. F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70(1997), p. 117.
- [49] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoag-Van, D. Mas, G. Goutailler, *Catalysis Today*, 63 (2000), pp. 363-369.
- [50] J. Peral, D. F. Ollis, *J. Molec. Catal.*, 115(1997), p. 347.
- [51] J. Peral, D. F. Ollis, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier (1993), p. 741.
- [52] B. Sánchez, A. I. Cardona, M. Romero, *CYTED Subprogr. V*, (1998) pp 73-79.
- [53] B. Sánchez, A. I. Cardona, P. Ávila, *V Congreso Nac. de M. A., P. Cong. y Exp.*, Madrid (2000).
- [54] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoag-Van, *Catalysis Today*, 63(2000), pp. 363-369.
- [55] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Photocatalysis Fundamental and Appl.* BKC. Inc. (1999), pp. 24-37.
- [56] A. E. Regazzoni, P. Madelbaum, M. Matsuyoshi, *Langmuir*, 14(1998), p. 868.
- [57] M. A. Blesa, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRS Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [58] K. Brandenburg, *Diamond-Visual Crystal Information System, Version 2.1* (1999).
- [59] R. I. Bickley, F. S. Stone, *J. Catal.*, 31(1973), p. 398.
- [60] L. A. Dibble, G. B. Raupp, *Catal. Letters*, 4(1990), p. 345.
- [61] C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, *Appl. Catal. B: Environ.*, 59(2005), pp. 213-220.
- [62] J. Peral, D. F. Ollis, *J. Molec. Catal.* 115(1997), p. 347.
- [63] J. Cunningham, B. K. Hodnett, M. Ilyas, E. L. Leahy, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72(1981), p. 283.
- [64] J. Peral, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 136(1992), p. 554.
- [65] R. Memming, *Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Berlin (1998), p. 143.

- [66] R. Rodríguez, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 177(1996), p. 122.
- [67] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Science*, Marcel Dekker (1997).
- [68] M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35(2005), pp. 1-27.
- [69] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soller-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2003), pp. 9770-9786.
- [70] S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 96(1992), pp. 6834-6839.
- [71] R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez González, M. A. Blesa, "Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED, p.143.
- [72] J. Blanco, S. Malato, ISBN 84-8108-106-x, Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería (1996).
- [73] Y. H. Hsieh, K. H. Wang, R. C. Ko, C. Y. Chang, *Proceeding of the Waste Minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical Industries*, Mérida, Yucatán, México, Nov. 14-18 (1999).
- [74] R. Galindo, E. R. Bandala, S. Gelover, M. T. Leal, C. Estrada, *Proceeding of the ISES Millenium Forum 2000*, México D.F., (2000), pp. 295-298.
- [75] Tianyong Zhang, Toshiyuki Oyama, Akio Aoshima, Hisao Hidaka, Jincal Zhao, Nick Serpone, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 140(2001), pp. 163-172.
- [76] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona, E. García, *Solar Energy* 66(1999), pp. 169-182.
- [77] A. E. Cassano, O. M. Alfano, R. J. Brandi, C. A. Martín, "Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Conceptos Fundamentales", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 201-241.
- [78] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing", Academic Press. Inc., (1990), p. 21.



- [79] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing", Academic Press. Inc., (1990), p. 10.
- [80] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing", Academic Press. Inc., (1990), pp. 787-798.
- [81] P. Atkins, J. de Paula, "Physical Chemistry", 7<sup>th</sup> edn., Freeman(2001), p. 867.
- [82] Maron y Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica", Edit. Limusa(1980), p. 581.
- [83] P. Atkins, J. de Paula, "Physical Chemistry", 7<sup>th</sup> edn., Freeman(2001), p. 945.
- [84] Maron y Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica", Edit. Limusa(1980), p. 590.
- [85] Maron y Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica", Edit. Limusa(1980), p. 238.
- [86] P. Atkins, J. de Paula, "Physical Chemistry", 7<sup>th</sup> edn., Freeman(2001), pp. 987-989.
- [87] Maron y Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica", Edit. Limusa(1980), p. 826.
- [88] P. Atkins, J. de Paula, "Physical Chemistry", 7<sup>th</sup> edn., Freeman(2001), p. 999.
- [89] Lakshmi S., Renganathan R., J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 88(1995), pp. 163-167.
- [90] Runyam W. R., "Semiconductor Measurement and Instrumentation", Mc Graw Hill, New York (1975), p. 166.
- [91] Yoldas B. E., Partlow P. W., Thin Solid Films, 129(1985), pp. 1-14.
- [92] Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., "Introduction to Ceramics", 2<sup>nd</sup> edn., Wiley, New York (1976), p. 669.
- [93] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications, New York (1971), pp. 34-42.
- [94] B. A. Targer, V. Ya Demikhoski, Sov. Phys. Usp., 11(1968), p. 644.
- [95] G. Burrafato, G. Giaquinta, N. A. Mancini, A. Pennis, J. Phys. Chem. Solids, 37(1976), p. 519.
- [96] Skoog, Holler, Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5a edn., Mc Graw Hill (2001), p. 324.
- [97] Skoog, Holler, Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5a edn., Mc Graw Hill (2001), p. 410.
- [98] Skoog, Holler, Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5a edn., Mc Graw Hill (2001), p. 452.

- [99] J. Fahrenfort, *Spectrochem. Acta*, 17(1961), p. 698.
- [100] Skoog, Holler, Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5a edn., Mc Graw Hill (2001), p. 464.
- [101] M. M. Hasan, A. S. M. A. Hasselo, R. Saidur, H. H. Masjuki, *Op. Mater.*, 32(2010), pp. 690-695.
- [102] Ivanda M., Music S., Popovic S., Gotic M., *J. Mole. Struc.*, 480-481(1999), pp. 645-649.
- [103] Jin M. Zhang X., Emeline A. V., Numata T., Murakami T., Fujishima A., *Surf. Coat. Technol.*, 202(2008), pp. 1364-1370.
- [104] Zhang W-J., He Y-Q., Qi Q., *Mater. Chem. Phys.*, 93(2005), pp. 508-515.
- [105] Janitabar-Darzi S., Mahjoub A. R., *Physica E*, 42(2009), pp. 176-181.
- [106] Schrijnemakers K., Impens N. R. E. N., Vansant E. F., *Langmuir*, 15(1999), pp. 5807-5813.
- [107] Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V., Baran J., Ratajzak H., *J. Mole. Struct.*, 700(2004), pp. 175-181.
- [108] Bagheri Garmarudi A., Khanmohammadi M., Khoddami N., Shabani K., *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 70(2010), pp. 636-638.
- [109] R. Castanedo-Peréz, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, J. Marquéz-Marín, A. Mendoza-Galván, G. Torres-Delgado, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(1999), pp. 1811-1816.
- [110] G. Torres Delgado, C. I. Zúñiga Romero, S. A. Mayén Hernández, R. Castanedo Pérez, O. Zelaya Ángel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2009), pp. 55-59.
- [111] S. A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Peréz, M. Gutiérrez-Villareal, A. Cruz-Orea, J. G. Mendoza-Alvarez, O. Zelaya-Ángel, *J. Materials Sci. Mater. Electron.*, 18(2007), pp. 1127-1130.
- [112] M. E. de Anda Reyes, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, J. Marquéz Marín, O. Zelaya Ángel, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 228(2012), pp. 22-27.
- [113] D. M. Carballada-Galicia, R. Castanedo-Peréz, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Torres-Delgado, *Thin Solid Films*, 371(2000), pp. 105-108.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. MARIA EUNICE DE ANDA REYES TITULADA: EFECTO DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y FOTOCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS, OBTENIDAS POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIDOS DÍAS DE MARZO DEL DOS MIL DOCE.

  
DR. GERARDO TORRES DELGADO

  
DRA. REBECA CASTANEDO PEREZ

  
DR. LUIS ARTURO GODINEZ MORA-TOVAR

  
DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL

  
DR. ALEJANDRO MANZANO RAMIREZ



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0011140