

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

**UNIDAD QUERÉTARO**

**Estudio de la degradación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  cuando son  
utilizadas como fotocatalizadores.**

Tesis que presenta

**Erika Natalia Alzate Carvajal**

Para obtener el Grado de

**Maestra en Ciencias**

En la Especialidad de

**Materiales**

**C. INVESTAV  
IPN  
ADQUISICIÓN  
LIBROS**

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

Santiago de Querétaro, Qro

Octubre 2012

CLASSIF.	CQ 00194
ALPHA	CQ-200-552
FF DATE	04-06-2013
PROVID.	Don-2013
	\$



# *DEDICATORIAS*

*A mis padres Jesús y Lucía*

*A mi hermana Viviana*

*Por su amor y apoyo incondicional*

*A mi sobrina Luciana*

*Por ser mi alegría y motivación para cada día*

*Amor infinito...*

# *AGRADECIMIENTOS*

- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo brindado con la beca durante mis estudios de maestría.
- A **toda mi familia** por el apoyo y los consejos, Uds. son lo mejor que tengo en la vida.
- A mi director de tesis el **Dr. Gerardo Torres Delgado**, por todo su tiempo, apoyo y colaboración dedicados en estos años de estudio.
- A la **Dra. Rebeca Castanedo Pérez** y el **Dr. Orlando Zelaya Ángel** por sus valiosos comentarios y colaboración durante la realización del trabajo.
- A **David Fabián León Rayo** por la paciencia, el apoyo y el amor incondicional que han llenado mi vida de alegría
- A **Ninfa Navarro, Janani Diliegros, Claudia Pérez y Wendy Rodríguez** por toda la ayuda, el apoyo y amistad. Gracias por hacerme sentir como en casa.
- A todos mis **amigos colombianos** que se encuentran en México, por acogerme en su ambiente familiar y por apoyarme siempre.
- A la **Dra. Eunice de Anda** por su ayuda desinteresada para la realización de este trabajo. A la **Q. A. Cyntia Ivett Zúñiga Romero** y al **M en C. Joaquín Márquez Marín** por el apoyo y la asesoría que me brindaron.
- Al **Centro de investigación y de estudios avanzados del I.P.N.** por abrirme las puertas de sus instalaciones y darme la oportunidad de continuar con mi formación personal.

# INDICE GENERAL

DEDICATORIAS

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS Y ESQUEMAS

Resumen

Abstract

<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>Capítulo 2: OBJETIVOS.</b> .....	4
<b>Capítulo 3: MARCO TEÓRICO</b> .....	5
<b>3.1 Fotocatálisis Heterogénea</b> .....	5
• <b>3.1.1 Variables que influyen en el proceso</b> .....	6
• <b>3.1.2 Desactivación y regeneración del semiconductor</b> .....	7
<b>3.2 Técnica Sol-Gel</b> .....	8
<b>3.3 Dióxido de Titanio</b> .....	10
• <b>3.3.1 Fotocatálisis y dióxido de titanio</b> .....	11
<b>3.4 Azul de Metileno</b> .....	13
<b>3.5 Velocidad de reacción</b> .....	17
• <b>3.5.1 Ley de la velocidad</b> .....	18
• <b>3.5.2 Orden de la reacción</b> .....	19
• <b>3.5.2.1 Reacciones de primer orden</b> .....	19
• <b>3.5.2.2 Reacciones de segundo orden</b> .....	20
• <b>3.5.2.3 Reacciones de orden cero</b> .....	20
<b>3.6 Técnicas de caracterización</b> .....	21
• <b>3.6.1 Espectroscopia UV-Vis</b> .....	21
• <b>3.6.1.1 Absorbancia</b> .....	23
• <b>3.6.1.2 Ley de Beer - Lambert</b> .....	23
• <b>3.6.1.3 Transmitancia</b> .....	24
• <b>3.6.1.4 Determinación del espesor a partir de los espectros de T</b> .....	25
• <b>3.6.2 Espectroscopia Raman</b> .....	29
• <b>3.6.2.1 Descripción del efecto Raman</b> .....	29
• <b>3.6.2.2 Modelo ondulatorio de la dispersión Raman y Rayleigh</b> .....	30
• <b>3.6.2.3 Espectroscopia Raman para TiO<sub>2</sub></b> .....	32

<b>Capítulo 4: METODOLOGÍA</b> .....	34
• <b>4.1 Preparación de sustratos.</b> .....	35
• <b>4.2 Preparación de la solución precursora.</b> .....	36
• <b>4.3 Obtención de las películas de TiO<sub>2</sub>.</b> .....	38
• <b>4.4 Actividad fotocatalítica</b> .....	39
• <b>4.5 Técnicas de caracterización</b> .....	42
• <b>4.5.1 Espectroscopia UV-Vis</b> .....	42
• <b>4.5.2 Espectroscopia Raman</b> .....	43
• <b>4.6 Regeneración superficial</b> .....	44
<b>Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	45
• <b>5.1 Caracterización de las películas de TiO<sub>2</sub></b> .....	46
• <b>5.2 Actividad fotocatalítica</b> .....	51
• <b>5.2.1 Ciclos de exposición</b> .....	57
• <b>5.3 Caracterización de las películas después de la fotocatalisis</b> .....	64
• <b>5.3.1 Espectroscopia UV-Vis de las películas</b> .....	64
• <b>5.3.2 Espectroscopia Raman</b> .....	70
• <b>5.4 Regeneración superficial</b> .....	76
<b>Capítulo 6: CONCLUSIONES</b> .....	79
• <b>Perspectivas</b> .....	82
<b>Capítulo 7: BIBLIOGRAFÍA</b> .....	83

## TABLA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Descripción del proceso foto-catalítico y destino de los pares electrón hueco Generados.....	6
<b>Figura 2.</b> Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figura 3.</b> Espectro de absorción de azul de metileno. [AM] 2.5 x 10 <sup>-5</sup> M.....	15
<b>Figura 4.</b> Deconvolución del espectro de absorción de AM.....	16
<b>Figura 5.</b> Espectros de absorción para los subproductos de reacción de AM, Azure A, Azure B, Azure C. (25) .....	17
<b>Figura 6.</b> Espectro Electromagnético .....	21
<b>Figura 7.</b> Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente .....	24
<b>Figura 8.</b> Representación película delgada de TiO <sub>2</sub> sobre sustrato de vidrio .....	26
<b>Figura 9.</b> Representación de los Tipos de luz dispersada .....	32
<b>Figura 10.</b> La celda unitaria para la fase anatasa y las vibraciones de la red óptica (32) .....	34
<b>Figura 11.</b> Diagrama del procedimiento utilizado en la preparación de la solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 12.</b> Sistema de inmersión-remoción utilizado para el recubrimiento de sustratos.....	38
<b>Figura 13.</b> Espectros de absorción para los 3 estándares y el ajuste lineal para la calibración. ..	40
<b>Figura 14.</b> Reactor donde se realizó la fotocatalisis heterogénea .....	49
<b>Figura 15.</b> Procedimiento para la exposición de una misma muestra al fotoblanqueado de AM	42
<b>Figura 16.</b> Espectrofotómetro Cary Series UV-VIS-NIR Marca Agilent Technologies .....	43
<b>Figura 17.</b> Micro Raman Marca Dilor Modelo LabRam II .....	43
<b>Figura 18.</b> Difractograma de Rayos X para TiO <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 19.</b> Espectro Raman para TiO <sub>2</sub> .....	47
<b>Figura 20.</b> Espectro Raman para azul de metileno .....	48
<b>Figura 21.</b> Espectro de Transmisión de las películas de TiO <sub>2</sub> y espectro de emisión de la lámpara germicida.....	49
<b>Figura 22.</b> Espectros de absorción de AM para el primer ciclo de irradiación .....	52
<b>Figura 23.</b> Concentración normalizada en función del tiempo para un ciclo de degradación de AM .....	53
<b>Figura 24.</b> Espectro de absorción en función del tiempo para los picos asociados al AM e intermediarios .....	54
<b>Figura 25.</b> Concentración normalizada en función del tiempo de AM e intermediarios.....	56
<b>Figura 26.</b> [AM] normalizada en función del tiempo de exposición para los ciclos: a) 1,2 y 3 b) 1, 4 y 5 c) 1,6, y 7 d) 1, 8 y 9 .....	58
<b>Figura 27.</b> [AM] normalizada en función de los ciclos de exposición 1 al 9 para diferentes tiempos de exposición a la luz UV. ....	60
<b>Figura 28.</b> Variación de la [AM] Normalizada ( $\Delta$ [AM]) entre el ciclo uno (triángulo) y nueve (cuadro) en función del tiempo de exposición ( $t_E$ ) .....	61



<b>Figura 29.</b> Concentración normalizada en función del tiempo para los ciclos: a) 1, 10 y 11 b) 1, 12 y 13 c) 1, 14, y 15 d) 1, 16 y 17, e) 1, 18 y 19, f) 1, 19 y 20. ....	63
<b>Figura 30.</b> Espectros de transmisión de las películas de TiO <sub>2</sub> : a) $t_R = 1$ hora para los ciclos 0, 5, 10, 15 y 20. b) $t_R = 5$ horas para los ciclos 0, 5, 10, 15 y 20. ....	65
<b>Figura 31.</b> Espectros de transmisión óptica en función de los ciclos de exposición para: a) $t_R = 1$ hora y b) $t_R = 5$ horas. ....	66
<b>Figura 32.</b> a) Espectros Raman de las películas de TiO <sub>2</sub> para los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 de exposición. b) Área integrada de la señal correspondiente al AM/TiO <sub>2</sub> en función de los ciclos de exposición. ....	71
<b>Figura 33.</b> Espectro Raman para las muestras utilizadas en los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 por el lado no irradiado (lado B). ....	73
<b>Figura 34.</b> a) Espectros Raman de las películas de TiO <sub>2</sub> para los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 de exposición con un $t_R = 5$ horas. b) Área integrada de la señal correspondiente al AM/TiO <sub>2</sub> en función de los ciclos de exposición. ....	75
<b>Figura 35.</b> Espectro Raman para las muestras utilizadas en los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 por el lado no irradiado (lado B). ....	76
<b>Figura 36.</b> Concentración normalizada de AM en función del tiempo para las muestras regeneradas con a) xileno + ultrasonido a temperatura ambiente, b) xileno a una temperatura cercana al punto de ebullición durante 40 minutos y c) muestra sumergida en agua desionizada é iluminada con luz UV durante 5 horas. Cada prueba se compara con medidas hecha con las mismas muestras (20 ciclos) antes de la regeneración. ....	77

## LISTA DE TABLAS Y ESQUEMAS

<i>Esquema 1. Propiedades y características del Azul de Metileno</i> .....	13
<i>Esquema 2. Ruta de degradación por desmetilación de AM (24)</i> .....	14
<i>Esquema 3. Niveles energéticos para una sustancia X</i> .....	22
<i>Tabla 1. Características generales de los reactivos utilizados en la obtención de la solución precursora de TiO<sub>2</sub></i> .....	36

## RESUMEN

En este trabajo, se estudió el proceso de desactivación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  cuando éstas fueron usadas como fotocatalizadores, las películas fueron puestas en una solución de azul de metileno (AM) bajo irradiación. Las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas partiendo de una solución precursora previamente reportada por el grupo de investigación, donde esta tesis fue desarrollada. Las propiedades ópticas y estructurales de las películas fueron estudiadas antes de realizar el proceso fotocatalítico, los patrones de rayos X muestran la estructura tetragonal correspondiente a la fase anatasa. Las películas tienen una transmisión óptica del 70% en la región de los 400 nm hacia el infrarrojo, un índice de refracción de 2.13, un espesor de 250 nm y una porosidad del 34%.

La actividad fotocatalítica (AF) de las películas fue evaluada mediante el fotoblanqueado de AM usando 3 ml de solución en una concentración de  $2.5 \times 10^{-5}$  M, la concentración normalizada residual de AM fue calculada del área integrada de cada espectro de absorbancia y siguiendo la ley de Beer-Lambert. El sistema constituido por la película + solución fue irradiada a diferentes tiempos: 1, 2, 3, 4 y 5 h. Las películas fueron sometidas a diferentes ciclos de exposición, del 1 al 20 y la [AM] fue evaluada para cada ciclo y tiempo de irradiación. La disminución de la AF fue observada empezando en el tercer ciclo y a medida que se aumento el numero de ciclos, una progresiva desactivación del proceso fotocatalítico fue exhibido. El proceso de desactivación fue más evidente para los tiempos de irradiación de 2, 3 y 4 horas, debido a la acumulación de moléculas orgánicas acumuladas en los sitios activos.

Por medio de los espectros de transmisión UV-Vis se observó el desplazamiento de los máximos y mínimos y la disminución de la transmisión en la región ubicada entre los 500 a 700 nm cuando se incrementó el número ciclos de exposición. La disminución fue atribuida a la presencia de moléculas orgánicas (en la superficie de la película), las cuales presentan coeficientes de absorción a éstas longitudes de onda. Se observó la presencia de AM e intermediarios de reacción en la superficie de la película por medio de espectroscopia Raman. La intensidad de las bandas asociadas a los compuestos orgánicos fue mayor y menor para los tiempos de irradiación de 1 y 5 horas, respectivamente.



## ABSTRACT

In this work, it was studied the deactivation process of TiO<sub>2</sub> thin films used as photocatalysts, when these were exposure in a methylene blue (MB) solution and under irradiation. The TiO<sub>2</sub> films were obtained starting from a precursor solution previously reported for the work group, where this thesis was developed.

Structural and optical properties of the films studied before the photocatalytic process showed polycrystalline TiO<sub>2</sub> with anatase phase and optical transmission of 70 % for wavelengths in the range of 400 nm to 1100nm. The films had a refractive index of 2.13 and a porosity of 34%. The average thickness of the films was of 250 nm.

Photocatalytic activity (PA) was evaluated by the photobleaching of MB using 3 ml of solution at  $2.5 \times 10^{-5}$ M. Normalized residual MB concentration ([MB]) was calculated from integrated area under each absorbance spectrum and following Beer-Lambert's law. The system constituted of TiO<sub>2</sub> film + solution was irradiated at different times: 1, 2, 3, 4 and 5 h. The films were subjected at different exposure cycles, from 1 until 20 and the [MB] was evaluated for each cycle and irradiation time. A decrease of the PA was observed starting from the third cycle and as the number of cycles increased a progressive deactivation of the PA process was exhibited. The deactivation process was more evident for the irradiation times of 2, 3 and 4 h, due to the accumulation of molecules of organic compounds on active sites.

From UV-Vis transmission spectra, a shift of maximums and minimums and a decrease of the transmission percent in the 500-700 nm range were observed as the exposure cycles increased. The decrease was attributed to the presence of organic molecules (on the surface of the film), which have high absorption coefficients in this range of wavelength. The MB presence and reaction intermediate species on the surface of the films was studied by Raman spectroscopy. The intensity of the bands associated to organic compounds was higher and lower for 1 h and 5 h of irradiation times, respectively.

# *1. INTRODUCCIÓN*

En las últimas décadas del siglo pasado y en este inicio de siglo se ha incrementado el interés de la humanidad por la descontaminación de las aguas residuales, esto ha impulsado el desarrollo de una gran cantidad de técnicas para su purificación como son: tratamientos químicos (cloración, ozonización), plantas de tratamiento biológico o por adsorción de carbón activado entre otras, sin embargo se ha encontrado que algunas de estas no logran alcanzar altos grados de pureza. Con el interés puesto en estos casos se ha visto un gran incremento en el estudio y el uso de las técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) las cuales se basan en procesos encargados de cambiar la estructura química de los contaminantes haciendo más eficiente el proceso de purificación y por ende la calidad de las aguas tratadas. (1)

Dentro de las TAOs se encuentran los procesos no fotoquímicos como la oxidación electroquímica y los procesos fotoquímicos como el foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea; la fotocatalisis es el proceso fotoquímico que mayor interés ha despertado debido a que ésta a diferencia de otros procesos de oxidación no es selectiva y puede emplearse para el tratamiento de mezclas variadas de contaminantes. Por otra parte en la fotocatalisis se tiene la ventaja de utilizar la radiación solar como fuente de energía que favorece al medio ambiente y convierte el proceso en una tecnología autosustentable.

En la actualidad se han realizado investigaciones sobre la degradación fotocatalítica de contaminantes tanto en fase gaseosa como en fase acuosa siendo el caso de los gases el que ha alcanzado la mayor madurez en países como Japón en donde las aplicaciones más importantes se encuentran: las superficies autolimpiables, la desodorización y la destrucción de compuestos orgánicos volátiles. En cuanto al caso del agua, el interés principal se encuentra en la posibilidad de encontrar procesos rentables y simples para la potabilización de las aguas residuales. (2)

Existen muchos materiales que cuentan con propiedades aptas para ser utilizados como catalizadores en los procesos fotocatalíticos como por ejemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , entre otros. Actualmente los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha presentan la mayor cantidad de reportes, entre ellos

se encuentra el  $\text{TiO}_2$  por ser un compuesto químicamente estable y económicamente asequible.

La fotocatalisis heterogénea en fase acuosa, utilizando como catalizador el  $\text{TiO}_2$ , ha sido aplicada principalmente en la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Por ejemplo, se ha encontrado que el  $\text{TiO}_2$  es eficiente en la degradación de: i) los compuestos orgánicos clorados, los cuales son difíciles de tratar y altamente peligrosos, ii) en cianuros y plaguicidas y iii) en la desinfección del agua. Como valor agregado el  $\text{TiO}_2$  tiene una eficiente efecto antibacterial. Sin embargo, a pesar de todas las investigaciones realizadas hasta la fecha, el uso potencial de esta técnica es aún limitada. (3)

Una de las propiedades más importantes que debe tener un catalizador es que su eficiencia perdure en el tiempo, ya que la pérdida de ésta incide negativamente en la eficacia de este proceso. La desactivación y regeneración del semiconductor utilizado se ha convertido en un tema importante en las reacciones fotocatalíticas. Se ha encontrado que algunos de los contaminantes pueden ser adsorbidos en los lugares activos del catalizador presentándose principalmente en las reacciones en fase gas. A pesar de que las investigaciones realizadas no se ha encontrado mayor evidencia de la desactivación de los semiconductores cuando estos son utilizados en fase acuosa debido a que se ha concluido que la disolución puede limpiar constantemente el catalizador (4), es de gran importancia estudiar la degradación de éste cuando se usa repetidamente en la degradación de compuestos orgánicos. En este trabajo de investigación se utilizan películas delgadas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) obtenidas por la técnica sol-gel y se evalúa la desactivación de éstas cuando son utilizadas en irradiaciones sucesivas para la degradación de azul de metileno (AM).

En el capítulo 2 se presentan las características generales de la fotocatalisis heterogénea, también se presentan las características y tipos de aplicación del  $\text{TiO}_2$ . Se presentan los principios de la técnica sol-gel, se incluye un estudio sobre la degradación fotocatalítica del azul de metileno y se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. En el capítulo 3 se presentan los objetivos del

trabajo de investigación. En el capítulo 4 se detalla el desarrollo experimental llevado a cabo en el presente trabajo. En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos y la discusión de estos. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones y finalmente en el capítulo 7 se presentan las referencias bibliográficas.

## *2. OBJETIVOS*

## 2.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de la exposición de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  a ciclos repetidos de degradación de azul de metileno en su actividad fotocatalítica.

## 2.2 Objetivos particulares

- Obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de sol-gel.
- Cuantificar la actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  mediante el fotoblanqueado de azul de metileno (AM).
- Estudiar el efecto sobre la actividad fotocatalítica de la película, cuando es sometida al uso repetido de ésta en la degradación de AM.
- Detectar la presencia de AM adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$  mediante espectroscopia Raman.
- Estudiar la regeneración fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$ .



### 3. *MARCO TEÓRICO*

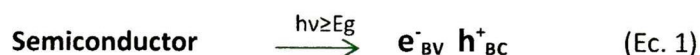
En este capítulo se muestran algunas de las características generales de la fotocatalisis heterogénea. Se incluye un estudio sobre las propiedades más importantes del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), así como de algunas de sus aplicaciones. Al igual, se describe brevemente la técnica sol-gel empleada en este trabajo. Finalmente, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas.



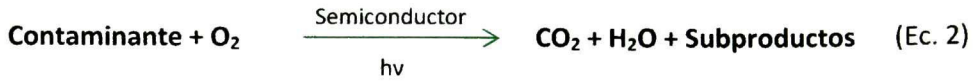
### 3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la disminución de la barrera de su energía de activación por la participación de una sustancia llamada catalizador (5). La fotocatalisis es un proceso basado en la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, en este caso, es el catalizador. El concepto fotocatalisis heterogénea se basa en el uso de un semiconductor bajo irradiación para generar reacciones de remoción o destrucción de los contaminantes en la región entre el solido excitado y la solución sin que el catalizador sufra cambios químicos.

El proceso comienza cuando se irradia el semiconductor con fotones que posean una longitud de onda superior o igual a la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del catalizador; La primera consecuencia, tras la excitación del semiconductor es la generación de pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) promoviéndose un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción dejando un hueco en la primera (6). Este proceso es mostrado en la siguiente reacción:



Para que el proceso fotocatalítico sea eficiente es ideal que los electrones y huecos generados no se recombinen, en su lugar es necesario que estos migren rápidamente a la superficie por separado. Cuando ocurre este caso los electrones se encargan de reducir a una especie aceptora y generalmente se produce el radical superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ). Al mismo tiempo los huecos oxidan a una especie donadora de electrones produciendo principalmente radicales  $OH^{\bullet}$ . Estos radicales son altamente reactivos y son los encargados de reaccionar con las moléculas de los contaminantes orgánicos para degradarlas a especies menos reactivas (7). Los productos generados durante el proceso fotocatalítico son  $CO_2$ , agua y otros subproductos de reacción como se muestra a continuación.



En la Figura 1 se muestra un esquema general del proceso fotocatalítico.

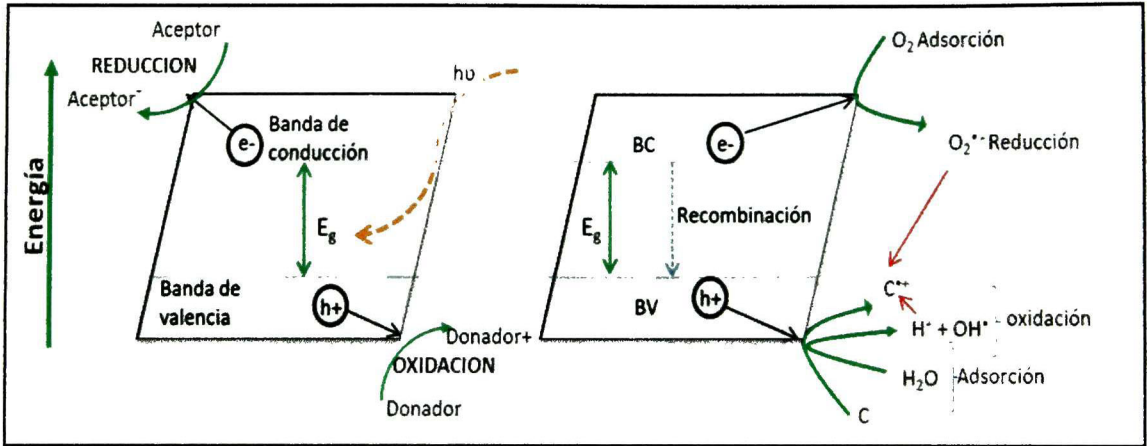


Figura 1. Descripción del proceso foto-catalítico y destino de los pares electrón hueco generados.

### 3.1.1. VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Existe un gran número de parámetros que influyen en la velocidad y eficiencia de una reacción fotocatalítica en fase acuosa, tales como: la concentración inicial del reactivo, la intensidad y energía de la radiación UV, el pH, la temperatura, la concentración de oxígeno y el catalizador.

**Intensidad de la radiación:** la tasa de degradación fotocatalítica esta limitada ampliamente por la intensidad de la radiación adsorbida por el catalizador. En algunos estudios se ha encontrado que la tasa de degradación aumenta con la intensidad de la radiación. También se ha demostrado que la naturaleza o forma de luz no afecta el proceso fotocatalítico. (8)

**Características del catalizador:** De manera general es óptimo que el catalizador tenga una alta área superficial, una distribución del tamaño de partícula uniforme y que posean una forma esférica. La fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  es la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas debido a que tiene una mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y sus formas ionizadas y también posee una bajo factor de recombinación de pares electrón-hueco. (9)

**pH:** El pH de la solución en la que se encuentra el contaminante afecta significativamente las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar. Normalmente el proceso fotocatalítico es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). (10)

**Temperatura:** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifican significativamente con la variación de temperatura del sistema cuando estas comprenden temperaturas entre  $20^\circ$  y  $80^\circ\text{C}$ , sin embargo cuando la temperatura aumenta arriba de los  $80^\circ\text{C}$  aumenta la recombinación de los portadores de carga en el semiconductor y el proceso de desorción de las especies reaccionantes adsorbidas lo que da como resultado una disminución de la actividad fotocatalítica.

**Concentración de oxígeno:** El oxígeno es necesario para que se produzca la mineralización completa del contaminante. El papel de oxígeno no es únicamente aceptar electrones, por ejemplo, puede estar involucrado en la formación de otras especies oxidantes (superóxido, peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo), en la prevención de reacciones de reducción, en la estabilización de productos intermedios, los radicales mineralización, y dirigir las reacciones fotocatalíticas. (11)

### **3.1.2. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL SEMICONDUCTOR**

La desactivación y regeneración de los catalizadores es un tema de alta importancia en los procesos fotocatalíticos. En diversas investigaciones, los autores han observado que los catalizadores se desactivan produciéndose este efecto principalmente en las reacciones en fase gas. En estas reacciones algunos intermediarios poco volátiles y que

poseen una cinética de degradación más lenta que el producto de partida son quimiadsorbidos en los sitios activos del catalizador disminuyendo así su eficiencia.

Hasta ahora no se tiene mayor evidencia de la desactivación de los semiconductores cuando son utilizados en una fase acuosa debido a que se concluye que la disolución es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador evitando su envenenamiento (12).

Diferentes autores han concluido que los catalizadores son desactivados por la acumulación de compuestos adsorbidos en la superficie formados durante la reacción. Peral y Ollis (13) encontraron que al exponer una muestra de  $\text{TiO}_2$  a irradiaciones sucesivas para degradar 1-butanol, el porcentaje degradado de éste disminuye con cada irradiación, estos autores propusieron que la formación de ácido butanoico fuertemente adsorbido era el responsable de la desactivación del catalizador. Por otra parte Sujaree y burtrand (14) observaron la desactivación del  $\text{TiO}_2$  cuando fue utilizado repetidas veces en la degradación de un colorante orgánico (naranja de metilo), la desactivación del semiconductor fue atribuida a la deposición del naranja de metilo descompuesto en la superficie del catalizador. En otro estudio realizado por Larson and Falconer (15) observaron la desactivación del  $\text{TiO}_2$  en la degradación de tricloroetileno. Para que la fotocatalisis heterogénea sea una tecnología sostenible es importante que el funcionamiento del catalizador utilizado perdure en el tiempo, debido a esto se han realizado estudios de regeneración para activar nuevamente la superficie. Algunos autores han encontrado que lavar la superficie con disolvente puede recuperar la actividad fotocatalítica del semiconductor. En otros casos los catalizadores han sido limpiados haciendo pasar corrientes de aire limpio e irradiando este con luz ultravioleta. En la mayoría de los casos estudiados la actividad del catalizador ha sido reactivada (16).

### **3.2 TÉCNICA SOL GEL**

El proceso sol-gel es un método de preparación de diversos tipos de materiales cerámicos, semiconductores, vidrios, entre otros. Por medio de este proceso pueden



producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada, y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores, semiconductores, refuerzo de fibras, biomateriales y catalizadores (17).

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente y agua.

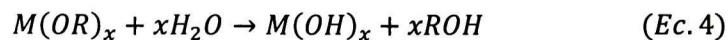
Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas o polímeros en un líquido. Un coloide es una suspensión en que la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm), donde la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como las de van der Waals y las que son debidas a las cargas superficiales. Las partículas en solución suelen ser muy grandes y a causa de sus interacciones comienza un proceso de densificación que busca minimizar su energía, tal proceso da lugar a la producción de largas cadenas poliméricas en su medio acuoso.

Un gel es una estructura sólida continua que contiene una fase líquida. El proceso de gelación consiste en el crecimiento de cúmulos debidos a la condensación de polímeros o por la agregación de partículas hasta que estos cúmulos se junten formando enlaces dando lugar a la formación de un cúmulo gigante único denominado gel.

Para la preparación de un sol se utilizan materiales precursores que sean solubles en compuestos orgánicos y que sean fácilmente transformables en el óxido deseado. Generalmente se utilizan materiales conocidos como alcóxidos los cuales tienen la siguiente fórmula general:



Donde M es el metal, R es el grupo alquilo y x es el estado de valencia del metal. Todos los alcóxidos metálicos son hidrolizados rápidamente al hidróxido u óxido correspondiente. La reacción global de la hidrólisis y condensación puede ser representada como sigue:

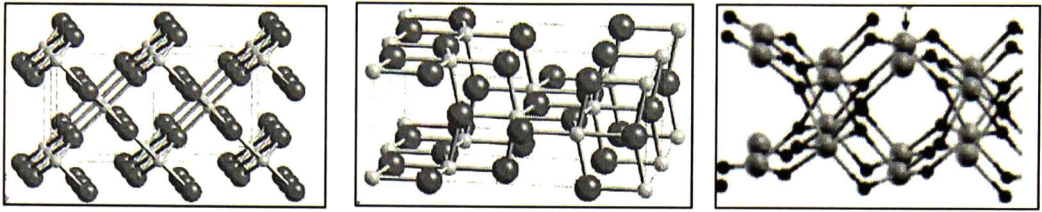


De la reacción de la hidrólisis se produce *ROH* que es un alcohol alifático el cual es removido fácilmente por su volatilidad (18).

### 3.3 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)

Las características principales que deben presentar los semiconductores para ser utilizados en procesos fotocatalíticos en fase acuosa son: i) Deben ser químicamente estables, ii) insolubles y iii) que tengan una baja toxicidad. El TiO<sub>2</sub> ha sido el semiconductor mas utilizado en la fotocatalisis debido a que cumple con todos estos requerimientos. El TiO<sub>2</sub> se encuentra en 3 fases cristalinas: Rutilo, Anatasa y Brookita, la anatasa y el rutilo tienen una estructura tetragonal y la brookita una estructura ortorrómbica como se puede observar en la Figura 2. En la fotocatalisis en solución acuosa la fase más utilizada es la Anatasa debido a su estabilidad química en presencia de luz ultravioleta (19).

Como película delgada el TiO<sub>2</sub> es un material semiconductor tipo n que para la fase anatasa posee un ancho de banda prohibida de 3.2 eV ( $E_g = 3.2$ ) (9) por lo tanto es transparente lo cual permite que pueda ser excitado por la luz del sol siendo una ventaja importante para su uso como fotocatalizador.



a) Rutilo

b) Anatasa

c) Brookita

*Figura 2. Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$*

En la industria el  $\text{TiO}_2$  es utilizado como pigmento blanco en pinturas, lacas, plástico y papel, también es utilizado en cosméticos y productos farmacéuticos (20). De igual manera se han estudiado sus usos como filtro óptico y sensor de gas, sin embargo desde la década de 1960 el  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiado por su eficiencia en los procesos fotocatalíticos para la desinfección y degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos y en el aire (7).

### 3.3.1 Fotocatálisis y Dióxido de Titanio

La comercialización de productos de  $\text{TiO}_2$  para usos en fotocatálisis ha llegado a tener un gran avance en Japón en donde existen alrededor de 2000 industrias encargadas de la elaboración de diferentes productos, entre los más importantes se encuentran: materiales de construcción exterior y construcción de interiores, artículos de hogar entre otros que tienen como propiedades la auto-limpieza de superficies y la purificación de agua.

- **Materiales de construcción de exteriores para auto-limpieza:** Los productos principales utilizados para este fin incluyen vidrios, azulejos, películas de plástico y paneles de aluminio; estos han sido ampliamente aplicados en Japón en donde han sido puestos en la superficie exterior de algunos edificios. Estos productos pueden mantener limpias las superficies gracias a la acción de la luz del sol y el agua de lluvia que actúan en conjunto con las propiedades

superhidrófilas del  $\text{TiO}_2$ ; por medio de la actividad fotocatalítica la suciedad es degradada y el polvo es lavado por medio del agua de lluvia.

- **Purificación de aire:** sustancias tales como amoníaco, sulfuro de hidrógeno, acetaldehído y tolueno se encuentran presentes en el aire en bajas concentraciones, por lo tanto la degradación de estos mediante fotocátalisis es adecuada; en estos casos se utilizan: Aire acondicionado equipado con fotocatalizadores, filtros de aire interior para fábricas, purificantes de aire para carreteras, caminos y túneles (21).
- **Purificación de aguas:** En Estados Unidos se han desarrollado vidrios recubiertos de  $\text{TiO}_2$  para la limpieza de películas de aceite en el agua, la mayor parte de estos materiales se ha utilizado en los derrames de petróleo. Por otra parte se han desarrollado tecnologías para la desinfección de aguas como son: Aguas de río, las aguas subterráneas, lagos y depósitos de almacenamiento de agua, tanques de alimentación de peces, el agua de drenaje y aguas residuales industriales.
- **Esterilización:** Se ha encontrado que el  $\text{TiO}_2$  posee un alto poder bactericida, debido a esto se han desarrollado superficies auto-esterilizables que incluyen azulejos para cubrir el piso y las paredes de las salas de operaciones, caucho de silicona para catéteres médicos y hospitalarios prendas de vestir y uniformes que se han utilizado principalmente en los quirófanos.
- **Tratamiento de cáncer:** el tratamiento del cáncer es uno de los temas más importantes que se han desarrollado en fotocátalisis. En la década de los ochentas se investigó en Japón el uso de un electrodo y un sistema de  $\text{TiO}_2$  iluminado en una suspensión coloidal con lo cual se logró que fueran eliminadas células cancerosas. En la actualidad ha sido posible matar una sola célula selectiva de cáncer utilizando un microelectrodo iluminado de  $\text{TiO}_2$ . Con este dispositivo los tumores de órganos como estomago, pulmones y otros, pueden ser irradiados y tratados (22).



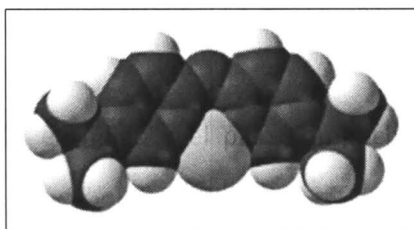
### 3.4 AZUL DE METILENO

El azul de metileno (AM) es un colorante comúnmente empleado en la industria de los textiles, tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. (23)

Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno, como son los detergentes. También se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo y estampado en la industria, se utiliza para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche. Además se emplea en el estampado y tinte de la seda algodón de diferentes tonos de color.

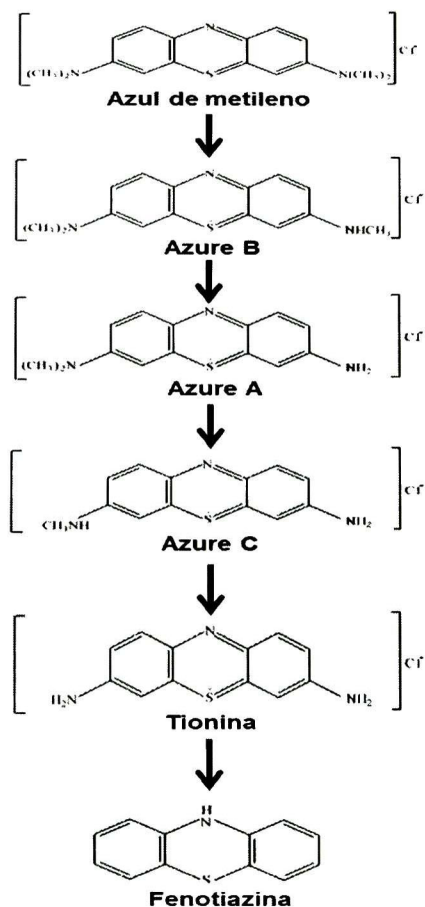
En el Esquema 1 Se presentan las principales propiedades del Azul de Metileno.

Formula Química	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
Masa Molecular	319.85 g/mol
Densidad	1.757 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	100°C
Punto de ebullición	Se descompone



Esquema 1. Propiedades y características del Azul de Metileno

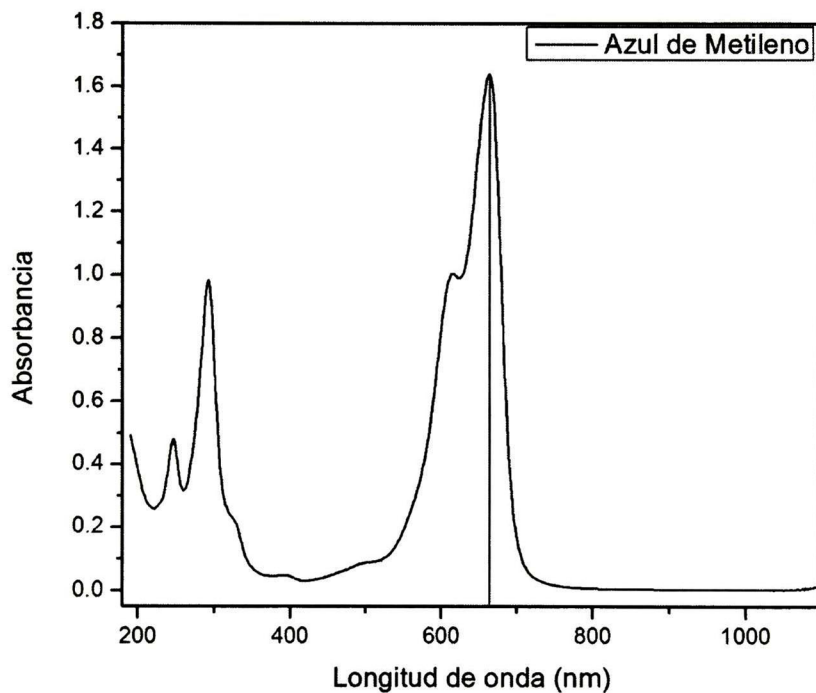
El azul de metileno se ha utilizado en diferentes estudios para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. Se han propuesto diversos mecanismos para observar su ruta de degradación fotocatalítica, el más común encontrado procede por mecanismos de desmetilación, como se muestra en el Esquema 2. (24)



**Esquema 2. Ruta de degradación por desmetilación de AM (24)**

El primer paso de la desmetilación es la pérdida de uno de los grupos metilo de la molécula obteniendo como producto un compuesto conocido como Azure B. El Azure B se utiliza igualmente como colorante y tiene un color azul claro. En el siguiente paso de reacción, se da la pérdida de un nuevo grupo metilo en el grupo amino posterior generando un compuesto nombrado como Azure A, este es utilizado en la fabricación de las manchas azules para la tinción de frotis de sangre y como colorante. El siguiente paso de la degradación es la desmetilación final de uno de los grupos amino, generando el Azure C. La pérdida del último metilo en los grupos amino, genera el compuesto llamado tionina, este compuesto es de color violeta y es un tinte

metacromático con un fuerte poder colorante que se usa como contraste en preparaciones biológicas. Finalmente cuando se da la pérdida de los dos grupos amino presentes en la Tionina se produce un compuesto llamado fenotiazina que es un compuesto cristalino de color amarillento o verdoso que se usa como químico intermediario en la fabricación de algunos medicamentos y se ha llegado a utilizar como colorante sintético. Hasta el momento no se han encontrado reportes sobre los siguientes pasos de la degradación del AM, descomposición de los anillos y su completa degradación.

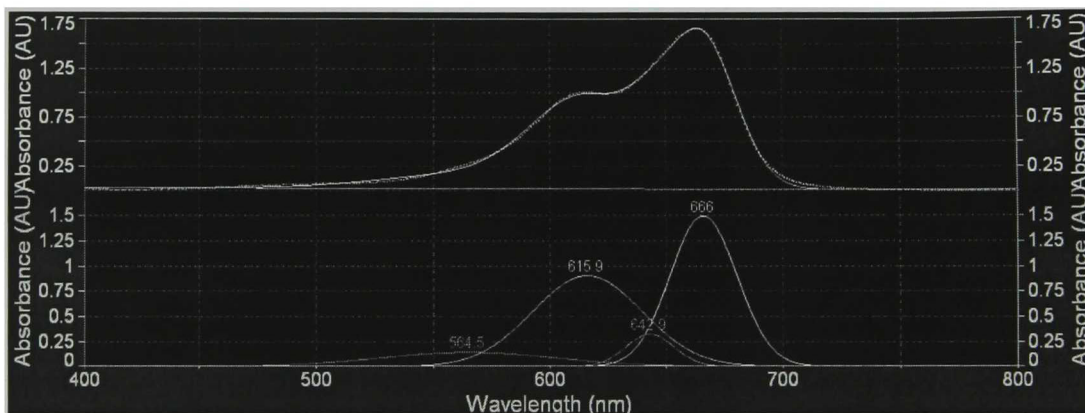


**Figura 3. Espectro de absorción de azul de metileno. [AM]  $2.5 \times 10^{-5} M$**

En la Figura 3 se presenta el espectro de absorción para el AM en una región entre los 190 a 1100 nm. Como se puede ver el espectro tiene cuatro picos principales, dos ubicados en la región entre 200 y 300 nm y los dos restantes ubicados entre los 600 y

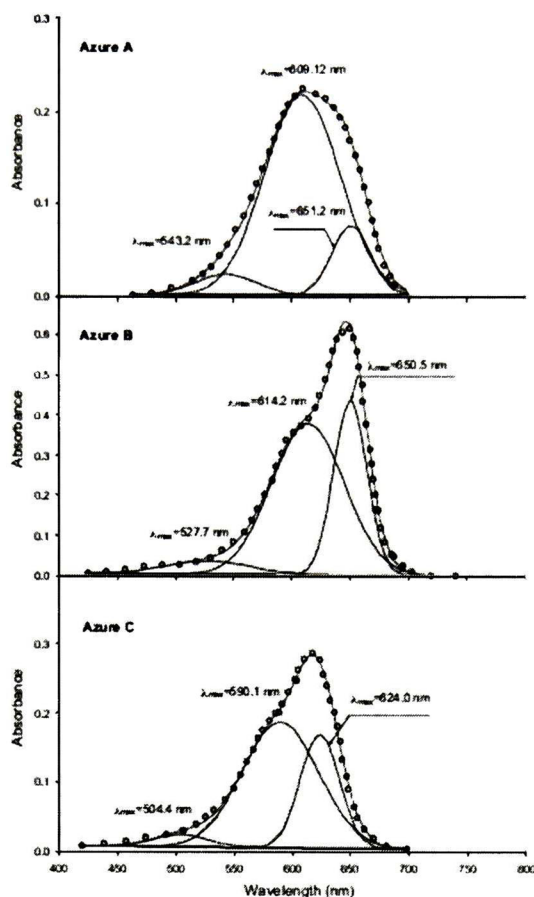
700nm. El pico principal del AM es el correspondiente a los 666 nm siendo así el pico más importante de todo el espectro de absorción.

Realizando una deconvolución Gaussiana del espectro de absorbancia de AM se encontró que hay una contribución de 4 picos ubicados en las posiciones de 564.5, 615.9, 642.9 y 666 nm siendo el pico ubicado en los 666 nm el pico principal del azul de metileno. (Figura 4)



**Figura 4. Deconvolución del espectro de absorción de AM.**

En un estudio realizado por Marbán y col. (25) en el cual analizaron la degradación fotocatalítica de AM y estudiaron el comportamiento de los intermediarios producidos durante la reacción realizando una deconvolución de los mismos. Se encontró que al producirse los intermediarios se da un desplazamiento hacia menores longitudes de onda (desplazamiento hipsocrómico) del pico ubicado en 666 nm, cuando se realiza la primer desmetilación y se produce el azure B el espectro producido presenta un pico en los 650.5 nm (Figura 5), cuando se produce el azure A que es el siguiente paso el desplazamiento se produce hasta los 651.2 nm, para el azure C el pico máximo de absorción se presenta en los 624 nm observándose así el desplazamiento hipsocrómico producido por la desmetilación de azul de metileno



**Figura 5. Espectros de absorción para los subproductos de reacción de AM, Azure A, Azure B, Azure C. (25)**

### 3.5 VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia que reacciona por unidad de tiempo, ésta es variable y depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de una serie de otros factores. Entre ellos destacan, su forma física, el nivel de mezcla de los reactivos, el tamaño y concentración de los reactivos, la temperatura, la presión, las concentraciones de los reactivos y sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible.

Es conocido que una reacción general puede expresarse como la siguiente ecuación



Como se puede observar en la ecuación, los reactivos se consumen mientras se forman los productos por lo tanto es posible seguir el proceso de reacción al medir, ya sea la disminución de la concentración de los reactivos o el aumento en la concentración de los productos, pero en general, es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos del cambio de la concentración con respecto al tiempo. Para la reacción anterior la velocidad se expresa como:

$$\text{Velocidad} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ o Velocidad} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde  $\Delta[A]$  y  $\Delta[B]$  son los cambios en la concentración en un determinado periodo  $\Delta t$   
(26)

### 3.5.1 LEY DE LA VELOCIDAD

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



La ley de la velocidad tiene la forma

$$\text{Velocidad} = k [A]^x [B]^y$$

Donde el término  $k$ , conocido como constante de velocidad, es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos. Los exponentes  $X$  y  $Y$  especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos  $A$  y  $B$  y la velocidad de la reacción. Al sumarlos se obtiene el orden de la reacción global.



El orden de la reacción global se define como la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley velocidad.

### 3.5.2 ORDEN DE LA REACCIÓN

El orden de la reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos.

#### 3.5.2 1. Reacciones de primer orden

Una reacción de primer orden es una reacción cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia. Es una reacción del tipo



La velocidad esta dada por

$$\mathbf{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (\text{Ec. 10})$$

A partir de la ley de la velocidad se sabe que

$$\text{Velocidad} = k[A] \text{ o } k = \frac{\text{velocidad}}{[A]} = s^{-1} \quad (\text{Ec. 12})$$

Al combinar las dos primeras ecuaciones se obtiene:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (\text{Ec. 13})$$

Realizando cálculos a partir de la ecuación anterior se obtiene que

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde  $[A]_0$  y  $[A]$  son las concentraciones de A a los tiempos  $t=0$  y  $t=t$ , respectivamente.

Ordenando la ecuación (14) se obtiene

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (\text{Ec. 15})$$

La ecuación 15 representa una recta  $y = mx + b$  donde  $m$  es la pendiente de la recta. Por lo tanto si se tiene un gráfico de  $\ln[A]$  contra  $t$  es una línea recta con una pendiente de  $-k$  calculándose así la constante de velocidad  $k$ . (26)

### 3.5.2.2 Reacciones de segundo orden

Una reacción de segundo orden es una reacción cuya velocidad depende de la concentración de uno o dos reactivos cada uno elevado a la segunda potencia. El tipo más sencillo comprende solo una clase de molécula como reactivo (27):



Donde

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (\text{Ec. 17})$$

De la ley de la velocidad se sabe que

$$\text{velocidad} = k[A]^2 \quad (\text{Ec. 18})$$

Para este caso las unidades se determinan escribiendo

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = \frac{1}{M} \cdot s \quad (\text{Ec. 19})$$

### 3.5.2.3 Reacción de orden cero

En una reacción  $aA \rightarrow \text{productos}$  que es de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración. Puede escribirse la ley de velocidad como

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a} \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = k \quad (\text{Ec. 20})$$

La ecuación de velocidad integrada correspondiente es



$$velocidad = -\frac{1}{a} \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = k \quad (Ec.20)$$

La ecuación de velocidad integrada correspondiente es

$$[A] = [A]_0 - akt \quad (Ec.21)$$

### 3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.6.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La radiación electromagnética es la propagación de energía a través del espacio sin soporte de materia, es decir, a través de ondas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica.

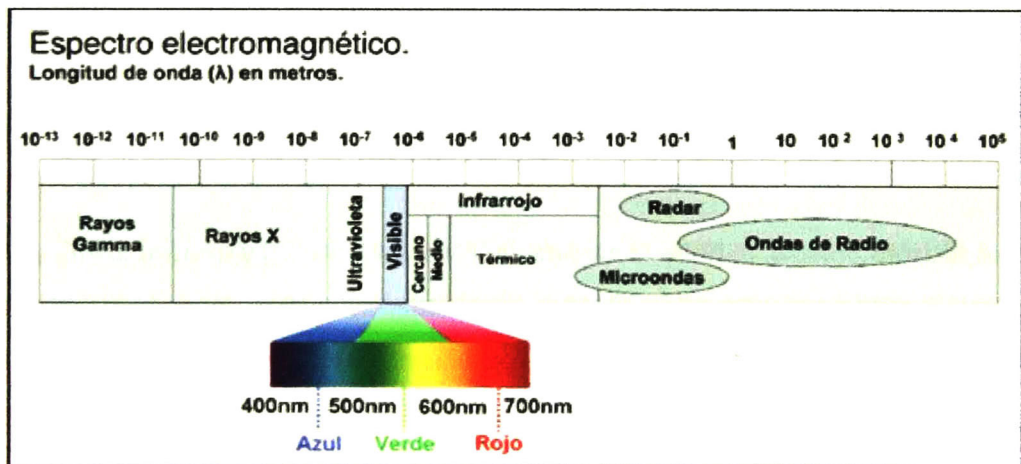
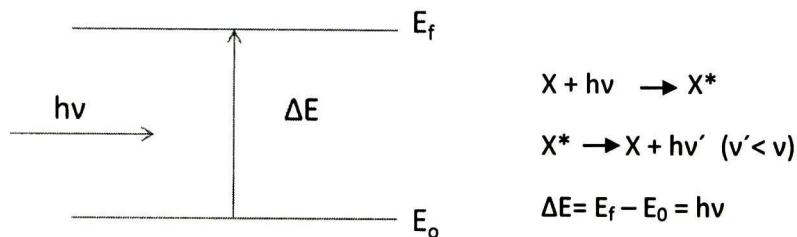


Figura 6. Espectro Electromagnético

En esta región del espectro electromagnético (Figura 6), las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión (X), pasando esta al estado excitado, X\*, (Esquema 3) el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.



**Esquema 3. Niveles energéticos para una sustancia X**

$\Delta E$  es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

Un espectrofotómetro, permite la medida de la luz incidente ( $I_0$ ) y transmitida ( $I$ ), y por tanto la luz absorbida. Cuando se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda se obtiene un espectro en el que las bandas de absorción corresponden con las diferentes transiciones electrónicas que tienen lugar cuando sobre el material incide un haz de luz.

Cuando un material transparente es irradiado con radiación UV y/o visible, parte de la energía es absorbida por los átomos y/o moléculas del material, entonces se promueve la transferencia de un electrón que se encuentra en un nivel bajo de energía molecular, u orbital atómico, a un orbital de mayor energía. Este cambio de nivel de energía se conoce como transición electrónica (28).

### 3.6.1.1. ABSORBANCIA

Cuando se utiliza la espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se le da utilidad principalmente en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución. La absorbancia  $A$  de un medio a una determinada longitud de onda se define por la ecuación

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde  $A$  es la absorbancia medida,  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda,  $I$  es la intensidad de transmisión y  $T$  es la transmitancia.

### 3.6.1.2 LEY DE BEER- LAMBERT

Wilhel Beer y Johann Lambert propusieron que la absorbancia de una muestra a una determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra. Esta ley explica de forma matemática como la luz es absorbida por la materia mediante la siguiente expresión:

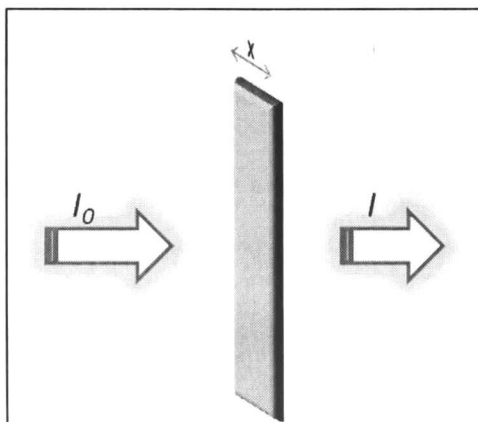
$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \alpha dc \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde  $\alpha$  es la absortividad molar o coeficiente de extinción ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Esta ley describe de forma correcta el comportamiento de absorción de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas, sin embargo en este sentido hay un límite, a concentraciones altas (generalmente  $> 0.01 \text{ M}$ ), la distancia media entre las moléculas responsables de la absorción disminuye hasta el punto en que cada molécula altera la distribución de carga de las moléculas vecinas. Aunque, normalmente, el efecto de las interacciones moleculares no es significativo para concentraciones inferiores a  $0.01 \text{ M}$ .

### 3.6.1.3 TRANSMITANCIA

La transmitancia hace referencia a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido,



**Figura 7. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente**

una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción atravesara el cuerpo, según su transmitancia. En la figura 7 se observa como disminuye la intensidad de un haz de radiación paralelo antes y después de atravesar un medio que tiene un espesor  $x$  (cm) y una concentración  $c$  de una especie absorbente ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o moléculas absorbentes, la intensidad disminuye de  $I_0$  a  $I$ . (29)

El valor de transmitancia  $T$  de un objeto puede ser determinada por la siguiente expresión

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde  $I$  es la cantidad de luz transmitida por la muestra e  $I_0$  es la cantidad total de luz incidente

Frecuentemente la transmisión es presentada como porcentaje

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 25})$$

#### **3.6.1.4. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE TRANSMISIÓN**

Los espectros típicos de transmisión para películas delgadas presentan oscilaciones en la zona transparente ( $h\nu < E_g$ ) que son causadas por la interferencia de las reflexiones múltiples de los rayos reflejados de las dos superficies de la muestra, produciendo así máximos y mínimos en la intensidad. En algunos casos los fenómenos de interferencia se observan cuando la longitud de onda de la luz incidente y el espesor de la película tienen el mismo orden de magnitud. Cuando se realiza un análisis de estas oscilaciones de los espectros de transmisión óptica es posible obtener información sobre el índice de refracción ( $\eta$ ) y el espesor ( $d$ ) de las películas delgadas utilizando la expresión que se muestra a continuación

$$d = \frac{i}{2\eta} \frac{\lambda_o \lambda_i}{\lambda_o - \lambda_i} \quad (\text{Ec. 26})$$

Donde  $i$  es el número de mínimos ubicados entre los máximos en las longitudes de onda  $\lambda_o$  y  $\lambda_i$ . La expresión anterior se utilizó en este trabajo de investigación para



determinar el espesor y el índice de refracción de las películas antes y después del proceso fotocatalítico, el procedimiento utilizado se describe a continuación:

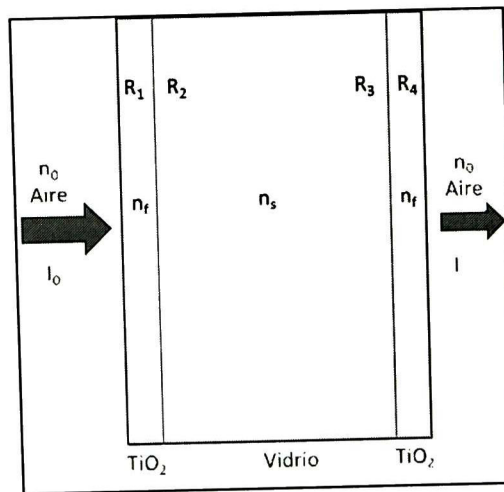
Para el cálculo del índice de refracción se tomo en cuenta el esquema presentado en la Figura 8 para ilustrar como la luz que incide sobre la película da lugar a reflexiones múltiples en las fronteras de la película.

Tenemos que:

$$I = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)(1 - R_4)I_0 \quad (\text{Ec. 27})$$

Si suponemos que

$$R_3 = R_2 \text{ y } R_4 = R_1 \quad (\text{Ec. 28})$$



**Figura 8. Representación película delgada de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de vidrio**

Por lo tanto

$$I = (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 I_0 \quad (\text{Ec. 29})$$

De la expresión de transmitancia tenemos que

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec. 30})$$

Despejando para  $I$  tenemos  $I = TI_0$  (Ec. 31)

Por comparación con la ecuación (29) se tiene que

$$T = (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 \quad (\text{Ec. 32})$$

Por lo tanto

$$T^{1/2} = (1 - R_1)(1 - R_2) \quad (\text{Ec. 33})$$

$$R_1 = \frac{(n_f - n_0)^2}{(n_f + n_0)^2} \quad (\text{Ec. 34})$$

$$\begin{aligned} (1 - R_1) &= \frac{(n_f + n_0)^2}{(n_f + n_0)^2} - \frac{(n_f - n_0)^2}{(n_f + n_0)^2} \\ &= \frac{(n_f + n_0)^2 - (n_f - n_0)^2}{(n_f + n_0)^2} \end{aligned} \quad (\text{Ec. 35})$$

En último lugar

$$(1 - R_1) = \frac{4n_f n_0}{(n_f + n_0)^2} \quad (\text{Ec. 36})$$

Mediante el mismo procedimiento anterior obtenemos  $(1 - R_2)$

$$(1 - R_2) = \frac{4n_f n_s}{(n_f + n_s)^2} \quad (\text{Ec. 37})$$

Reemplazando las ecuaciones 36 y 37 en la ecuación 33 tenemos:

$$T^{1/2} = \left( \frac{4n_f n_0}{(n_f + n_0)^2} \right) \left( \frac{4n_f n_s}{(n_f + n_s)^2} \right) \quad (\text{Ec. 38})$$

$$[(n_f + n_0)(n_f + n_s)]^2 = \frac{16n_f^2 n_0 n_s}{T^{1/2}} \quad (Ec. 39)$$

Si hacemos

$$B = \sqrt{\frac{n_0 n_s}{T^{1/2}}} \quad (Ec. 40)$$

$$n_f^2 + n_f n_s + n_f n_0 + n_0 n_s = B n_f \quad (Ec. 41)$$

$$n_f^2 + (n_s + n_0 - B)n_f + n_0 n_s = 0 \quad (Ec. 42)$$

La ecuación (42) se puede resolver utilizando la formula general (Ecuación 43)

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (Ec. 43)$$

Podemos sustituir en la ecuación (42) los valores de los índices de refracción conocidos. El índice de refracción del aire  $n_0 = 1$  y el índice de refracción del substrato de vidrio  $n_s = 1.5$

$$n_f^2 + (2.5 + B)n_f + 1.5 = 0 \quad (Ec. 44)$$

Donde  $a=1$ ,  $b= (2.5-B)$  y  $c=1.5$

$$n_f = \frac{-(2.5 - B) \pm \sqrt{(2.5 - B)^2 - 4(1)(1.5)}}{2(1)} \quad (Ec. 45)$$

Como B esta en función de T ya es posible calcular el índice de refracción de la película delgada cuando conocemos su transmitancia. Es importante señalar que debido a que

la ecuación (45) es una ecuación cuadrática tendremos dos soluciones, los valores de  $n < 1$  no tienen significado físico (30).

### **3.6.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

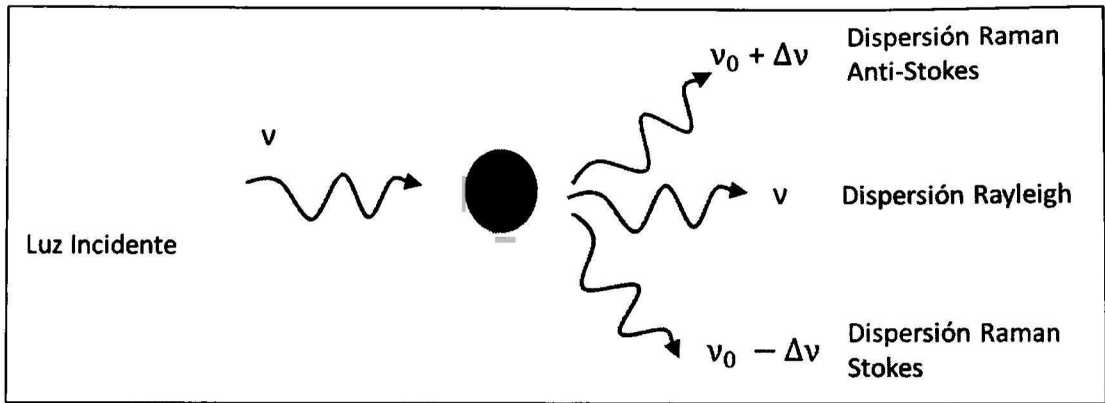
El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico Indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, debido a esto obtuvo el premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto permitiendo así su identificación.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo que por lo general es de  $90^\circ$  con un espectrómetro adecuado. Las intensidades de las líneas Raman son el 0.0001% de la intensidad de la fuente y en consecuencia su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo. (31)

#### **3.6.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EFECTO RAMAN**

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial que se da por la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente es conocida como dispersión Rayleigh. La luz dispersada que presente frecuencias distintas a la radiación incidente es la responsable de la información molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman y por lo tanto existen dos tipos de dispersión, en una de ellas la luz dispersada tiene menor energía

que la luz incidente y el efecto es llamado dispersión Raman Stokes. En el segundo caso la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente y es llamada dispersión Raman anti-Stokes (Figura 9)



*Figura 9. Representación de los Tipos de luz dispersada*

### 3.6.2.2 MODELO ONDULATORIO DE LA DISPERSIÓN RAMAN Y RAYLEIGH

Cuando un haz de radiación incide sobre una disolución de un analito con una frecuencia  $\nu_{ex}$  el campo eléctrico de esta radiación se puede describir por la ecuación

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (Ec. 46)$$

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  $m$  en el enlace que esta representado por la siguiente ecuación:

$$m = \alpha E \quad (Ec. 47)$$

Sustituyendo la ecuación (46) tenemos

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (Ec. 48)$$

Donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad que es denominada polarizabilidad del enlace. Para que un enlace sea Raman activo, la polarizabilidad del enlace ha de variar en función de la distancia entre los núcleos, de acuerdo con la siguiente ecuación



$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (Ec. 49)$$

Donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad del enlace a una distancia internuclear de equilibrio  $r_{eq}$  y  $r$  es la separación nuclear en un instante dado. El cambio en la separación inter-nuclear varía con la frecuencia de la vibración  $\nu_v$  de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (Ec. 50)$$

Donde  $r_m$  es la separación internuclear máxima en relación con la posición de equilibrio. Sustituyendo la ecuación 50 en la 49 se obtiene:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (Ec. 51)$$

Sustituyendo la ecuación (51) en la (48) se obtiene la ecuación para el momento dipolar inducido  $m$  de la siguiente manera:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_0 r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (Ec. 52)$$

De las propiedades trigonométricas se sabe que:

$$\cos x \cos y = \frac{[\cos(x + y) + \cos(x - y)]}{2} \quad (Ec. 53)$$

Aplicando la ecuación anterior a la ecuación (52) se obtiene:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \quad (Ec. 54)$$

El primer termino de esta ecuación esta asociado a la dispersión Rayleigh que tiene lugar a una frecuencia de excitación  $\nu_{ex}$ . El segundo término corresponde a la frecuencia Stokes ( $\nu_{ex} - \nu_v$ ) y el tercer término corresponde a la frecuencia anti-

Stokes ( $\nu_{ex} + \nu_v$ ). En este caso la frecuencia de excitación ha sido modulada por la frecuencia vibracional del enlace (29).

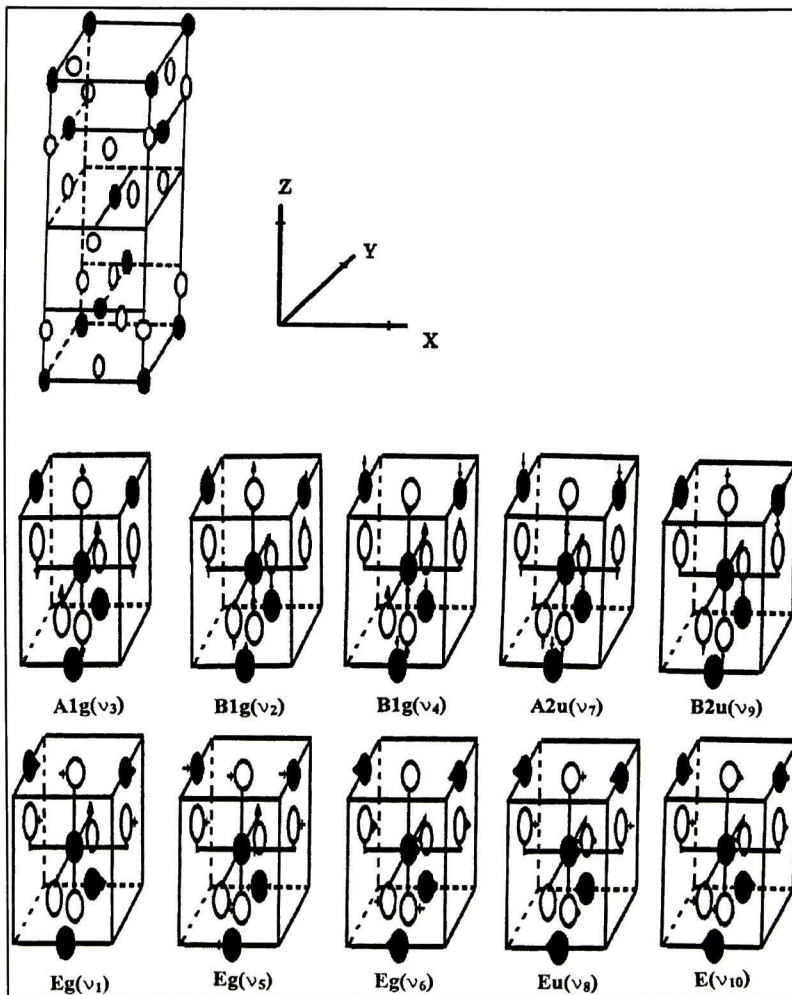


Figura 10. La celda unitaria para la fase anatasa y las vibraciones de la red óptica (32)

### 3.6.2.3 Espectroscopia Raman para $TiO_2$

En la Figura 10 se muestra la celda primitiva para la fase anatasa del Dióxido de Titanio, en la cual el Titanio esta representado por el circulo solido y el Oxigeno esta

representado por el círculo abierto. En la figura se presentan los modos vibracionales que se encuentran en la fase anatasa los cuales son:  $1A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $1A_{2u}$ ,  $2B_{1g}$ ,  $1B_{2u}$ ,  $3E_g$ ,  $2E_u$ , en los cuales  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  y  $E_g$  son Raman activos y los modos  $A_{2u}$  y  $E_u$  son activos en infrarrojo, el modo  $B_{2u}$  es inactivo tanto para Raman como para infrarrojo (32).

Los modos  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ , y  $B_2$  son representaciones unidimensionales, en donde  $A_1$  corresponde a una representación totalmente simétrica. El modo vibracional  $E$  corresponde a una representación bidimensional. El subíndice  $u$  indica los modos inactivos en Raman y el subíndice  $g$  corresponde a los modos Raman activos.

## *4. ΜΕΤΟΔΟΛΟΓΙΑ*

#### 4.1 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS

El proceso de limpieza depende del tipo de sustrato que se quiera utilizar, es importante realizar una buena limpieza debido a que esta prepara la superficie para el depósito, ayuda a la adherencia y la homogeneidad de la película.

En este trabajo de investigación se utilizaron como sustratos vidrios portaobjetos que fueron lavados y desengrasados como se explica a continuación:

- Los sustratos se lavan con jabón líquido neutro (alconox) para remover las impurezas presentes en la superficie.
- Se enjuagan con abundante agua corriente y finalmente se enjuagan con agua destilada.
- Se van colocando los vidrios uno por uno en una caja coplin, se cubren con mezcla crómica y se dejan reposar durante 24 horas.
- Retirar la mezcla crómica de la caja y lavar el exceso de esta con agua destilada.
- Se acomodan los vidrios en vasos de precipitado de 500 ml para su posterior ataque químico.

Los sustratos son sometidos a un ataque químico con el fin de eliminar las impurezas restantes presentes en la superficie del vidrio propio del proceso de fabricación. El procedimiento es descrito a continuación:

- Los vasos de precipitado con los sustratos son llenados con una solución 1:3 de ácido nítrico (una parte de ácido por tres partes de agua desionizada, en volumen).
- Se ponen en ebullición durante 3 horas contando el tiempo a partir de que comienza la ebullición.
- Después de que estén fríos los vidrios se enjuagan con agua destilada hasta eliminar el ácido y se almacenan en etanol.



## 4.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

Las relaciones molares usadas para la obtención de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$  fueron calculadas en base a un 1 mol de Isopropóxido de titanio. Por cada mol de Isopropóxido se necesitan 36.46 moles de etanol, 0.4692 moles de ácido nítrico y 3 moles de agua desionizada.

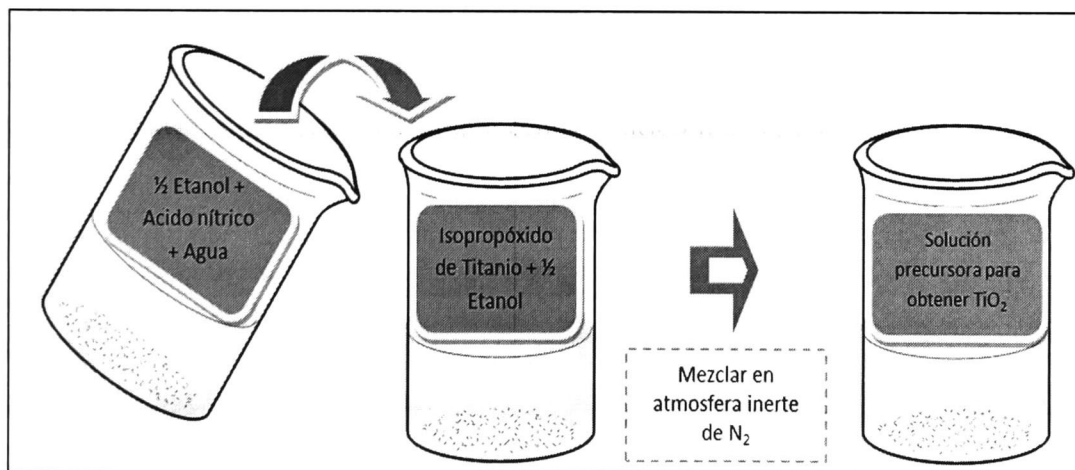
En la *Tabla 1* se muestran los valores de los pesos moleculares y las densidades de los compuestos utilizados.

**Tabla 1. Características generales de los reactivos utilizados en la obtención de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$**

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (gr/mol)	DENSIDAD ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	MARCA
Isopropóxido de Titanio(IV)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	284.86	0.955	Sigma Aldrich (97% de pureza)
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	0.79	Merck (Grado reactivo)
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	63.01	1.41	J.K. Baker (Grado reactivo)
Agua desionizada	$\text{H}_2\text{O}$	18.00	1.0	Resistividad 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$

Para obtener la solución precursora de  $\text{TiO}_2$  es necesario prepararla en atmósfera controlada (El isopropóxido de titanio no se debe abrir en atmósfera abierta) utilizando una caja de acrílico en la cual se mantiene una atmosfera de nitrógeno gas

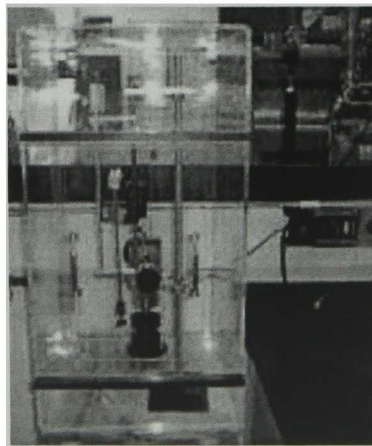
Para obtener la solución precursora de  $\text{TiO}_2$  es necesario prepararla en atmósfera controlada (El isopropóxido de titanio no se debe abrir en atmósfera abierta) utilizando una caja de acrílico en la cual se mantiene una atmósfera de nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ). La preparación de los reactivos y la mezcla de estos se hace de la siguiente manera: Después de calcular las cantidades correspondientes a las relaciones molares utilizadas para preparación de la solución, i) en un vaso de precipitado de 100 ml se mezclan la mitad de etanol con el ácido nítrico y el agua desionizada ii) en otro vaso de precipitado de 100 ml se agrega la otra mitad de etanol. Ambos vasos se introducen a la caja de guantes y ésta se purga con un flujo de nitrógeno durante 5 minutos. iii) en el vaso que contiene solo el etanol se le adiciona el isopropóxido de titanio y se deja en agitación hasta que la mezcla isopropóxido-etanol se homogeniza. iv) finalmente se agrega la mezcla que contiene ácido nítrico, etanol y agua al vaso que contiene el isopropóxido de titanio mas el etanol. Al obtener la solución completa, ésta se pone en agitación durante 5 minutos y se saca de la caja de guantes. Si la solución se quiere utilizar el mismo día para recubrir se debe dejar reposar al menos durante una hora. En la Figura 11 se presenta en forma esquemática la etapa iv descrita anteriormente.



**Figura 11. Diagrama del procedimiento utilizado en la preparación de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$**

### 4.3 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{TiO}_2$

Una vez obtenida la solución precursora se recubren los sustratos previamente lavados, desengrasados y atacados químicamente utilizando el método de inmersión-remoción a una velocidad constante. Esto permite obtener películas de un espesor uniforme. El sistema de inmersión es mostrado en la Figura 12, este sistema está diseñado para evitar que las películas presenten en la superficie defectos debidos a las partículas de polvo del medio ambiente y pequeñas diferencias en el espesor producidas por cambios de presión abruptos durante el sacado del sustrato de la solución precursora.



*Figura 12. Sistema de inmersión-remoción utilizado para el recubrimiento de sustratos*

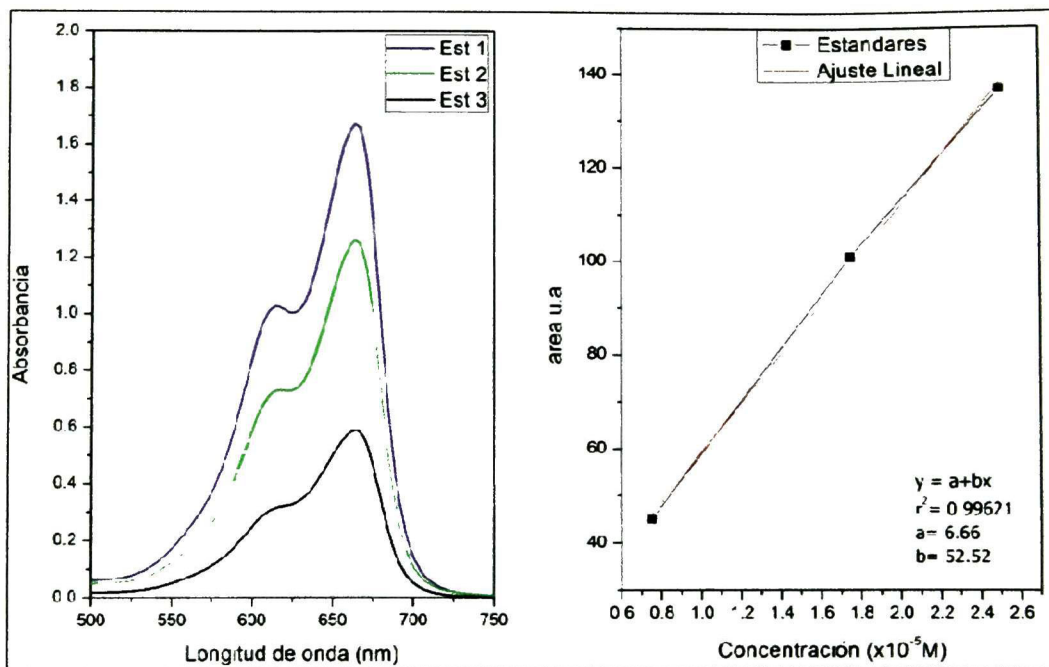
El proceso para recubrir los sustratos es el siguiente:

- Se introduce el sustrato en la solución precursora y se remueve a una velocidad constante de 6 cm/min.
- Una vez recubierto el sustrato, este se introduce en la mufla y se somete a una temperatura de secado de 250°C por tres minutos con el fin de eliminar el agua y el solvente orgánico proveniente de la solución precursora.

- Una vez transcurrido el tiempo de secado se saca el sustrato de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se realiza el segundo recubrimiento y se sigue el procedimiento anterior hasta completar los 6 recubrimientos.
- Después de completar los 6 recubrimientos, se lleva la película a una mufla para hacer el sinterizado el cual sirve para cristalizar la película dando lugar al óxido semiconductor. El sinterizado se lleva a cabo de la siguiente manera: se incrementa la temperatura a una razón de  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y se deja durante una hora a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , y se inicia el segundo incremento de temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}\text{C}$  y se mantiene a esta última temperatura durante una hora. Finalmente se dejan enfriar las muestras (dentro de la mufla) hasta la temperatura ambiente y en general se sacan hasta el siguiente día.

#### **4.4 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

El compuesto utilizado para la evaluación fotocatalítica fue azul de metileno (AM) en solución acuosa con una concentración inicial de  $2.5 \times 10^{-5}$  M. Para la obtención de esta solución inicial se empieza con la preparación de una solución madre de AM con una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M. A partir de la solución madre de AM se preparan 3 estándares que son utilizados en la calibración del método en el cual se basa la fotodegradación del compuesto. Las concentraciones de los 3 estándares son: (Est 1)  $2.5 \times 10^{-5}$  M, (Est 2)  $1.5 \times 10^{-5}$  M, (Est 3)  $0.75 \times 10^{-5}$  M. Para realizar la calibración se toma el área bajo la curva de los espectros de absorción de los estándares y se grafica en función de la concentración.



**Figura 13. Espectros de absorción para los 3 estándares y el ajuste lineal para la calibración.**

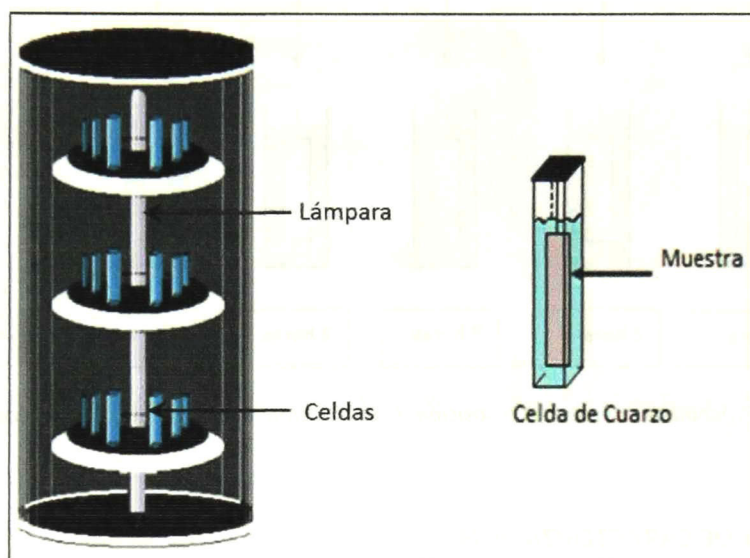
En la Figura 13 se muestran los espectros de absorción para los 3 estándares y el ajuste lineal. Como se observa en la figura el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) es muy bueno ( $\geq 0.99$ ), Después de determinar que la calibración tiene un buen ajuste, es guardada en el espectrómetro UV-Vis Agilent 8453 y se utiliza (conocido como el “método”) para cuantificar la actividad fotocatalítica de las muestras.

La degradación de azul de metileno se llevó a cabo en un reactor que posee una lámpara UV del tipo germicida. La lámpara tiene una potencia de 15W y una longitud de onda ( $\lambda$ ) de emisión principal localizada en 250 nm. El reactor (Figura 14) tiene alrededor de la lámpara soportes donde se introducen las celdas de cuarzo con el compuesto a degradar, la distancia entre las celdas y la lámpara es de 4 cm.

Posteriormente, con la solución inicial preparada se cortaron las películas delgadas en dimensiones de 7 x 25 mm con el fin de que pudieran ser introducidas en las celdas de cuarzo de dimensiones 1 x 1 x 4.5 cm. Las celdas son llenadas con 3 ml de solución



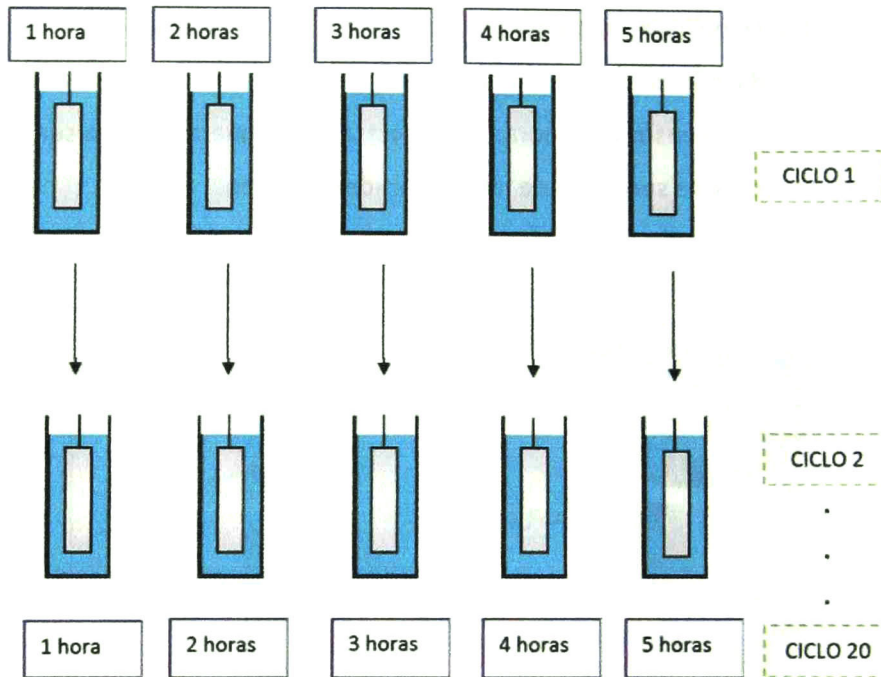
inicial de AM y la película es sujeta con gancho adherido a un tapón de goma. Después se introduce la celda en el reactor y se enciende. Los tiempos de irradiación son de 1 a 5 horas, en pasos de 1 hora. Las muestras se etiquetaron para ser utilizadas posteriormente en ciclos sucesivos de irradiación-degradación.



*Figura 14. Reactor donde se realizo la fotocatalisis heterogénea*

Una vez transcurrido el tiempo de irradiación se mide la concentración residual de AM por medio de espectroscopia UV-Vis y se calculó la concentración normalizada de AM.

Cuando se termina el primer ciclo de irradiación la muestras fueron etiquetadas de tal forma que la muestra que fue irradiada durante 1 hora se utilizara para hacer el fotoblanqueo de AM durante una hora en un segundo ciclo y se procedió a realizar el mismo procedimiento con las demás muestras hasta completar 20 ciclos de exposición de una misma muestra a la degradación de AM, el procedimiento se muestra a continuación:



*Figura 15. Procedimiento para la exposición de una misma muestra al fotoblanqueo de AM*

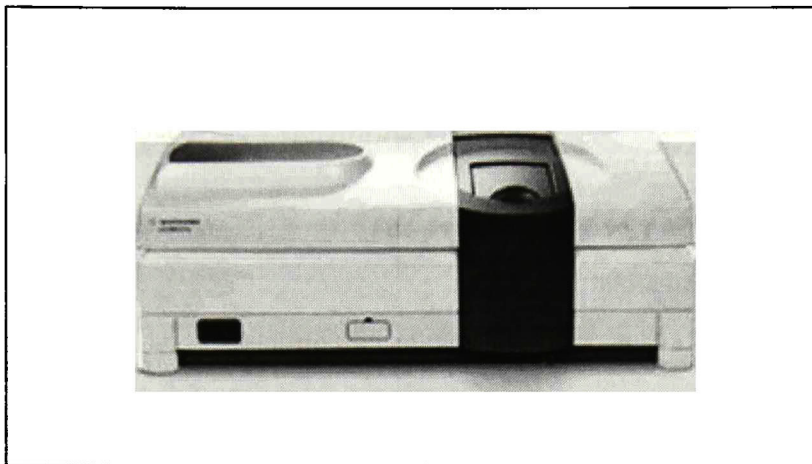
## 4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Una vez fueron obtenidas las películas de  $\text{TiO}_2$  éstas fueron caracterizadas antes de probarse como fotocatalizador (como fueron crecidas) y después de que fue evaluada su actividad fotocatalítica. Las técnicas que se utilizaron fueron espectroscopia UV-Vis-NIR (ultravioleta-visible-cercano infrarrojo) y espectroscopia Raman.

### 4.6.1 Espectroscopia UV-Vis

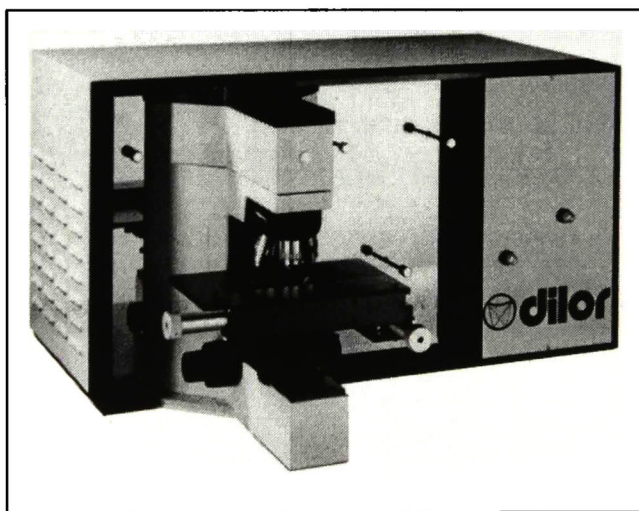
Las medidas ópticas de absorbancia y transmitancia de las películas de  $\text{TiO}_2$  se realizaron a temperatura ambiente con un espectrofotómetro marca Agilent Technologies Cary series UV-Vis-NIR (Figura 16) en un intervalo de longitudes de onda de 175 a 3300nm. En las medidas de transmitancia se tomo el aire como línea base y se midió la película mas el sustrato.

de 175 a 3300nm. En las medidas de transmitancia se tomo el aire como línea base y se midió la película mas el sustrato.



**Figura 16.** Espectrofotómetro Cary Series UV-VIS-NIR Marca Agilent Technologies

#### 4.6.2 Espectroscopia Raman



**Figura 17.** Micro Raman Marca Dilor Modelo LabRam II

Las mediciones de espectroscopia Raman se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Raman Dilor modelo LabRam II (Figura 17). Como fuente de excitación se utilizó la línea azul (488 nm) de un laser de argón. La luz laser fue enfocada sobre la muestra con un objetivo 50 X cuyo diámetro del "spot" es de 2  $\mu\text{m}$ . El tiempo de integración fue de 60 segundos. Debido a que por el método de inmersión-remoción se obtienen muestras con recubrimiento por ambos lados del sustrato, las muestras fueron medidas por el lado donde se irradió con luz ultravioleta y por el lado no irradiado.

#### **4.7 REGENERACIÓN SUPERFICIAL**

Para realizar la regeneración de la superficie del material se escogieron 3 técnicas de limpieza que consistieron en:

- limpiar la superficie con xileno en ultrasonido durante 20 minutos
- lavar la superficie con xileno caliente (90°C) durante 40 minutos
- introducir la película en una celda de cuarzo con agua desionizada y realizar una irradiación durante 5 horas.

## *5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

En este capítulo se presentan todos los resultados obtenidos para la caracterización general del  $\text{TiO}_2$ . De igual manera se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica de las películas y los ciclos de exposición. Por otra parte se presenta la caracterización de las películas después del proceso fotocatalítico y finalmente la regeneración superficial.

## 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

En la Figura 18 a) se presenta el difractograma típico de las películas de TiO<sub>2</sub> que se utilizaron en este trabajo. Como se ve en la figura, el material es policristalino y solo presenta la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. En la parte inferior de la figura se presentan las posiciones de los planos cristalinos y las intensidades relativas del patrón de polvos de la fase anatasa, la cual tiene una estructura tetragonal. Comparando el difractograma con el correspondiente al de polvos (Figura 18 b) la película tiene una ligera orientación preferencial en la dirección (101). Dado que los picos del difractograma están bien definidos, es posible estimar el tamaño de grano cristalino de una manera sencilla utilizando la expresión de Debye-Scherrer la cual esta dada por la siguiente expresión:

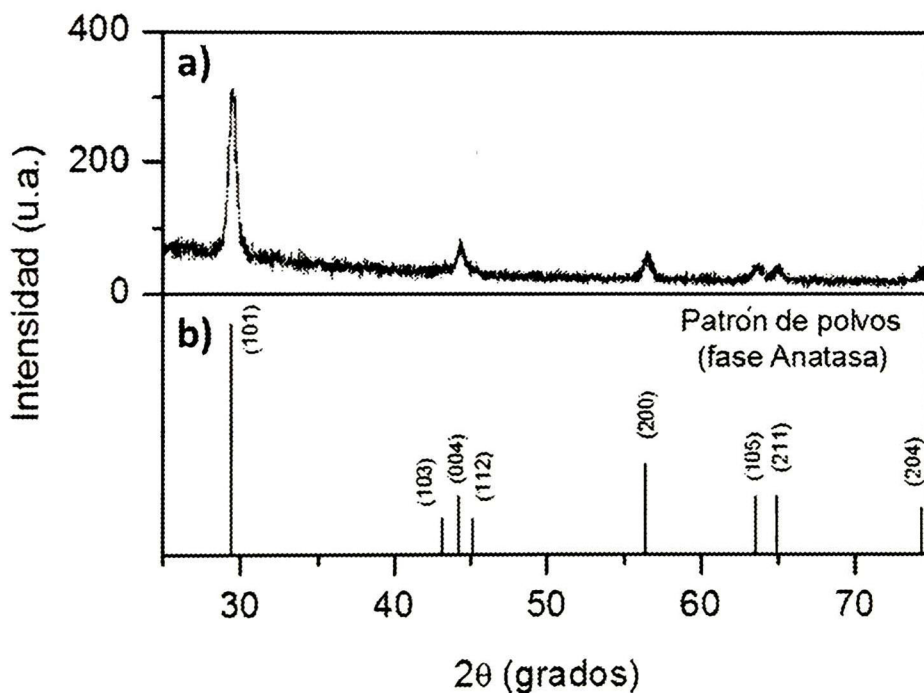


Figura 18. Difractograma de Rayos X para TiO<sub>2</sub>



$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 53

Donde  $D$  es el tamaño de grano promedio,  $k$  es una constante llamada factor de forma del cristal (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos  $x$ ,  $\beta = (B - b)$  donde  $B$  es la magnitud en radianes del ancho medio a la altura media y  $b$  es el ancho medio instrumental que en nuestro caso este valor es de 0.12, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

El valor obtenido de la expresión anterior para las películas de  $\text{TiO}_2$  fue de 29 nm ( $\pm 5$ ), los valores del tamaño de grano se encuentran dentro de los reportados para películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . (33)

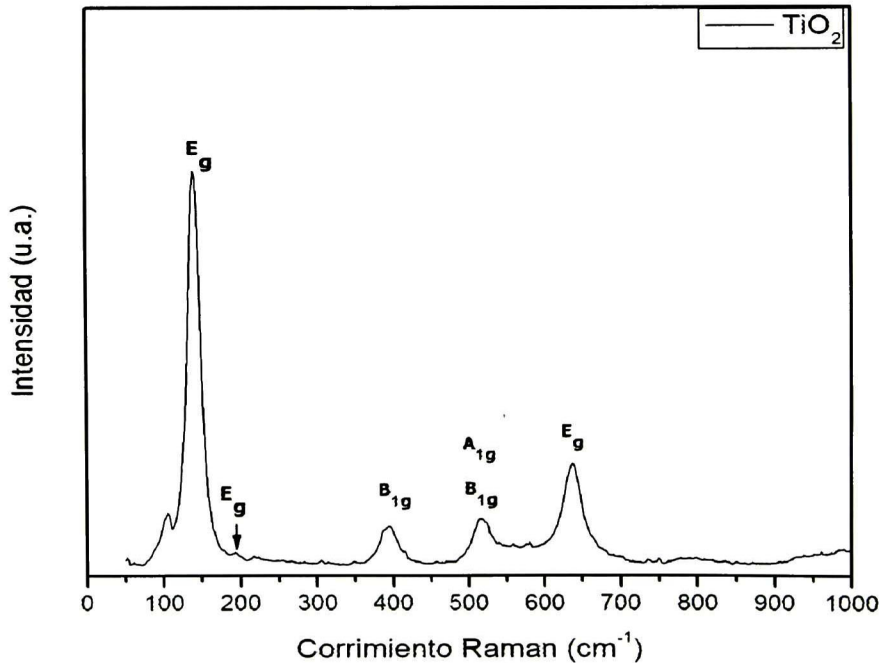
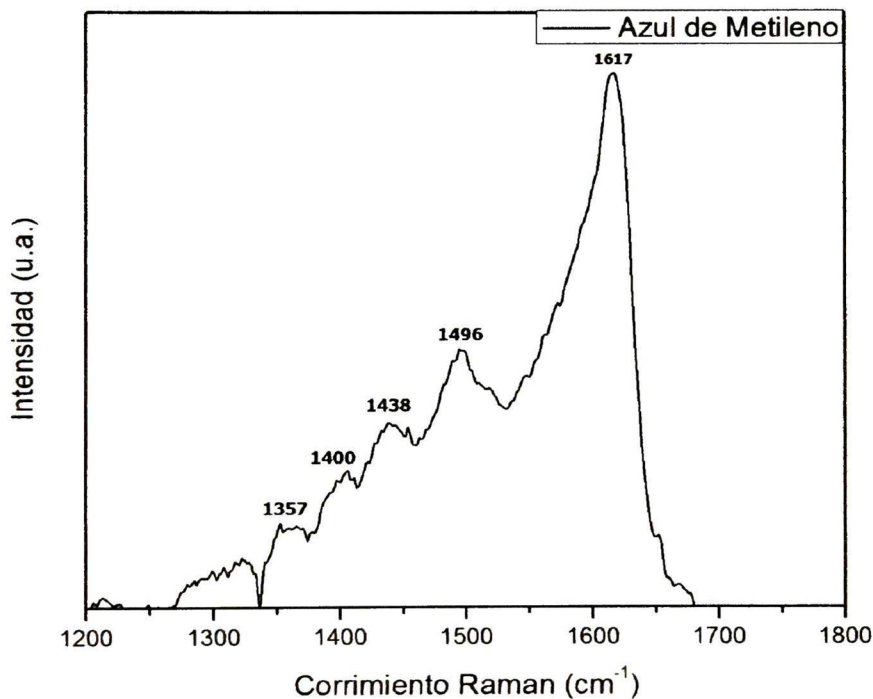


Figura 19. Espectro Raman para  $\text{TiO}_2$

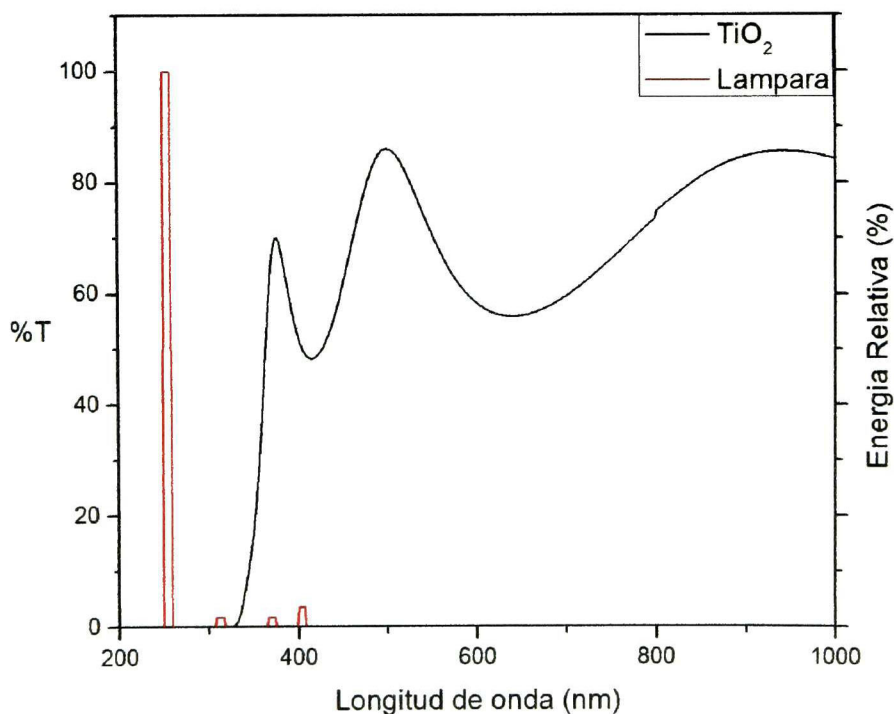
El espectro Raman típico obtenido para las muestras de  $\text{TiO}_2$  que se utilizaron en este trabajo se muestra en la Figura 19, las bandas observadas corresponden a los modos vibracionales de la estructura tetragonal de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (34). Como se vio en la sección 3.6.2.3, la fase anatasa presenta 6 modos activos en Raman ubicados en 144, 197, 393, 515, 519 y  $637\text{ cm}^{-1}$ . Las dos primeras bandas ( $144$  y  $197\text{ cm}^{-1}$ ) son asignadas al modo fonónico  $E_g$ ; la banda ubicada en  $393\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo fonónico  $B_{1g}$ . En cuanto a las bandas ubicadas en  $515$  y  $519\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los modos fonónicos  $A_{1g}$  y  $B_{1g}$  respectivamente y la última banda ( $637\text{ cm}^{-1}$ ) es asignada al modo fonónico  $E_g$ . Tanto en difracción de rayos X como en espectroscopia Raman no hay evidencia de la presencia de la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 20. Espectro Raman para azul de metileno**

En la Figura 20 se presenta el espectro Raman para el polvo de AM, utilizado en la preparación de las soluciones acuosas usadas para las pruebas de degradación

fotocatalítica. Aun cuando el AM se midió con la línea roja (632.8nm) y con la azul (488nm) se decidió trabajar únicamente con la línea azul ya que por tener ésta un coeficiente de absorción mayor se asegura una contribución mas superficial de los materiales en la señal Raman. A pesar de que se midió en el rango de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  únicamente se presenta la región de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  porque es en la cual las bandas son relativamente mas intensas, otras bandas a menores energías presentaron picos cuya razón señal ruido fue muy pequeña. Como se ve en la figura, las bandas están ubicadas en los  $1617$ ,  $1496$ ,  $1438$ ,  $1400$  y  $1357\text{ cm}^{-1}$  siendo la mas intensa la ubicada en  $1617\text{ cm}^{-1}$ , hasta donde se conoce no hay una asignación a los múltiples modos vibracionales que presenta el AM, aun así el modo mas intenso ( $1617\text{ cm}^{-1}$ ) a sido asignado a la vibración de estiramiento C-C (35)



**Figura 21. Espectro de Transmisión de las películas de  $\text{TiO}_2$  y espectro de emisión de la lámpara germicida.**

En la Figura 21 se presenta el espectro típico de transmisión óptica para las muestras de  $\text{TiO}_2$  con 6 recubrimientos. Como se puede observar la película tiene una alta

transmisión alrededor del 70% en la región ubicada entre los 400 nm hacia el infrarrojo y un borde de absorción abrupto (típico de un material de banda prohibida directa) alrededor de los 358 nm. La presencia de las oscilaciones en la región transparente es debida a reflexiones múltiples de la luz en la película y es un indicativo de que ésta posee un espesor muy uniforme. En la misma figura (Figura 21) se superpuso el espectro de emisión de la lámpara ultravioleta (germicida) utilizada para la degradación fotocatalítica del AM. Como se puede observar la lámpara tiene un máximo de emisión ubicado en los 250 nm, mientras que las otras tres localizadas en 311, 372 y 404 nm son relativamente poco intensas. Como también se puede ver de la figura la energía de la banda de emisión más importante de la lámpara mas la de 311 nm son las responsables de la generación de los pares electrón hueco necesarios para el proceso fotocatalítico.

Es muy difícil medir el espesor de las muestras de  $\text{TiO}_2$  mediante perfilometría; dado que éste es un material muy estable químicamente. Aun cuando se probaron varios tipos de bases y ácidos con el fin de atacar la película para hacer un escalón, esto no fue posible.

Otro método para estimar el espesor de las películas (con la ventaja de ser no destructiva) es mediante el uso de las oscilaciones de los espectros de transmisión óptica. En la sección 3.6.1.4 se detalló la relación que hay entre los máximos (mínimos) consecutivos, el índice de refracción y el espesor de la película (ecuación 26).

De la ecuación 26 (sección 3.6.1.4) vemos que es necesario conocer el índice de refracción del material para determinar su espesor. Si consideramos que el espectro de la película de  $\text{TiO}_2$  correspondiente a la Figura 21 no tuviera las oscilaciones, la transmisión pasaría por los puntos medios entre los máximos y mínimos. Tomando un valor de la transmisión en el rango de longitudes de onda de 500 a 1000 de un 70% (transmitancia= 0.7 en la ecuación 44) se calculó el índice de refracción y se obtuvo un valor de 2.13, el valor reportado para el  $\text{TiO}_2$  cristalino (libre de poros) es de 2.52.

B.E. Yoldas (36), reportó la relación existente entre el índice de refracción y la porosidad del material, la relación esta dada por la siguiente expresión:

$$n_p^2 = (n_d^2 - 1)(1 - P) + 1 \quad (\text{Ec. 54})$$

Donde  $n_p$  y  $n_d$  son los índices de refracción para el estado poroso y no poroso del material y  $P$  es la porosidad del material. Aplicando esta relación para las películas de  $\text{TiO}_2$ , utilizando el índice de refracción encontrado y el índice de refracción del material cristalino se encontró una porosidad del 34%.

Una vez encontrado el índice de refracción del material, utilizando la ecuación 26 se obtuvo un espesor de 250nm.

## 5.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

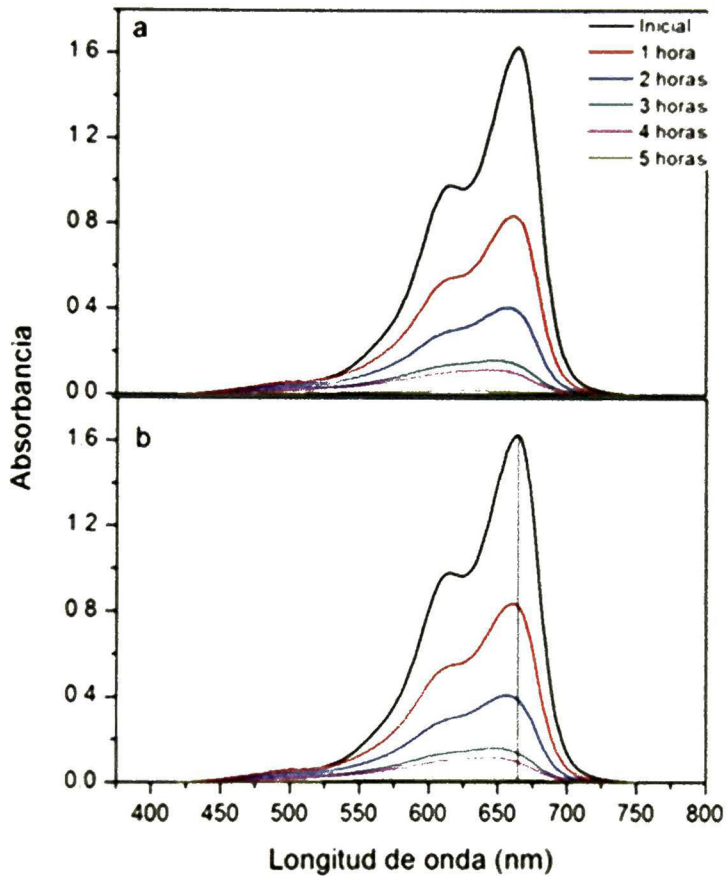
Después de realizada la calibración con los estándares (como se explico en la sección 4.4) se procedió a realizar el estudio de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ . La concentración inicial del AM fue  $2.5 \times 10^{-5}$  M. La actividad se cuantificó midiendo la concentración remanente de la solución de AM por espectroscopia UV-Vis después de haber sido sometida al proceso de degradación. En la Figura 22 se muestran los espectros de absorción en la región de los 400 a 750 nm para el primer ciclo de degradación de AM para tiempos de irradiación de 1 a 5 horas en intervalos de una hora.

La Figura 22 (a), muestra la disminución de la absorbancia con respecto al tiempo de exposición, esta disminución se debe a que el AM está siendo degradado a medida que se incrementa el tiempo de irradiación ( $t_E$ ). Como se observa en la figura para un  $t_E$  de 5 horas la absorción es muy pequeña, lo que nos indica que el AM ha sido degradado casi en su totalidad.

En la Figura 22 b) se presentan los mismos espectros que en la Figura 22 a) pero se trazó una línea vertical que pasa por el máximo de absorbancia del espectro a  $t_E = 0$ ,



localizado en 666 nm. Se observa que a medida que se incrementa el  $t_E$  el máximo de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda (llamado desplazamiento hipsocrómico). Este desplazamiento va de los 666 nm para  $t_E=0$  hasta los 625nm para  $t_E = 5$  horas.

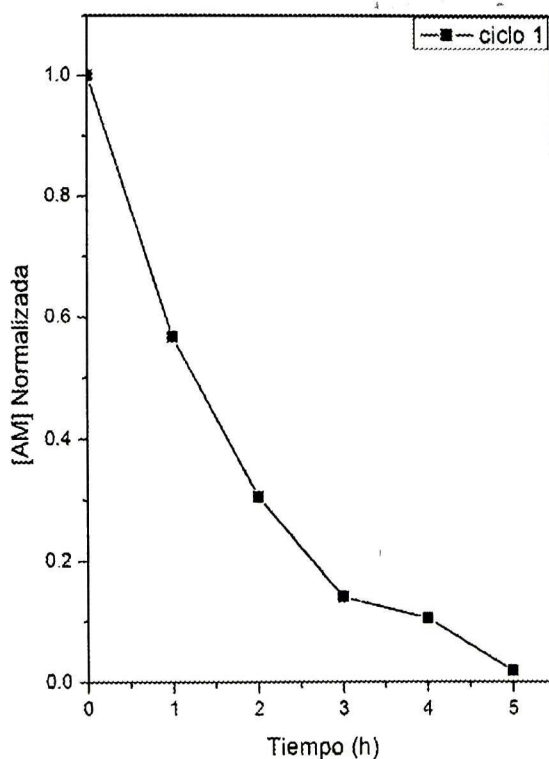


**Figura 22.** Espectros de absorción de AM para el primer ciclo de irradiación

Este efecto es un indicativo que no solo la concentración del AM está disminuyendo sino que también se están generando subproductos de la reacción (llamados también intermediarios).



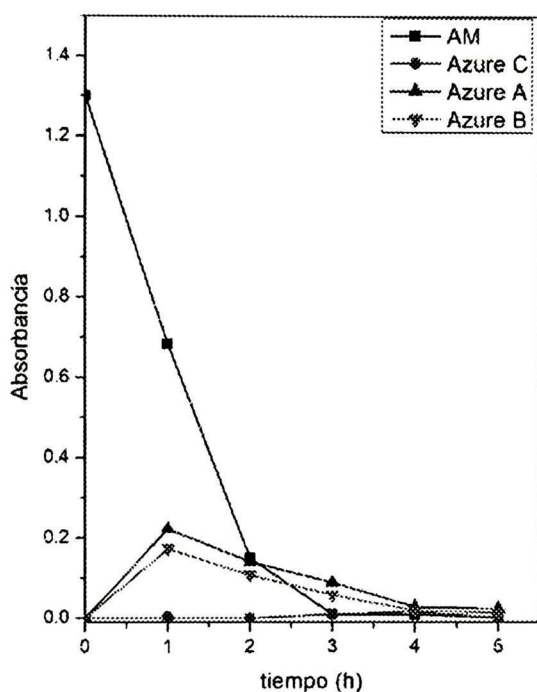
Una aproximación para cuantificar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  consistió en integrar el espectro de absorción de la Figura 22 en función del  $t_E$ . Para realizar estos cálculos se tomo como referencia un tamaño de muestra de  $175 \text{ mm}^2$  ya que el área de ésta (catalizador) es uno de los factores involucrados en la cuantificación de la actividad fotocatalítica. En la Figura 23 se presenta la concentración de AM ( $[\text{AM}]$ ) residual normalizada en función del  $t_E$ .



**Figura 23. Concentración normalizada en función del tiempo para un ciclo de degradación de AM**

Como se puede observar en la figura la concentración normalizada va disminuyendo a medida que se incrementa el tiempo de exposición. Se observa que la disminución tiene un comportamiento del tipo exponencial. Comportamientos de este tipo son característicos de una reacción de primer orden, discutido en la sección 3.5.2.1, ecuación 15. Un ajuste a los datos de la Figura 23 dio como resultado un valor para la constante de velocidad ( $k$ ) de  $0.74 \text{ h}^{-1}$ .

Yogi y col. (24) reportaron que la ruta de degradación del AM es por medio de la desmetilación. Como se vio en la sección 3.4 esta consiste en la formación de compuestos en el orden de Azure B, Azure A y Azure C. En la misma sección se mencionó que los tres compuestos presentan bandas de absorción en la misma región de longitudes de onda de las del AM, pero a longitudes de onda ligeramente menores. Esto puede ser la razón de que los espectros de la Figura 22 presenten desplazamientos del máximo de la banda de absorción a menores longitudes de onda cuando se incrementa el  $t_E$ .



**Figura 24. Espectro de absorción en función del tiempo para los picos asociados al AM e intermedarios**

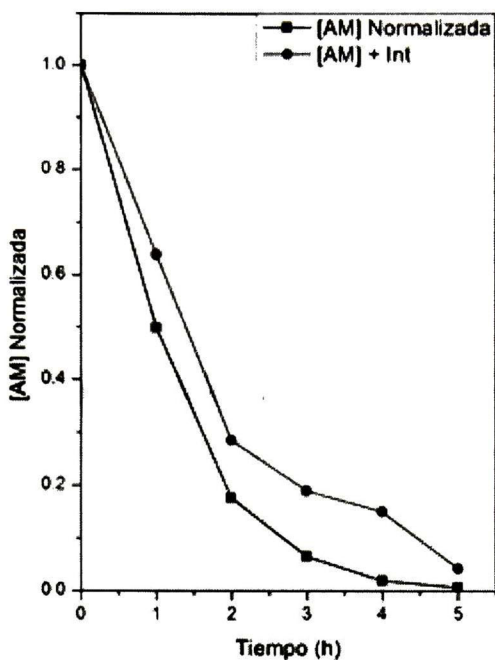
Con el fin de observar el comportamiento de la degradación de AM y la formación de los intermediarios de reacción durante el  $t_E$ , se realizó una deconvolución Gaussiana de los espectros de absorción siguiendo el método presentado por Marbán y col. (25). El procedimiento utilizado para la deconvolución Gaussiana de los espectros fue mediante el uso de la banda de absorción mas intensa del AM con su máximo

localizado en los 666 nm y los máximos mas intensos localizados a: 530.9, 611.2 y 648.4 nm para el Azure C, Azure A y Azure B respectivamente.

La ley de Beer-Lambert nos dice: “el máximo en la intensidad de una banda de absorción asociada a un compuesto en un diluyente, es proporcional a la concentración del compuesto”. De aquí que se puede dar una estimación del cambio de la concentración de AM y sus intermediarios a partir de los espectros de absorción en función del  $t_E$ . En la Figura 24 se presentan los resultados del valor de la absorbancia a la longitud de onda de los máximos de los picos correspondientes al AM y de los intermediarios. Como se puede observar, la absorbancia asociada al AM (666 nm) disminuye monótonicamente conforme se incrementa el  $t_E$ . A su vez la absorbancia, correspondiente a los intermediarios, inicia en cero y se incrementa hasta un máximo y después disminuye con el  $t_E$ . Otra característica que se puede mencionar es que la degradación del AM y sus intermediarios se lleva a cabo de manera simultánea; es decir ésta es no selectiva. El hecho de que la absorbancia del Azure C sea poco intensa para todo el  $t_E$  significa que existen otros intermediarios (que no absorben en la región visible) que siguen en la cadena de degradación del AM, dicho de otra manera, la degradación del AM no termina en la formación del azure C; sino que sigue degradándose en otras moléculas orgánicas más sencillas (de menor número de átomos). Como se ve de la figura aproximadamente a las 3 horas de exposición el AM es degradado casi en su totalidad quedando presente en la solución una mezcla de los tres diferentes intermediarios producidos durante la reacción. Finalmente al concluir el ciclo en 5 horas de degradación, se observa que al igual que el AM los intermediarios Azure B, A y C fueron degradados casi completamente.

Como se explicó en la sección 4.4, el procedimiento que se siguió para el estudio de la degradación del AM en función del  $t_E$  fue el siguiente: i) Mientras transcurre el  $t_E$ , la película de  $TiO_2$  está inmersa en la celda de cuarzo que contiene la solución de AM, ii) una vez transcurrido el tiempo de irradiación ( $t_E$ ) seleccionado, la celda + muestra de  $TiO_2$  se sacan del reactor, iii) en seguida se saca la muestra de la solución, la película se

enjuaga con agua destilada, iv) la película se etiqueta y se guarda, y la celda con la solución degradada es analizada por absorción UV-Vis.



**Figura 25. Concentración normalizada en función del tiempo de AM e intermediarios.**

Con lo que respecta a la película de  $\text{TiO}_2$ , se observa es que la película queda con una apariencia azulosa, lo que indica que en la superficie se encuentran compuestos orgánicos adheridos que pueden ser AM o algún o algunos intermediarios, dependiendo del momento en que fue retirada la celda + muestra del reactor. Si consideramos que los compuestos adheridos a la superficie son un reflejo de lo que encontramos en la solución de AM residual, entonces de los resultados de la Figura 24 podemos decir que, para la muestra de una hora ( $t_E=1$ ) lo que se encuentre adherido a la superficie es mayoritariamente AM. Por otra parte a las tres horas lo que queda en la superficie es de nuevo AM pero con una concentración relativamente menor a la muestra de un hora ( $t_E=1$ ); mas una mezcla de intermediarios de la reacción. A las cinco horas de irradiación, la concentración de AM en la superficie debe ser



relativamente menor a las dos anteriores así también como la concentración de los Azure A, B y C.

Es posible que el proceso de degradación del AM en el medio acuoso se lleve a cabo mediante cuatro pasos sucesivos dados por: i) difusión del compuesto orgánico hacia la superficie de  $\text{TiO}_2$ , ii) adsorción del compuesto orgánico en la superficie, iii) degradación del compuesto y iv) desorción del compuesto orgánico degradado. Por lo anterior, al detener la reacción a un  $t_E$  determinado se espera que en la superficie de la película queden adsorbidos los compuestos que en ese instante estaban siendo degradados.

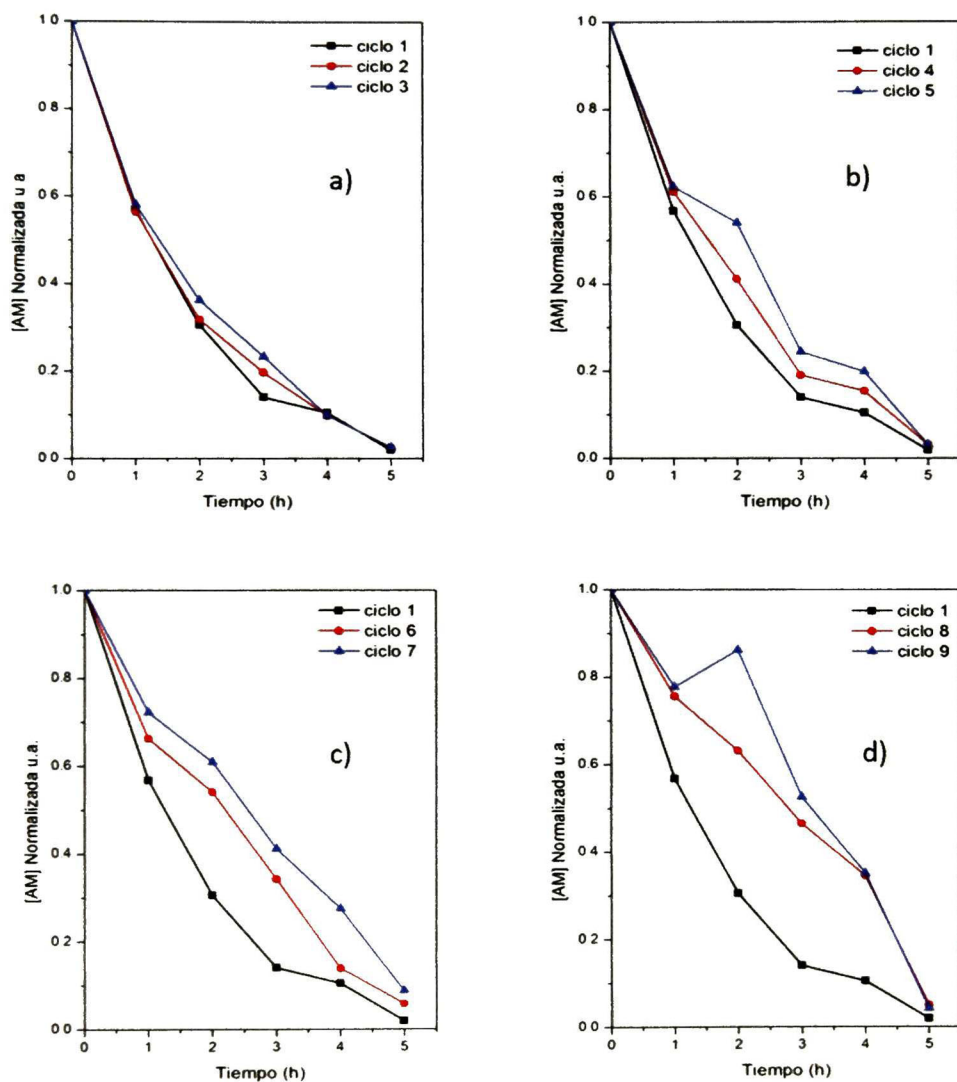
En la Figura 25 se presenta el comportamiento del área integrada normalizada en función de  $t_E$  de los espectros de absorción de las soluciones después de la degradación de AM (círculos rojos) y el comportamiento del área integrada normalizada de la banda de absorción (después de la deconvolución Gaussiana del espectro) correspondiente al AM. Se ve de la figura que ambos comportamientos son del tipo exponencial decreciente, con una caída más pronunciada para el del AM (cuadros negros). Un ajuste del tipo exponencial para la dependencia de la absorbancia del AM en función de  $t_E$  (Figura 25) dio como resultado una constante de velocidad de  $1.04 \text{ h}^{-1}$ .

Si comparamos el valor de  $k$  con el obtenido de los mismos espectros pero sin la deconvolución ( $0.74 \text{ h}^{-1}$ ) vemos que hay un incremento de casi un 40% para la constante.

### 5.2.1 CICLOS DE EXPOSICIÓN

Después de realizar el primer ciclo de exposición, se etiquetaron las películas de tal manera de que fueran usadas de la misma forma para el ciclo siguiente. Es decir, las películas que fueron expuestas a la degradación por una hora se utilizaron para degradar también una hora en los siguientes ciclos y así para las de dos, tres, cuatro y cinco horas de exposición. También se tuvo en cuenta que la muestra siempre se

pusiera del mismo lado que fue expuesto a la irradiación durante todos los ciclos de exposición. En total se hicieron 20 ciclos.



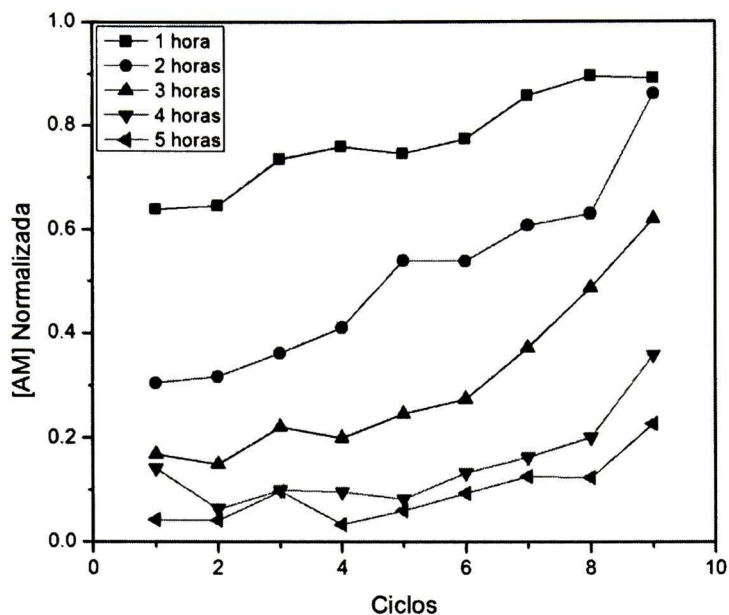
**Figura 26. [AM] normalizada en función del tiempo de exposición para los ciclos: a) 1, 2 y 3 b) 1, 4 y 5 c) 1, 6, y 7 d) 1, 8 y 9**



En la Figura 26 se presenta la [AM] normalizada en función del  $t_E$  para los ciclos 1 al 9. Los 9 ciclos se distribuyeron en 4 figuras (a, b, c y d) en las cuales se dejó como referencia el primer ciclo de exposición. En la Figura 26 a) se observa que el comportamiento [AM] vs  $t_E$  es muy similar para los ciclos 1 al 3, el decaimiento es del tipo exponencial y las máximas diferencias se encuentran en las dos y tres horas de exposición a la luz UV. Se observa que la variación de la [AM] normalizada es muy pequeña para los tiempos de 1, 4 y 5 horas. Para los ciclos 4 y 5 (Figura 26 b)) todavía se observa un comportamiento exponencial pero menos acentuado, las variaciones más altas en la [AM] se presentan en las 2, 3 y 4 horas mientras que las menores son para 1 y 5 horas, de hecho para las 5 horas de exposición [AM] es casi la misma que para el primer ciclo. Para los siguientes cuatro ciclos; 6, 7, 8 y 9 (Figura 26 c) y d)) el comportamiento exponencial se pierde y este es más del tipo lineal. Los cambios en la degradación son cada vez mayores aunque son más acentuados en los tiempos de exposición intermedios.

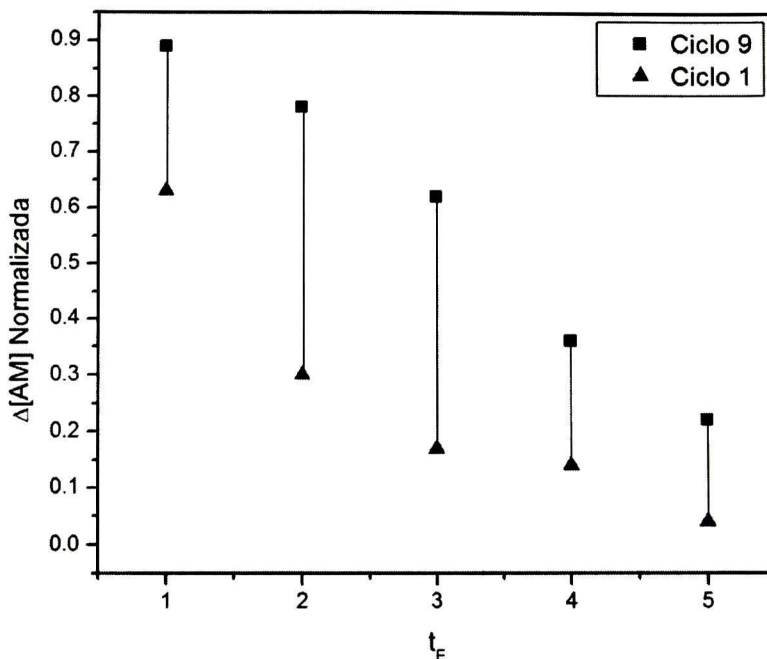
Con el fin de observar de manera más detallada el comportamiento mostrado en la Figura 26, en la Figura 27 se presentan los mismos resultados experimentales pero con la [AM] normalizada en función de los ciclos de exposición y a diferentes  $t_E$  a la luz UV. Como se ve en la figura independientemente del  $t_E$ , a medida que se incrementa el número de ciclos la [AM] residual en la solución es mayor (la película degrada menos AM). Sin embargo se observa que la diferencia de la disminución de la degradación entre los ciclos uno y nueve, depende del tiempo que la película  $TiO_2$  permanece en la solución de AM.

La disminución de la degradación entre el ciclo uno y nueve ( $\Delta$  [AM]) en función de  $t_E$  se presenta en la Figura 28, como se ve de la figura, la disminución más grande se presenta en los tiempos de dos y tres horas; mientras que las disminuciones menores son en uno, cuatro y cinco horas. De estas tres últimas, la de cinco horas es la más pequeña.



**Figura 27. [AM] normalizada en función de los ciclos de exposición 1 al 9 para diferentes tiempos de exposición a la luz UV.**

Las observaciones mostradas en la Figura 27 y Figura 28, derivadas de los resultados mostrados en la Figura 26, se pueden explicar apoyándonos en lo ya discutido sobre la degradación del AM y sus intermediarios (Figura 24). Una vez completado el primer ciclo y para una hora de exposición ( $t_E=1$ ), en la superficie de la película quedan adsorbidas moléculas de AM sin degradar y moléculas de los intermediarios, a una concentración dada. Al momento de iniciar el segundo ciclo, la superficie de la película se encuentra en contacto nuevamente con la solución acuosa de AM con una concentración inicial igual a la del ciclo uno ( $2.5 \times 10^{-5}$  M). Sin embargo la actividad fotocatalítica se debe ver disminuida debido a que inicialmente hay sitios activos ya ocupados por las moléculas de AM y de los intermediarios.



**Figura 28. Variación de la [AM] Normalizada ( $\Delta [AM]$ ) entre el ciclo uno (triángulo) y nueve (cuadro) en función del tiempo de exposición ( $t_E$ )**

Es posible que las moléculas de los intermediarios se desadsorban en los instantes iniciales de la reacción para dejar libres los sitios activos y que estos comiencen a degradar la solución inicial. Como resultado de esto la actividad fotocatalítica para el segundo ciclo a  $t_E=1$  se va a ver disminuida, esto que se describió para el segundo ciclo va a ocurrir de forma similar para el tercer ciclo, cuarto, . . . , noveno ciclo; con la diferencia que al incrementarse el número de ciclos, los sitios activos, disponibles al inicio de cada ciclo en la superficie de la película son menores, debido a esto la actividad fotocatalítica se ve disminuida de forma progresiva; como se vio en la Figura 27 para un  $t_E=1h$ .

Para el caso del tiempo de exposición de dos horas ( $t_E=2horas$ ), cuando se termina el primer ciclo, el número de sitios activos ocupados por el AM e intermediarios es mayor que para  $t_E=1$  hora. Así, al iniciar el segundo ciclo con la solución nueva, se encuentran disponibles en la película una menor cantidad de sitios activos, por lo tanto la actividad

fotocatalítica al término de las dos horas de exposición es menor que para el primer ciclo. Algo similar ocurre para el tercer ciclo, cuarto, etc. Como resultado de esto la película presenta cada vez menor eficiencia fotocatalítica. Al final la diferencia que se observa entre la [AM] normalizada del el noveno y el primer ciclo para  $t_E=2$  es mayor que para el de  $t_E = 1$  hora; como se muestra en la Figura 28.

Algo muy similar ocurre para el tiempo de exposición de tres horas ( $t_E= 3$  horas), con la diferencia que aun cuando la [AM] residual en la solución es casi cero (ver Figura 24), el numero de sitios activos ocupados al termino del primer ciclo es muy similar que para la muestra correspondiente a las dos horas ( $t_E= 2$  horas), por consiguiente la diferencia entre la [AM] normalizada del ciclo uno y el ciclo nueve es muy similar para ambos tiempos de exposición (ver Figura 28).

En base a los resultados mostrados en la Figura 24, es posible determinar que al detener la reacción fotocatalítica después de cuatro de exposición, los sitios activos del  $TiO_2$  estén ocupados mayoritariamente por los intermediarios de reacción (Azure A, Azure B y Azure C) y algunas moléculas no identificadas por la espectroscopia UV-Vis, otros sitios activos pueden estar ocupados por moléculas de AM no degradadas pero en menor concentración que en el caso de los tiempos de exposición de dos y tres horas. Al iniciar el siguiente ciclo las moléculas de los intermediarios son rápidamente desadsorbidas (dado que en la solución nueva de AM estas no están presentes) y dejan libres los sitios activos para que inicien la degradación del AM. La razón de que el  $\Delta [AM]$  no sea cero (Figura 28), es porque a la concentración inicial de AM se suman los contaminantes provenientes de la superficie del  $TiO_2$  del ciclo previo y por lo sitios activos ocupados inicialmente por las moléculas de AM.

La explicación del comportamiento observado para el tiempo de exposición de cinco horas ( $t_E= 5$  horas) es similar que para el caso anterior, con la diferencia que al interrumpir la reacción en cinco horas, el numero de sitios activos del  $TiO_2$  ocupados por las moléculas de AM es menor que para el tiempo de cuatro horas (ver Figura 24),



esto se ve reflejado en una disminución de la actividad fotocatalítica entre el ciclo uno y el ciclo nueve con respecto a la del tiempo de exposición de cuatro horas.

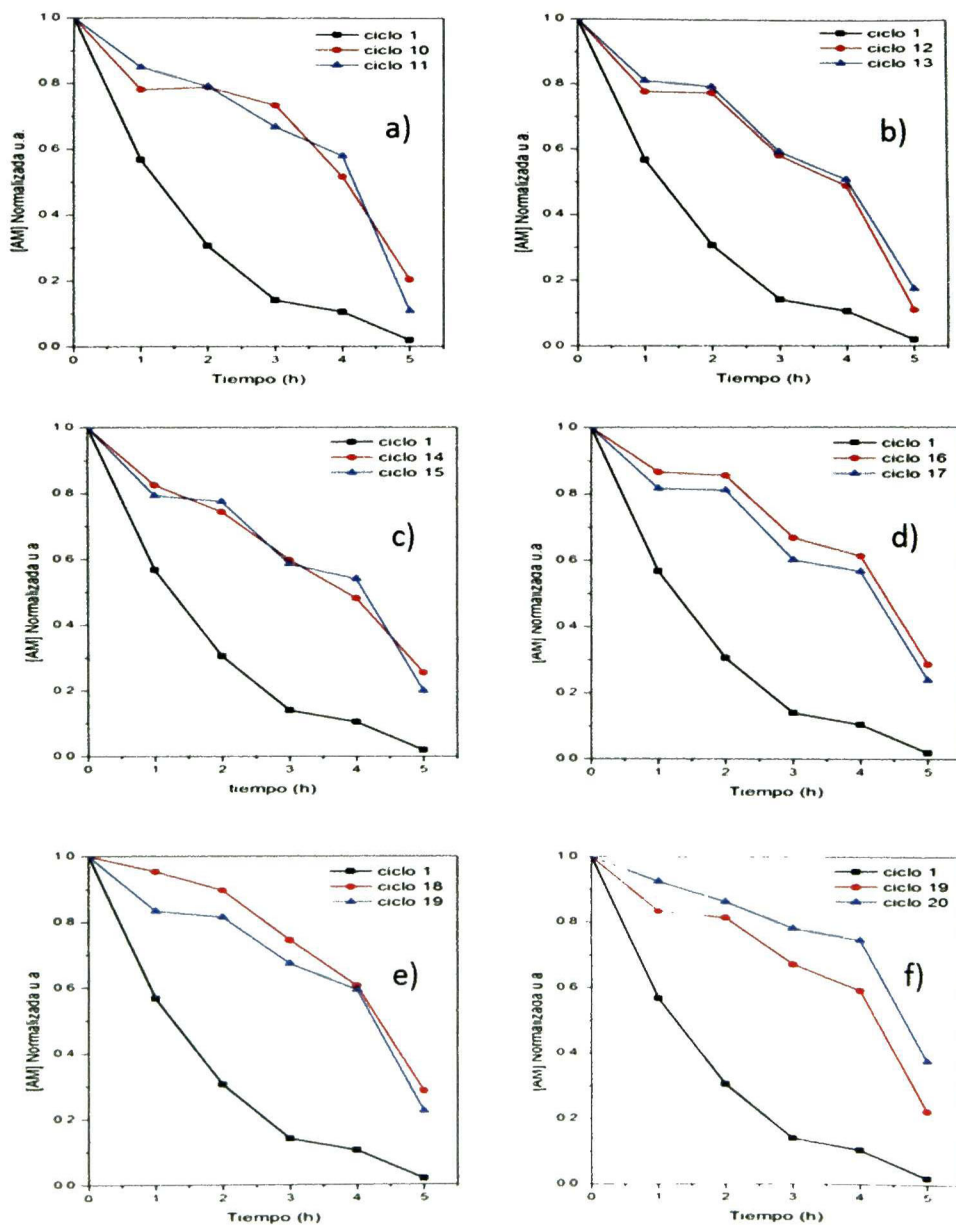


Figura 29. Concentración normalizada en función del tiempo para los ciclos: a) 1, 10 y 11 b) 1, 12 y 13 c) 1, 14, y 15 d) 1, 16 y 17, e) 1, 18 y 19, f) 1, 19 y 20.

En la Figura 29 se muestran los ciclos de exposición del 10 al 20 y para mayor claridad, estos fueron distribuidos en 6 figuras (a, b, c, d, e y f). Igual que en la Figura 26 se dejó como referencia el ciclo uno en cada una de ellas. No se presentara una discusión detallada de estos resultados ya que el comportamiento para éstos ciclos sigue la misma tendencia que la observada para los primeros nueve ciclos; por lo que la explicación es similar. Cabe resaltar que la disminución de la eficiencia fotocatalítica de las películas es progresiva por ejemplo, para el caso de las muestras utilizadas en cinco horas de exposición, en donde a los nueve ciclos se alcanzaba una [AM] residual muy baja ( $\sim 0.12$ ), a los veinte ciclos aumento hasta 0.37.

### **5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ DESPUÉS DE HABER SIDO EXPUESTAS A LA DEGRADACIÓN DE AM.**

Los resultados que se discutieron en la sección anterior correspondieron a medidas de absorción óptica de la solución de AM después de haber sido degradada a un tiempo y ciclo determinado. Sin embargo, después de la degradación del AM, la muestra de  $\text{TiO}_2$ , presenta una apariencia “azulosa”, evidenciando la existencia de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie de la muestra. Se observó que la cantidad de los compuestos orgánicos adsorbidos se incrementaba a medida que se aumentaba el número de ciclos ya que la muestra presentaba una apariencia azulosa más intensa.

Tratando de ir más allá en el estudio de la desactivación del  $\text{TiO}_2$  por el uso repetitivo en la degradación del AM, se usaron dos técnicas para caracterizar la película después de realizar los ciclos de exposición. Una de ellas fue por transmisión óptica y la segunda por espectroscopia Raman.

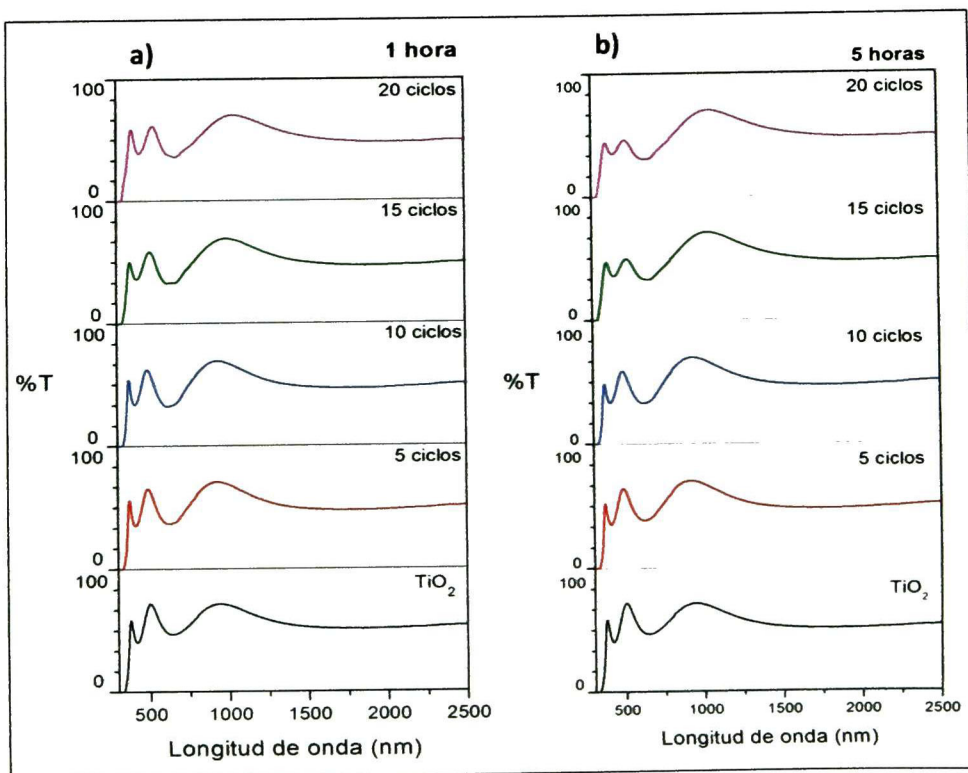
#### **5.3.1. ESPECTROSCOPIA UV- VIS DE LAS PELÍCULAS.**

En la Figura 30 se presentan los resultados de la transmisión óptica en la región de los 190 a 2500 nm de dos grupos de películas de  $\text{TiO}_2$ ; después de que fueron usadas para



degradar el AM. El primer grupo corresponde a las muestras cuyo tiempo de residencia ( $t_R$ ) en la solución de AM fue de 1 hora, y para los ciclos: 0, 5, 10, 15 y 20 (Figura 30 a)). El segundo grupo corresponde a las películas con un  $t_R = 5$  horas y para los ciclos 0, 5, 10, 15 y 20 (Figura 30 b)).

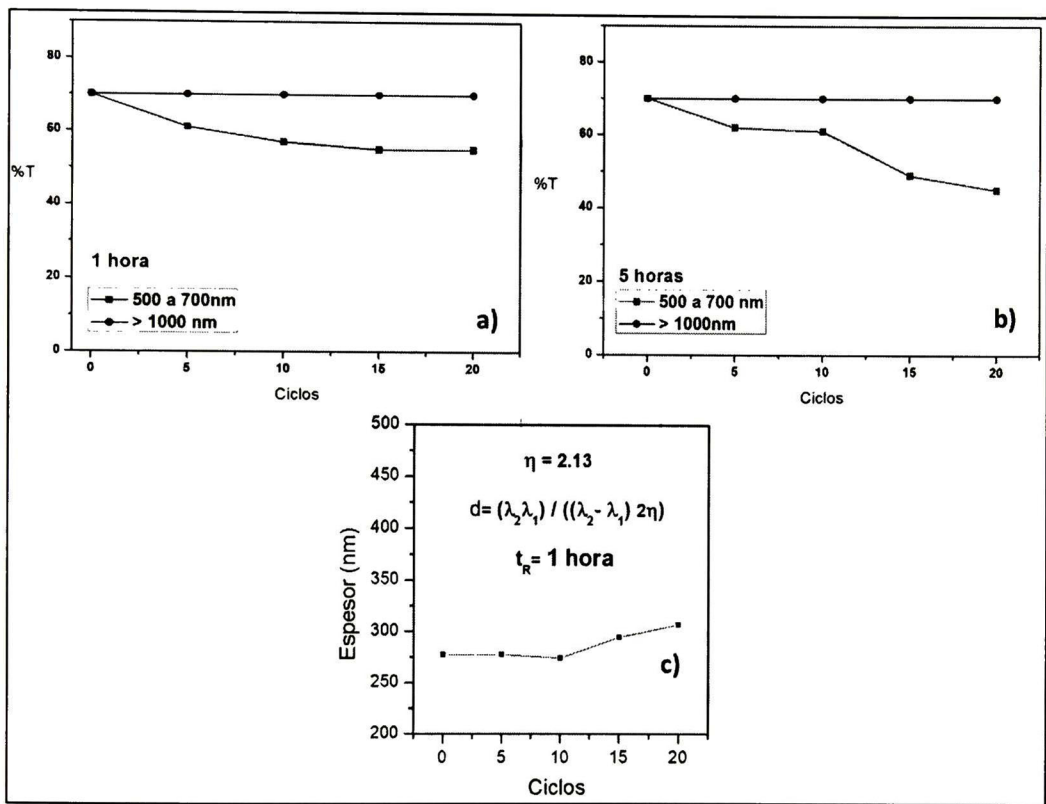
En la Figura 30 a) se presentan cinco espectros. El inferior corresponde a una película sin haber sido usada en la degradación de AM, esto es  $t_R = 0$  y ciclo = 0 (indicada en la figura como  $\text{TiO}_2$ ), y en la dirección vertical se presentan los otros cuatro espectros en función del incremento del número de ciclos (indicado en la figura).



**Figura 30. Espectros de transmisión de las películas de  $\text{TiO}_2$ : a)  $t_R = 1$  hora para los ciclos 0, 5, 10, 15 y 20. b)  $t_R = 5$  horas para los ciclos 0, 5, 10, 15 y 20.**

Como se ve en la figura, todos los espectros son muy similares en cuanto a la presencia de oscilaciones y el número de éstas en la región de longitudes de onda analizadas. Como ya se vio, la presencia de las oscilaciones, es un indicativo de que las muestras

muy uniformes en su espesor. De lo anterior se puede decir inmediatamente que en el caso de que hubiera un cambio en el espesor (por “desmoronamiento”) de la película durante las exposiciones repetitivas (ciclos) en la degradación del AM, éste se daría de una manera muy uniforme (no selectivo) de tal forma que no se destruyan las oscilaciones en los espectros. Aun cuando los espectros son muy similares, una observación más detallada permite ver dos efectos importantes:



**Figura 31. Espectros de transmisión óptica en función de los ciclos de exposición para: a)  $t_R = 1$  hora y b)  $t_R = 5$  horas.**

i) Si se traza una línea que una los puntos medios entre los máximos y mínimos consecutivos de cada uno de los espectros, se observa que a medida que se incrementan los ciclos de exposición de las películas, la transmisión óptica en la región

de los 500 700 nm disminuye. Por otra parte, se ve que para longitudes de onda mayores a los 700 nm la transmisión se va “recuperando” a valores de  $\sim 70\%$  de transmisión para longitudes de onda mayores a 1000 nm; y este valor no depende del número de ciclos. En la Figura 31 a) se presenta una gráfica de este comportamiento de la transmisión. Se ve como la transmisión de la película va disminuyendo conforme se incrementa el número de exposiciones (ciclos) en la región de los 500 a 700 nm; llegando a casi un 55% para las películas con 20 ciclos; mientras que para longitudes de onda mayores a 1000 nm el valor de la transmisión es constante.

ii) En las películas con 5 y 10 ciclos, la localización en longitud de onda de los máximos y mínimos son muy similares a la muestra sin exposición (película  $\text{TiO}_2$ ). Sin embargo se observa que en la muestra con 15 ciclos hay un ligero desplazamiento de los máximos y mínimos de las oscilaciones hacia el infrarrojo. Este desplazamiento es aun más grande para la muestra con 20 ciclos.

Se pueden dar varios efectos en la región transparente (o ventana) de un espectro de transmisión óptica UV-Vis, entre ellos están los mencionados a continuación: a) Variaciones entre una muestra y otra en el valor de la transmisión óptica; el cual está asociado a cambios en el valor del índice de refracción ( $\eta$ ) de la película. Cuanto menor es el valor de la transmisión, mayor es el  $\eta$ . b) Incremento en el número de oscilaciones y/o desplazamientos de los máximos y mínimos hacia el infrarrojo, el cual está asociado a cambios en el espesor de la película.

Si consideramos que la disminución en la transmisión (mencionado en i)) está asociado a un incremento del  $\eta$ , tendríamos que pensar que la exposición reiterada de la muestras a la degradación del AM provoca una disminución de la porosidad de la muestra hasta un valor correspondiente al  $\text{TiO}_2$  libre de poros. Esto no parece una buena idea ya que lo que se espera al incrementar el número de ciclos, es que cada vez mas compuestos orgánicos se adsorban en la superficie del  $\text{TiO}_2$ ; siendo aún más precisos, en la superficie de los agregados de granos cristalinos expuestos al AM y si hay un cambio en el  $\eta$  por este efecto, éste sea muy pequeño. Por otra parte valores

del 55% en la transmisión nos daría un valor por arriba del correspondiente al  $\text{TiO}_2$  libre de poros ( $\eta \sim 2.68$ ) lo cual es imposible. Algo más concluyente que desecharía un incremento del  $\eta$  es el comportamiento de la transmisión a longitudes de onda mayores a 1000 nm. Si el  $\eta$  cambiara, esto se debería reflejar en todo el espectro de transmisión y no solo en una región. El hecho de que el valor de la transmisión sea del 70 % a longitudes de onda mayores a 1000 nm, independiente del número de ciclos es un indicativo de que la disminución de la transmisión en la región de los 500 a 700 nm no es debida al incremento en  $\eta$ . Una razón que explica la absorción (o disminución de la transmisión) en la región visible es la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de la película de  $\text{TiO}_2$ . En general los compuestos orgánicos absorben luz a energías del orden de eV y sus bandas son bastante anchas debido a que a la absorción electrónica se suman las energías vibracionales y rotacionales. Si además, pensamos que no solo es posible encontrar AM adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$  sino también otros compuestos orgánicos de la cadena de degradación mencionada en la sección 5.2.

Como ya se mencionó anteriormente, durante los ciclos de exposición siempre se colocaba frente a la lámpara de UV la misma "cara" de la muestra por lo que se espera que el lado posterior de la misma tenga mayor cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos (las muestras tiene película de  $\text{TiO}_2$  en ambos lados del substrato). Por lo anterior se espera que la absorción en la región visible sea intensa (como se observa en la Figura 30 a)). Como se mencionó en ii) hay un ligero desplazamiento de los máximos y mínimos de los espectros de transmisión hacia el infrarrojo. Si tomamos los valores de dos máximos (o mínimos) consecutivos para calcular los espesores de las películas de la ecuación 26, sección 3.6.1.4 (considerando un valor de índice de refracción,  $\eta = 2.13$ ) se obtienen valores de espesor casi constantes para los espectros con 0, 5 y 10 ciclos. Para las muestras con 15 y 20 ciclos se obtienen valores de espesor mayores, (ver Figura 31 c)). Dado que las oscilaciones provienen de la película de  $\text{TiO}_2$ , un incremento en el espesor durante la fotocatalisis resulta imposible. Más bien el desplazamiento de los máximos de la oscilaciones proviene de un ligero incremento del



índice de refracción “global”. En la ecuación 26 el índice de refracción es inverso al espesor; de tal manera que el incremento proveniente del movimiento de las oscilaciones a longitudes mayores es compensado por un índice de refracción global mayor. El término índice de refracción global se puede entender cómo un  $\eta$  que la luz “ve” al interactuar con la película más los compuestos orgánicos adsorbidos en ambas caras de la muestra.

En la Figura 30 b) se presentan los espectros de transmisión para las películas con un  $t_R = 5$  horas, el espectro presentado en la parte inferior corresponde a una muestra que no fue utilizada en el proceso fotocatalítico ( $t_R = 0$ ) y se presentan de igual manera los espectros correspondientes a las muestras utilizadas para los ciclos 5, 10 15 y 20. Como se puede ver, similar a lo observado en las muestras con un  $t_R = 1$ , los espectros presentan igual número de oscilaciones indicando así un espesor uniforme de las películas. Para esta serie de muestras, el análisis es muy similar al discutido anteriormente, con la diferencia que los efectos están más acentuados. Por ejemplo, la absorción en la región visible de los espectros es mayor, como se muestra en la Figura 30 b) y los desplazamientos de los máximos y mínimos se corren hacia el infrarrojo relativamente más que para las muestras con  $t_R = 1$ . De igual manera, la transmisión óptica de las muestras se mantiene constante ( $\sim 70\%$ ) para longitudes de onda mayores a los 1000 nm (ver Figura 31 b).

En general, las conclusiones para este grupo de muestras es similar al del caso de  $t_R = 1$ . Es decir: 1) Las muestras no sufren cambios en el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  durante los ciclos de exposición, 2) la disminución de la transmisión óptica en la región de los 500 a 700 nm se debe a los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie de la película. A medida que se incrementa el tiempo de residencia de la muestra en la solución de AM la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos aumenta. 3) El desplazamiento de los máximos y mínimos de los espectros de transmisión de las películas se corren hacia el infrarrojo, por un incremento en el índice de refracción (global) debido a la presencia de los compuestos orgánicos.

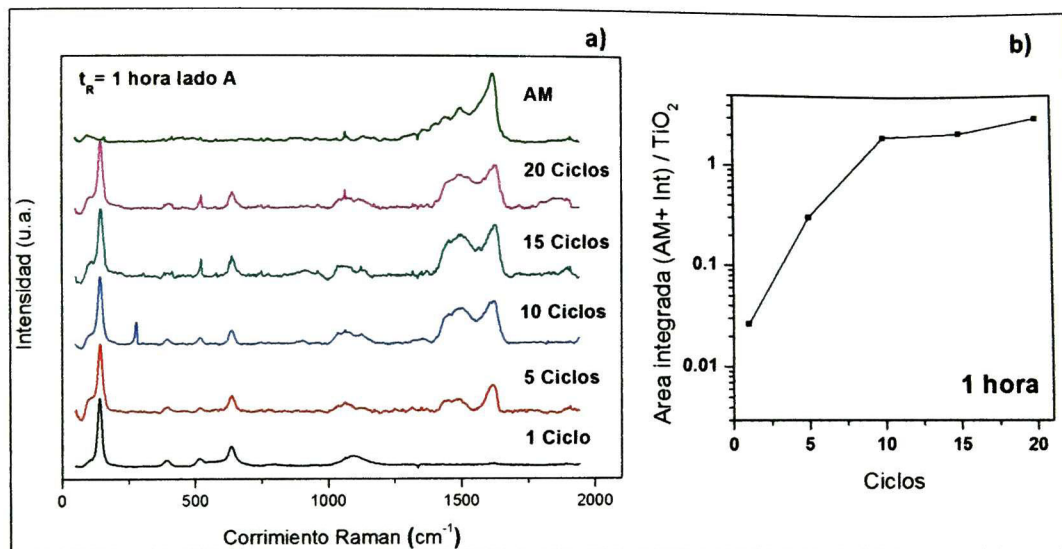
### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A las mismas muestras que se le midió la transmisión óptica por espectroscopia UV-Vis-cercano IR, se les hizo las medidas de Raman. Como se mencionó en el capítulo de la metodología, las medidas se hicieron bajo las mismas condiciones experimentales como fueron, la línea de excitación, intensidad, tiempo de integración, etc.

En la Figura 32 a) se presentan los espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> después de haber sido utilizadas por 1, 5, 10, 15 y 20 ciclos de exposición durante un tiempo de residencia ( $t_R$ ) por ciclo de una hora (indicado en la figura). Junto a estos espectros, en la parte superior se presenta el espectro del AM. Los espectros se midieron en la región de números de onda de 100 a 1900 cm<sup>-1</sup> que es en donde se observan las señales Raman del TiO<sub>2</sub> y del AM. Con la idea de facilitar la comparación entre los espectros y de independizar la intensidad de la señal por las pequeñas diferencias en el enfoque del haz de excitación, los espectros fueron normalizados al pico más intenso de la señal del TiO<sub>2</sub> (el modo  $E_g = 144$  cm<sup>-1</sup>). El espectro Raman del AM se normalizó respecto a su pico más intenso.

Como se ve en la figura, todos los espectros muestran la señal correspondiente al TiO<sub>2</sub> pero a medida que se incrementa el número de ciclos la intensidad de la banda en la región de los 1200 a los 1700 cm<sup>-1</sup> se incrementa con relación a las intensidades de los modos del TiO<sub>2</sub>. También se observa que los modos asociados a TiO<sub>2</sub> no se ven afectados por la presencia de los compuestos orgánicos en la superficie del óxido. En particular, siendo el Raman una técnica muy sensible se debería esperar una afectación importante, sin embargo, es posible que la perturbación no se observe porque la fuente de excitación penetra hasta el substrato (de vidrio), esto es, el espectro contiene mayoritariamente señal de la película de TiO<sub>2</sub>. De hecho la señal de los 1100 cm<sup>-1</sup> es luminiscencia proveniente del substrato de vidrio, y como se ve en la figura todos los espectros la presentan.





**Figura 32. a) Espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> para los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 de exposición. b) Área integrada de la señal correspondiente al AM/TiO<sub>2</sub> en función de los ciclos de exposición.**

Como ya se mencionó en la sección 5.1, las bandas de emisión Raman del AM no están plenamente identificadas, con excepción de la localizada en los 1617 cm<sup>-1</sup>; la cual se asocia a vibraciones de estiramiento carbono-carbono (C-C). Sin embargo, no se menciona si ésta es de enlace sencillo ó doble. Como se presentó en el capítulo 3 sección 4, en el inicio de la ruta de degradación del AM se producen nuevos compuestos orgánicos (azure B, azure A y azure C) cuyas bandas de absorción electrónica se localizan alrededor de mismo AM así, la coloración azulosa que presentan la muestras se puede deber a la presencia en la superficie de estos compuestos junto con el del AM. En estos compuestos orgánicos, las moléculas todavía mantienen su “esqueleto” principal formado de tres anillos aromáticos, por lo que se espera que los modos vibracionales de estos intermediarios iniciales sean similares al de las bandas de emisión Raman del AM (aparezcan en la misma región en cm<sup>-1</sup>). Dado que no se contaba con estos compuestos intermediarios, no se obtuvieron los espectros Raman de cada uno de ellos, aun así después de una búsqueda exhaustiva en la literatura se encontró el espectro Raman del compuesto azure A (37) y se pudo corroborar que efectivamente hay unas bandas de emisión en la región en las que el AM también la presentan.

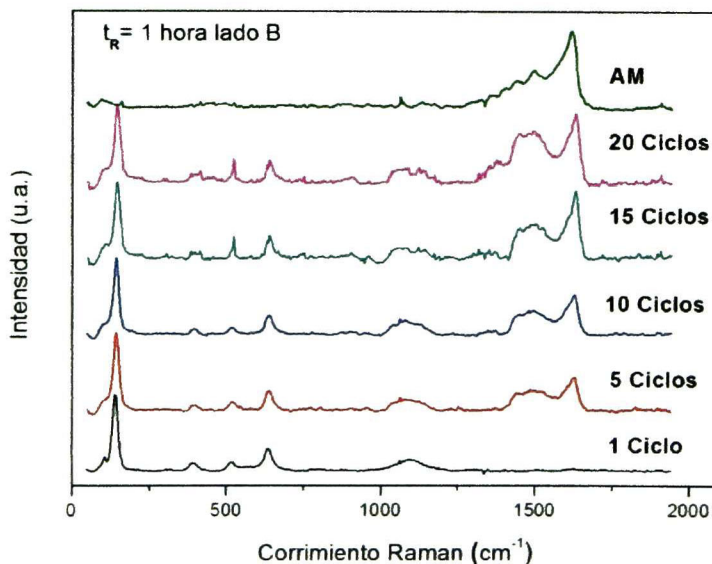
corroborar que efectivamente hay unas bandas de emisión en la región en las que el AM también la presentan.

Si se ve con detalle los espectros Raman de la Figura 32 a) se puede decir lo siguiente:

a) como ya se mencionó, a medida que se incrementa el número de ciclos la intensidad de la banda en la región de los 1200 a los 1700  $\text{cm}^{-1}$  se incrementa con relación a las bandas correspondientes al  $\text{TiO}_2$ , b) si se compara el espectro Raman del AM (sección 5.1) con las bandas que aparecen en la figura, se observa que a la izquierda de la banda principal (1617  $\text{cm}^{-1}$ ) hay una banda cuya intensidad aumenta conforme se incrementa el número de ciclos de exposición

La observación a) mencionada anteriormente tiene una explicación sencilla. Cada vez que se inicia un ciclo, la muestra es expuesta a una solución acuosa de AM cuya concentración inicial es la misma ( $[\text{AM}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ). En este caso, el tiempo de residencia por ciclo ( $t_R$ ) es de una hora; de tal forma que cada vez que se detiene la reacción fotocatalítica la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos en la película aumenta conforme se incrementa el número de ciclos. Si se considera que el área integrada de las bandas de emisión Raman de un compuesto es proporcional a la cantidad de este compuesto, se hizo una deconvolución Gaussiana de los espectros de la Figura 32 a). En la Figura 32 b) se presenta los resultados de la razón del área integrada de los compuestos orgánicos AM mas los intermediarios y la del  $\text{TiO}_2$ , indicada por (AM + INT) y  $\text{TiO}_2$  respectivamente. Como se ve de la figura, el incremento de la razón es muy rápido entre los ciclos 1 y 10, mientras que de los 10 a los 20 ciclos el incremento es relativamente menor. Esto está en concordancia con los resultados de absorción UV-Vis de la solución de AM residual, discutido en la sección 5.2. En los primeros ciclos se detecta una actividad fotocatalítica “razonable”, sin embargo ésta se va disminuyendo conforme se incrementa el número de ciclos. De hecho para los ciclos mayores a 10 la actividad fotocatalítica es muy baja, evidenciando que los sitios activos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  ya están ocupados al inicio del siguiente ciclo. El hecho de que la banda de emisión que aparece a la izquierda del pico  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  se incrementa con

el número de ciclos (observación b)) se puede entender en base a lo que se mencionó anteriormente. Los intermediarios tienen modos de vibración similares al AM por lo que se espera que la señal Raman de la Figura 32 a) sea una contribución de los modos vibracionales del AM y de sus intermediarios. Es posible que el incremento de la banda a la izquierda de la ubicada en  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  se deba a los intermediarios puesto que si se comparan con las bandas de emisión del AM, éstas son muy pequeñas. Dado que las muestras se obtuvieron por el método de inmersión-remoción, el substrato de vidrio tiene una película de  $\text{TiO}_2$  en ambas caras. Por lo anterior, siempre se tuvo el cuidado de que durante los ciclos de exposición se usara la misma cara de la película para la degradación del AM. En la figura 33 se presentan los espectros Raman de las mismas muestras, pero medida en la cara que nunca fue usada para degradar la solución de AM (llamado lado B en la figura). Si se comparan estos espectros con los de la cara expuesta (Figura 32 a)) hay algunos detalles interesantes que vale la pena mencionar. Se observa que el pico alrededor de los  $1600 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros del lado B, se ve diferente que el correspondiente al lado expuesto.



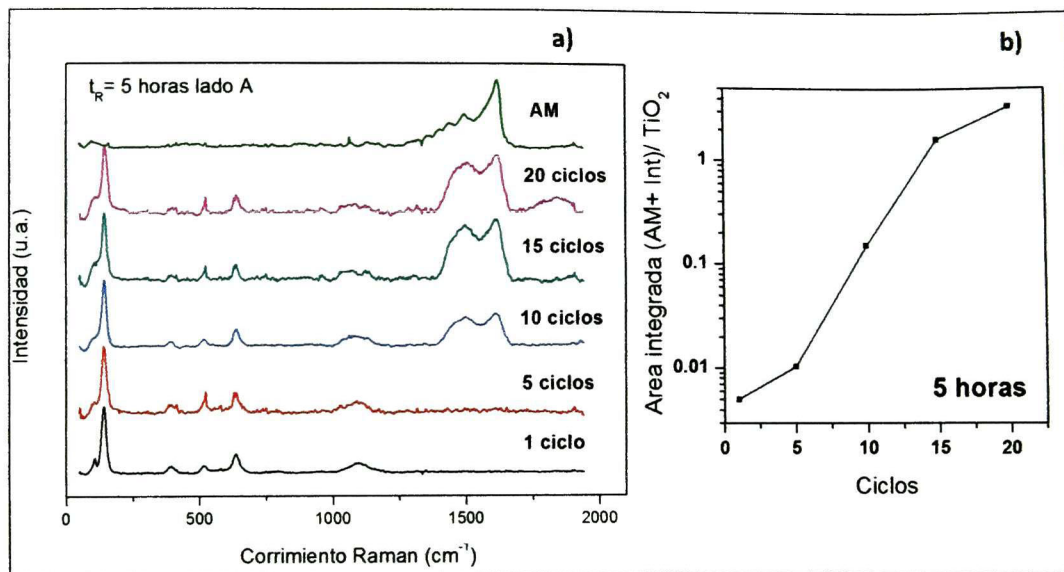
**Figura 33. Espectro Raman para las muestras utilizadas en los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 por el lado no irradiado (lado B).**



Este pico es más angosto, mucho más parecido al del AM (Figura 20), mientras que la banda a la izquierda de éste parece estar conformada por otra banda más hacia menores números de onda ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). También se observa que en comparación a los espectros de la cara expuesta, las bandas de los compuestos orgánicos del lado B son más intensas cuando se comparan con las bandas del  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados están en concordancia con el hecho de que el lado B de la muestra nunca está expuesto a la luz UV. Los compuestos orgánicos adsorbidos son también una mezcla de AM mas los intermediarios, pero los compuestos orgánicos adsorbidos son principalmente moléculas de AM.

En la Figura 34 a) se presentan los espectros Raman de las muestras cuyo tiempo de residencia, ( $t_R$ ) fue el más alto, es decir de 5 horas y para los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20. En general, el comportamiento observado en función del incremento en el número de ciclos es muy similar que para el caso de un  $t_R = 1$ . Esto es, la intensidad de la banda de emisión correspondiente a los intermediarios se incrementa conforme el número de ciclos. Sin embargo, si se grafica la razón entre el área integrada de la señal de los intermediarios y la correspondientes al  $\text{TiO}_2$ , mostrada en la Figura 34 b), se observa un incremento de la razón  $(\text{AM}+\text{INT})/\text{TiO}_2$  menos abrupta que la correspondiente a las muestras con un  $t_R = 1$  hora (ver Figura 32 b)). Este resultado está en concordancia con lo discutido en la sección 5.2. De alguna manera, cuando se detiene la reacción de fotocátalisis entre ciclo y ciclo, los compuestos orgánicos residuales en la solución acuosa (caracterizados mediante espectroscopia UV-Vis) se deben ver reflejados en las películas de  $\text{TiO}_2$ . Lo que se observa en la solución acuosa degradada es que, para un mismo ciclo, conforme se incrementa el tiempo de residencia por ciclo ( $t_R$ ) la degradación del AM es mayor.

Se vio que para los primeros 5 ciclos y un  $t_R = 5$  horas, la solución queda casi completamente libre de compuestos orgánicos, esto es, aquellos que presentan absorción electrónica en el azul (AM y los Azure B,A y C).



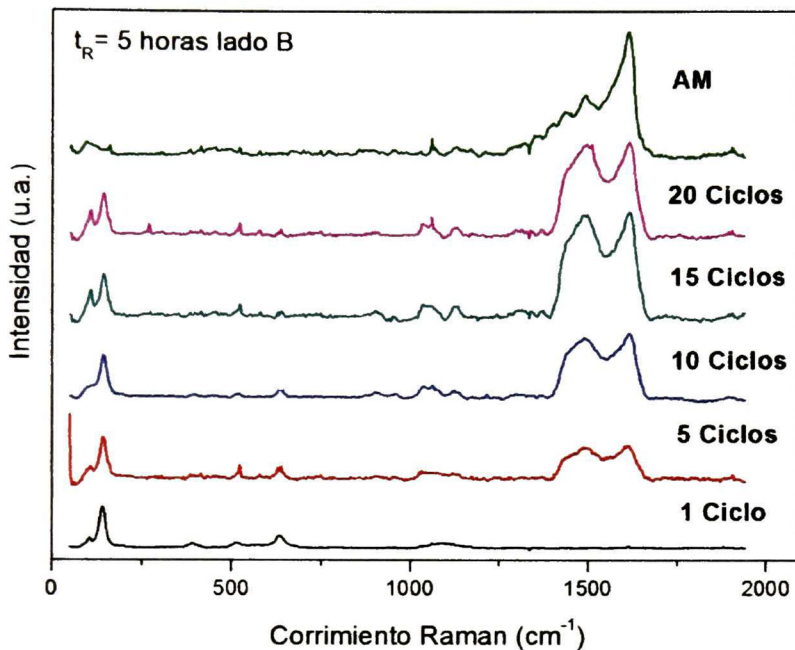
**Figura 34. a) Espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> para los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 de exposición con un  $t_R=5$  horas. b) Área integrada de la señal correspondiente al AM/TiO<sub>2</sub> en función de los ciclos de exposición.**

Esto no indica que para estos primeros ciclos los sitios activos en la superficie de la película quedan disponibles y así el espectro Raman presenta poca señal en la región correspondiente al AM y sus intermediarios. Sin embargo a medida que se incrementa el número de ciclos (> a 5 ciclos) se observó que la degradación del AM en el medio acuoso fue cada vez menor indicando una saturación de los sitios activos y a su vez un incremento de la señal Raman del AM y sus intermediarios en la superficie de la película. En el caso de los ciclos 15 y 20, la actividad fotocatalítica es relativamente baja (a pesar de un  $t_R$  de cinco horas) y esto los demuestra la alta razón entre la señal de los compuestos orgánicos respecto a la del TiO<sub>2</sub> mostrado en la Figura 34 b).

En la Figura 35 se presentan los espectros Raman de las mismas muestras de la Figura 34 a) pero medidas por el lado no expuesto a la luz UV. Como se esperaba, dado que esta cara de la muestra no degrada los compuestos orgánicos sino los adsorbe, la intensidad de la señal Raman de los compuestos orgánicos para los ciclos mayores (15 y 20) se incrementa fuertemente. Esto se debe a que para los ciclos mayores la actividad fotocatalítica de la superficie expuesta a la luz UV disminuye drásticamente y



actividad fotocatalítica de la superficie expuesta a la luz UV disminuye drásticamente y por consiguiente una mayor cantidad de compuestos orgánicos (AM + intermediarios) acumulados en la cara posterior se hacen presentes.



*Figura 35. Espectro Raman para las muestras utilizadas en los ciclos 1, 5, 10, 15 y 20 por el lado no irradiado (lado B).*

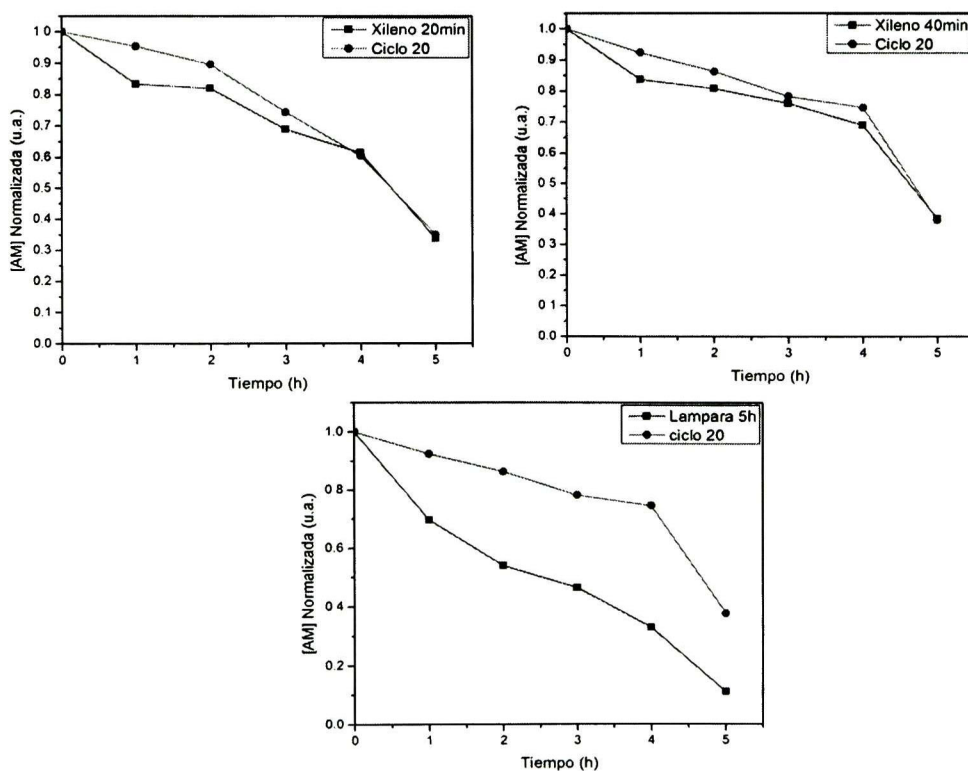
#### 5.4 REGENERACIÓN SUPERFICIAL

Como se vio en la sección 5.2.1, la actividad fotocatalítica de las películas va disminuyendo conforme se incrementa el número de ciclos. Por lo anterior se hizo un experimento que consistió en escoger solamente las muestras de 20 ciclos y exponerlos a una limpieza superficial; y observar si había una regeneración del TiO<sub>2</sub>.

Se hicieron tres pruebas: i) en un vaso de precipitado, se sumergió la película (película + sustrato) en xileno y se colocó en ultrasonido; durante 20 minutos y a temperatura ambiente. ii) se sumergió la muestra en xileno, a una temperatura cercana al punto de

ebullición del solvente durante un tiempo de 40 minutos y iii) se sumergió la muestra en una celda de cuarzo con agua desionizada y se expuso a la lámpara germicida por un tiempo de 5 horas.

Una vez que las muestras fueron “regeneradas”, se les hizo una prueba de actividad fotocatalítica igual a la que se realizó en los ciclos. Es decir, se midió la concentración de AM residual después de que la muestra, sumergida en una solución de AM con concentración inicial de  $2.5 \times 10^{-5}$  M, se expuso a la radiación UV durante 1, 2, 3, 4 y 5 horas.



**Figura 36. Concentración normalizada de AM en función del tiempo para las muestras regeneradas con a) xileno + ultrasonido a temperatura ambiente, b) xileno a una temperatura cercana al punto de ebullición durante 40 minutos y c) muestra sumergida en agua desionizada é iluminada con luz UV durante 5 horas. Cada prueba se compara con medidas hecha con las mismas muestras (20 ciclos) antes de la regeneración.**

En la Figura 36 a), b) y c) se presentan los resultados para las pruebas de regeneración i), ii) y iii); respectivamente. En cada una de las figuras, los resultados se presentan junto con los obtenidos por las mismas muestras antes de la regeneración. Como se ve de la Figura 36 a) y b), cuando la muestras son “lavadas” con xileno, hay una ligera mejoría en su actividad fotocatalítica; así mismo si se comparan éstas dos, la regeneración de xileno + ultrasonido es ligeramente mejor. En la Figura 36 c) se muestran los resultados para el caso iii). Como se puede observar, a diferencia de los casos i) y ii), la actividad fotocatalítica se ve mejorada apreciablemente. La diferencia entre el uso del xileno y el método iii) es que el xileno ayuda a disolver los contaminantes adsorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . De esta manera sólo parte de los sitios activos quedan disponibles y esto se ve reflejado en una mejora relativamente baja de la actividad fotocatalítica. Por otro lado, en el método iii) los sitios activos del  $\text{TiO}_2$  quedan desocupados por dos mecanismos.

El primero es similar al del caso del xileno, esto es hay des-adsorción de los contaminantes orgánicos al contacto con el agua desionizada, y el segundo es una degradación directa del compuesto orgánico por el proceso fotocatalítico ya que se está irradiando la superficie durante la estadía de la película en el agua. En concordancia con los resultados de regeneración con xileno, la contribución más importante en la regeneración de la película utilizando el método iii) es la fotocatalítica.

## **6. *CONCLUSIONES***

Películas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas mediante la técnica sol-gel, las películas son policristalinas, tienen una estructura tetragonal correspondiente a la fase anatasa con una orientación preferencial en el plano (101), presentan un tamaño de grano cristalino de 29 nm. Las muestras presentan una transmisión del 70% en la región de 400 hacia el infrarrojo, un espesor de 250 nm, un índice de refracción de 2.13 y una porosidad de 34%.

La actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  fue evaluada en tiempo de 1 a 5 horas, encontrándose buenos valores de degradación de AM, al llegar al tiempo de 5 horas se logro degradar casi completamente el compuesto.

La degradación fotocatalítica de las películas fue evaluada mediante la exposición de una misma muestra al fotoblanqueado de AM observando una disminución mayor de la actividad fotocatalítica a partir del tercer ciclo de exposición principalmente para los tiempos de irradiación de 2, 3 y 4 horas.

La [AM] Normalizada aumenta en función de los ciclos de exposición independientemente del tiempo de irradiación. Para los tiempos de 2, 3 y 4 horas se presentan los mayores cambios en la degradación de AM, esto se debe a la generación de los intermediarios de reacción.

La disminución en la actividad fotocatalítica es debida a que al terminar cada ciclo de exposición existen menos sitios activos disponibles para iniciar la degradación fotocatalítica en un siguiente ciclo.

Estas disminuciones en la degradación son diferentes para cada tiempo de exposición dependiendo del tipo de compuesto que se encuentre adsorbido a la superficie, para  $t=1$  hora se encuentra principalmente AM, para  $t=2$  horas se encuentra adsorbido una mezcla de AM + intermediarios y al llegar a  $t=5$  horas se encuentran mayoritariamente intermediarios de reacción.



Se obtuvieron espectros de transmisión para los ciclos 5, 10, 15 y 20 en los tiempos de irradiación 1 y 5 horas. Se observó la disminución de la transmisión en la región de los 500 a 700 nm y una transmisión constante de los 1000 nm en adelante. La disminución fue atribuida a que los compuestos adsorbidos en la superficie de la muestra presentan absorción en la región de los 500 a 700 nm disminuyendo así la transmisión.

Por medio de espectroscopia Raman se observó la presencia de AM e intermediarios en la superficie de las películas presentándose desde los ciclos iniciales para las muestras de una hora de irradiación. Para las muestras de cinco horas de irradiación la presencia de los compuestos orgánicos fue después del quinto ciclo de exposición.

## *PERSPECTIVAS*

- Proponer una metodología para asegurar que el experimento de degradación fotocatalítica de AM se lleve a cabo a intensidad de luz UV constante.
- Caracterizar las soluciones de AM por medio de espectroscopia Raman.
- Probar diferentes métodos de regeneración superficial de las películas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas en el proceso fotocatalítico.

## *7. BIBLIOGRAFÍA*

## Bibliografía

1. **X. Domenech, W.F. Jardim y M.I. Litter.** Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea. Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnologia Para El Desarrollo (CYTED). *Procesos avanzados de oxidacion para la eliminacion de contaminantes*. La plata, 2001.
2. **R.M. Alberici, W. F. Jardim.** *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas fase using titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Enviromental, 1997, Vol. 14, pág. 5548.
3. **J. Bravo, S. Malato, C. A. Estrada, E. R. Bandala, S. Gelover y T. Leal.** Purificación de aguas por fotocatalisis heterogenea: Estado del arte. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia Para el Desarrollo (CYTED). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. La Plata, 2001.
4. **R. Méndez Román, N. Cardona Martínez.** *Relationship between the formation of surface species and catalysis deactivacion during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene*. Catalysis Today, 1998, Vol. 40, pág. 353.
5. **K. W. Whitten, R.E. Davis, M.L. Peck, G.G. Stanley.** *Química Octava Edicion* .
6. **U. I. Gaya, A. H. Abdullah.** *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008, Vol. 9, pág. 1.
7. **A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk.** *Titanium Dioxide Photocatalysis*. J. Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2000, Vol. 1, pág. 1.
8. **C. J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March, S. Esplugas.** *Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants*. Catalysis Today, 2002, Vol. 76, pág. 177.
9. **Diebold, U.** *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003, Vol. 48, pág. 53.
10. **C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. M. Herrmann.** *Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>*. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, Vol. 158, pág. 27.
11. **E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos.** *Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, Vol. 59, pág. 81.
12. **B. Sanchez, A. I. Cardona, J. Peral y M. I. Litter.** Purificación de gases por fotocatalisis heterogenea: Estado del arte. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia Para el

Desarrollo (CYTED). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. La Plata, 2001.

13. **J. Peral, D.F. Ollis.** *TiO<sub>2</sub> photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics*. *J. Molecular Catalysis: A Chemical*, 1997, Vol. 115, pág. 347.

14. **S. Kaewgun, B.I. Lee.** *Deactivation and regeneration of visible light active brookite titania in photocatalytic degradation of organic dye*. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, Vol. 210, pág. 162.

15. **S. A. Larson, L. Falconer.** *Characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts used in trichloroethene oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, Vol. 4, pág. 325.

16. **A. Vidal, M.A. Luengo.** *Inactivation of titanium dioxide by sulphur: photocatalytic degradation of Vapam*. *Applied catalysis B: Environmental*, 2001, Vol. 32, pág. 1.

17. **E. Mendoza, C. García.** *Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte*. *Revista Dyna*, 2007, Vol. 74, pág. 101.

18. **C.J. Brincker, G.W. Scherer.** *Sol-Gel Science*. San Diego : Academic Press, 1989.

19. **K. Saini, S. D. Sharma, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma.** *Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by Sol-Gel dip coating process*. *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, Vol. 253, pág. 2469.

20. **A. M. Szczupak, K. Ulfig, A.W. Morawski.** *The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates*. *Catalysis Today*, 2011, Vol. 169, pág. 249.

21. **A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk.** *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*. *Surface Science Reports*, 2008, Vol. 63, pág. 515.

22. **A. Fujishima, X. Zhang.** *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, Vol. 9, pág. 750.

23. **A. Mills, D. Hazafy, J. Parkinson, T. Tuttle, M.G. Hutchings.** *Effects of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes*. *Dyes and pigments*, 2011, Vol. 88, pág. 149.

24. **C. Yogi, K. Kojima, N. Wada, H. Tokumoto, T. Takai, T. Mizoguchi, H. Tamiaki.** *Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub> film and Au particles-TiO<sub>2</sub> composite film*. *Thin Solid Films*, 2008, Vol. 516, pág. 5881.

25. **G. Marbán, T. T. Vu, T. Valdés Solís.** *A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact*. *Applied Catalysis A: General*, 2011, Vol. 402, pág. 218.

26. **Chang., R.** *Química*. Mc Graw Hill, 2010.



27. **L. Jones, P. Atkins.** *Chemistry (Molecules, Matter and Change)*. W.H. Freeman and Company, 202.
28. **Perkampus, H. H.** *UV-Vis Spectroscopy and its applications* . Springer, 1992.
29. **D. A. Skoog, F. J. Holler, T.A. Nieman.** *Principios de Analisis Instrumental*. McGraw-Hill, 2001. Vol. Quinta Edición.
30. **Martinez, D. Y. Torres.** " *Estudio de las propiedades electricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> obtenidas por la técnica Sol-Gel*". Tesis de maestría. Centro de investigación y de Estudios avanzados del Instituto Politecnico Nacional, 2009.
31. **S. Jimenez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López.** *Aplicaciones de la Espectroscopia Raman en la Caracterizacion de Materiales* . Innovación Editorial Lagares , 2011.
32. **W.X. Xu, S.Zhu, X.C. Fu, Q. Chen.** *The structure of TiO thin film studied by Raman spectroscopy and XRD*. Applied Surface Science, 1999, Vol. 148, pág. 253.
33. **Z. M. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose.** *Titanium dioxide thin films for high temperature gas sensors*. Thin Solid Films, 2010, Vol. 519, pág. 434.
34. **I. A. Alhomoudia, G. Newaz.** *Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO<sub>2</sub> thin film*. Thin Solid Films, 2009, Vol. 517, pág. 4372.
35. **I. A. Alhomoudia, G. Newaz.** *Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles*. Chemical Physics Letters, 2007, Vol. 447, pág. 305.
36. **B. E. YOLDAS, D. P. PARTLOW.** *Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications*. Thin Solid Films, 1985, Vol. 129, pág. 1.
37. *Azure A chloride: computational and spectroscopic study*. 2008, J. Raman Spectroscopy.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. ERIKA NATALIA ALZATE CARVAJAL TITULADA: “ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $TiO_2$  CUANDO SON UTILIZADAS COMO FOTOCATALIZADORES”), FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CINCO DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DEL DOS MIL DOCE



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL





CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0011286