

# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DEL SISTEMA  
MIXTO  $TiO_2-CeO_2$  PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”**

Tesis

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS  
MATERIALES

PRESENTA:  
VICTOR IVAN MACIAS ANDRES

Asesor: DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCIA  
Co-Asesor: DRA. MARIA ILYA ESPITIA CABRERA

MORELIA MICHOACÁN, AGOSTO DEL 2011

## RESUMEN

El  $\text{TiO}_2$  es un material conocido que presenta varios polimorfismos, los cuales están reflejados en sus tres diferentes fases cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. Las fases sintetizadas más comúnmente son la anatasa y el rutilo, los cuales son termodinámicamente y estructuralmente diferentes. El dióxido de titanio ha incrementado su atención debido a sus amplias aplicaciones especialmente en catálisis además en pigmentos, cosméticos y membranas.

El  $\text{TiO}_2$  tiene usos extensos en muchos campos, por ejemplo como fotocatalizador en reacciones de descomposición de contaminantes orgánicos, la generación de la electricidad, y en aplicaciones de autolimpieza. Sin embargo, la brecha de energía prohibida de  $\text{TiO}_2$  es demasiado grande (3.3 eV) por lo que solo se puede aprovechar el rango del ultravioleta lo que representa solo el 4% del total del espectro solar. La modificación de  $\text{TiO}_2$  por dopaje de iones de  $\text{CeO}_2$  puede proporcionar la fotoinducción disminuyendo la brecha de energía prohibida haciendo más eficiente la actividad de la  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.

En este trabajo se estudia el poder fotocatalítico de películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  en la degradación de *Escherichia coli* las cuales fueron preparadas utilizando una combinación de métodos para obtener las películas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con  $\text{CeO}_2$ : sputtering y deposición electroforética. Para obtener un sustrato conductor, se depositó primeramente por sputtering una película de titanio metálico sobre un sustrato de vidrio (Corning), en seguida se hizo uso de estos sustratos como electrodos para la deposición electroforética de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  haciendo pasar un campo eléctrico a través de una suspensión coloidal estable. El siguiente paso consistió en dar un tratamiento térmico, a dos diferentes temperaturas de 600 y 700 °C para consolidar las películas depositadas mediante electroforesis.

Las películas obtenidas fueron ampliamente caracterizadas por diferentes técnicas microscópicas para probar su nanoestructura y composición, se determinaron también sus propiedades ópticas para comprobar el efecto de la adición de ceria, en diferentes proporciones, en la reducción del band-gap de la titania, así como la transparencia de las películas depositadas para su utilización en aplicaciones de vidrios autolimpiantes o autoesterilizables.

Se observó que todas las películas tuvieron buena actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible. El cerio tuvo una fuerte influencia sobre la estructura de la  $\text{TiO}_2$  reduciendo la banda prohibida y ayudando a generar los pares electrón-hueco esenciales para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación-reducción que degradan la membrana lipídica de la bacteria *E. coli*, provocando su muerte.

**INDICE GENERAL.**

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
JUSTIFICACIÓN	5
OBJETIVOS	7
HIPÓTESIS	7
CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
1.1 Clasificación de los materiales de acuerdo a su comportamiento electrónico.	8
1.1.1 Clasificación de los semiconductores.	9
1.2 Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).	11
1.3 Óxido de cerio (CeO <sub>2</sub> ).	12
1.4 Propiedades fotocatalíticas del sistema mixto TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .	13
1.5 Defectos en materiales cerámicos.	14
1.5.1 Tipos de defectos cristalinos.	14
1.5.1.1 Defectos térmicos.	15
1.5.1.2 Defectos electrónicos.	15
1.5.1.3 Defectos atómicos puntuales.	16
1.6 Fotocatálisis heterogénea.	18
1.6.1 Fotosensibilizadores.	20
1.7 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	20
1.7.1 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> .	22
1.7.2 Ventajas de la Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> como catalizador.	24
1.7.3 El TiO <sub>2</sub> como bactericida	25
1.8 Métodos de deposición de películas.	26
1.8.1 Pulverización catódica (sputtering).	26
1.8.2 Deposición electroforética (EPD).	27
1.8.2.1 Electroforesis.	28
1.8.2.2 Deposición.	31
1.9 Método de las transiciones indirectas.	32
1.10 Microbiología.	34
1.10.1 Bacterias.	34
1.10.2 Identificación de bacterias.	36
1.10.3 E. coli.	37
1.10.4 Medios de cultivo.	39
CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	41
2.1 Preparación de las Películas para los diferentes sistemas.	41
2.1.1 Materias primas.	41
2.1.2 Deposición de titanio metálico sobre vidrio mediante pulverización catódica.	41
2.1.3 Preparación de soles precursores de TiO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> .	41
2.1.4 Variables de operación.	42
2.1.5 Deposición Electroforética (EPD).	42
2.1.6 Tratamiento Térmico.	43
2.1.7 Caracterización de las películas.	43
2.2 Microbiología.	45
2.2.1 Preparación de cultivos E. coli y pruebas de actividad. fotocatalítica de las películas.	45
2.2.1.1 Obtención y aislamiento de la bacteria E. coli.	45

---

2.2.1.2 Preparación de medios para cultivos líquidos (medio L.B.).	45
2.2.1.3 Preparación de medios para cultivo sólido.	45
2.2.1.4 Preparación de preinóculo.	46
2.2.2 Experimentos para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas.	46
2.2.2.1 Preparación de inóculo para realización de la curva de crecimiento de la bacteria E. coli.	46
2.2.2.2 Preparación de inóculos para pruebas fotocatalíticas.	47
CAPITULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
3.1 Caracterización mediante Microscopia electrónica de Barrido.	51
3.2 Caracterización mediante microscopia de fuerza atómica (AFM).	57
3.3 Caracterización de las películas mediante espectroscopia RAMAN.	60
3.4 Caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión.	68
3.4.1 Medición del tamaño de cristal de las muestras TiCe16, TiCe17, TiCe56, TiCe57 mediante la técnica de campo oscuro de microscopia electrónica de transmisión.	76
3.4.2 Caracterización mediante la técnica de contraste Z de las muestras TiCe17 y TiCe57.	77
3.5 Medición de la transmisión de luz de las películas.	79
3.6 Determinación del band-gap empleando el modelo de las transiciones indirectas.	83
3.7 Resultados de la actividad fotocatalítica en la eliminación de la bacteria E. coli.	93
CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFIA.	102

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1 Estructura de bandas de un conductor eléctrico.	8
Figura 1.2. Estructura de bandas de un aislante eléctrico.	8
Figura 1.3. Estructura de bandas de un semiconductor eléctrico.	9
Figura 1.4. Red cristalina del silicio y estructura de bandas mostrando la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV).	9
Figura 1.5. Semiconductor tipo p	10
Figura 1.6. Semiconductor tipo n	10
Figura 1.7. Celdas unitarias de rutilo y anatasa.	11
Figura 1.8. Celda unitaria del CeO <sub>2</sub> .	12
Figura 1.9. Defectos puntuales: (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo sustitucional pequeño (d) átomo sustitucional grande, (e) defecto de Frenkel, y (f) defecto de Schottky. Todos estos defectos alteran el ordenamiento de los átomos circundantes.	16
Figura 1.10. Procesos que ocurren en la superficie de un semiconductor bajo radiación.	19
Figura 1.11. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO <sub>2</sub> .	21
Figura 1.12. Diagrama del proceso de pulverización catódica.	27
Figura 1.13. Electrodeposición.	28
Figura 1.14. Esquema de la doble capa eléctrica y la variación del potencial.	28
Figura 1.15. Potencial de interacción entre partículas en función de la distancia entre ellas.	29
Figura 1.16. Esquema de la distorsión de la doble capa durante la electroforesis de las partículas.	30
Figura 1.17. Esquema de la deposición de las partículas en el electrodo.	31
Figura 1.18. Método de las transiciones indirectas.	32
Figura 1.19. Estructura de la célula bacteriana. A-Pili; B-Ribosomas; C-Cápsula; D-Pared celular; E-Flagelo; F-Citoplasma; G-Vacuola; H-Plásmido; I-Nucleoide; J-Membrana citoplasmática.	35
Figura 1.20. Paredes celulares bacterianas. Arriba: Bacteria Gram positiva. 1-membrana citoplasmática, 2-pared celular, 3-espacio periplásmico. Abajo: Bacteria Gram negativa. 4-membrana citoplasmática, 5-pared celular, 6-membrana externa, 7-espacio periplásmico.	36

Figura 1.21. Colonización de <i>E. coli</i> en el estomago.	39
Figura 2.1 Diagrama de flujo para la parte experimental de ciencia de materiales.	49
Figura 2.2. Diagrama de flujo de la parte experimental de microbiología.	50
Figura 3.1. Imágenes MEB, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107 a 200x	51
Figura 3.2. Imágenes MEB, de las muestras (A) TiCe156, (B) TiCe157 a 200x	52
Figura 3.3. Análisis elemental mediante EDS, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57.	53
Figura 3.4. Análisis elemental mediante EDS, de las muestras (A) TiCe106, (B) TiCe107, (C) TiCe156, (D) TiCe157.	54
Figura 3.5. Mapeo mediante EDS, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17.	55
Figura 3.6. Mapeo mediante EDS, de las muestras (D) TiCe56, (E) TiCe57.	55
Figura 3.7. Mapeo mediante EDS, de las muestras (E) TiCe106, (F) TiCe107.	56
Figura 3.8. Mapeo mediante EDS, de las muestras (G) TiCe156, (H) TiCe157.	56
Figura 3.9. Micrografías de fuerza atómica de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107.	57
Figura 3.10. Micrografías de fuerza atómica de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107.	59
Figura 3.11. Espectro RAMAN de la muestra de TiO <sub>2</sub> .	61
Figura 3.12. Espectro Raman de la muestra de CeO <sub>2</sub> .	61
Figura 3.13 Espectro Raman de la muestra TiCe16.	62
Figura 3.14. Espectro Raman de la muestra TiCe17.	62
Figura 3.15. Espectro Raman de la muestra TiCe56.	63
Figura 3.16. Espectro Raman de la muestra TiCe57.	63
Figura 3.17. Espectro Raman de la muestra TiCe106.	64
Figura 3.18. Espectro de la muestra TiCe107.	65
Figura 3.19. Espectro de la muestra TiCe156.	65
Figura 3.20. Espectro Raman de la muestra TiCe157	66

Figura 3.21. Espectros Raman de las muestras TiCe16 y TiCe17.	67
Figura 3.22. Espectros Raman de las muestras TiCe17 y TiCe107.	67
Figura 3.23. Imagen de campo claro obtenida por microscopía electrónica de transmisión del polvo de la muestra TiCe16.	68
Figura 3.24. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe16.	69
Figura 3.25 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de campo claro del polvo de la muestra TiCe17.	69
Figura 3.26. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe17.	70
Figura 3.27. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra TiCe56.	71
Figura 3.28. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe56.	72
Figura 3.29. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra TiCe57.	72
Figura 3.30. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe57.	73
Figura 3.31. Imagen de microscopia electrónica de alta resolución de la muestra TiCe106. (a) Nanopartícula de TiO <sub>2</sub> (b) Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de TiO <sub>2</sub> (c) Imagen filtrada de la nanopartícula de TiO <sub>2</sub> .	74
Figura 3.32. Imagen de microscopia electrónica de alta resolución de la muestra TiCe106. (a) Nanopartícula de CeO <sub>2</sub> (b) Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de CeO <sub>2</sub> (c) Imagen filtrada de la nanopartícula de CeO <sub>2</sub> .	75
Figura 3.33. Imágenes de Campo oscuro de las muestras (A) TiCe57 y (B) TiCe17.	76
Figura 3.34. Imágenes de Campo oscuro para las muestras (A) TiCe16 y (B) TiCe56.	77
Figura 3.35. Imágenes de contraste Z de microscopía electrónica de transmisión de la muestra TiCe17.	77
Figura 3.36. Imágenes de contraste Z de microscopia electrónica de transmisión de la muestra TiCe57.	78
Figura 3.37. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe16 y TiCe17.	79
Figura 3.38. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe56 y TiCe57.	80
Figura 3.39. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe106 y TiCe107.	81
Figura 3.40. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe16, TiCe56 y TiCe106.	82

---

Figura 3.41. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe16.	83
Figura 3.42. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe16.	84
Figura 3.43. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe17.	85
Figura 3.44. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe17.	85
Figura 3.45. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe56.	86
Figura 3.46. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe56.	87
Figura 3.47. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe57.	88
Figura 3.48. Determinación del band-gap de la muestra TiCe57.	88
Figura 3.49. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe106.	89
Figura 3.50. Determinación del brecha de energía de la muestra TiCe106.	90
Figura 3.51. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe107.	90
Figura 3.52. Determinación del brecha de energía de la muestra TiCe107.	91
Figura 3.53. Curva de crecimiento de la bacteria E. coli.	93
Figura 3.54. Gráfica del crecimiento de colonias E. coli en función del tiempo para el experimento control y las muestras calcinadas a 600°C.	95
Figura 3.55. Gráfica de actividad fotocatalítica para las diferentes muestras calcinadas a 600°C.	96
Figura 3.56. Gráfica de crecimiento de colonias E. coli en función del tiempo para el control y las muestras calcinadas a 700°C.	97
Figura 3.57. Gráfica de actividad fotocatalítica para las diferentes muestras calcinadas a 700°C.	99

## INTRODUCCIÓN

La oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Por otra parte, los procesos biológicos utilizan el carbono u otro elemento como fuente de energía y lo transforman en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios; estos son generalmente más económicos pero muy sensibles a cambios inesperados en las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento dado que los tiempos de residencia pueden ser de varios días, por lo tanto, no son adecuados para algunas industrias.

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Inicialmente se definieron los Procesos Avanzado de Oxidación (PAO's) como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. La Tabla 1 muestra un listado de las TAO's existentes, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1. Clasificación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}^-</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>\text{Fe}_2+/\text{H}_2\text{O}_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Ultra sonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/<math>\text{O}_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatalisis heterogénea</li> </ul>

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, se encuentran:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.

- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La oxidación fotocatalítica ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas. Desde ese momento dicho proceso se ha constituido en una excelente alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. Entre sus ventajas se encuentran:

- La facilidad para el tratamiento de mezclas de compuestos (el método no es selectivo)
- Los tiempos cortos para la remoción.
- La obtención de efluentes de óptima calidad.
- Sus bajos costos de operación.
- La fácil adaptación a diferentes condiciones.

La primera de las anteriores es tal vez una de las más importantes, pues como ocurre en el tratamiento biológico de mezclas de compuestos contaminantes algunos de estos pueden ser refractarios (no biodegradables) y/o biocidas (matan los microorganismos), o en algunos casos los intermediarios formados pueden ser tóxicos para los microorganismos, haciendo que este tipo de tratamiento sea totalmente inútil. Además, de esta forma cualquier tipo de intermediario de naturaleza orgánica formado en el proceso de oxidación fotocatalítica será finalmente oxidado a  $\text{CO}_2$ , agua y en algunos casos hasta ácidos minerales, permitiendo la mineralización completa del contaminante.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual es activado por la luz para generar reacciones redox que pueden modificar químicamente los contaminantes, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables, o en muchos casos logrando la completa mineralización de los mismos.

El presente proyecto de tesis, plantea el estudio de la síntesis y procesamiento de catalizadores de los sistemas mixtos  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  en películas como sustratos catalíticos. Se plantea la introducción al estudio del sistema mixto  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , mediante una revisión bibliográfica extensa de las rutas de síntesis llevadas a cabo por otros autores de los sistemas convencionales de  $\text{TiO}_2$  y de los sistemas de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ . Posteriormente, se continúa con el planteamiento de la ruta de síntesis a emplear, la cual es la ruta sol-gel ya que es un método de síntesis química que nos permite obtener materiales nanoestructurados los cuales tienen mejores propiedades físicas y químicas. Finalmente se presentan los resultados alcanzados, mediante técnicas de caracterización como son: Microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia RAMAN, Micrografía de fuerza atómica (MFA), pruebas ópticas mediante un espectrofotómetro de UV/vis, y se presentarán los resultados de la actividad fotocatalítica de las películas obtenidas mediante pruebas microbiológicas en la degradación de la bacteria E. coli.

Finalmente, se presentan las conclusiones de este estudio planteadas en función de los parámetros de procesamiento y de la composición del sistema de estudio.

## JUSTIFICACIÓN.

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos y microorganismos dañinos, que alteran la estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales. La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bienpreciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas que están contaminadas con altas concentraciones de pesticidas, metales pesados y colorantes y microorganismos entre otros contaminantes. El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de los diferentes contaminantes químicos y fiológicos, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítica, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario.

Por su parte, la oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta para la excitación del fotocatalizador, con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos y los microorganismos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía. Esta tecnología se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual es activado por la luz para generar reacciones REDOX que pueden modificar químicamente los contaminantes y además tener una actividad biocida con los microorganismos, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables, o en muchos casos logrando la completa mineralización de los mismos. Durante las reacciones de fotoreducción se generan huecos que reaccionan con moléculas de agua o iones hidróxido, produciendo el radical  $\cdot\text{OH}$ , que se encarga de oxidar la materia orgánica (R) y las bacterias presentes en el agua.

El semiconductor más utilizado es la forma cristalina anatasa del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ya que además de ser el más activo para la fotocatalisis es un material relativamente barato, química y biológicamente inerte y resistente a la foto corrosión. Pero debido a que el  $\text{TiO}_2$  solo es activo en el rango ultravioleta del espectro visible, se están desarrollando nuevos estudios para reducir el banda prohibida de energía del  $\text{TiO}_2$  y este sea activo en el rango visible del espectro electromagnético. Una de las formas para lograr esto es dopando la estructura del  $\text{TiO}_2$  con elementos de tierras raras, como el  $\text{CeO}_2$  ya que este posee un par REDOX  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , que puede actuar tanto como donador de

electrones como aceptor de electrones ayudando a mejorar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ .

La *Escherichia coli* es un bacilo *gram negativo*, anaerobio facultativo de la familia *Enterobacteriaceae*, tribu *Escherichia*. Esta bacteria coloniza el intestino del hombre pocas horas después del nacimiento y se le considera un microorganismo de flora normal, pero hay cepas que pueden ser patógenas y causar daño produciendo diferentes cuadros clínicos, entre ellos diarrea. Recientemente, en varios países de Europa, se ha registrado una nueva cepa de E- Coli que ha causado la muerte en un gran número de personas, de aquí el interés de utilizar el sistema fotocatalítico para su estudio en cuanto a la actividad bactericida con esta bacteria.

En este estudio se plantea la síntesis y procesamiento de películas fotocatalíticas del sistema mixto  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  y se proponen para aplicaciones de autolimpieza y de tratamiento de aguas contaminantes debido a que el fotocatalizador en forma de película presenta una mayor área de interacción y puede ser excitado con luz solar a través del vidrio transparente eliminando la necesidad de recuperación del fotocatalizador presente cuando se utilizan fotocatalizadores en polvo.

Además el método de síntesis propuesto es eficiente y económico en comparación con otros métodos utilizados para la fabricación de películas.

## OBJETIVOS.

### Objetivo General.

- Obtener películas nanoestructuradas del sistema mixto  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  para la fotodegradación de materiales orgánicos (bacterias).

### Objetivos específicos.

- Caracterización de las películas por las técnicas de: microscopía Electrónica de Barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopias Raman.
- Determinar la concentración de  $\text{CeO}_2$  en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  que presente las mejores propiedades fotocatalíticas.
- Determinar las propiedades ópticas de las películas obtenidas.

## HIPÓTESIS.

El  $\text{TiO}_2$  es uno de los semiconductores más utilizados en procesos fotocatalíticos, esto es debido al gran poder de oxidación causado por la fotoinducción de oxígeno activo sobre su superficie. Las investigaciones actuales se centran en hacer que el  $\text{TiO}_2$  sea activo en la región del espectro visible de la luz para poder aprovechar la radiación solar. Uno de los métodos para lograr esto, es introduciendo impurezas a la estructura del  $\text{TiO}_2$  que ayuden a reducir su banda de energía prohibida. La ceria,  $\text{CeO}_2$  es un óxido de tierras raras que posee un par redox  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , el cual al ser introducido en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , se comporta tanto como donador de electrones, para reducir la brecha de energía prohibida, así como aceptor de electrones lo que ayuda a la recombinación de los pares electrón-hueco formados por la fotoexcitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , haciendo más eficiente el proceso fotocatalítico.

## CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

En el presente capítulo, se presentan los temas más importantes relacionados con el trabajo de investigación que se realizó, entre ellos: semiconductores, propiedades de óxidos empleados, métodos de preparación de películas delgadas, así como una revisión de la parte de microbiología.

### 1.1 Clasificación de los materiales de acuerdo a su comportamiento electrónico.

Los electrones de un sólido pueden responder a un campo eléctrico externo, aumentar su energía cinética y comenzar a moverse en dirección opuesta al campo generando una corriente eléctrica. Pero los electrones de un sólido solo pueden aumentar su energía si tienen estados disponibles de energía superior hacia donde puedan ir. Recordemos que no podemos tener más de un electrón por estado. Esto nos lleva a una clasificación de los materiales en conductores, aislantes y semiconductores.

**Conductor:** Los electrones de más energía de la banda semillena pueden acelerarse ocupando los estados vacíos de la misma banda por lo que se dice que el material es un conductor eléctrico. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de la estructura de bandas de un conductor.

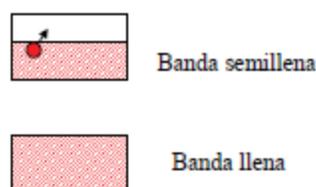


Figura 1.1 Estructura de bandas de un conductor eléctrico.

Cuando el electrón no tiene estados disponibles donde ir si quiere acelerarse, los estados de su propia banda están llenos y sabemos que no puede haber más de un electrón en cada estado (Principio de exclusión). Como los electrones no pueden acelerarse el material no conduce, por lo que se dice que es aislante. La energía de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) es del orden de los eV ( $>3$  eV) en los materiales aislantes. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la estructura de bandas de un semiconductor.

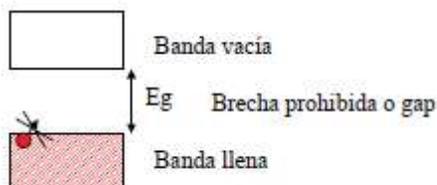


Figura 1.2. Estructura de bandas de un aislante eléctrico.

Un semiconductor es un material que a baja temperatura,  $T=0K$  no conduce porque no dispone de estados vacíos en su banda pero como la brecha de energía prohibida es relativamente pequeña ( $\sim 0.5$  eV) a  $T>0K$  algunos electrones logran saltar a la banda vacía por agitación térmica y entonces esos electrones pueden conducir. Este tipo de materiales tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde elementos electrónicos como por ejemplo diodos, rectificadores, también en aplicaciones como fotoceldas y fotocatalizadores los cuales son dispositivos que utilizan la radiación electromagnética para la generación de energía eléctrica en el caso de las fotoceldas y para provocar reacciones de oxidación-reducción, como lo son los fotocatalizadores. En la Figura 1.3 se presenta la estructura de bandas de un aislante.

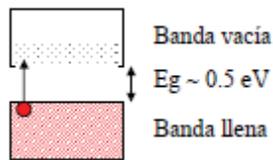


Figura 1.3. Estructura de bandas de un semiconductor eléctrico.

### 1.1.1 Clasificación de los semiconductores.

Los semiconductores más comunes puros o intrínsecos son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge)

$$\text{Si} \rightarrow E_g = 1.14 \text{ eV}$$

$$\text{Ge} \rightarrow E_g = 0.67 \text{ eV}$$

También existen otros compuestos como GaAs, ZnSe, etc que tienen distintos valores de  $E_g$ . En la Figura 1.4 se presenta la imagen de una red cristalina de un semiconductor intrínseco.

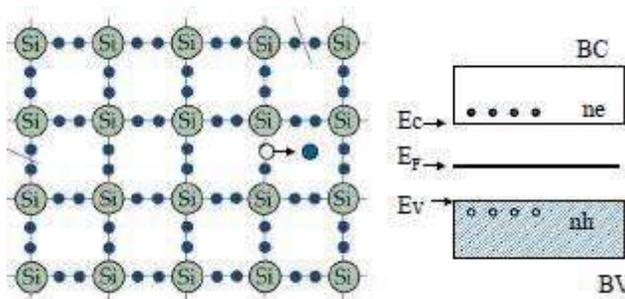


Figura 1.4. Red cristalina del silicio y estructura de bandas mostrando la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV).

En los semiconductores intrínsecos los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción si se les aplica la energía necesaria para pasar la brecha de energía prohibida. Aunque la brecha de energía es pequeña, la cantidad de portadores de carga, electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ), son muy pequeños para algunas aplicaciones por lo que se necesitan modificar estos materiales semiconductores introduciéndoles impurezas para aumentar la cantidad de portadores de carga.

A estos semiconductores a los cuales se les han introducido impurezas se les llama semiconductores extrínsecos y hay de dos tipos:

Semiconductor tipo p al cual se le agregó una impureza que es aceptor de electrones. El galio tiene 3 electrones de valencia, por lo tanto al entrar en la red del silicio uno de los enlaces estará incompleto y quedará un hueco en la BV, en estos materiales los portadores de carga en mayoría son  $h^+$ . Figura 1.5 estructura cristalina de un semiconductor tipo p.

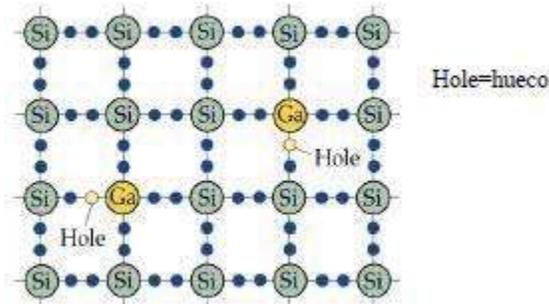


Figura 1.5. Semiconductor tipo p

Semiconductor tipo n al cual se le agregó una impureza donadora de electrones. El arsénico tiene 5 electrones de valencia y entra en la red del silicio con 4 de sus 5 electrones de valencia. El electrón restante queda débilmente ligado al  $As^+$  debido a atracción Coulómbica. Como esta energía de enlace es muy pequeña este puede pasar fácilmente a la BC. Los portadores en mayoría son  $e^-$ . Figura 1.6 estructura cristalina de un semiconductor tipo n.

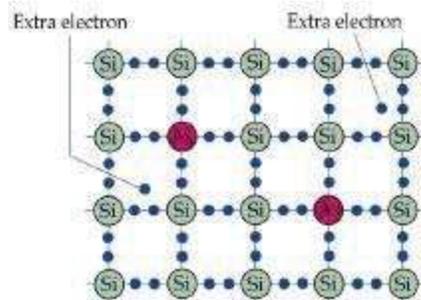


Figura 1.6. Semiconductor tipo n

## 1.2 Oxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO<sub>2</sub>. Entre otras cosas, es utilizado en procesos de oxidación avanzada fotocatalítica. El óxido de titanio (IV) TiO<sub>2</sub>, se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y bruquita (estructura ortorrómbica). El óxido de titanio (IV) rutilo y el óxido de titanio (IV) anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El óxido de titanio (IV) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El óxido de titanio (IV) es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

Una de sus principales características es que es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV por lo que tiene aplicaciones como fotocatalizador. Dos diferentes estructuras cristalinas de la TiO<sub>2</sub>, rutilo y anatasa, son comúnmente usados en fotocatálisis, con la anatasa mostrando una alta actividad fotocatalítica. [1] la estructura del rutilo y la anatasa puede ser descrita en términos de cadenas de TiO<sub>6</sub> octaédricos. Las dos estructuras difieren por la distorsión de cada uno de los octaedros y por el patrón de ensamble de las cadenas de octaedros. La Figura 1.7 muestra las celdas unitarias del rutilo y anatasa [2-4]. Cada ion de Ti<sup>4+</sup> está rodeado por un octaedro de iones de O<sub>2</sub>. Los octaedros en el rutilo no son regulares, mostrando una leve distorsión ortorrómbica. El octaedro en la anatasa está perceptiblemente torcido de modo que su simetría es más baja que la ortorrómbica. La distancia Ti-Ti en la anatasa es mayor (3.79 Å y 3.04 Å contra 3.57 Å y 2.96 Å en el rutilo) mientras que la distancia Ti-O es menor en la anatasa que en rutilo (1.934 Å y 1.980 Å en la anatasa contra 1.949 Å y 1.980 Å en el rutilo) [3]. En el rutilo cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro que comparten un borde y cuatro que comparten una esquina). Estas diferencias en la estructura de la red cristalina causa diferentes densidades máscas y estructuras de bandas entre las dos formas de la TiO<sub>2</sub>, como se indica en la Figura 1.7.

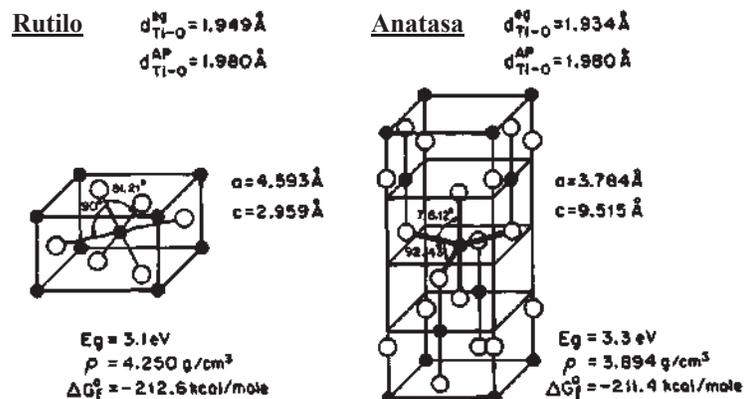


Figura 1.7. Celdas unitarias de rutilo y anatasa.

### 1.3 Óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

Óxido de cerio (IV), también conocido como óxido cérico, ceria, óxido de cerio o dióxido de cerio, es un polvo amarillo pálido con fórmula química  $\text{CeO}_2$ . Es usado en cerámica para sintetizar vidrios fotosensitivos, para pulir vidrios y como colorante para joyas. Es también conocido como colorante óptico. El  $\text{CeO}_2$  es usado en los muros de hornos autolimpiables como un catalizador de hidrocarburos durante los procesos de limpieza a alta temperatura. Mientras que es transparente para la luz visible, absorbe fuertemente, en el rango de la radiación ultravioleta, es un prospecto de remplazo del óxido de zinc y el dióxido de titanio en pantallas solares, pues tiene actividad fotocatalítica baja. El  $\text{CeO}_2$  pulverizado es un poco higroscópico, y puede también absorber una pequeña cantidad de dióxido de carbono de la atmósfera.

La  $\text{CeO}_2$  tiene algunas propiedades parecidas a el  $\text{TiO}_2$  tales como brecha de energía prohibida, no es tóxico y presenta alta estabilidad. Por su única configuración electrónica 4f, el  $\text{CeO}_2$  ha sido frecuentemente seleccionado como un componente para preparar óxidos complejos o como un dopante para mejorar el funcionamiento de catalizadores basados en el  $\text{TiO}_2$  [5-7]. Como óxido puro, ha sido investigado bajo radiación UV concerniente a la generación de gas hidrógeno a partir de agua [8,9] y para la degradación de tolueno en fase gas [10]. Zhai y colaboradores reportaron recientemente el comportamiento fotocatalítico de  $\text{CeO}_2$  bajo radiación solar para degradar compuestos azoicos [11,12]. La Figura 1.8 muestra la celda unitaria del  $\text{CeO}_2$

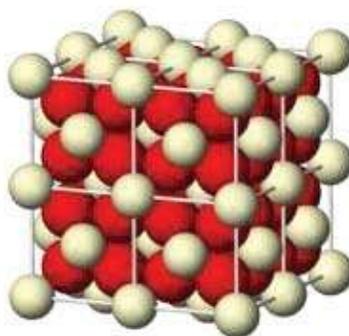


Figura 1.8. Celda unitaria del  $\text{CeO}_2$ .

#### 1.4 Propiedades fotocatalíticas del sistema mixto TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> es uno de los fotocatalizadores más prometedores debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, la estabilidad, bajo costo, no toxicidad, y puede ser aplicado en la eliminación de contaminantes orgánicos en el aire o el agua [13-16]. Sin embargo, las aplicaciones tecnológicas de TiO<sub>2</sub> se deterioran por su brecha de energía ancha (3.2 eV), que requiere irradiación ultravioleta (longitud de onda  $\lambda=387$  nm) para su activación fotocatalítica [15]. Los esfuerzos de investigación se han realizado para sintetizar TiO<sub>2</sub> que pueda ser activado fotocatalíticamente en luz visible, la mayor parte del espectro de la luz solar. Los fundamentos del proceso consiste en exponer al semiconductor con la radiación de energía cercana, o mayor que la brecha de energía, la excitación de electrones de alta energía generan pares electrón-hueco, que inician la reacción de fotocatálisis heterogénea. Sin embargo, la recombinación indeseable de electrones y huecos, y la baja eficiencia en la radiación en la región visible son los dos principales inconvenientes asociados con el uso de TiO<sub>2</sub> no modificada.

El dopaje con iones metálicos en TiO<sub>2</sub> ha demostrado ser una ruta eficiente para mejorar la actividad fotocatalítica. El dopaje del TiO<sub>2</sub> con iones de óxidos de metales de transición, tales como Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Pd<sup>+2</sup>, Pt<sup>+4</sup>, V<sup>+5</sup>, W<sup>+6</sup>, etc ha sido investigado con anterioridad, pero la unificación de conclusiones es difícil de hacer porque la fotoreactividad de TiO<sub>2</sub> dopado parece verse afectada por muchos factores, tales como el tamaño de partícula, la concentración de dopante, el nivel de energía de los dopantes en la red del TiO<sub>2</sub>, su configuración electrónica d, y así sucesivamente [17-23]. Recientemente, el dopaje con iones de CeO<sub>2</sub> en la estructura del TiO<sub>2</sub> se ha convertido en un punto de acceso de investigación [24-29]. Los iones del CeO<sub>2</sub> pueden formar complejos con diversos compuestos orgánicos por la interacción de los grupos funcionales de las moléculas orgánicas con f-orbitales de lantánidos. Por lo tanto, el dopaje con iones Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> en una matriz de TiO<sub>2</sub> podría proporcionar una significativa ayuda al concentrar los contaminantes orgánicos en la superficie semiconductor y por lo tanto mejorar la fotoreactividad, y el dopaje con iones Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> puede mejorarse la eficiencia de separación de pares electrón-hueco al atrapar electrones fotogenerados [30,31]. Algunos fotocatalizadores de luz visible de TiO<sub>2</sub> reactiva preparado por el dopaje con iones Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> se han preparado recientemente y los cambios de color rojo del borde de absorción de TiO<sub>2</sub> por dopaje con iones Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup> también se han reportado [32-35].

## 1.5 Defectos en materiales cerámicos.

Una parte importante dentro de la ciencia de materiales es el estudio de los defectos que se generan debido a los diferentes tratamientos que se realizan en la síntesis así como la inclusión de impurezas. El estudio de los defectos es de gran importancia debido a que éstos pueden cambiar las propiedades de los productos finales una vez sinterizados. En este apartado se estudian los diferentes tipos de defectos que se generan en los materiales cerámicos, dando mayor énfasis en los provocados por impurezas ya que estos pueden mejorar las propiedades fotocatalíticas de la  $\text{TiO}_2$ .

### 1.5.1 Tipos de defectos cristalinos.

Muchas de las propiedades más importantes de los sólidos cristalinos propiedades eléctricas, propiedades plásticas vienen determinadas fundamentalmente por los defectos que presenta el cristal con relación a la estructura ideal o perfecta. Todos los materiales tienen irregularidades o defectos en el comportamiento del material. Controlando las irregularidades reticulares se hacen más resistentes los metales y sus aleaciones, se producen imanes más potentes, transistores y fotoceldas solares más eficientes, vidriería de vivos colores, y muchas otras características de los materiales de importancia práctica. Es importante considerar que las irregularidades sólo representan deficiencia de un arreglo perfecto y no denotan que el material en sí sea defectuoso. De hecho tales “defectos” son incorporados intencionalmente para producir propiedades mecánicas y físicas deseadas.

Tabla 1.1 Defectos cristalinos elementales

Tipo de defecto		Nombre del defecto
Térmico		Fonón
Electrónico		Electrón Hueco Excitón
Atómico	Puntual	Vacancia Intersticial Sustitucional Frenkel Schottky
	Lineal Dislocación	Alabeo o tornillo Borde o arista
	Plano o de superficie	Borde (límite) de grano Bordes de grano de ángulo pequeño Apilamiento Bordes de macla (gemelación)

### 1.5.1.1 Defectos térmicos

Los átomos actúan, en primera aproximación, como pequeños osciladores armónicos cuya amplitud de vibración crece con la temperatura. Pero estas vibraciones no son cualesquiera, ya que los átomos no son independientes unos de otros: cualquier pequeño desplazamiento de un átomo se transmite a los átomos vecinos, de tal manera que las vibraciones se propagan como ondas, ya sea que se trate de vibraciones debidas a una acción mecánica, acústica o térmica. En el caso de la transmisión del calor, las ondas creadas por la agitación térmica tienen frecuencias más elevadas que las debidas a una acción mecánica o acústica. De todos modos, al igual que en el caso de las ondas sonoras, sus frecuencias no son cualesquiera: únicamente ciertas frecuencias están permitidas; cada una de estas formas de vibración recibe el nombre de fonón y está caracterizada por un energía propia  $h\nu$ , que es por tanto cuantificada, por su dirección de propagación y por su polarización (onda transversal o longitudinal). En principio, el espectro de los fonones puede ser calculado si se conocen las fuerzas de cohesión cristalina. Sin embargo, los átomos no son osciladores armónicos perfectos, ya que la energía potencial de un átomo varía más rápidamente cuando los átomos se acercan unos a otros que cuando se separan, debido a las fuerzas de repulsión a corta distancia, que varían con gran rapidez. Esta armonía explica la dilatación térmica de los cristales. También explica el porqué no queda todo reducido a la simple propagación de ondas independientes en el cristal; en otras palabras los fonones no tienen un recorrido libre infinito, sino que son dispersados inelásticamente por otros fonones. Esto explica que el calor no se transmita instantáneamente a través de un cristal. Dentro de pequeñas regiones, la densidad puede quedar modificada, una o varias partículas pueden ser desplazadas o su energía puede ser modificada; es decir, puede existir creación de defectos electrónicos o atómicos: electrones y huecos en los semiconductores, vacancias o átomos intersticiales, e incluso cambio de fase por modificación local de la estructura reticular o por reunión de átomos de impurezas.

### 1.5.1.2 Defectos electrónicos.

Muchas veces, en vez de considerar los electrones en los puestos ocupados de una banda, resulta más cómodo considerar los vacíos en los puestos desocupados de esta misma banda. Cuando un electrón pasa a un estado de energía más elevado, se crea simultáneamente un vacío o hueco  $h^+$ . Este tipo de defecto es fundamental por lo que respecta a las propiedades de los semiconductores. Cuando el electrón y el correspondiente hueco quedan ligados a un sitio de la red, el defecto recibe el nombre de excitón.

### 1.5.1.3 Defectos atómicos puntuales

Los defectos puntuales o de punto son discontinuidades de la red que involucran uno o varios átomos como se muestra en la Figura 1.9. Se produce un hueco o vacante cuando se pierde un átomo en un nodo normal. Las vacancias se producen en la estructura cristalina durante la solidificación, a elevadas temperaturas, o como consecuencia de un daño por radiación. Normalmente, menos de un punto de la red por cada millón contiene una vacancia a temperatura ambiente. Un defecto intersticial se forma cuando se inserta un átomo adicional en la estructura de la red en un lugar que no es un nodo normal, o sea en el intersticio. Un defecto sustitucional se introduce cuando un átomo de la red es reemplazado por un tipo diferente de átomo. El átomo sustitucional se aloja en el nodo normal original. Tanto el defecto intersticial como el sustitucional se presentan en los materiales como impurezas e inclusive pueden ser intencionalmente introducidos como elementos de aleación. El número de estos defectos es normalmente independiente de la temperatura. Un defecto Frenkel es una pareja de vacancia-intersticial formada cuando un ión salta de un vértice normal a un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia.

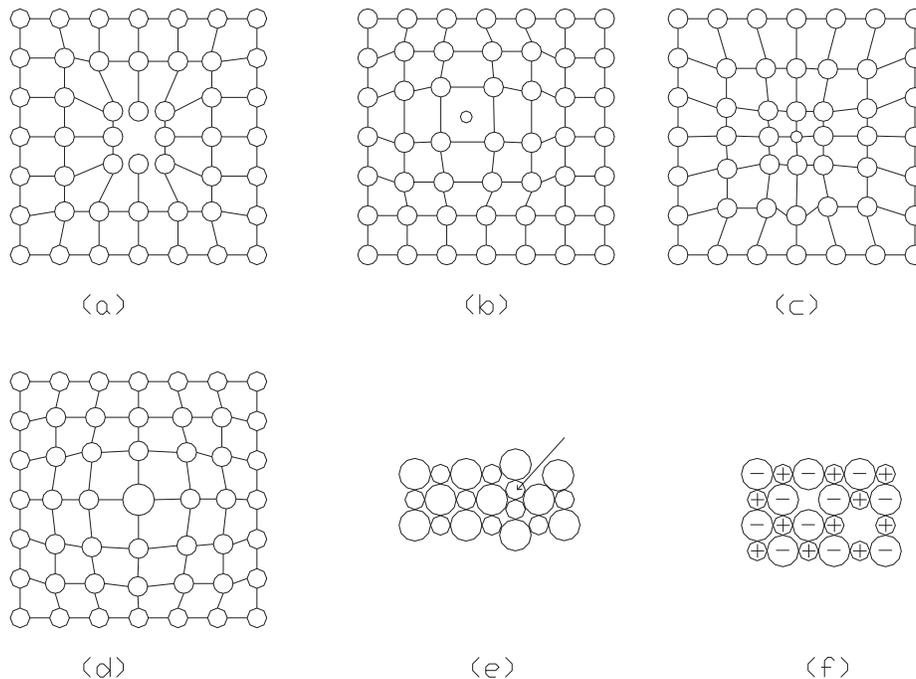


Figura 1.9. Defectos puntuales: (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo sustitucional pequeño (d) átomo sustitucional grande, (e) defecto de Frenkel, y (f) defecto de Schottky. Todos estos defectos alteran el ordenamiento de los átomos circundantes.

El defecto Schottky es un par de vacantes dentro de un material con enlace iónico. A fin de mantener una carga igual en el cristal, tanto el anión como el catión deben haber salido de la red. Los defectos puntuales distorsionan el acomodamiento perfecto de los átomos circundantes. Cuando se tiene una vacancia o un pequeño átomo sustitucional, los átomos circundantes se colapsan hacia el defecto puntual, expandiendo los enlaces entre los átomos cercanos y produciendo un campo de esfuerzos de tracción. Un átomo intersticial o sustitucional grande empuja los átomos circundantes, produciendo un campo de esfuerzo de compresión. En cualquier caso, el efecto se difunde.

HuaqingZhu, ZhangfengQin[36] estudiaron la estabilidad térmica, la capacidad de almacenamiento de oxígeno debida al par REDOX del  $\text{CeO}_2$  que provoca vacancias dentro de la estructura de la  $\text{TiO}_2$ , demostraron que la actividad catalítica de los catalizadores pueden ser mejorada drásticamente.

Shaoxia Yang, WanpengZhu [37] demostraron que en la oxidación catalítica de fenol en aire húmedo, el  $\text{TiO}_2$  no muestra una buena actividad catalítica. Por otro lado, el hecho de que  $\text{Ti}^{+4}$  (radio iónico 0.68 Å) tiene un radio iónico más pequeño que el del  $\text{Ce}^{+4}$  (radio iónico 1.01 Å), lo indica que el  $\text{Ce}^{+4}$  en la red del  $\text{CeO}_2$  podría ser sustituido por el  $\text{Ti}^{+4}$ , por lo que una solución sólida podría formar, y mejorar las propiedades de  $\text{CeO}_2$  puro.

HuaqingZhu, ZhangfengQin, WenjuanShan [38] estudiaron la oxidación de CO a baja temperatura sobre  $\text{Pd/TiO}_2$ ,  $\text{Pd/CeO}_2$  y  $\text{Pd/CeO}_2\text{-TiO}_2$  con una serie de calcinación y reducción como tratamientos previos. Concluyeron que el catalizador la actividad de todos los catalizadores se puede mejorar por la pre-reducción. Esto es explicado porque el CO es adsorbido en las especies paladio y también puede interactuar con la superficie del enrejado de iones de oxígeno en el  $\text{CeO}_2$  u oxígeno activado por las vacancias de aniones cerca  $\text{Ce}^{+3}$ .

Mohamed y colaboradores [39] estudiaron el sistema de  $\text{Mo/ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ ). Ellos fueron capaces de demostrar que  $\text{MoO}_3$  fue muy bien dispersado en la superficie del  $\text{ZrO}_2$  dopado con  $\text{CeO}_2$ , gracias a los defectos que se forman en la red  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ . Además, las especies de molibdeno adoptaron principalmente estructura tetraédrica sobre la superficie de  $\text{ZrO}_2$  dopado con  $\text{CeO}_2$  y no sobre la estructura del  $\text{ZrO}_2$  sin dopar.

Mohamed y sus colaboradores. [40] reportaron un estudio sobre el efecto del dopaje  $\text{CeO}_2$  sobre las características físico-químicas de óxidos de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ . Para comprender el mecanismo de su acción catalítica y predecir la actividad, así como la selectividad del sistema  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , así como la cantidad y fuerza de sitios ácidos expuesto en tales superficies, ya que estos son provocados por vacancias de oxígeno debido al dopaje con  $\text{CeO}_2$ . Esto permitió la activación por efecto del  $\text{CeO}_2$  en catalizadores de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , que se utilizan para catalizar las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos.

## 1.6 Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que normalmente es un semiconductor, de fotones de luz, visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía de la brecha prohibida (band gap) del semiconductor,  $E_{\text{gap}}$  (diferencia de energías entre el mínimo de la banda de conducción  $E_c$  y el máximo de la banda de valencia  $E_v$  en un semiconductor). Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos. En esta interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

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

El proceso de destoxificación mediante fotocatalisis heterogénea, consiste en la utilización de la parte más energética del espectro (longitud de onda inferior a 400 nanómetros) para provocar una reacción de oxidación muy energética. Esto tiene lugar cuando dicha radiación ultravioleta activa un semiconductor tal como  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, un sistema fotocatalítico consiste en partículas de semiconductor suspendidas en un disolvente, normalmente agua, que cuando son iluminadas por la radiación solar o luz artificial se fotoactivan provocando una serie de reacciones de reducción y oxidación. Un semiconductor contiene una banda de valencia, completa de electrones y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina energía de banda prohibida y con radiación ultravioleta, que posee la suficiente energía, provocan pares electrón/hueco, en el caso del  $\text{TiO}_2$ . El hueco es formado por el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, facilitando reacciones de oxidación-reducción en la superficie del fotocatalizador como se ilustra en la Figura 1.10.

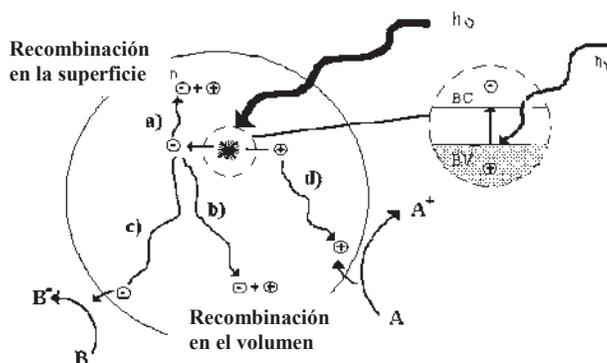


Figura 1.10. Procesos que ocurren en la superficie de un semiconductor bajo radiación.

La actividad sensibilizadora del  $\text{TiO}_2$  se realiza en suspensión, por lo tanto, se dice que es en fase heterogénea. El  $\text{TiO}_2$  no sufre transformaciones químicas comportándose como un catalizador y por tal razón la fotodegradación sensibilizada con  $\text{TiO}_2$  se denomina fotocatalisis en fase heterogénea.

Algunos métodos para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos son los siguientes:

- Modificación del semiconductor: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor [41,42]. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.
- Uso de un sistema de semiconductores acoplados: la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos [43]. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.
- Uso de fotocatalizadores soportados, aunado a la aplicación de potenciales eléctricos: de tal forma que se separen las reacciones anódicas y catódicas, lo cual reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco.

### 1.6.1 Fotosensibilizadores.

La fotosensibilización es la transferencia de energía de una molécula excitada fotoquímicamente a un aceptor para formar especies reactivas. La fotosensibilización es un proceso de destrucción de contaminantes que ha dado excelentes resultados. Los fotosensibilizadores son compuestos inorgánicos ( $\text{Fe}^{+3}$ , nitratos, nitritos,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultra violeta y producen especies altamente reactivas, tales como radicales libres ( $\text{HO}^0$ ), el anión superóxido ( $\text{O}_2^0$ ), etc. Estas especies atacan a los compuestos orgánicos descomponiéndolos rápidamente, muchas veces hasta una completa mineralización del contaminante. Los fotosensibilizadores de interés ambiental son los que absorben por arriba de 290 nm. Los materiales semiconductores se pueden usar para fotosensibilizar la degradación de compuestos orgánicos, pero ambientalmente solamente unos pocos son apropiados para la fotosensibilización, debido a que los otros no cumplen con alguno de los requisitos indispensables que son:

- Ser fotoactivo en la región espectral de la luz solar.
- Ser biológica y químicamente inertes.
- Ser fotoestables
- Económicos

Así,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CdSe}$  son materiales semiconductores, pero algunos de estos semiconductores no son efectivos en la mineralización, aunque puedan llevar a cabo la degradación del compuesto inicial. El  $\text{CdS}$  es altamente fotoactivo, pero es propenso a la corrosión fotoanódica, y por lo tanto, tan solo es capaz de llevar a cabo las primeras transformaciones sin llegar a la mineralización. Las propiedades electrónicas de los semiconductores están completamente determinadas por los electrones ( $e^-$ ) que son excitados a la banda de conducción, los cuales se ubican en los niveles más cercanos al nivel de más baja energía en dicha banda, mientras que los huecos ( $h^+$ ) se ubican en niveles energéticos muy cercanos al máximo de la banda de valencia.

### 1.7 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Desde el descubrimiento de la división del agua fotoinducida por  $\text{TiO}_2$ , por Fujishima y Honda en la década de 1970 [44], los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  han traído una gran atención como materiales alternativos para ayudar en la purificación del agua y el aire [45-51]. Como ya se ha mencionado, la fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de

estos fotosensibilizadores tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [52,53,54,55,56-61]. Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación (véase la Figura 1.11) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par  $e^-/h^+$ ) [53].

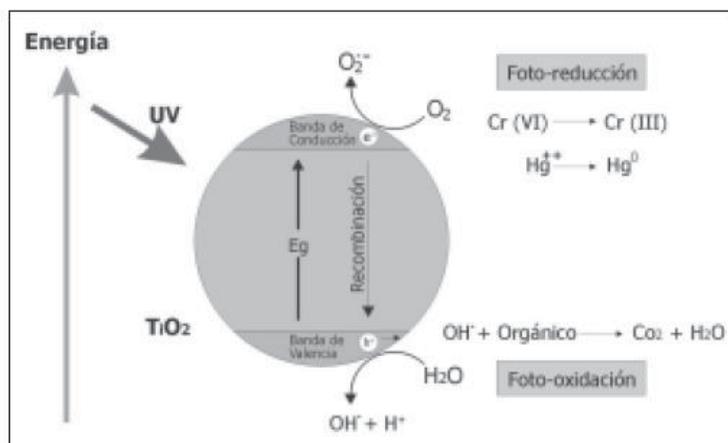
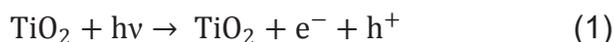
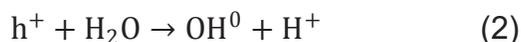


Figura 1.11. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada se cree que el radical  $\text{OH}^\bullet$  es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del  $\text{TiO}_2$  el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos ( $h^+$ ) producidos en la banda de valencia del semiconductor. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , en forma de anatasa, cuando se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos  $h^+$  en la banda de valencia (Reacción 1). [52, 54, 59, 62]



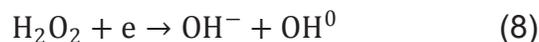
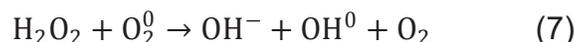
En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida (Reacción 2) como con grupos  $\text{OH}^-$  (Reacción 3) para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (Reacción 4) y peróxido de hidrógeno (Reacción 5).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo  $OH^0$  generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (Reacción 9).



### 1.7.1 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con $TiO_2$ .

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación se presentan los más importantes:

- Longitud de onda e intensidad de la luz: El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de  $TiO_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, son menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzcan en la superficie de la

partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada. [63, 52, 54, 64-65]

- El catalizador: Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado. [52, 54] La utilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, debido al reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación. [52, 54]

- Efecto del oxígeno: Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aereación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea [52, 54]. El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente [53, 54].

- Temperatura y pH: La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando  $\text{TiO}_2$  a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $\text{TiO}_2$  debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el  $\text{TiO}_2$  (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada. [52, 65, 66, 67]

- Calidad del agua a tratar: La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de destoxificación. [52, 54] En lo que respecta al uso de diferentes fuentes de radiación, las investigaciones iniciales de los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea, se hicieron con reactores de lámparas UV debido a que de esta manera se podrían controlar las condiciones experimentales, además de que representaban radiaciones continuas en longitudes de onda deseadas. El hecho de que las fuentes artificiales de luz proporcionen radiación continuamente en las longitudes de onda deseadas, hizo que en muchas ocasiones se prefiriera esta fuente de luz a la solar, pero la idea de que se pudiera disponer de radiación UV sin costo ha propiciado las investigaciones con luz solar; sin embargo, el uso comercial actual de reactores con fuentes artificiales de luz UV se restringe a sistemas homogéneos. [68, 52]

### **1.7.2 Ventajas de la Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ como catalizador.**

A la hora de aplicar este método de oxidación avanzada, se cuenta con una serie de ventajas que lo hacen significativamente singular [54].

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua,  $\text{CO}_2$  y simples ácidos inorgánicos.
- El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilospoliclorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

### 1.7.3 El TiO<sub>2</sub> como bactericida.

Recientemente, la oxidación total de células de *Escherichiacoli* se ha demostrado en el laboratorio [26]. Las especies reactivas del oxígeno generadas por la reacción fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> causa varios daños a los organismos vivos. En 1985 Matsugana y colaboradores informaron por primera vez del efecto bactericida del TiO<sub>2</sub> [70]. Desde entonces, el trabajo de investigación sobre el poder bactericida del TiO<sub>2</sub> ha sido probado en un amplio espectro de organismos, incluyendo virus, bacterias, hongos, algas, células cancerosas [71, 72] una revisión reciente de esta investigación ha sido publicada por Blake y colaboradores [73]. En un estudio inicial, una disminución de la coenzima intracelular A(CoA) se detectó en las células de varios microorganismos tratados con TiO<sub>2</sub> [70, 74]. La oxidación directa de A(CoA) que inhibe la respiración celular fue el primer mecanismo propuesto por Matsugana y colaboradores en la eliminación de microorganismos. [70]. Sin embargo, la participación de la pared celular y la membrana citoplásmica en la muerte celular no se tiene en cuenta hasta que Saito y colaboradores mostraron que la pared celular del *Streptococcusobrinus* HTA se rompió parcialmente después de que las células se habían sometido a tratamiento fotocatalítico con TiO<sub>2</sub> durante 60 minutos. Un segundo modo de eliminación de microorganismos fue propuesto por Saito y colaboradores, ellos propusieron que la causa fue un trastorno significativo de la permeabilidad celular y la descomposición de la pared celular [75].

Sakai y sus colaboradores [76] demostraron que el tratamiento de las células cancerosas con TiO<sub>2</sub> y luz cercana al ultravioleta indujo un aumento significativo de los iones de calcio intracelular. Por lo tanto, la envoltura celular puede ser un objetivo importante de los daños inducidos por las reacciones fotocatalíticas en las células procariontas y eucariotas. Las macromoléculas intracelulares como los ácidos nucleicos pueden ser un objetivo potencial también [77]. Recientemente, Sunada y colaboradores [78] demostraron la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en la inactivación de la endotoxina de la *E. coli*, que es un componente integral de la membrana externa de las bacterias Gram negativas. Este hallazgo sugiere que el daño de la pared celular podría tener lugar antes de la lesión de la membrana citoplasmática. Algunos investigadores también informaron que no hubo diferencia significativa entre el tiempo necesario para la muerte de bacterias Gram negativas o Gram positivas, aunque el primero tiene una pared celular gruesa. Sin embargo los modos propuestos no describen el daño progresivo a los varios componentes de la envoltura celular y como su destrucción habría contribuido a la muerte celular en general.

## 1.8 Métodos de deposición de películas.

En la actualidad existen varios métodos para la deposición de materiales en forma de película sobre diferentes sustratos. Actualmente el uso de películas es de gran importancia ya que ayudan a evitar problemas como: desgaste por fricción, oxidación, corrosión, propiedades superficiales o para que tengan ciertas propiedades específicas como es el caso de catalizadores y películas cerámicas para aplicaciones optoelectrónicas, memorias, sensores. En este apartado, se presentan las dos técnicas utilizadas en este trabajo de investigación las cuales son pulverización catódica (sputtering) y deposición electroforética (EPD).

### 1.8.1 Pulverización catódica (sputtering)

La pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputtering) es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Este es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas. La pulverización catódica es causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones entre ellos. Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar). Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("sputteryield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones, y así conseguir unas condiciones de pulverización óptimas. Entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco. Los átomos pulverizados, aquellos expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara. El diagrama de este equipo se muestra en la Figura 1.12.

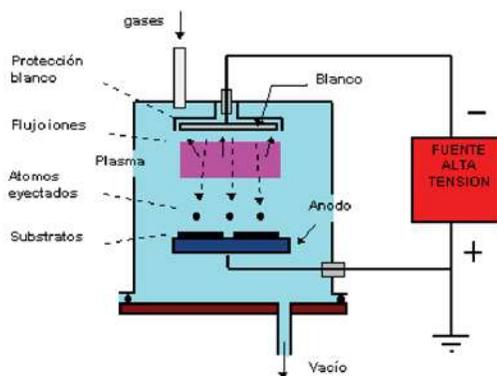


Figura 1.12. Diagrama del proceso de pulverización catódica.

### 1.8.2 Deposición electroforética (EPD).

La deposición electroforética es un proceso de conformado particularmente sencillo en el que, al hacer pasar una corriente a través de una suspensión coloidal o una disolución, se obtienen recubrimientos sobre materiales conductores, el diagrama de este proceso se muestra en la Figura 1.13.

La mayor parte de los materiales orgánicos y minerales pueden ser procesados por electrodeposición, la mayor dificultad que se presenta es la selección del vehículo líquido y el ajuste de las condiciones experimentales al sistema seleccionado. En el conformado por vía líquida el éxito del proceso radica en la preparación de suspensiones estables de determinadas características eléctricas. En este sentido el uso de vehículos orgánicos presenta grandes ventajas, ya que evitan en gran medida los procesos electrolíticos que tienen lugar en el entorno del electrodo, y que por tanto afectan a la homogeneidad y posible contaminación del recubrimiento. No obstante, el uso de orgánicos supone el encarecimiento de un proceso que se caracteriza por sus ventajas económicas y ecológicas. Por ello, los procesos de electroforesis a partir de medios acuosos, están recibiendo una creciente atención dadas las enormes posibilidades para su implementación en ciclos de producción de una amplia gama de materiales, como de hecho ocurre en la obtención de recubrimientos de arcillas y esmaltes. Dentro del proceso de deposición electroforética se llevan a cabo dos fenómenos: la electroforesis y la deposición los cuales serán descritos a continuación.

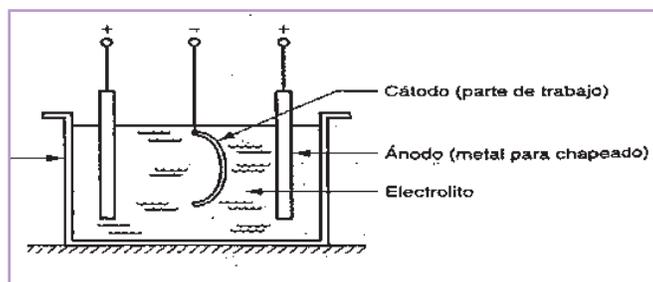


Figura 1.13. Electrodeposición.

### 1.8.2.1 Electroforesis.

La EPD se basa en el movimiento, en el seno de un líquido, de partículas cargadas, originado al aplicar un campo eléctrico sobre una suspensión coloidal estable. Este fenómeno electrocinético recibe el nombre de electroforesis, y está directamente relacionado con las propiedades electroquímicas superficiales que adquieren las partículas cuando se hallan inmersas en un medio líquido. En general, las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente. Las reacciones superficiales, y por tanto, el signo de la carga superficial de un polvo cerámico en suspensión acuosa dependen del pH del medio [79].

Alrededor de la partícula cargada se crea una doble capa iónica según establece la teoría de Stern [80]. Esta teoría propone que la partícula cargada superficialmente genera un potencial superficial  $\psi_s$ , debido a lo cual atrae iones de signo contrario o contraiones. Los contraiones rodean la partícula formando una monocapa fuertemente adherida a la superficie de la misma, que recibe el nombre de capa rígida. Alrededor de esta monocapa, se crea una nube de iones de ambos signos que forman la capa difusa, en la que la concentración de contraiones va decreciendo al ir aumentando la distancia a la superficie de la partícula. De esta forma se mantiene la neutralidad electroquímica del sistema, ya que el potencial superficial desarrollado por la partícula cerámica en suspensión se compensa a medida que nos alejamos de su superficie por el efecto de la doble capa, tal y como lo muestra la Figura 1.14.

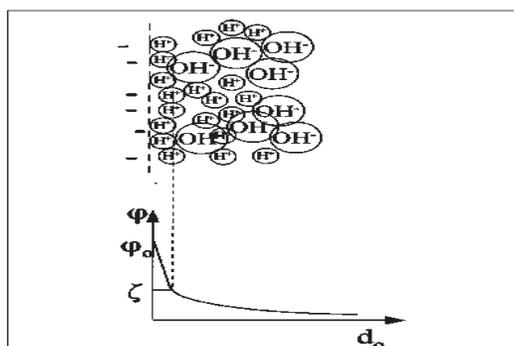


Figura 1.14. Esquema de la doble capa eléctrica y la variación del potencial.

La estabilidad electroquímica de las partículas viene determinada por la interacción partícula-líquido (doble capa) y partícula-partícula (interacción entre las dobles capas desarrolladas por las partículas) [79,80]. La Figura 1.15 representa la variación de la energía potencial de interacción ( $V_T$ ) entre partículas en función de la distancia entre ellas, considerando solo la actuación de fuerzas de atracción ( $V_A$ ) y de repulsión ( $V_R$ ) electrostáticas. En la figura se observa que la curva energía potencial neta tiene dos mínimos que reflejan comportamientos típicos de las suspensiones: coagulación y floculación. A distancias cortas predominan las fuerzas de atracción entre partículas, dando lugar a un mínimo primario, en el que las partículas cargadas entran en contacto unas con otras de forma irreversible, lo que produce la coagulación de la suspensión. A medida que la distancia entre partículas aumenta, predominan las fuerzas de repulsión. En este punto la gráfica presenta un pico o barrera de energía, en la que la repulsión entre partículas es máxima. A mayor distancia las fuerzas de atracción dominan de nuevo sobre las de repulsión, pero aunque las partículas se atraen mutuamente no entran en contacto directo, quedando una película de líquido entre ellas como resultado de una unión débil y reversible. Este último efecto está representado en la curva de energía total como un mínimo secundario, no siempre presente, en el que tiene lugar el fenómeno de floculación.

La máxima estabilidad de la suspensión viene determinada por el punto de máxima repulsión entre partículas, directamente relacionado con la formación de sus dobles capas. De forma experimental se puede evaluar a través del potencial zeta o potencial electrocinético  $\zeta$ , que es el valor del potencial medido en el plano de cizalla entre la capa rígida y la capadifusa de la doble capa (Figura 1.15).

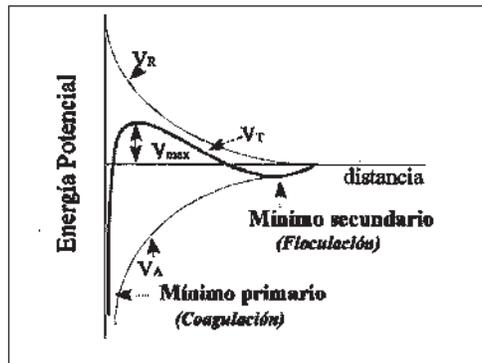


Figura 1.15. Potencial de interacción entre partículas en función de la distancia entre ellas.

En consecuencia, al hacer pasar una densidad de corriente determinada a través de una suspensión estable, se crea un campo eléctrico tangencial a la superficie cargada de las partículas, ejerciendo una fuerza en las dos porciones de la doble capa. La superficie cargada y la capa de iones unidos rígidamente a ella, tienden a moverse en función del signo de su potencial (potencial zeta), según la dirección del campo creado, mientras que los iones que están fuera de la superficie de cizalla (capa difusa) tienden a orientarse en sentido opuesto, tal y como se representa en la Figura 1.16, para una partícula cargada negativamente en superficie.

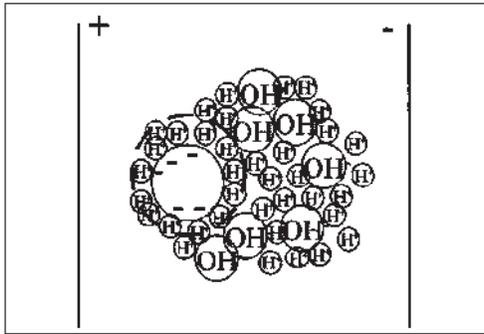


Figura 1.16. Esquema de la distorsión de la doble capa durante la electroforesis de las partículas.

En conclusión, para asegurar un flujo de partículas uniforme y potencialmente depositables sobre un sustrato se debe tener en cuenta:

- que la suspensión sea suficientemente estable, dotando a las partículas de una elevada movilidad electroforética.
- que el campo eléctrico creado sobre la suspensión sea homogéneo, en función de la geometría del sistema, y lo suficientemente elevado para hacer que las partículas se muevan en la dirección deseada, aplicando la densidad de corriente adecuada.

El volumen de partículas depositadas es directamente proporcional a la intensidad de corriente circulante y al tiempo. Este es el método de deposición que será utilizado para la fabricación de las películas de los sistemas  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  así como de los sistemas mixtos, ya que ha dado excelentes resultados en la deposición de películas cerámicas quedando perfectamente adheridas al sustrato y sin segregación en el caso de sistemas mixtos. Este método de conformado viene siendo objeto de estudio desde la década de los 40 [81-83], siendo ya conocido desde tiempo atrás en pulvimetalurgia. El interés que ha suscitado la EPD en los últimos años se debe fundamentalmente a que es una técnica versátil, económica y reproducible, en base a las innumerables posibilidades de diseño y a la simplicidad del equipo necesario.

### 1.8.2.2 Deposición.

El segundo proceso que tiene lugar durante el conformado es la deposición de las partículas sobre el electrodo por acción de un campo eléctrico (Figura 1.16). Para que las partículas se depositen formando una capa compacta con cohesión interna, la suspensión debe hacerse inestable en el entorno del electrodo. La pérdida de estabilidad se traduce en la disminución del espesor de la doble capa de las partículas que llegan al entorno del electrodo, permitiendo la suficiente aproximación entre ellas como para que predominen las fuerzas de atracción de Van der Waals, forzando así a la coagulación del sistema. En la formación del depósito sobre el electrodo intervienen varios fenómenos paralelos en relación a la suspensión propiamente dicha, la distorsión que sufre la doble capa al desplazarse la partícula en el líquido, el aumento del contenido en sólidos por acumulación de partículas cerca del electrodo y la reformación de las moléculas del electrolito y de los aditivos, son los principales responsables de la pérdida de estabilidad de la suspensión y, por tanto, de la formación del depósito [84]. No obstante, según la teoría DLVO (Debe su nombre a los científicos que la postularon: los soviéticos Derjaguin y Landau y los holandeses Verwey y Overbeek en la década de los 40), la coagulación de las partículas viene determinada por la fuerza de interacción necesaria para superar la barrera de energía de repulsión (Figura 1.17) [85]. En la Figura 1.16 se muestra un esquema de balance de fuerzas que actúan sobre las partículas para forzar su coagulación en el entorno del electrodo. A la fuerza de interacción electrostática (FT) que actúa sobre las partículas se suma la fuerza electroforética (FE) derivada del campo eléctrico aplicado a la suspensión.

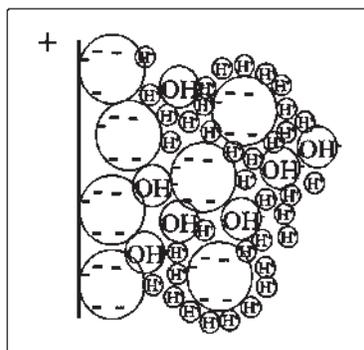


Figura 1.17. Esquema de la deposición de las partículas en el electrodo.

En consecuencia, en un sentido estricto, el mecanismo de deposición propiamente dicho se basa en la pérdida de estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con cohesión interna. Es en la relajación de la doble capa donde intervienen procesos de transferencia de carga típicos de las reacciones de interacción eléctrica de la materia. La elección de un determinado sistema, como el tipo de electrodo utilizado (metálico, semiconductor, etc.) o el medio en el que se suspenden las partículas (orgánico o acuoso), puede dar lugar a varios mecanismos que favorezcan la descarga de la doble capa.

### 1.9 Método de las transiciones indirectas.

La determinación de los valores de energías prohibidas de las películas del sistema  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  es de suma importancia para entender su actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible. Por ello se empleará el método de transiciones indirectas.

Los valores más precisos de la banda prohibida de energía se obtienen por absorción óptica [86-90]. En la Figura 1.18, el umbral de la absorción óptica continúa a la frecuencia  $\omega_g$  determina el salto de energía  $E_g = \hbar \omega_g$ . En los procesos de absorción directa el cristal absorbe un fotón y se forma un par electrón-hueco. En los procesos de absorción indirecta, el mínimo de la banda prohibida de energía de la estructura de bandas lleva consigo electrones y huecos separados por un vector de onda  $k_c$ . En este caso, una transición directa de un fotón a la energía de brecha mínima, no puede satisfacer los requisitos de conservación del vector onda, porque los vectores de onda del fotón son despreciables frente a  $k_c$ , en los valores de la energía que interesan.

Pero si en el proceso se crea un fonón de vector de onda  $K$  y frecuencia  $\Omega$ , entonces se tiene:

$$K(\text{fotón}) = k_c + K \approx 0 ; \hbar \omega = E_g + \hbar \Omega \quad (1.1)$$

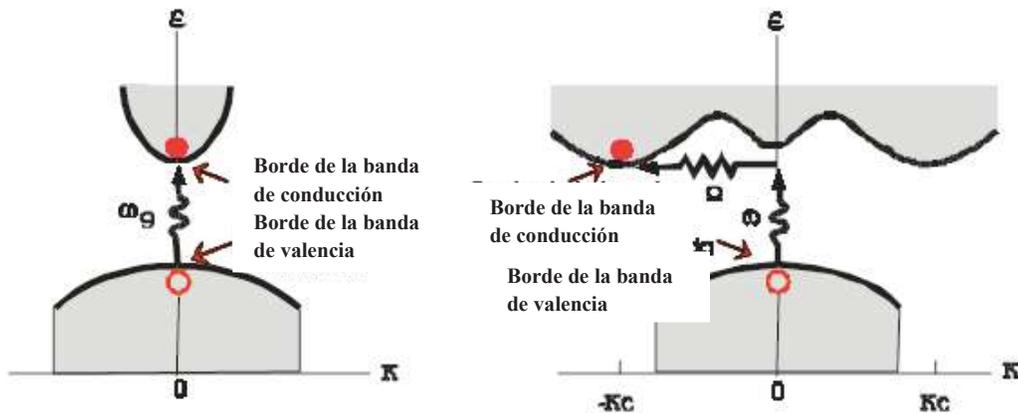


Figura 1.18. Método de las transiciones indirectas.

Como lo exigen las leyes de la conservación, la energía del fonón,  $\hbar \Omega$ , sea en general mucho menor que  $E_g$ : un fonón, aunque tenga un gran vector de onda, es una fuente poco costosa de momento, ya que las energías características de los fonones son pequeñas ( $\approx 0,02$  a  $0,05\text{eV}$ ) en relación con la banda prohibida de energía. Si la temperatura es tan elevada para que el fonón necesario sea

excitado térmicamente en el cristal, es también posible que se tenga un proceso de absorción del fotón. La banda prohibida puede también deducirse de la dependencia de la conductividad con la temperatura, o de la concentración de portadores en la zona intrínseca, pero únicamente las medidas ópticas determinan si la banda prohibida es directa o indirecta. Es sabido que para semiconductores puros, como el Si y el Ge, los bordes de banda están conectados por una transición indirecta. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, para el caso de una transición óptica indirecta, se tiene que:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A_i(h\nu - E_g) \quad (1.2)$$

Donde:

$\alpha$  es la absorbancia, unidades arbitrarias.

$h\nu$  es la energía del fotón, eV.  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

$A_i$  es un parámetro independiente de la energía del fotón, para las transiciones respectivas, eV.

$E_g$  es la brecha de energía prohibida (band-gap), eV.

La determinación de  $h\nu = E$ , se hace utilizando la siguiente ecuación:

$$h\nu = E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

Donde:

$E$  = energía del fotón, eV.

$h$  = constante de Planck =  $6.34 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ .

$c$  = velocidad de la luz en el vacío =  $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

$\lambda$  = longitud de onda, m.

Por lo tanto, la ecuación 1.2 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$(\alpha E)^{1/2} = A_i(h\nu - E_g) \quad (1.4)$$

Si se grafica  $(\alpha E)^{1/2}$  vs  $E$ ,  $E_g$  puede determinarse como la intersección de  $(\alpha E)^{1/2} = 0$ , en la gráfica correspondiente por extrapolación de una región aparentemente lineal [86].

### 1.10 Microbiología.

En el presente apartado se presentan brevemente los fundamentos relacionados con la parte microbiológica del trabajo de investigación: bacterias, medios de cultivo e identificación de bacterias.

### **1.10.1 Bacterias.**

Los microorganismos vivos se dividen actualmente en tres dominios: bacterias (Bacteria), arqueas (Archaea) y eucariontes (Eukarya). En los dominios Archaea y Bacteria se incluyen los organismos procariontes, esto es, aquellos cuyas células no tienen un núcleo celular diferenciado, mientras que en el dominio Eukarya se incluyen las formas de vida más conocidas y complejas (protistas, animales, hongos y plantas). El término "bacteria" se aplicó tradicionalmente a todos los microorganismos procariontes. Sin embargo, la filogenia molecular ha podido demostrar que los microorganismos procariontes se dividen en dos dominios, originalmente denominados Eubacteria y Archaeobacteria, y ahora renombrados como Bacteria y Archaea, que evolucionaron independientemente desde un ancestro común. Estos dos dominios, junto con el dominio Eukarya, constituyen la base del sistema de tres dominios, que constituyen actualmente el sistema de clasificación más ampliamente utilizado en bacteriología [91, 92].

Las bacterias son microorganismos unicelulares que presentan un tamaño de algunos micrómetros de largo (entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$ , por lo general) y diversas formas incluyendo cocos (esferas), basilos (barras) y espirilos (hélices). Las bacterias son procariontes y, por lo tanto, a diferencia de las células eucariotas (de animales, plantas, etc.), no tienen el núcleo definido y presentan orgánulos internos de locomoción. Generalmente poseen una pared celular compuesta de peptidoglicano. Muchas bacterias disponen de flagelos o de otros sistemas de desplazamiento y son móviles. Las bacterias son los organismos más abundantes del planeta. Algunas son ubicuas, se encuentran en todos los hábitats terrestres; crecen hasta en los ambientes más extremos como en los manantiales de aguas calientes y ácidas, en desechos radioactivos, en las profundidades tanto del mar como de la corteza terrestre. Algunas bacterias pueden incluso sobrevivir en las condiciones extremas del espacio exterior. Se estima que se pueden encontrar en torno a 40 millones de células bacterianas en un gramo de tierra y un millón de células bacterianas en un mililitro de agua dulce. En total, se calcula que hay aproximadamente  $5 \times 10^{30}$  bacterias en el mundo [93, 94].

Las bacterias son organismos relativamente sencillos. Sus dimensiones son muy reducidas, unos 2  $\mu\text{m}$  de ancho por 7-8  $\mu\text{m}$  de longitud en la forma cilíndrica (bacilo) de tamaño medio; aunque son muy frecuentes las especies de 0,5-1,5  $\mu\text{m}$ . Carecen de un núcleo delimitado por una membrana aunque presentan un nucleoide, una estructura elemental que contiene una gran molécula circular de ADN. El citoplasma carece de orgánulos delimitados por membranas y de las formaciones protoplasmáticas propias de las células eucariotas. En el citoplasma se pueden apreciar plásmidos, pequeñas moléculas circulares de ADN que

coexisten con el nucleoide, contienen genes y son comúnmente usados por las bacterias en la conjugación. El citoplasma también contiene vacuolas (gránulos que contienen sustancias de reserva) y ribosomas (utilizados en la síntesis de proteínas). Una membrana citoplasmática compuesta de lípidos rodea el citoplasma y, al igual que las células de las plantas, la mayoría posee una pared celular, que en este caso está compuesta por peptidoglicano (mureína). Algunas bacterias, además, presentan una segunda membrana lipídica (membrana externa) rodeando a la pared celular. El espacio comprendido entre la membrana citoplasmática y la pared celular (o la membrana externa si ésta existe) se denomina espacio periplásmico. Algunas bacterias presentan una cápsula y otras son capaces de desarrollarse como endosporas, estados latentes capaces de resistir condiciones extremas. Entre las formaciones exteriores propias de la célula bacteriana destacan los flagelos y los pili. El antibiótico penicilina puede matar a muchas bacterias inhibiendo un paso de la síntesis del peptidoglicano [95,96]. En la Figura 1.19 se presenta la imagen de una célula procariota.

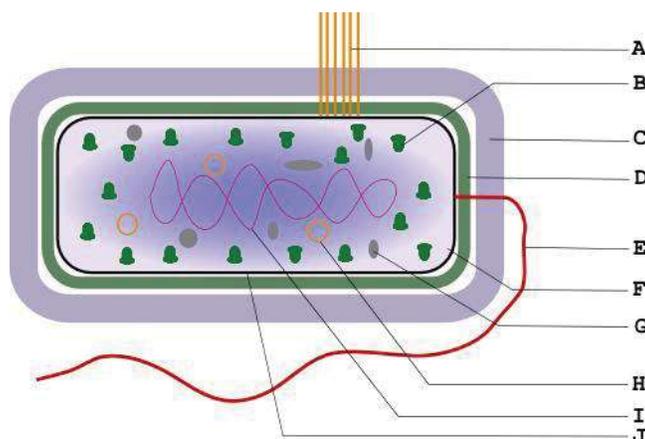


Figura 1.19. Estructura de la célula bacteriana. A-Pili; B-Ribosomas; C-Cápsula; D-Pared celular; E-Flagelo; F-Citoplasma; G-Vacuola; H-Plásmido; I-Nucleoide; J-Membrana citoplasmática.

Existen dos diferentes tipos de pared celular bacteriana denominadas Gram-positiva y Gram-negativa, respectivamente. Estos nombres provienen de la reacción de la pared celular a la tinción de Gram, un método tradicionalmente empleado para la clasificación de las especies bacterianas. Las bacterias Gram-positivas tienen una pared celular gruesa que contiene numerosas capas de peptidoglicano en las que se inserta ácido teicoico. En cambio, las bacterias Gram-negativas tienen una pared relativamente fina, consistente en unas pocas capas de peptidoglicano, rodeada por una segunda membrana lipídica (la membrana externa) que contiene lipopolisacáridos y lipoproteínas [97]. Figura 1.20, estructura de pared celular de una bacteria Gram negativa y Gram positiva.

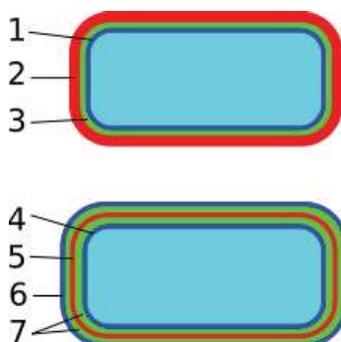


Figura 1.20. Paredes celulares bacterianas. Arriba: Bacteria Gram positiva. 1- membrana citoplasmática, 2-pared celular, 3-espacio periplásmico. Abajo: Bacteria Gram negativa. 4-membrana citoplasmática, 5-pared celular, 6-membrana externa, 7-espacio periplásmico.

### 1.10.2 Identificación de bacterias.

La identificación de bacterias en el laboratorio es particularmente relevante en medicina, donde la determinación de la especie causante de una infección es crucial a la hora de aplicar un correcto tratamiento. Por ello, la necesidad de identificar a los patógenos humanos, ha dado lugar a un potente desarrollo de técnicas para la identificación de bacterias.

La técnica de tinción de membranas de bacterias de Gram, desarrollada por Hans Christian Gram en 1884, ha supuesto un antes y un después en el campo de la medicina, y consiste en teñir con tintes específicos diversas muestras de bacterias en un portaobjetos para saber si se han teñido o no con dicho tinte [98, 99]

Una vez se han adicionado los tintes específicos en las muestras, y se han lavado las muestras pasados unos minutos para evitar confusiones, hay que limpiarlas con unas gotas de alcohol etílico. La función del alcohol es la de eliminar el tinte de las bacterias, y es aquí donde se reconocen las bacterias que se han tomado: si la bacteria conserva el tinte, es una Gram positiva, las cuales poseen una pared más gruesa constituida por varias decenas de capas de diversos componentes proteicos; en el caso de que el tinte no se mantenga, la bacteria es una Gram negativa, la cual posee una pared de una composición diferente. La función biológica que posee ésta técnica es la de fabricar antibióticos específicos para esas bacterias.

Esta tinción es empleada en microbiología para la visualización de bacterias en muestras clínicas. También se emplea como primer paso en la distinción de diferentes especies de bacterias, considerándose bacterias Gram positivas a aquellas que se tornan de color violeta y Gram negativas a las que se tornan de color rojo [100- 102].

El análisis de muestras clínicas suele ser un estudio fundamental por cumplir varias funciones:

- Identificación preliminar de la bacteria causante de la infección.
- Consideración de la calidad de la muestra biológica para el estudio, es decir, permite apreciar el número de células inflamatorias así como de células epiteliales. A mayor número de células inflamatorias en cada campo del microscopio, más probabilidad de que la flora que crezca en los medios de cultivo sea la representativa de la zona infectada. A mayor número de células epiteliales sucede lo contrario, mayor probabilidad de contaminación con flora saprófita.
- Utilidad como control de calidad del aislamiento bacteriano. Las cepas bacterianas identificadas en la tinción de Gram deben corresponder con aislamientos bacterianos realizados en los cultivos. Si se observan mayor número de formas bacterianas que las aisladas, entonces hay que reconsiderar los medios de cultivos empleados así como la atmósfera de incubación.

### 1.10.3 E. coli.

*Escherichiacoli* es un bacilo gram negativo, anaerobio facultativo de la familia *Enterobacteriaceae*, tribu *Escherichia*. Esta bacteria coloniza el intestino del hombre pocas horas después del nacimiento (Figura 1.21) y se le considera un microorganismo de flora normal, pero hay cepas que pueden ser patógenas y causar daño produciendo diferentes cuadros clínicos, entre ellos diarrea. Para determinar el grupo patógeno al que pertenecen Kauffman desarrolló un esquema de serotipificación que continuamente varía y que actualmente tiene 176 antígenos somáticos (O), 112 flagelares (H) y 60 capsulares (K). El antígeno "O" es el responsable del serogrupo; la determinación del antígeno somático y flagelar (O:H) indica el serotipo, el cual en ocasiones se asocia con un cuadro clínico en particular. La serotipificación de E. coli requiere de gran número de antiseros. Como hay pocos laboratorios que la realizan, se prefiere identificar las cepas mediante sus factores de virulencia empleando ensayos in vitro como por ejemplo ensayos de adherencia en células Hep-2 y ensayos de toxigenicidad en células. También se pueden realizar ensayos in vivo, como el asa ligada o la prueba de Sereny, así como ensayos inmunológicos y pruebas de biología molecular, para poner de manifiesto la presencia de fragmentos de genes involucrados en el mecanismo de patogenicidad y que sirvan de marcadores moleculares. Con base en su mecanismo de patogenicidad y cuadro clínico, las cepas de E. coli causantes de diarrea se clasifican en seis grupos: enterotoxigénica (ETEC), enterohemorrágica también conocidas como productoras de toxina Vero o toxina semejante a Shiga (EHEC o VTEC o STEC), enteroinvasiva (EIEC), enteropatógena (EPEC), enteroagregativa (EAEC) y adherencia difusa (DAEC).

- E.colienterotoxigénica: Las ETEC colonizan la mucosa del intestino delgado por medio de pilis o fimbrias que tienen diversas formas denominadas CFA (colonization factor antigens), siendo su principal mecanismo de patogenicidad la síntesis de alguna o ambas enterotoxinas llamadas toxina termolábil (LT) y toxina termoestable (ST).
- E. colienterohemorrágica: Riley describió y relacionó a EHEC con brotes caracterizados por dolor abdominal, diarrea acuosa con sangre y poca o nada de fiebre, cuadro al que se le llamó colitis hemorrágica (CH) y que era debido a la ingestión de carne cruda o mal cocida.
- E.colienteropatógena: EPEC fue el primer grupo que se identificó serológicamente y se asoció con casos de diarrea en infantes, siendo la adherencia su principal factor de patogenicidad. El proceso de adherencia íntima entre la bacteria y la membrana de las células del epitelio intestinal, seguida de la destrucción de la microvellosidad, con polimerización de actina, que lleva a la alteración del citoesqueleto en el sitio de la unión de la bacteria, debido al aumento de los niveles de calcio intracelular y de proteína cinasa C, ha sido denominado adherencia y esfacelamiento (A/E).
- E. colienteroinvasiva: El grupo EIEC y Shigella spp están relacionados genéticamente y bioquímicamente ya que son descarboxilasa negativas, no móviles y lactosa negativas. El mecanismo de patogenicidad de EIEC es la invasión del epitelio del colon; para ello el primer paso es la adherencia de la bacteria a las vellosidades de la mucosa requiriendo de mucinas y adhesinas, para después entrar por endocitosis a la célula, y posterior multiplicación de la EIEC dentro de la célula y diseminación a células adyacentes.
- E. colienteroagregativa: Scaletsky y Nataro encontraron cepas aisladas de pacientes con diarrea, las cuales por serología no correspondían al grupo EPEC pero sí presentaban un patrón característico de adherencia diferente a EPEC y que además eran negativas a la prueba de EAF. En el mecanismo de patogenicidad de EAEC están implicadas la bacteria y diversas moléculas que ella produce; también se sabe que las cepas EAEC tienen la capacidad de incrementar en la mucosa la producción y secreción de moco que atrapa a las bacterias que se autoaglutinan en una fina película en el epitelio intestinal. La producción de moco puede estar relacionada con la capacidad de EAEC para colonizar persistentemente el intestino y causar diarrea. Eslava y colaboradores [103-105] identificaron dos proteínas de alto peso molecular de cepas EAEC, aisladas de niños que murieron de diarrea persistente. Estas proteínas fueron probadas en una ligada de rata observándose vellosidades cortas, hemorragia y necrosis.

- E. coli de adherencia difusa Las cepas de E. coli de adherencia difusa, no forman microcolonias cuando se adhieren a células Hep-2 (2). Se sabe poco de su mecanismo de patogenicidad pero se ha caracterizado una fimbria de superficie, conocida como F1845, involucrada en el fenómeno de adherencia difusa.

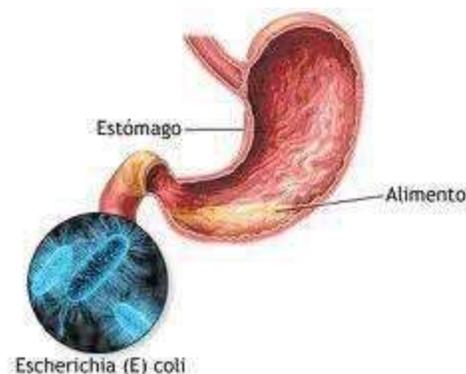


Figura 1.21. Colonización de E. coli en el estómago.

#### 1.10.4 Medios de cultivo.

Uno de los sistemas más importantes para la identificación de microorganismos es observar su crecimiento en sustancias alimenticias artificiales preparadas en el laboratorio. El material alimenticio en el que crecen los microorganismos es el medio de cultivo y el crecimiento de los microorganismos es el cultivo. Se han preparado más de 10000 medios de cultivo diferentes.

Para que las bacterias crezcan adecuadamente en un medio de cultivo artificial se deben reunir una serie de condiciones como son: temperatura, grado de humedad y presión de oxígeno adecuados, así como un grado correcto de acidez o alcalinidad. Un medio de cultivo debe contener nutrientes y factores de crecimiento necesarios y debe estar exento de todo microorganismo contaminante. La mayoría de las bacterias patógenas requieren nutrientes complejos similares en composición a los líquidos orgánicos del cuerpo humano. Por eso, la base de muchos medios de cultivo es una infusión de extractos de carne a la que se añadirán otros ingredientes.

El agar es un elemento solidificante muy empleado para la preparación de medios de cultivo. Se licua completamente a la temperatura del agua hirviendo y se solidifica a 40 grados centígrados. Con mínimas excepciones no tiene efecto sobre el crecimiento de las bacterias y no es atacado por aquellas que crecen en el medio. También se agregan colorantes que actúan como indicadores para detectar, por ejemplo, la formación de ácido o como inhibidores del crecimiento de unas bacterias o de otras (el rojo de fenol se usa como indicador que cambia a rojo en pH básico y amarillo en pH ácido. La violeta de genciana se usa como un

inhibidor ya que impide el crecimiento de la mayoría de las bacterias Gram-positivas).

Clasificación de medios de cultivo.

Según su consistencia:

- Sólidos: llevan una sustancia que se llama agar, que da consistencia sólida y va a ser el soporte de los compuestos necesarios en la nutrición de las bacterias.
- Semisólidos: tienen menos agar, una porción de 0.1% a 0.5%.
- Líquidos: también llamados caldos.

Según su composición:

- Medios sintéticos: que son medios de cultivo de composición conocida o definida, se utilizan muy poco y suelen hacerse para cultivar una especie de determinadas bacterias.
- Medios generales: tienen una composición en la que crecen la mayor parte de los microorganismos. Aportan los componentes nutritivos más comunes para todas las bacterias.
- Medios enriquecidos: son medios generales a los que se les añaden sustancias que aumentan su poder nutritivo y pueden crecer heterótrofos exigentes.

Medios diferenciales: llevan reactivos que nos permiten diferenciar entre todas las bacterias. Por ejemplo Agar Eosina Azul de Metileno es un medio selectivo para coliformes y E. coli.

## CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo en el trabajo de investigación. Se dividió en dos partes: ciencia de materiales y microbiología. Se comenzó con la preparación de las películas para los diferentes sistemas estudiados ( 99%  $\text{TiO}_2$ -1%  $\text{CeO}_2$ , 95%  $\text{TiO}_2$ -5%  $\text{CeO}_2$ , 90%  $\text{TiO}_2$ -10%  $\text{CeO}_2$ , 85%  $\text{TiO}_2$ -15%  $\text{CeO}_2$ , la concentración del sol precursor se hizo en % mol del reactivo precursor) y por último se realizaron las pruebas microbiológicas, para probar la actividad fotocatalítica de las películas.

### 2.1 Preparación de las películas para los diferentes sistemas.

#### 2.1.1 Materias primas.

Los precursores que se utilizaron para la preparación de los soles particulados fueron:

Precursor	Nombre	Marca
$\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$	Butóxido de titanio	Aldrich
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cerio hexahidratado	Aldrich

Solventes
Agua desionizada
Alcohol isopropílico

#### 2.1.2 Deposición de titanio metálico sobre vidrio mediante pulverización catódica.

La deposición de titanio metálico sobre vidrio Corning se realizó mediante pulverización catódica (sputter) modelo INTERCOVAMEX TE12P, sistema de deposición con campana de Pyrex de 12" x 12", base de acero inoxidable, sistema de bombeo turbomolecular, medidor de vacío pirani digital de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, CINVSTAV Querétaro, las condiciones de depósito por pulverización catódica fueron 100W durante 5 minutos, para todas las muestras.

#### 2.1.3 Preparación de soles precursores de $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$ .

- Se mezclan el  $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con alcohol isopropílico, en agitación constante por una hora hasta obtener una mezcla homogénea. Las mezclas de precursores se hicieron en por ciento mol para cada uno de los sistemas estudiados, en la Tabla 2.1 se muestran las claves asignadas a las diferentes muestras sintetizadas en este estudio, de acuerdo a su composición y a la temperatura de calcinación utilizada.

- Se prepara una solución acuosa de hidróxido de amonio, 4% en peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Esta solución se agrega a la mezcla de  $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$  y alcohol isopropílico, se mantiene bajo agitación constante hasta la obtención de un sol.

Tabla 2.1 Clave asignadas a los diferentes sistemas de estudio sintetizados en forma de películas.

TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Temperatura de calcinación (°C)	Clave para el sistema
99%	1%	600	TiCe16
95%	5%	600	TiCe56
90%	10%	600	TiCe106
85%	15%	600	TiCe156
99%	1%	700	TiCe17
95%	5%	700	TiCe57
90%	10%	700	TiCe107
85%	15%	700	TiCe157

#### 2.1.4 Variables de operación.

Se realizaron experimentos previos para poder fijar las variables de operación. Las variables operativas que se utilizaron fueron el voltaje de aplicación que, en todos los casos fue de 8 volts y se estudiaron dos diferentes temperaturas de tratamiento térmico o calcinación para estudiar su efecto en la consolidación y microestructura de las películas, estas fueron 600°C y 700°C.

#### 2.1.5 Deposición Electroforética (EPD).

Se utilizaron como sustratos para llevar a cabo la deposición de las películas los vidrios preparados mediante sputtering con titanio metálico para llevar a cabo la depositación de las películas. La depositación de las películas se realizó en una celda electrolítica formada por un ánodo (vidrios con película de titanio) un cátodo (placa de acero), ambos conectados a una fuente de poder marca Lambda LA-300.

#### 2.1.6 Tratamiento Térmico.

**Para muestras calcinadas a 600 °C.**

Se realizó una rampa de calentamiento que comenzó a temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar 300°C, a esta temperatura se dió una permanencia de 1 hora para evitar la formación de fracturas. Se continuó elevando la temperatura a la misma velocidad de calentamiento hasta alcanzar 600 °C y a esta temperatura se mantuvo por dos horas.

**Para muestras calcinadas a 700 °C.**

Se realizó una rampa de calentamiento que comenzó a temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 400°C, a esta temperatura se dió una permanencia de 1 hora para evitar la formación de fracturas. Se continuó elevando la temperatura a la misma velocidad de calentamiento hasta alcanzar 700 °C, esta temperatura se mantuvo esta temperatura por dos horas. Finalmente se descendió la temperatura en enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

**2.1.7 Caracterización de las películas.**

Las películas sinterizadas se caracterizaron por las técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia RAMAN, microscopía de fuerza atómica (MFA), la actividad fotocatalítica de las películas se probó mediante la eliminación de la bacteria *E. coli* en pruebas microbiológicas que se describirán mas adelante.

- Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se estudió la microestructura de las películas obtenidas, su composición química elemental fue determinada mediante estudios de microanálisis (EDS) en el microscopio electrónico de barrido marca Hitachi-5500 de emisión de campo, del Physics and Astronomy Department of The University of Texas at San Antonio.
- Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó el análisis nanoestructural y cristalográfico de las películas utilizando para ello los microscopios: FEI Technai 200 de PHILIPS del IIM-UMSNH y los equipos JEOL 2010 y JEOL ARM del Physics and Astronomy Department of The University of Texas at San Antonio. Las muestras fueron preparadas tomando una pequeña cantidad de polvo, raspado de las películas que, posteriormente fue dispersado en alcohol isopropílico mediante ultrasonido por 3 minutos. Después se colocó una gota de la suspensión en una rejilla portamuestras de cobre tipo hole con recubrimiento de carbón.

- Mediante microscopía RAMAN se realizó un estudio sobre las diferentes fases cristalinas presentes en las películas.
- Mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica(MFA) utilizando el equipo: VEECO multimode V del Physics and Astronomy Department of The University of Texas at San Antonio se analizó la topografía y rugosidad de las películas sintetizadas.
- Mediante espectrofotometría UV-vis, usando un espectrofotómetro UV-vis marca PERKIN-ELMER, Lambda 35, FM-UMSNH, irradiando las películas con una longitud de onda de 200 a 800 nm, fue posible conocer la transmitancia de las películas, así como su absorbancia. Con los valores de absorbancia, y empleando el método de las transiciones indirectas, fue posible determinar los valores de las brechas de energía prohibidas para las diferentes muestras.

## 2.2 Microbiología.

En esta parte se explica la metodología seguida para la realización de las pruebas de actividad fotocatalítica para las diferentes películas del sistema  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

### 2.2.1 Preparación de cultivos *E. coli* y pruebas de actividad fotocatalítica de las películas.

#### 2.2.1.1 Obtención y aislamiento de la bacteria *E. coli*.

Se recolectaron aguas residuales del Río Grande de la ciudad de Morelia Michoacán a las 7 a.m. evitando así que se altere el pH por la temperatura del día. Se preparó un medio selectivo para la bacteria de *E. coli* el cual fue Agar Eosina y Azul de Metileno, inoculando este con 100  $\mu\text{l}$  del agua residual. Los medios sembrados fueron incubados a 37 °C durante 24 horas. Esto se realizó por triplicado y además se utilizó un control para verificar que no se tiene contaminación en el medio. Posteriormente se realizó una tinción Gram para comprobar que la bacteria crecida en el medio fuera *E. coli*.

A continuación se prepararon dos medios ricos en nutrientes para favorecer el crecimiento bacteriano, el primero para hacer la preparación de cultivos en medio líquido y el segundo para cultivos en medio sólido.

#### 2.2.1.2 Preparación de medios para cultivos líquidos (medio L.B.)

Para 1 litro de medio L.B. se utilizaron los siguientes reactivos.

Extracto de levadura	5.0 gr
Triptona	10.0 gr
NaCl	10.0 gr

Los reactivos anteriores se colocaron en un frasco previamente esterilizado y se disolvieron en 800ml de agua destilada, se ajustó el pH en un rango de 7.5-8 con una solución de NaOH, que se aforó a 1 litro con agua destilada.

#### 2.2.1.3 Preparación de medios para cultivo sólido.

Para preparar un litro, se utilizaron los siguientes reactivos.

Extracto de levadura	5.0 gr
Triptona	10.0 gr
NaCl	10.0 gr
Agar bacteriano	5.0 gr

Los reactivos anteriores se colocaron en un frasco previamente esterilizado y se disolvieron en 795mL de agua destilada, se ajustó el pH en un rango de 7.5-8 con NaOH, se aforó a un 1 litro con agua destilada. Posteriormente se vertieron aproximadamente 20 mL de la solución anterior en cada caja petri. Se dejaron reposar hasta que la solución solidifique, las cajas petri ya estuvieron listas para hacer cultivos posteriormente.

#### **2.2.1.4 Preparación de preinóculo.**

Se hizo un preinóculo de la bacteria E. coli en medio L.B., para tener la bacteria en medio líquido y así poder realizar las pruebas fotocatalíticas. A continuación se explican los pasos que se llevaron a cabo para la preparación del preinóculo.

- Se tomó un matraz de 25 mL.
- Del frasco con medio L.B. previamente preparado se toman 25mL.
- Se tomó una azada de la bacteria E. coli crecida en el medio de Eosina y Azul de Metileno.
- Se inocula en 25 ml medio L.B. El matraz se llevó a la incubadora con agitación por 24 horas a 37°C y 120 rpm.

#### **2.2.2 Experimentos para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas.**

##### **2.2.2.1 Preparación de inóculo para realización de curva de crecimiento de la bacteria E. coli.**

Una vez que se tiene la bacteria E. coli en medio líquido, el siguiente paso es la realización de la curva de crecimiento de la bacteria E. coli para poder establecer tiempos apropiados para iniciar las pruebas fotocatalíticas.

Los pasos que se siguieron fueron los siguientes:

- Se tomó 1 matraz de 25 mL.
- Se agregó 24.7 mL de medio L.B. mas 300 µl de preinóculo.
- Se llevó el matraz a la incubadora a 37 °C y 120 rpm.
- Se tomaron lecturas de densidad óptica (D.O.) en un espectro fotómetro de UV visible cada media hora, tomando una alícuota de 0.5 mL.
- Las mediciones terminaron cuando ya no se observó un aumento significativo en las lecturas de D.O.

### 2.2.2.2 Preparación de inóculos para pruebas fotocatalíticas.

Una vez realizada la curva de crecimiento, el siguiente paso fue la preparación de los inóculos para cada uno de los sistemas.

Los pasos que se siguieron fueron los siguientes:

- Se tomaron 6 matraces de 100 mL uno para cada sistema y uno más para el control (al matraz de control no se le introdujo vidrio con recubrimiento).
- Se agregaron 24.7 mL de medio L.B. mas 300  $\mu$ l de preinóculo a cada uno de los matraces.
- Se llevaron los matraces a la incubadora a 37 °C y 120 rpm.
- Se dejó crecer la bacteria hasta alcanzar una D.O. de 0.3 (es el punto en el cual la bacteria está en su fase exponencial de crecimiento). Este punto se toma como tiempo cero para comenzar las pruebas fotocatalíticas.
- Se introducen los vidrios de los diferentes sistemas en los matraces. Los vidrios fueron previamente irradiados con luz visible, durante un tiempo de 30 minutos. Esto se hace para activar las películas, antes de introducirlos en los matraces con los inóculos.
- Se hace una dilución secuencial del inóculo inicial para cada sistema hasta alcanzar una dilución de 1:5000. Esta disolución se determinó al momento de hacer la curva de crecimiento, ya que en ella se analizó a cual dilución se podían cuantificar de forma más clara y precisa las UFC's.
- Se toman 3 cajas petri(previamente temperado 30 min en campana de flujo) con medio L.B. sólido previamente preparado para cada uno de los sistemas (esto se hace para hacer las mediciones por triplicado). Se toman 10  $\mu$ l de la disolución 1:5000 para cada uno de los diferentes sistemas y se depositan sobre las cajas petri con el medio L.B. sólido. Esto se hizo cada treinta minutos para todos los sistemas.
- Todas las cajas petri se etiquetaron y se llevaron a la incubadora a 37 °C y 120 rpm por 24 horas.
- Transcurridas las 24 horas se retiraron de la incubadora y se procedió al conteo de las UFC's.

Para realizar las diluciones se pusieron las concentraciones de medio e inóculo, en la secuencia que se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Disolución secuencial.

Diluciones	LB ( $\mu$ l)	Inóculo ( $\mu$ l)
<b>1:100</b>	990	10 inóculo Inicial
<b>1:1000</b>	900	100
<b>1:10000</b>	900	100
<b>1:20000</b>	950	50
<b>1:50000</b>	980	20



En las Figuras 2.1 y 2.2 se presentan los diagramas de flujo donde se resumen las metodologías experimentales usadas para la parte de ciencia de materiales y para la parte de microbiología, respectivamente.

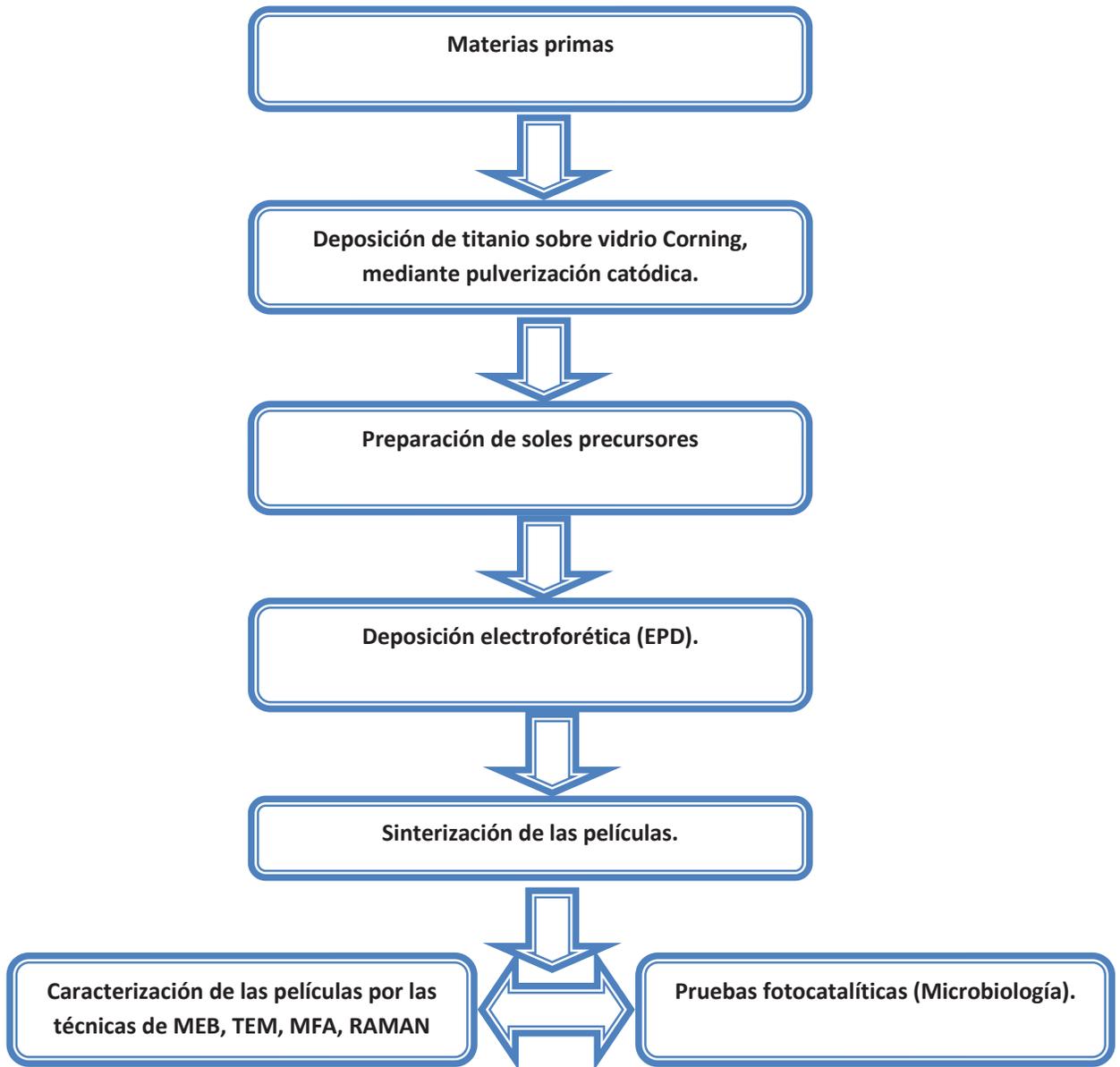


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la parte experimental de ciencia de materiales.

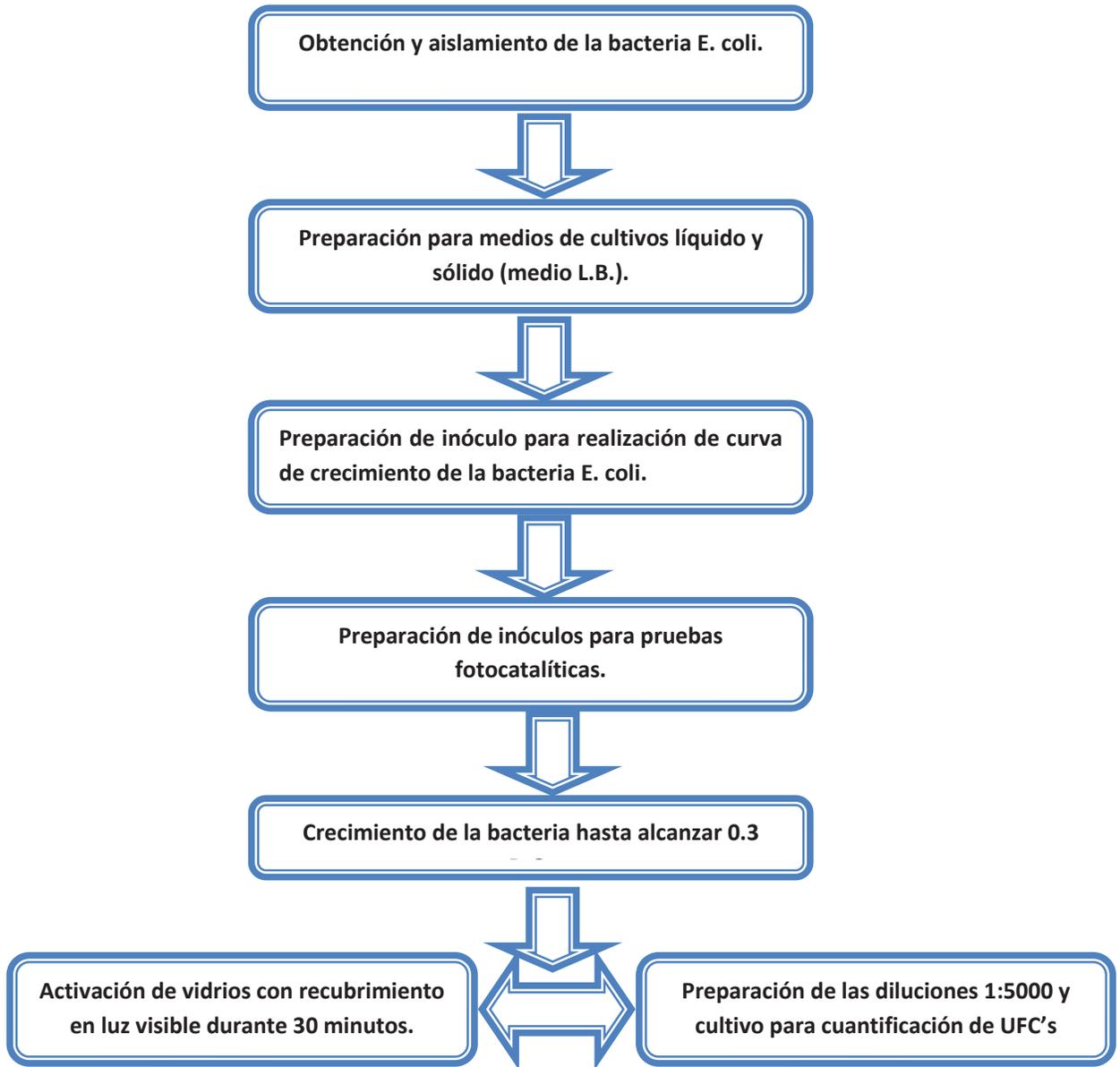


Figura 2.2. Diagrama de flujo de la parte experimental de microbiología.

### CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo, se realiza el análisis y la discusión de los resultados obtenidos durante la experimentación.

#### 3.1 Caracterización mediante Microscopia electrónica de Barrido.

Se analizó mediante MEB la morfología de las películas a bajas magnificaciones de 200x, para los diferentes sistemas de concentraciones realizados, además se realizaron microanálisis y mapeos elementales por EDS para comprobar de qué elementos están conformadas las películas.

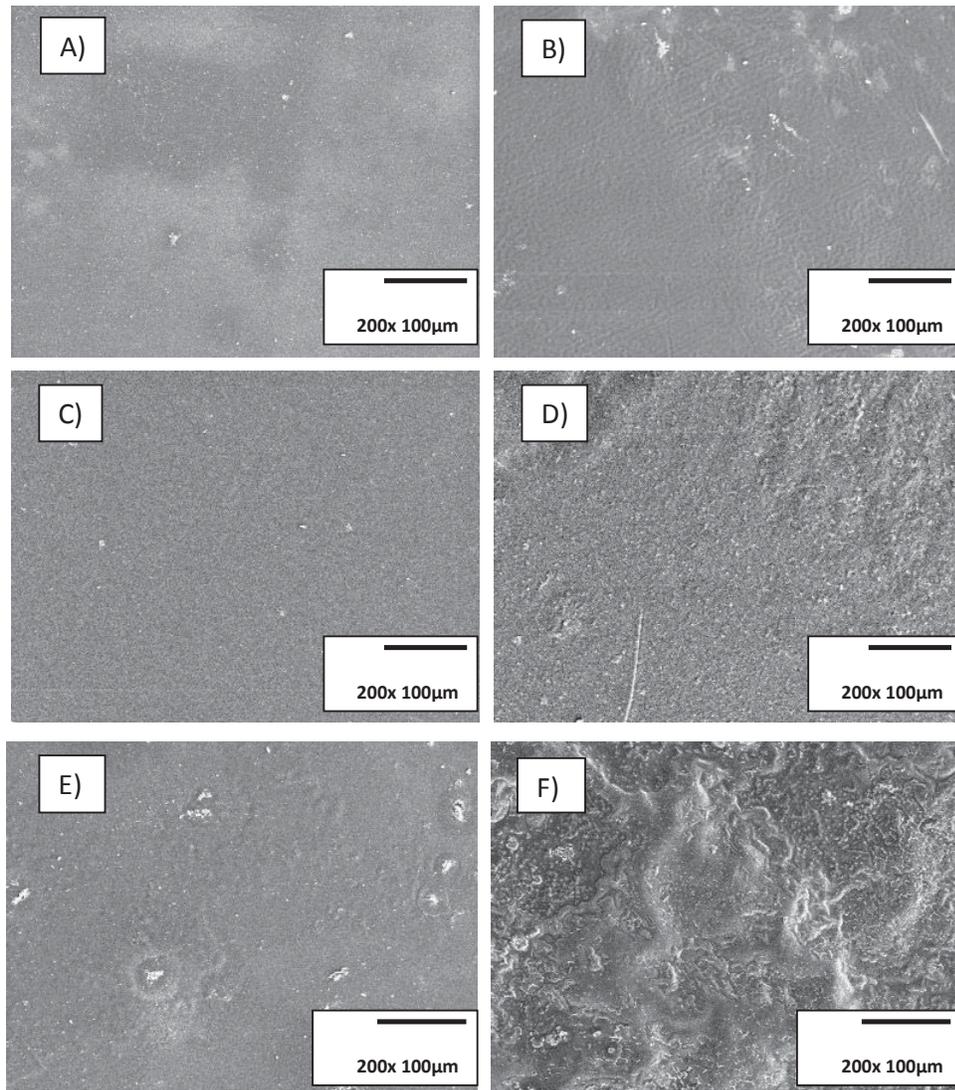


Figura 3.1. Imágenes MEB, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107 a 200x

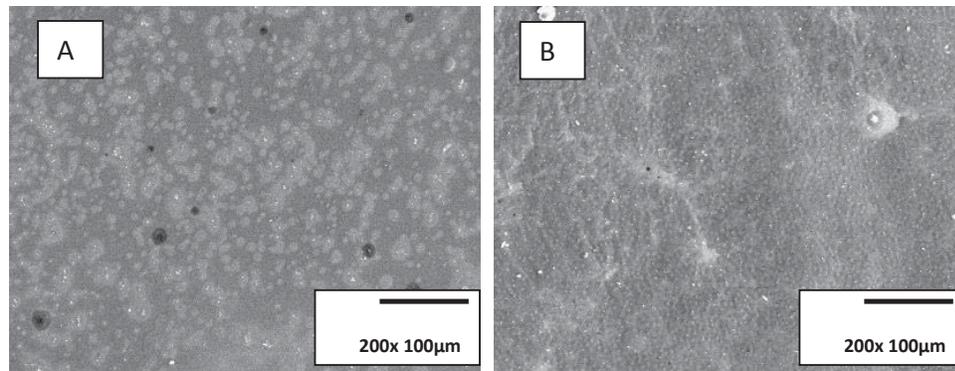


Figura 3.2. Imágenes MEB, de las muestras (A) TiCe156, (B) TiCe157 a 200x

En la Figura 3.1 se muestran las micrografías electrónicas de barrido a bajas ampliaciones de las películas obtenidas, se puede observar en las imágenes que en general las películas no tiene grietas y cubren totalmente el sustrato, aparentemente en todos los casos no se presentan grietas o fracturas, en algunas películas se presentan pequeños agregados de color blanquizco encima de las películas que se cree pueden ser impurezas debidas a la manipulación de las películas. En la Figura 3.1 (E) y (F) se presentan las micrografías de los sistemas TiCe106 y TiCe107. En la Figura 3.1 (E) se observa que la película cubre totalmente el sustrato, se observan algunos agregados de diferentes tamaños sobre la superficie de la película. En la Figura 3.1 (F) se observa que la película cubre todo el sustrato, es altamente rugosa; este efecto se observa en las muestras calcinadas a 700 °C, debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato (vidrio Corning).

En la Figura 3.2 (A) y (B) se muestran las micrografías de las muestras TiCe156 y TiCe157. En la Figura 3.2 (A) se observa que la película cubre prácticamente todo el sustrato, no se observan fracturas, además se aprecian manchas de color blanco sobre toda la superficie de la película, también se pueden observar algunas manchas de color negro, estas manchas son debidas a que se comenzó a formar otra película, lo que se puede observar en la Figura 3.8, en la cual los elementos que conforman la película están distribuidos en todo el sustrato. En la Figura 3.2 (B) se puede observar que la película cubre totalmente el sustrato se pueden ver algunos agregados sobre la superficie y sin fracturas.

A continuación se muestran los análisis elementales por EDS. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran los EDS de las muestras TiCe16, TiCe17, TiCe56, TiCe57, TiCe106, TiCe107, TiCe156, TiCe157 donde se observan los diferentes elementos que forman la película como Ti, Ce y O, que corresponden a la película depositada mediante electroforesis, además se registraron elementos como el Si y Mg que forman parte de la estructura del vidrio Corning el cual se usó como sustrato.

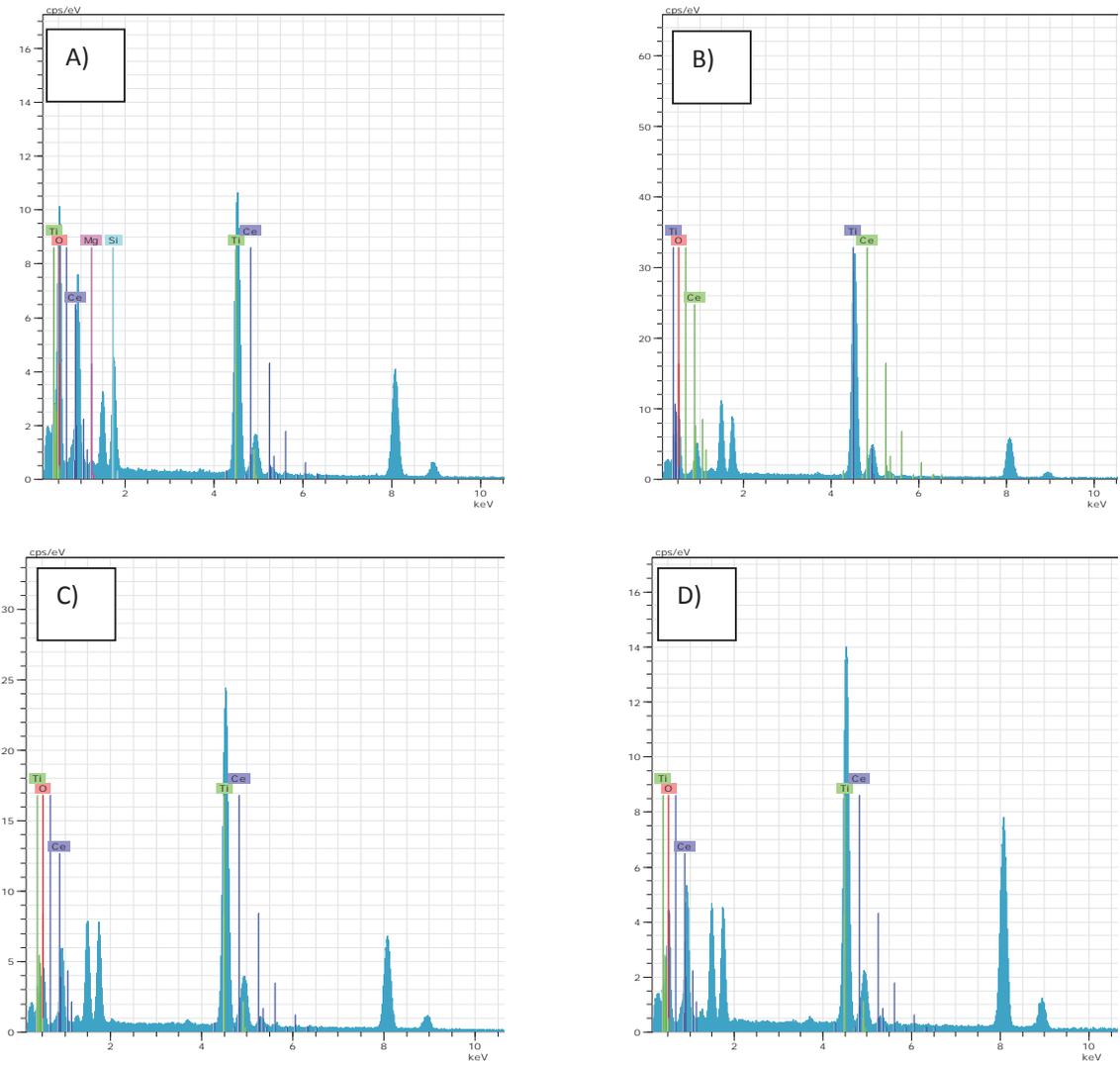


Figura 3.3. Análisis elemental mediante EDS, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57.

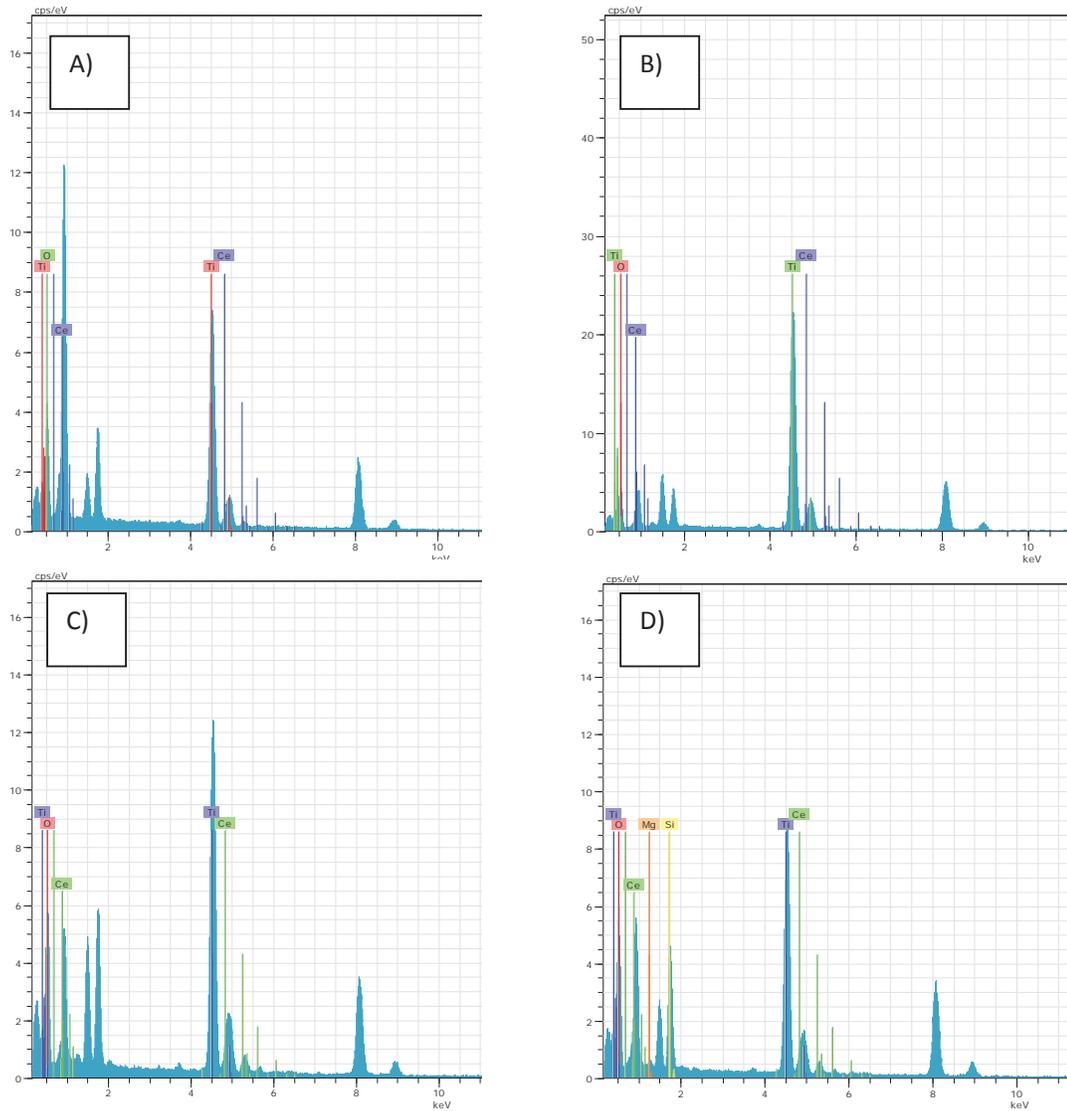


Figura 3.4. Análisis elemental mediante EDS, de las muestras (A) TiCe106, (B) TiCe107, (C) TiCe156, (D) TiCe157.

En las Figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8. Se muestra un mapeo elemental por EDS, de las películas sintetizadas, se puede observar la distribución de los elementos que conforman las películas Ti, Ce y O los cuales están perfectamente dispersados en la película, los tres elementos están distribuidos en las mismas regiones lo cual indica una relación de tipo químico, como lo es en un compuesto.

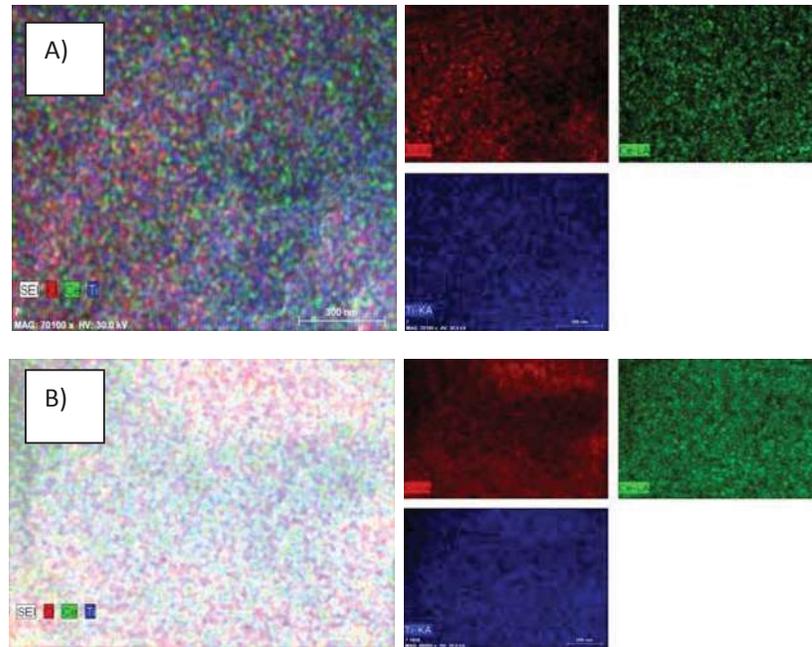


Figura 3.5. Mapeo mediante EDS, de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17.

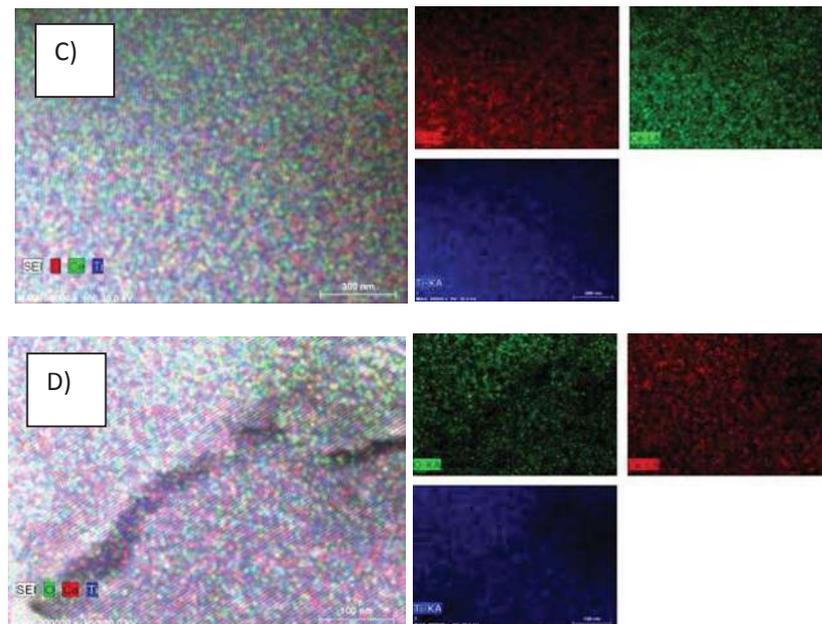


Figura 3.6. Mapeo mediante EDS, de las muestras (D) TiCe56, (E) TiCe57.

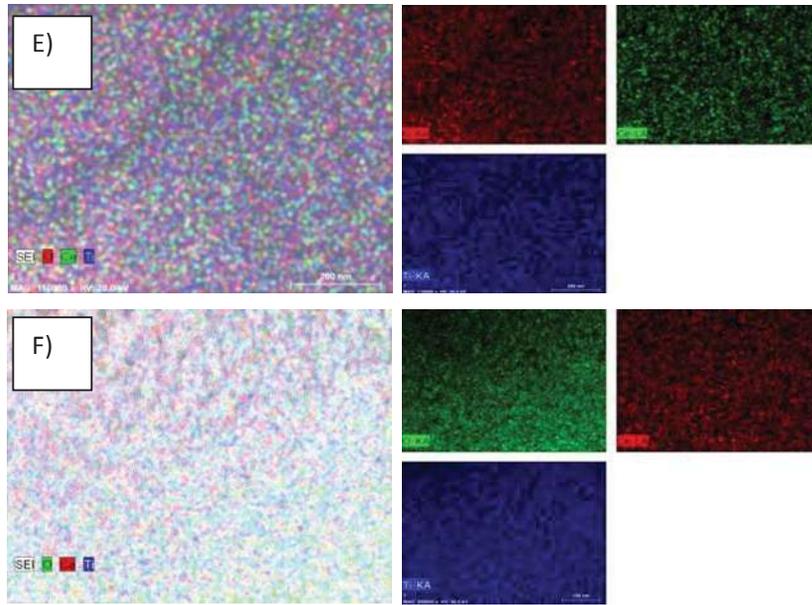


Figura 3.7. Mapeo mediante EDS, de las muestras (E) TiCe106, (F) TiCe107.

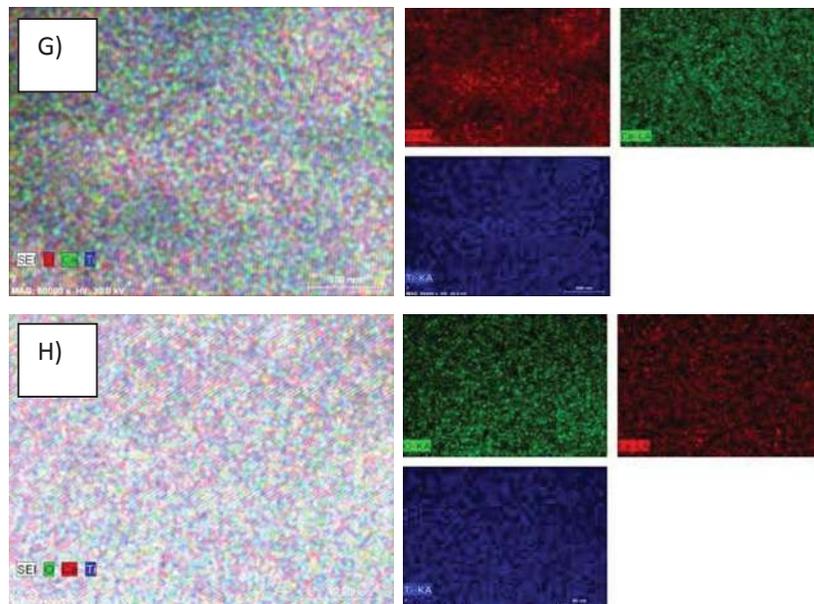


Figura 3.8. Mapeo mediante EDS, de las muestras (G) TiCe156, (H) TiCe157.

### 3.2 Caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se realizó un estudio de la topografía de las películas, mediante microscopía de fuerza atómica, usando los modos dinámicos y de toque. Esta técnica nos permite hacer un estudio muy detallado de la morfología y de la estructura nanométrica de las películas ya que tiene una gran resolución además de poder obtener imágenes en tres dimensiones las cuales nos permiten estudiar la rugosidad de las películas ya que podemos observar las diferencias entre las alturas de las partículas que conforman la película.

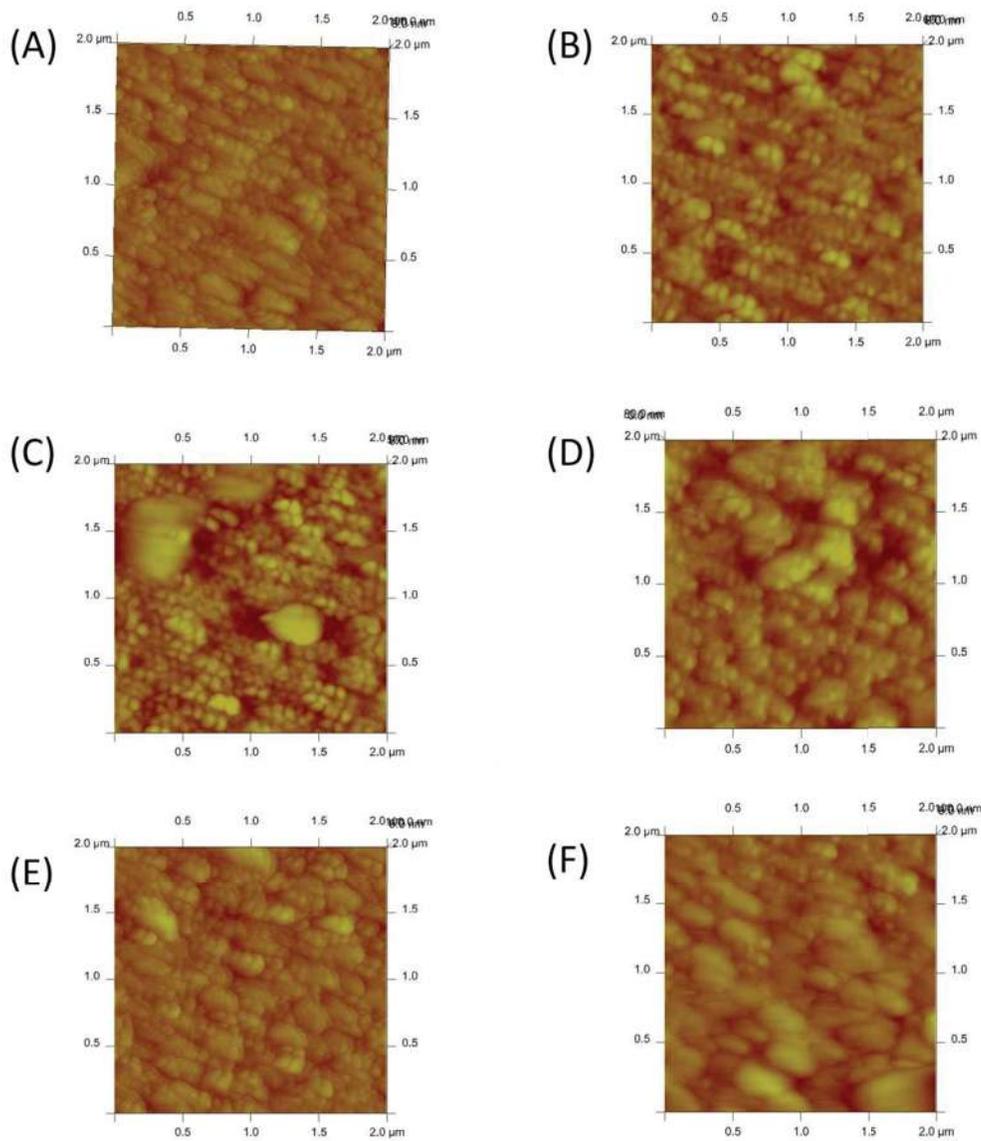


Figura 3.9. Micrografías de fuerza atómica de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107.

En la Figura 3.9 se presentan las micrográficas de diferentes muestras en dos dimensiones, en estas imágenes podemos estudiar la microestructura de las partículas que forman las películas sintetizadas.

El área de las muestras es de 1cm x 1cm, el área analizada es la misma para todas  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  ( $4\mu\text{m}^2$ ), se realizaron barridos en diferentes partes de las películas. Se puede observar que todas las películas están constituidas por aglomerados compactos y esféricos que cubren por completo el sustrato, no se observan porosidades, el tamaño de los aglomerados en promedio es nanométrico. Este tipo de microestructura es muy conveniente, debido que al tener partículas nanométricas y esféricas se tiene una mayor área superficial específica en las películas. Las reacciones de fotodegradación se dan en la superficie del fotocatalizador, el tener una área superficial específica más grande ayuda a mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

En la Figura 3.9 (C) y (D) se pueden ver la formación de agregados que se atribuyen al tamaño tan pequeño de las partículas individuales, que tienden a unirse entre sí. En las micrográficas 3.9 (E) y (F) se observa que el tamaño de las partículas para la muestra TiCe107 es mayor que para la muestra TiCe106, esto es debido a la temperatura de calcinación, ya que a temperaturas más altas se promueve el crecimiento de las partículas.

En la Figura 3.10 se observa que las partículas que forman las películas tienen diferentes alturas, lo que le da una morfología rugosa a las películas. Como se muestra en estas imágenes de AFM en 3D, a pesar de que la morfología de las películas es rugosa la altura de las partículas están entre 50 y 100 nm. Esta morfología rugosa es debida al método utilizado para la depositación de las partículas en el sustrato, el cual depende de la intensidad de corriente que pasa a través del sustrato y el cual no es homogéneo sobre el mismo por lo cual hay diferentes velocidades de depositación. Otra causa de la rugosidad es debida al tratamiento térmico que se le da a las películas para lograr su densificación, ya que durante los procesos de secado y calcinación las películas se contraen.

Yakov M. Soifer y Armen Verdyan [106] realizaron un estudio sobre la morfología utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica de películas súper conductoras de YBCO crecidas sobre MgO, zafiro-CeO<sub>2</sub> y SrTiO<sub>3</sub> mediante evaporación térmica y sputtering, encontraron que el tamaño máximo de altura de las partículas que forman las películas que sintetizaron fue de 200 nm. El valor obtenido en estas películas sintetizadas mediante la técnica de vaporización térmica y sputtering es del doble del obtenido en nuestro trabajo, ya que la altura máxima de partícula que se obtuvo fue de 100nm, en las muestras TiCe16 y TiCe57. Esto se le atribuye a que para la obtención de la película mediante deposición electroforética se utilizó como precursor un sol, el cual al ser un método químico de síntesis, se tiene un mejor control de tamaño

de partícula, por lo que es posible obtener materiales nanoestructurados, lo que le brinda a estos materiales mejores propiedades tanto químicas como físicas.

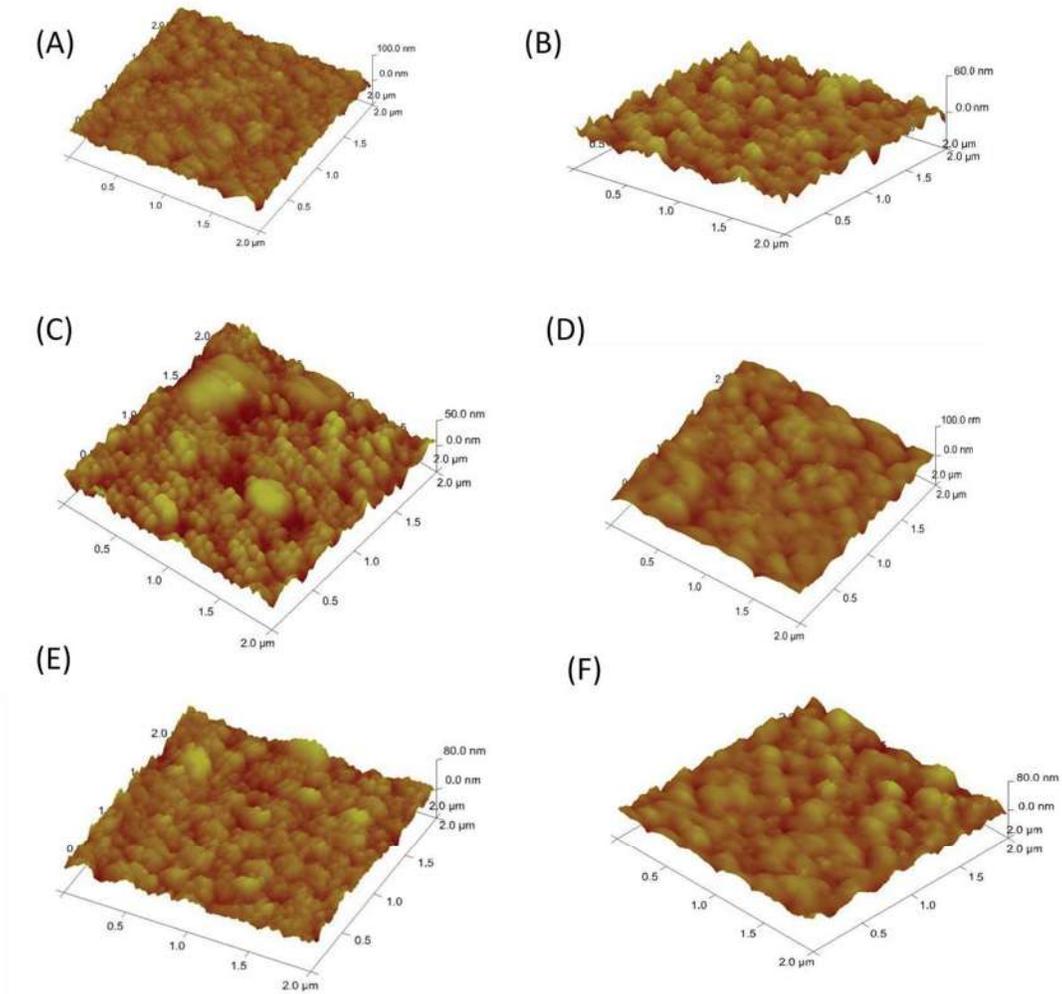


Figura 3.10. Micrografías de fuerza atómica de las muestras (A) TiCe16, (B) TiCe17, (C) TiCe56, (D) TiCe57, (E) TiCe106, (F) TiCe107.

### 3.3 Caracterización de las películas mediante espectroscopía RAMAN.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, la cual es una técnica que nos permite identificar las fases cristalinas presentes en las películas depositadas mediante electroforesis. Los espectros se realizaron con un corrimiento de 0 hasta  $1000\text{ cm}^{-1}$ , debido a que en este rango se encuentran los picos característicos de las fases cristalinas para el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  y para evitar el ruido que provoca la señal del vidrio el cual se utilizó como sustrato y da una señal en el espectro Raman a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Las señales se encontraron utilizando el software del equipo utilizado, el cual hace un barrido del espectro obtenido, eliminando el ruido generado, y marcando los picos en el gráfico generado. La línea continua en el gráfico corresponde al espectro obtenido, y las líneas discontinuas corresponden al proceso realizado por el software.

Como primer paso se realizó un espectro Raman para una muestra de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  puras, para obtener los picos característicos de sus fases cristalinas y así poder tener un comparativo con los espectros realizados a las películas depositadas mediante electroforesis. De acuerdo a la literatura los picos característicos se encuentran a  $150\text{cm}^{-1}$ ,  $392\text{cm}^{-1}$ ,  $512\text{cm}^{-1}$  y  $637\text{cm}^{-1}$  para la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ [107]. En la Figura 3.11 se muestra un espectro Raman realizado a una muestra de  $\text{TiO}_2$ . En el espectro se pueden observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ , cuyas señales características se encuentran a  $150.169\text{ cm}^{-1}$ ,  $404.814\text{ cm}^{-1}$ ,  $524.155\text{cm}^{-1}$ ,  $646.537\text{ cm}^{-1}$ , esto nos da un primer panorama de los resultados que se esperan encontrar en los espectros realizados a las películas. En la literatura se pueden encontrar diversos valores para las lecturas en los picos para identificar a las diferentes fases cristalinas en los espectros Raman, es por eso que es importante el hacer una prueba preliminar con una muestra de la cual se conozca su composición para poder ver estos corrimientos en las lecturas que se pueden deber a diversos factores como la calibración del equipo o la forma de adquisición de datos del mismo.

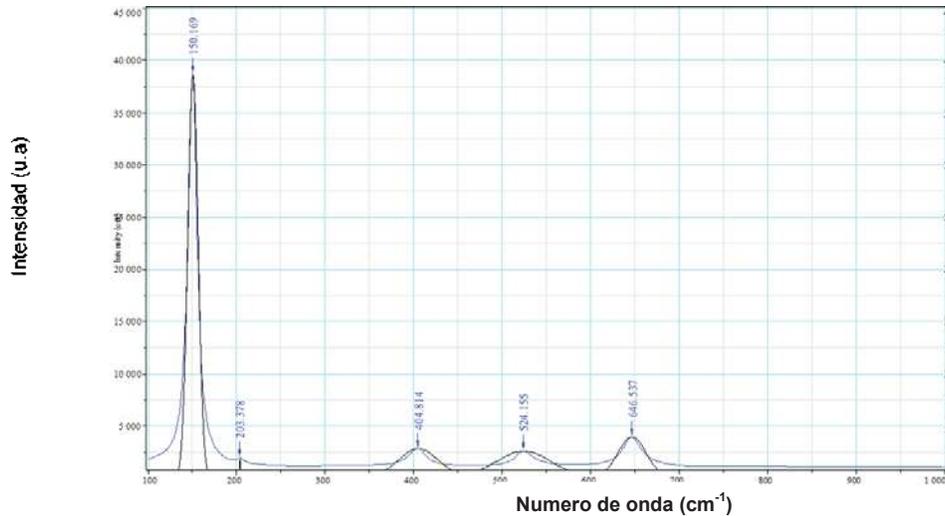


Figura 3.11. Espectro RAMAN de la muestra de TiO<sub>2</sub>.

De acuerdo a la literatura el pico característico de la fase cúbica tipo fluorita del CeO<sub>2</sub> se encuentra a 450 cm<sup>-1</sup>[107]. En la Figura 3.12 se muestra el espectro Raman de la muestra de CeO<sub>2</sub> en el cual se puede observar el pico correspondiente a la fase cristalina del CeO<sub>2</sub> a 473.226 cm<sup>-1</sup>.

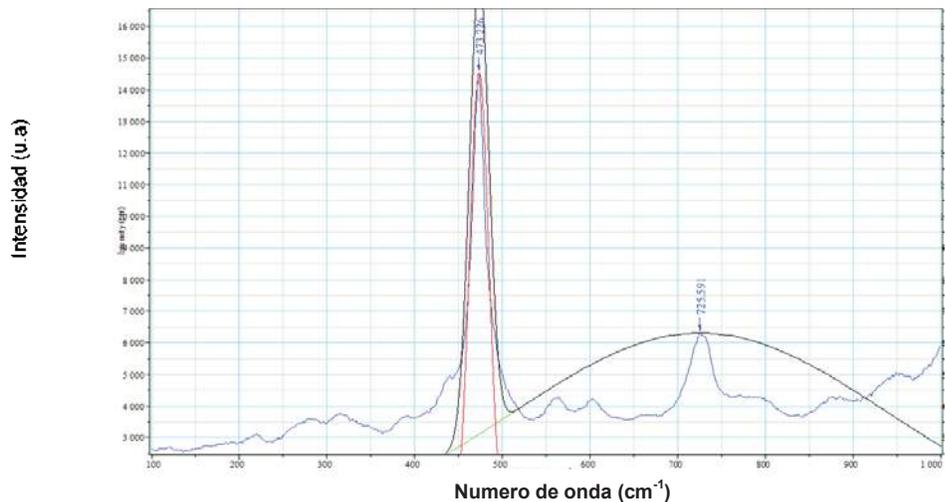


Figura 3.12. Espectro Raman de la muestra de CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.13, se presenta el espectro Raman correspondiente a la película de la muestra TiCe16, donde se puede observar las señales que indican la presencia de la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub> las cuales se presentan a 150.929 cm<sup>-1</sup>, 404.814 cm<sup>-1</sup>, 525.676 cm<sup>-1</sup>, 646.537 cm<sup>-1</sup>. No se encontró ninguna señal que indicara la presencia de fase cúbica tipo fluorita del CeO<sub>2</sub> lo cual se debe a la baja concentración de CeO<sub>2</sub> y a que los iones de Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> se encuentra en solución sólida en la estructura tetragonal de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>.

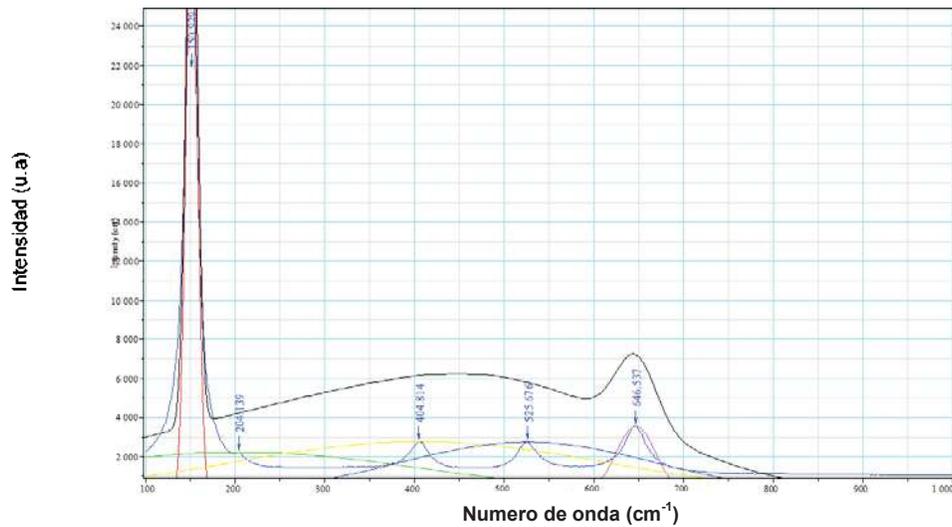


Figura 3.13 Espectro Raman de la muestra TiCe16.

En la Figura 3.14 se observa el espectro Raman correspondiente a la película de la muestra TiCe17, se pueden observar las señales características de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> las cuales se encuentran en 150.69cm<sup>-1</sup>, 404.054cm<sup>-1</sup>, 524.155cm<sup>-1</sup>, 646.537cm<sup>-1</sup>. Tampoco se encontraron evidencias de presencia de la fase cristalina del CeO<sub>2</sub>, lo cual era de esperarse debido a que la concentración de iones de Ce del sol precursor de las muestras TeCe16 y TiCe17 es el mismo solo cambia la temperatura de calcinación.

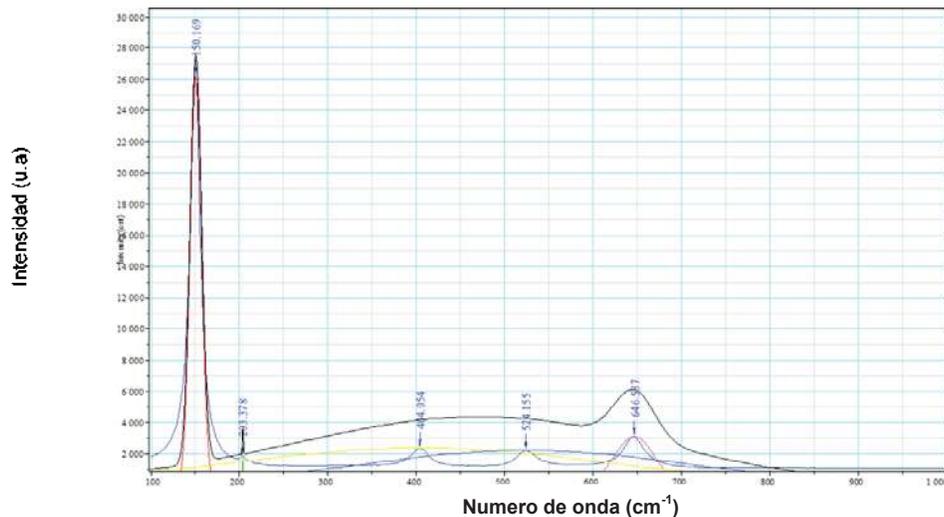


Figura 3.14. Espectro Raman de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.15 se presenta el espectro Raman de la muestra TiCe56, se pueden observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales se encuentran a  $150.929\text{cm}^{-1}$ ,  $405.574\text{cm}^{-1}$ ,  $524.155\text{cm}^{-1}$  y  $646.537\text{cm}^{-1}$ . No se encuentra evidencia de la presencia de fase cristalina cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , debido a la baja concentración de  $\text{CeO}_2$  en la película y a que los iones de  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  se encuentran en solución sólida en la estructura tetragonal del  $\text{TiO}_2$ .

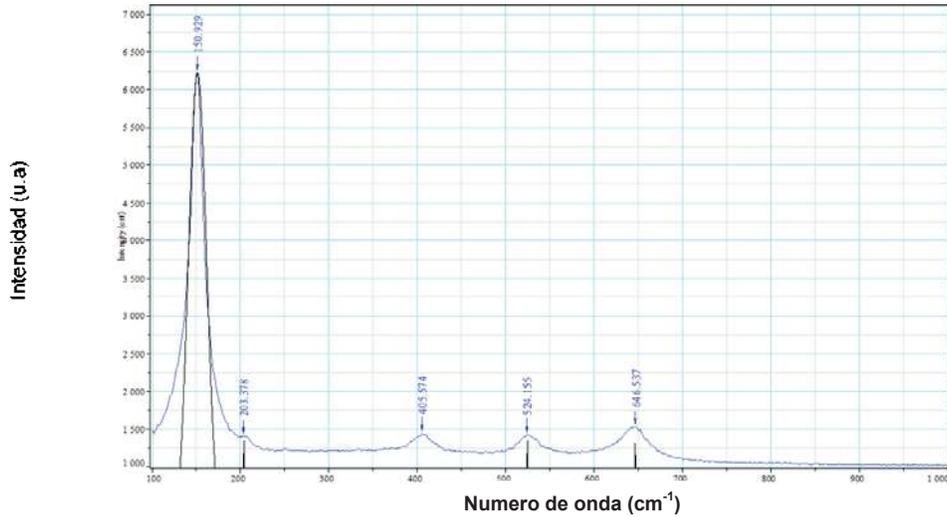


Figura 3.15. Espectro Raman de la muestra TiCe56.

En la Figura 3.16, correspondiente a la muestra TiCe57 se pueden observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales se encuentran a  $150.929\text{cm}^{-1}$ ,  $403.294\text{cm}^{-1}$ ,  $525.676\text{cm}^{-1}$  y  $645.777\text{cm}^{-1}$ . Como era de esperarse no se encuentra evidencia de presencia de fase cristalina cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ .

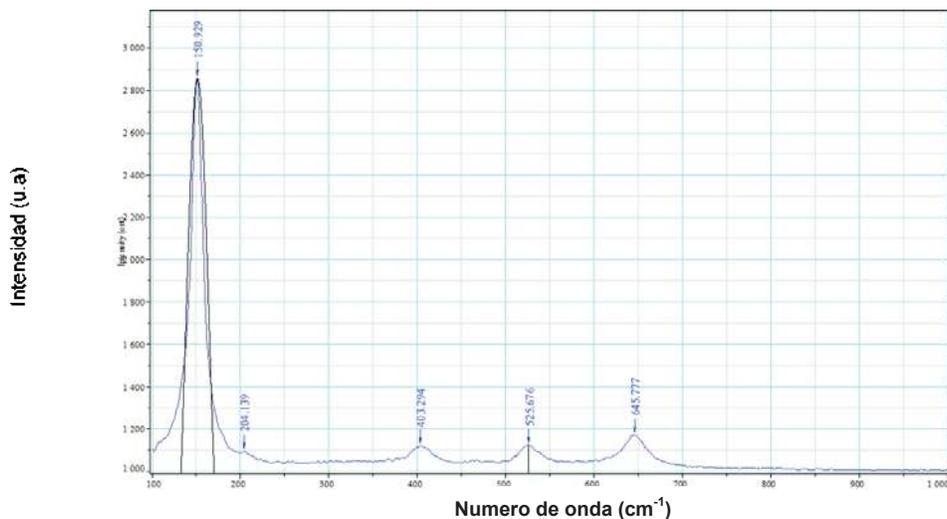


Figura 3.16. Espectro Raman de la muestra TiCe57.

En la Figura 3.17 correspondiente a la muestra TiCe106, se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales se encuentran en  $151.689\text{cm}^{-1}$ ,  $408.615\text{cm}^{-1}$ ,  $527.956\text{cm}^{-1}$  y  $645.777\text{cm}^{-1}$ . Para esta composición tampoco se encontró evidencia de presencia de fase cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , esto se debe a que el tiempo y la temperatura de calcinación no fueron suficientemente altos para permitir que los iones de Ce migraran para formar la fase cristalina del  $\text{CeO}_2$  en la película depositada.

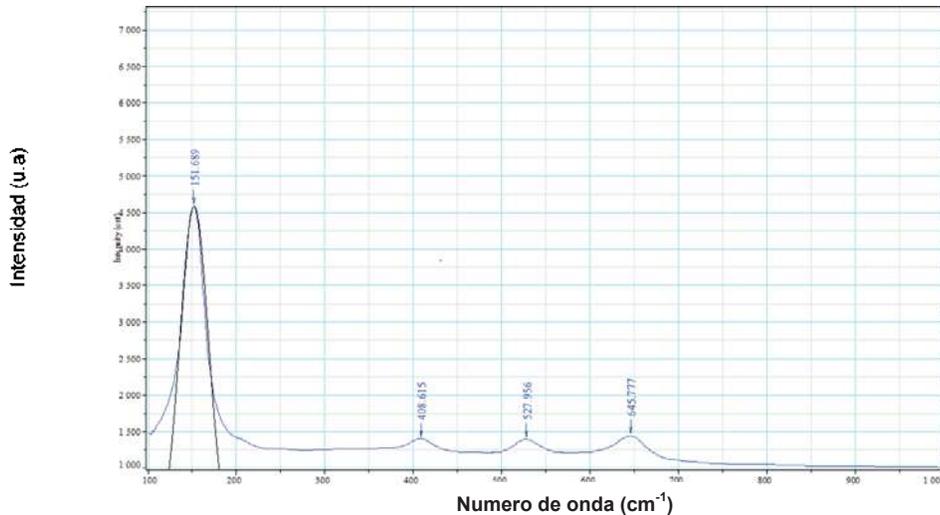


Figura 3.17. Espectro Raman de la muestra TiCe106.

En la Figura 3.18, en el espectro Raman de la muestra TiCe107 se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales se encuentran a  $152.449\text{cm}^{-1}$ ,  $405.574\text{cm}^{-1}$ ,  $526.436\text{cm}^{-1}$  y  $648.057\text{cm}^{-1}$ . En el espectro también se puede observar la aparición de la señal característica de la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$ , la cual se encuentra a  $470.946\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman de  $\text{CeO}_2$  están originados por las vibraciones de los oxígenos de la red y son sensibles a la cristalinidad de la muestra. Al incrementar la temperatura de calcinación de la muestra TiCe107 permitió que los iones de Ce alcanzaran mayor energía cinética para migrar y acomodarse en la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  en una cantidad suficiente para que el equipo de espectroscopia Raman lo pudiera detectar.

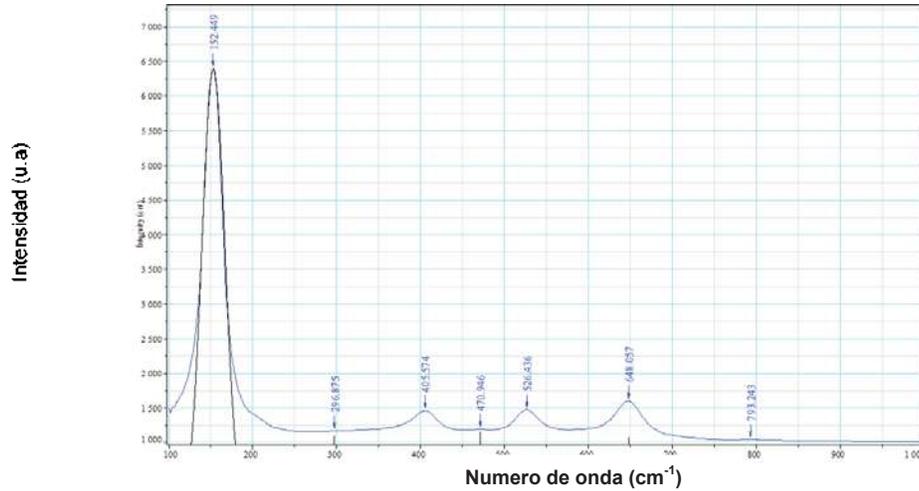


Figura 3.18. Espectro de la muestra TiCe107.

En la figura 3.19, en el espectro Raman correspondiente a la muestra TiCe156, se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales se encuentran a  $152.449\text{cm}^{-1}$ ,  $407.855\text{cm}^{-1}$ ,  $527.956\text{cm}^{-1}$  y  $646.517\text{cm}^{-1}$ . También se puede observar la señal característica de la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  la cual se encuentra a  $468.666\text{cm}^{-1}$ , lo cual era de esperarse debido a que el sol precursor de la película de la muestra TiCe156 tiene un mayor contenido de iones Ce.

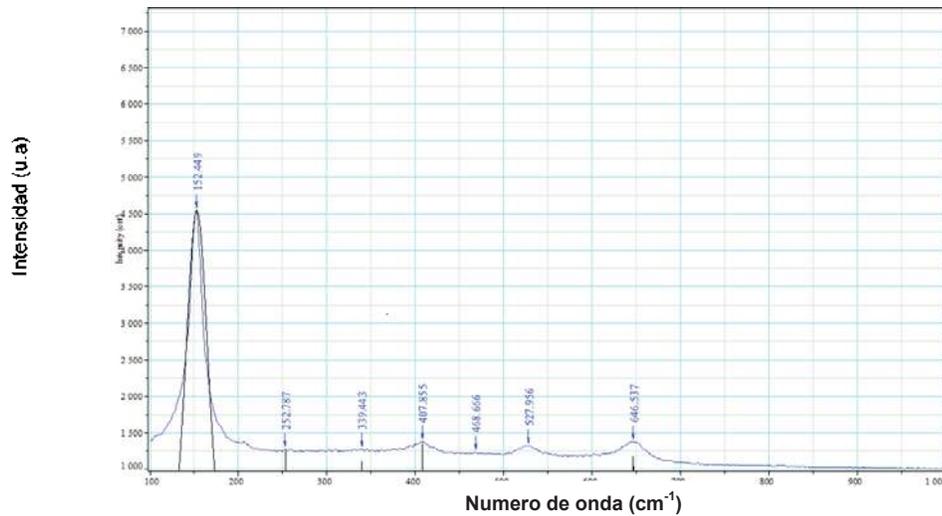


Figura 3.19. Espectro de la muestra TiCe156.

En la Figura 3.20, correspondiente al espectro Raman de la muestra TiCe157, se observan los picos característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  los cuales se encuentran a  $152.449\text{cm}^{-1}$ ,  $386.571\text{cm}^{-1}$ ,  $524.916\text{cm}^{-1}$  y  $648.057\text{cm}^{-1}$ . En el espectro se puede observar también la señal característica de la estructura cristalina cúbica del  $\text{CeO}_2$  la cual se encuentra a  $464.865\text{cm}^{-1}$ , lo cual estaba previsto debido a que el sol precursor de la película de la muestra TiCe157 tiene un mayor contenido de iones Ce. Al haber mayor concentración de iones Ce en el sol precursor hay más probabilidades de que estos iones se depositen sobre el sustrato por medio del fenómeno de electroforesis, lo que provoca que en la mezcla que se deposita sobre el vidrio Corning (sustrato), se sobrepase el punto de solución sólida de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  y cada óxido comience a formar su propia estructura cristalina estable, en el caso del  $\text{TiO}_2$  la fase anatasa que es una estructura tetragonal y para el  $\text{CeO}_2$  la fase cúbica tipo fluorita.

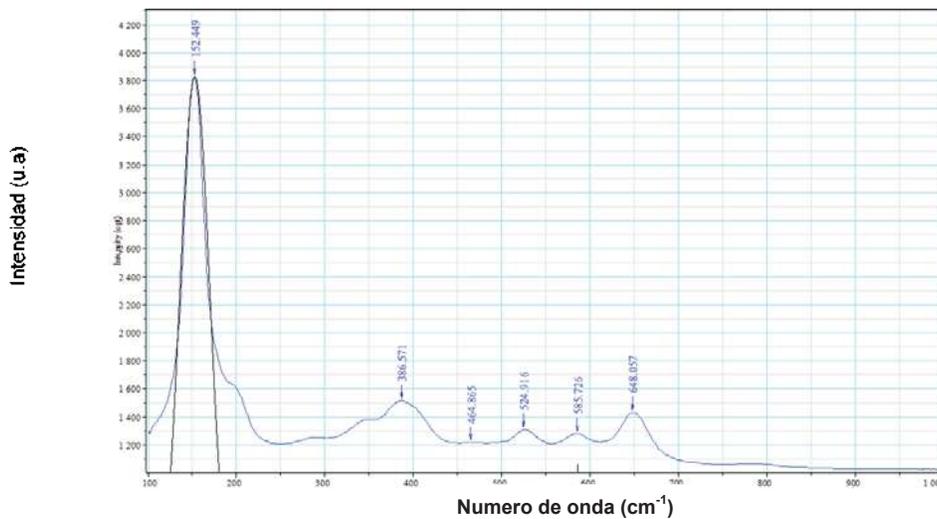


Figura 3.20. Espectro Raman de la muestra TiCe157.

Con la técnica de espectroscopía Raman se puede conocer que tan cristalina es una muestra con respecto a otra comparando la intensidad de las señales. En la Figura 3.21 se muestran los espectros Raman de las muestras TiCe16 y TiCe17. En el gráfico se puede ver la diferencia en las intensidades de los picos, lo que indica que la muestra TiCe17 es más cristalina que la muestra TiCe16, esto es de esperarse ya que a mayor temperatura los átomos de Ce y Ti tienen mayor energía cinética y logran formar sus estructuras cristalinas más rápido con el mismo tiempo de estancia en el horno a esta temperatura.

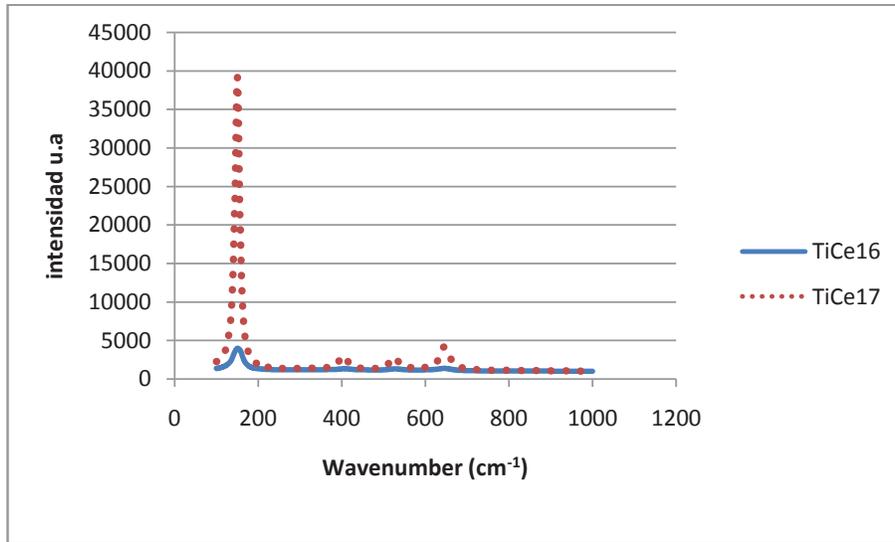


Figura 3.21. Espectros Raman de las muestras TiCe16 y TiCe17.

En la Figura 3.22 se muestran los espectros Raman de las muestras TiCe17 y TiCe107, se puede observar la diferencia en intensidades de los picos lo cual indica que la muestra TiCe17 es más cristalina que la muestra TiCe107, esto quiere decir que a mayor contenido de CeO<sub>2</sub> se retrasa la transición de la fase amorfa del TiO<sub>2</sub> a su fase cristalina anatasa. Además, se puede deducir que alestar los átomos de Ce en solución sólida en la estructura del TiO<sub>2</sub>, causan una deformación lo que disminuye considerablemente la intensidad de la señal [108-110].

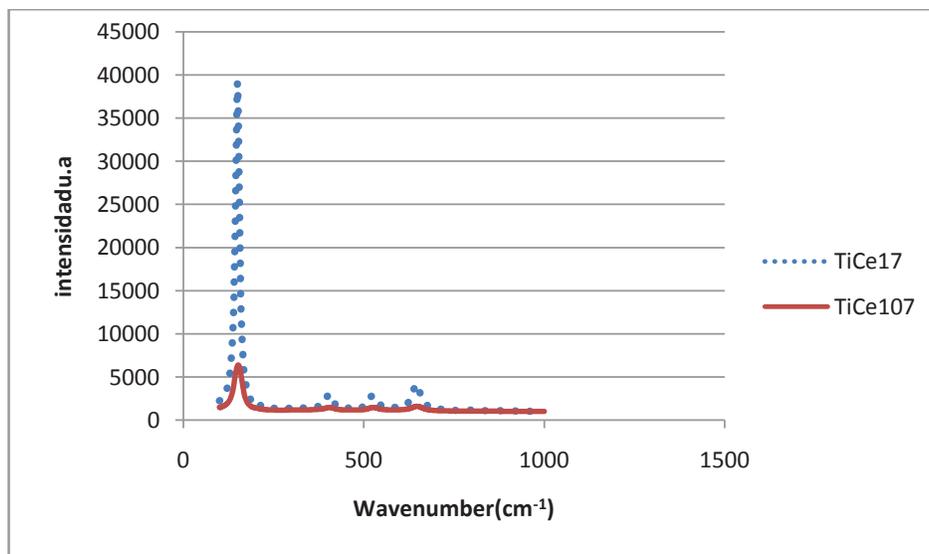


Figura 3.22. Espectros Raman de las muestras TiCe17 y TiCe107.

### 3.4 Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se caracterizaron las muestras TiCe16, TiCe17, TiCe56, TiCe57 para determinar la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  presente, ya que para estas muestras mediante espectroscopía Raman no se detectó la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 3.23, se presenta una imagen de campo claro del polvo raspado de la película de la muestra TiCe16, se puede observar que la muestra, está formada por cristales de tamaño nanométrico. En la misma figura se muestra el patrón de difracción de anillos, el cual nos indica que se trata de un material policristalino.

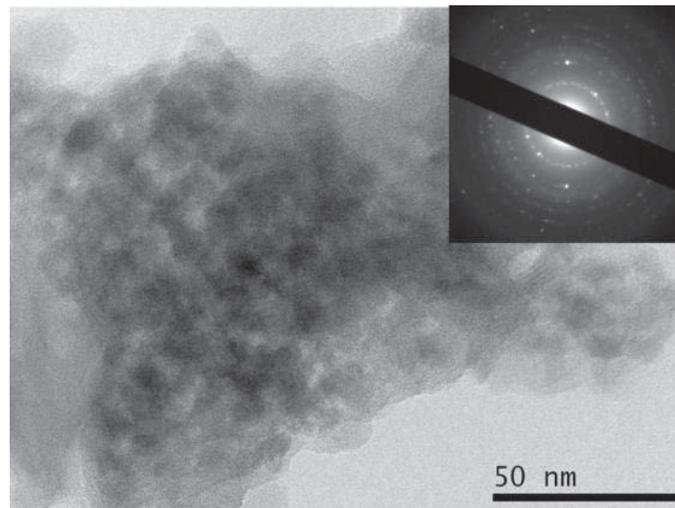


Figura 3.23. Imagen de campo claro obtenida por microscopía electrónica de transmisión del polvo de la muestra TiCe16.

En la Figura 3.24 se muestra el patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe16, en el que se midieron los radios de los círculos, y mediante la relación  $d_{hkl}=1/\text{Radio}$ , se determinaron las distancias interplanares, las cuales fueron comparadas con diferentes tarjetas de DRX para determinar la fase cristalina presente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1 para un mejor análisis. Tomando como referencia la tarjeta 00-021-1272, se encontró que se trata de la fase tetragonal, del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

Tabla 3.1. Distancias interplanares determinadas para la muestra TiCe16.

Anillo	Radio (1/Å)	$d_{hkl}$ (Å) calc.	$d_{hkl}$ (Å) tarje.	hkl
1	0.2856	3.501	3.5098	101
2	0.4219	2.371	2.3752	004
3	0.5330	1.876	1.8885	200
4	0.59315	1.685	1.6974	105

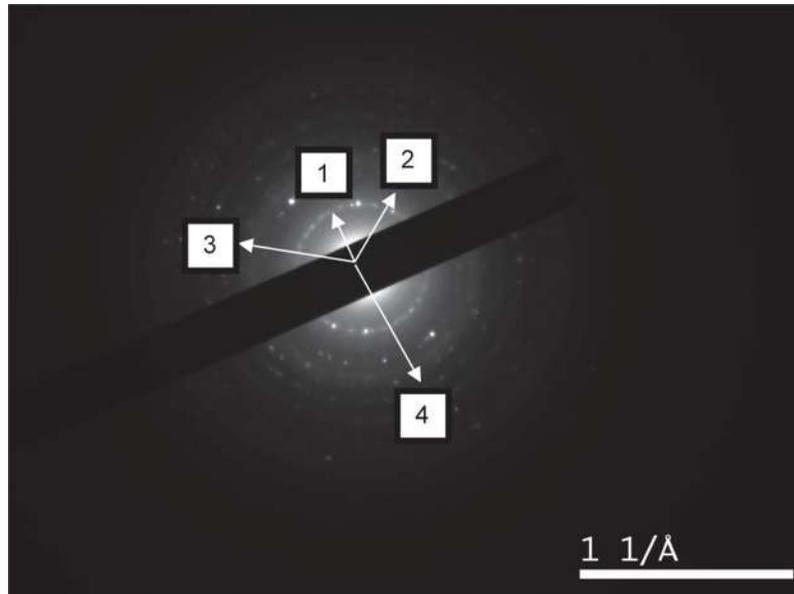


Figura 3.24. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe16.

En la Figura 3.25 se puede observar que la muestra TiCe17, está formada por cristales de tamaño nanométrico mayores en tamaño que los de la muestra TiCe16, el crecimiento es debido a la mayor temperatura de calcinación. En la misma figura se muestra el patrón de difracción de anillos, lo que hace presumir que se trata de un material policristalino.

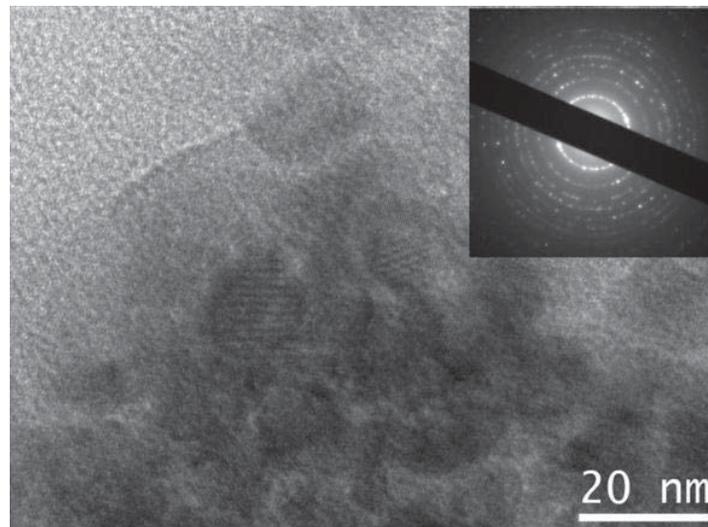


Figura 3.25 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de campo claro del polvo de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.26 se muestra el patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe17, en que se midieron los radios de los círculos, y mediante la relación  $d_{hkl}=1/\text{Radio}$ , se determinaron las distancias interplanares. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 para un mejor análisis. Tomando como referencia la tarjeta 00-021-1272, se encontró que se trata de la fase tetragonal, del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

Tabla 3.2. Distancias interplanares determinadas para la muestra TiCe17.

Anillo	Radio (1/Å)	$d_{hkl}$ (Å)calc.	$d_{hkl}$ (Å)tarje.	hkl
1	0.2861	3.495	3.5098	101
2	0.4195	2.383	2.3752	004
3	0.5340	1.872	1.8885	200
4	0.6043	1.655	1.6630	211

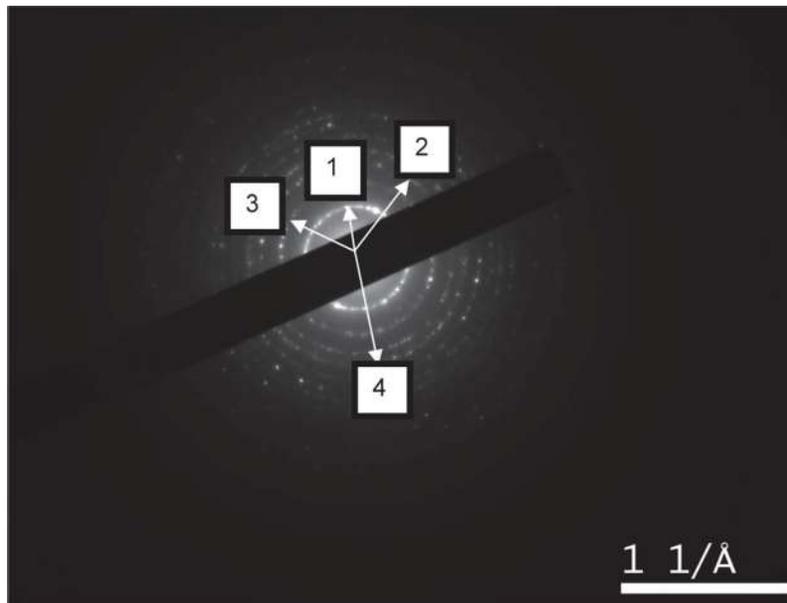


Figura 3.26. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.27 se puede observar que la muestra TiCe56, está formada por cristales de tamaño nanométrico, también se encuentran imágenes tipo Moire en la muestra debido a la superposición de partículas de la misma. En la misma figura se muestra el patrón de difracción de anillos, correspondientes a un material policristalino.

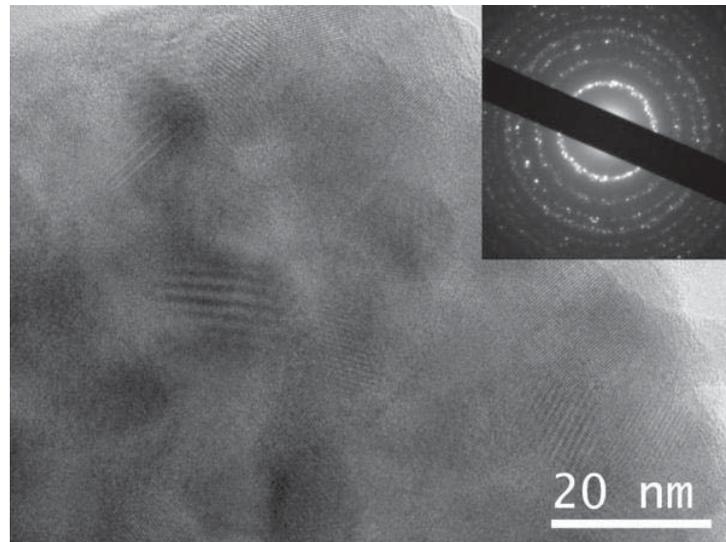


Figura 3.27. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra TiCe56.

En la figura 3.28 se muestra el patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe56, en el que se midieron los radios de los círculos, y mediante la relación  $d_{hkl}=1/\text{Radio}$ , se determinaron las distancias interplanares. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3 para un mejor análisis. Tomando como referencia la tarjeta de DRX00-021-1272, se encontró que se trata de la fase tetragonal, del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

Tabla 3.3. Distancias interplanares determinadas para la muestra TiCe56.

Anillo	Radio (1/Å)	$d_{hkl}$ (Å)calc.	$d_{hkl}$ (Å)tarje.	hkl
1	0.2847	3.513	3.5098	101
2	0.4225	2.367	2.3752	004
3	0.5311	1.883	1.8885	200
4	0.6023	1.660	1.6630	211

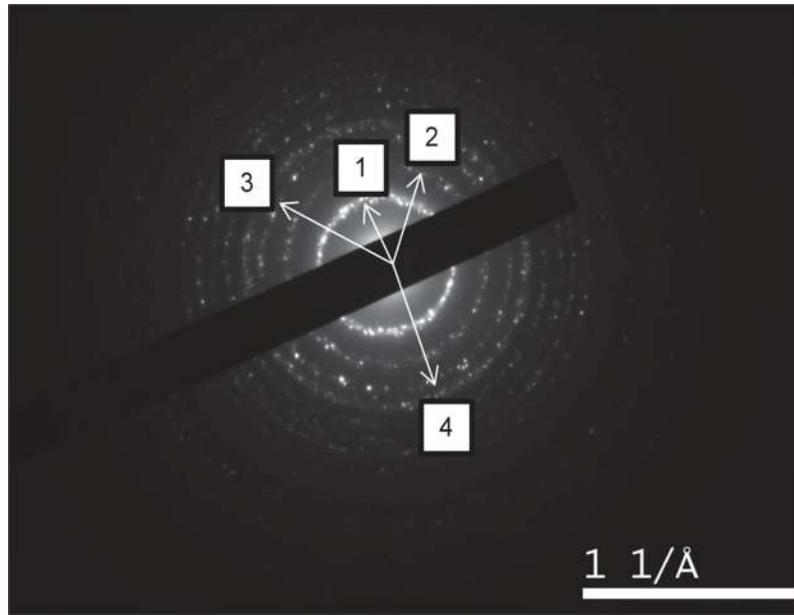


Figura 3.28. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe56.

En la Figura 3.29 se puede observar que la muestra TiCe57, está formada por cristales de tamaño nanométrico. En la misma figura se muestra el patrón de difracción de anillos, los que corresponden a un material policristalino.

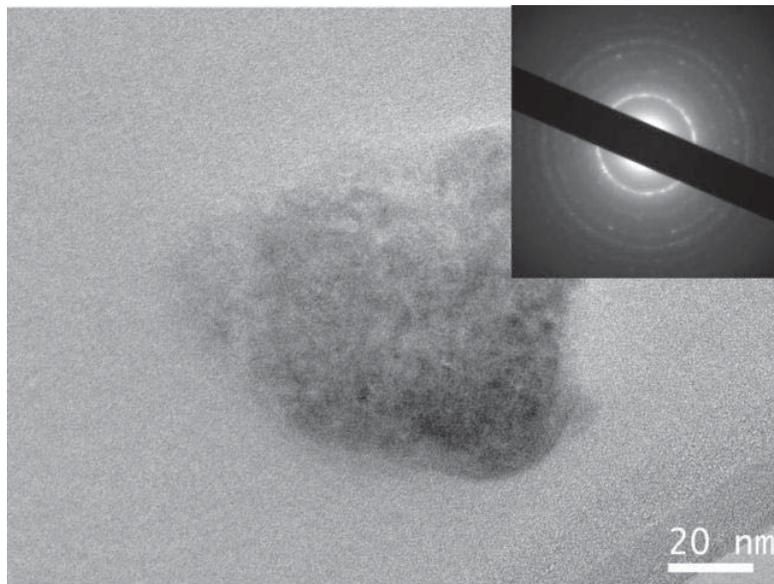


Figura 3.29. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra TiCe57.

En la Figura 3.30 se muestra el patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe57, en el cual se midieron los radios de los círculos, y mediante la relación  $d_{hkl}=1/\text{Radio}$ , se determinaron las distancias interplanares. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4 para un mejor análisis. Tomando como referencia la tarjeta de DRX00-021-1272, se encontró que se trata de la fase tetragonal, del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

Tabla 3.4. Distancias interplanares determinadas para la muestra TiCe57.

Anillo	Radio ( $1/\text{\AA}$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )calc.	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )tarje.	hkl
1	0.2860	3.496	3.5098	101
2	0.4217	2.371	2.3752	004
3	0.5298	1.887	1.8885	200
4	0.5998	1.667	1.6630	211

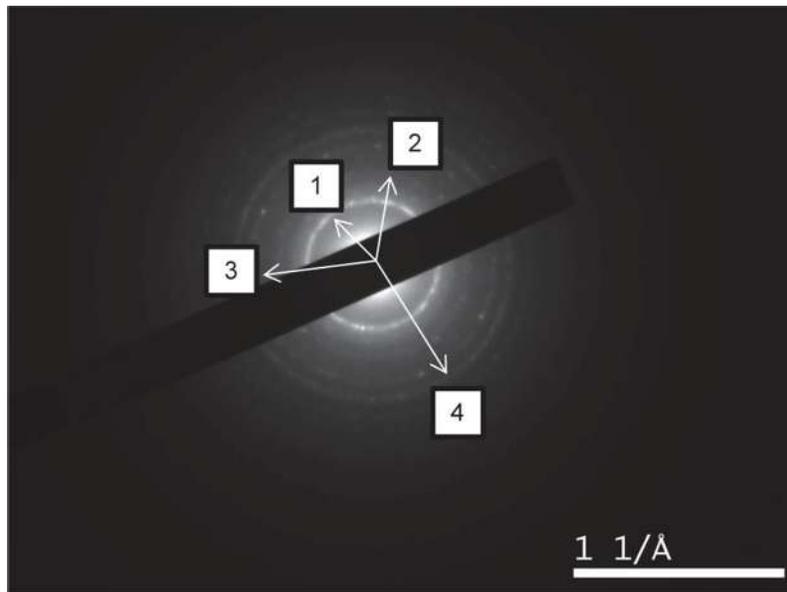


Figura 3.30. Patrón de difracción de anillos de la muestra TiCe57.

Se caracterizó la muestra TiCe106, la cual tiene un alto contenido de  $\text{CeO}_2$ , para corroborar la presencia de la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$  que se detectó mediante espectroscopía Raman.

En la Figura 3.31 (a) se muestran mediante microscopía electrónica de alta resolución unas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  formadas por la unión de una nanopartícula circular de aproximadamente 2.8 nm de diámetro y por otra partícula alargada de aproximadamente 12 nm de longitud. La Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  circular mostrando los planos difractados con un arreglo cristalino tetragonal en el eje de zona [204] se muestra en la Figura 3.31 (b). La figura 3.31 (c) se presenta la imagen filtrada de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , al hacer la indexación de la zona mostrada tomando como referencia los datos de la tarjeta 00-021-1272 se corroboró que se trata de una fase tetragonal, de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, donde se observan distancias interplanares de 0.35 nm para el plano (101) y 0.19 nm para el plano (200) valores que concuerdan con los calculados en los patrones de anillos de esta fase, presentados en las tablas anteriores.

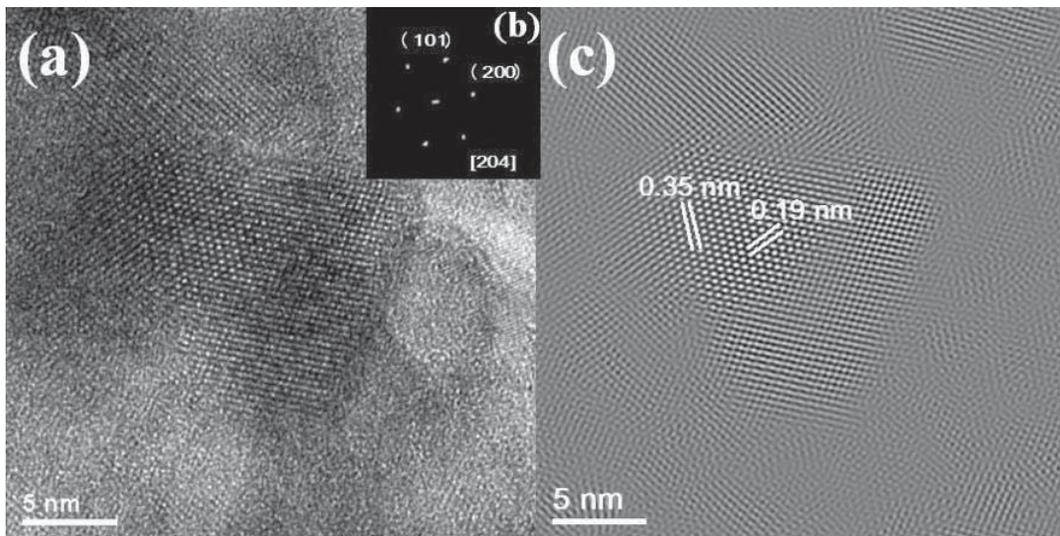


Figura 3.31. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra TiCe106. (a) Nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  (b) Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  (c) Imagen filtrada de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 3.32 (a) se muestran nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  con morfología esférica con partículas de tamaño alrededor de 10nm. La Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de  $\text{CeO}_2$ , se muestran en la Figura 3.32 (b) esta partícula está cristalizada en fase cúbica con reflexiones de los planos difractados (111) sobre el eje de zona [0-22]. La imagen filtrada de la nanopartícula de  $\text{CeO}_2$ , se presentan en la Figura 3.32 (c), al hacer la indexación de la zona mostrada tomando como referencia los datos de la tarjeta de DRX 00-043-1002 se corroboró que se trata de una fase cúbica, de  $\text{CeO}_2$ , fase tipo fluorita, dónde se observan distancias interatómicas de 0.312nm y 0.19nm.

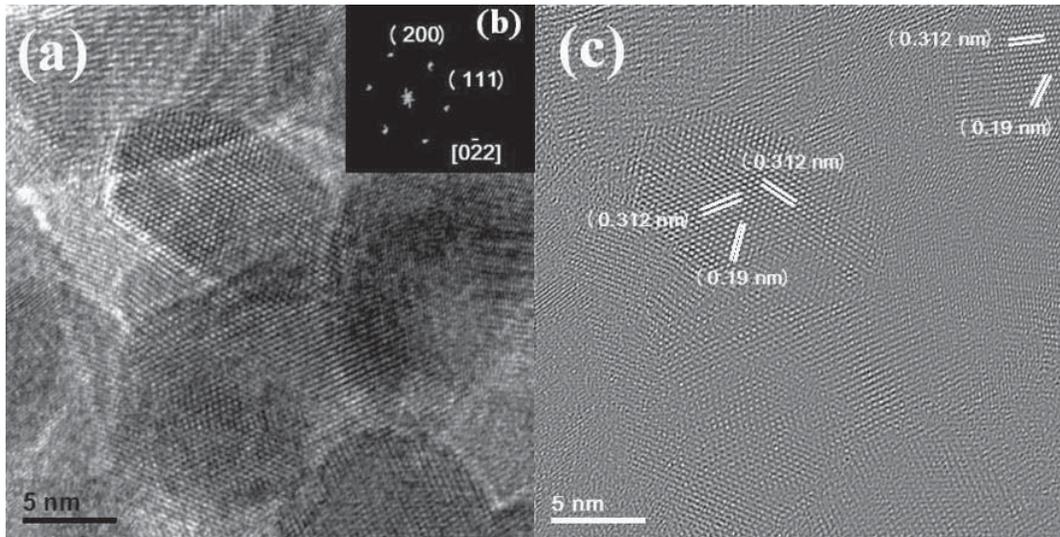


Figura 3.32. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra TiCe106. (a) Nanopartícula de  $\text{CeO}_2$  (b) Transformada Rápida de Fourier de la nanopartícula de  $\text{CeO}_2$  (c) Imagen filtrada de la nanopartícula de  $\text{CeO}_2$ .

Para altos contenidos de Ce en el sol precursor, se tiene mayor posibilidad de que estos se depositen sobre el sustrato, lo que provoca que a mayor cantidad de iones de Ce en la película se sobrepasa el punto de solución sólida, por lo que los átomos de Ce en exceso se segregan y forman el  $\text{CeO}_2$  en su estructura cristalina formando un sistema nanocompuesto con el  $\text{TiO}_2$ .

### 3.4.1 Medición del tamaño de cristal de las muestras TiCe16, TiCe17, TiCe56, TiCe57 mediante la técnica de campo oscuro de microscopía electrónica de transmisión.

Mediante la técnica de campo oscuro se realizó la medición de los cristales de los cuales están constituidas las películas cerámicas. Una imagen típica de transmisión se forma a partir de un conjunto de haces difractados por la muestra, en la técnica de campo oscuro, se selecciona un haz difractado y todos los demás son bloqueados mediante una apertura que se encuentran dentro del microscopio, esto genera una imagen en la cual resaltan los cristales orientados en la dirección del haz seleccionado, lo que nos permitió tener imágenes claras para poder medir con precisión los cristales de que está formada la muestra.

En la Figura 3.33 se presentan las imágenes de campo oscuro para las muestras TiCe17 y TiCe57, se puede observar que el tamaño de cristal para la muestra TiCe17 es mayor que para la TiCe57, esto es debido a que los átomos de Ce en la muestra TiCe57 al encontrarse en mayor cantidad, comienzan a migrar hacia los límites de grano del cristal impidiendo que este crezca.

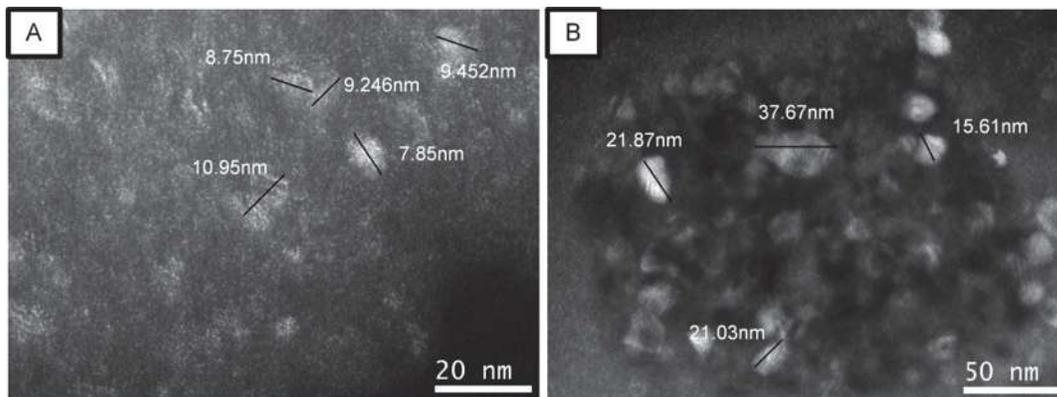


Figura 3.33. Imágenes de Campo oscuro de las muestras (A) TiCe57 y (B) TiCe17.

En la Figura 3.34 se presentan las imágenes de campo oscuro para las muestras TiCe16 y TiCe56, al igual que para las muestras calcinadas a 700°C se puede observar que el tamaño de cristal para la muestra TiCe16 es mayor que para la muestra TiCe56, también se nota un decremento en el tamaño de cristal debido a la temperatura de calcinación, ya que para 700°C el cristal es más grande,

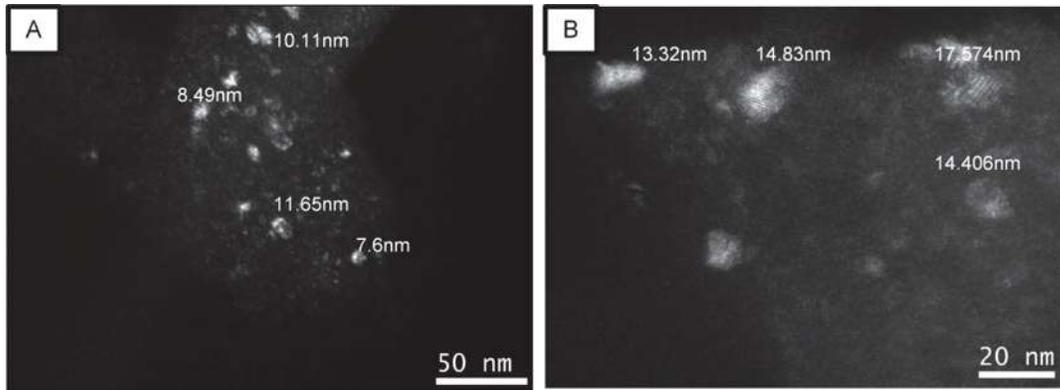


Figura 3.34. Imágenes de Campo oscuro para las muestras (A) TiCe16 y (B) TiCe56.

### 3.4.2 Caracterización mediante la técnica de contraste Z de las muestras TiCe17 y TiCe57.

Mediante la técnica de contraste Z de microscopía electrónica de transmisión se comprobó la presencia de átomos de Ce en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Contraste Z es una técnica de microscopía electrónica de transmisión en la cual se tiene contraste por peso atómico, por lo cual se puede diferenciar en una imagen átomos o elementos de diferente peso atómico.

En la Figura 3.35 se muestran dos imágenes de contraste Z de la muestra TiCe17, en las que se puede observar que los átomos de Ce (puntos de mayor intensidad) están distribuidos en la red cristalina de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , lo que significa que los iones de  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  están actuando como dopantes del  $\text{TiO}_2$ .

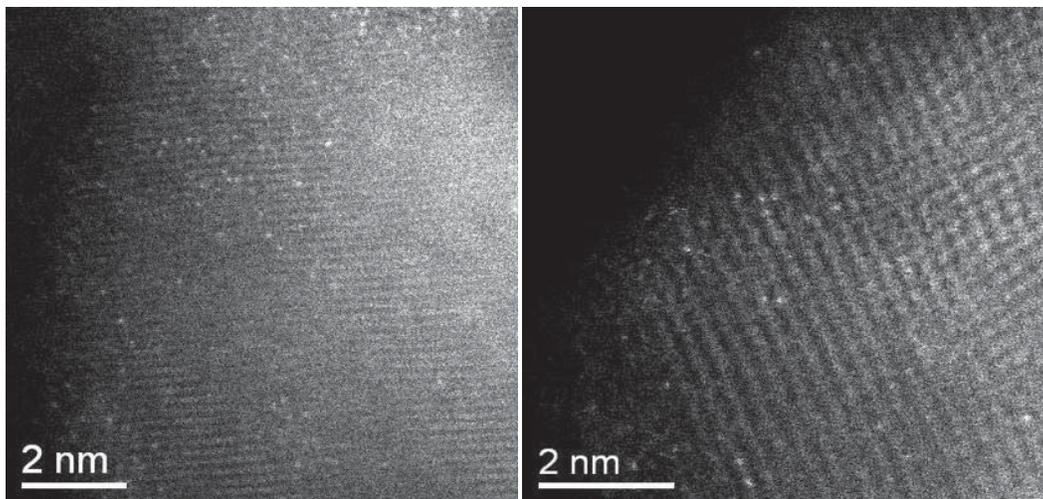


Figura 3.35. Imágenes de contraste Z de microscopía electrónica de transmisión de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.36 se muestran dos imágenes de contraste Z de la muestra TiCe57, en la cual se puede observar que los átomos de Ce se encuentran en gran cantidad, y comienzan a aglomerarse y a migrar hacia las orillas del cristal, esto se debe a que al haber más concentración de iones de Ce se sobrepasa el límite de solubilidad del  $\text{CeO}_2$  en el  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto, los iones  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  comienzan a formar su propia estructura cristalina, lo que quiere decir que se los átomos de Ce en exceso ya no está actuando como dopante de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , formándose una mezcla homogénea de 2 fases cristalinas diferentes: un nanocompuesto.

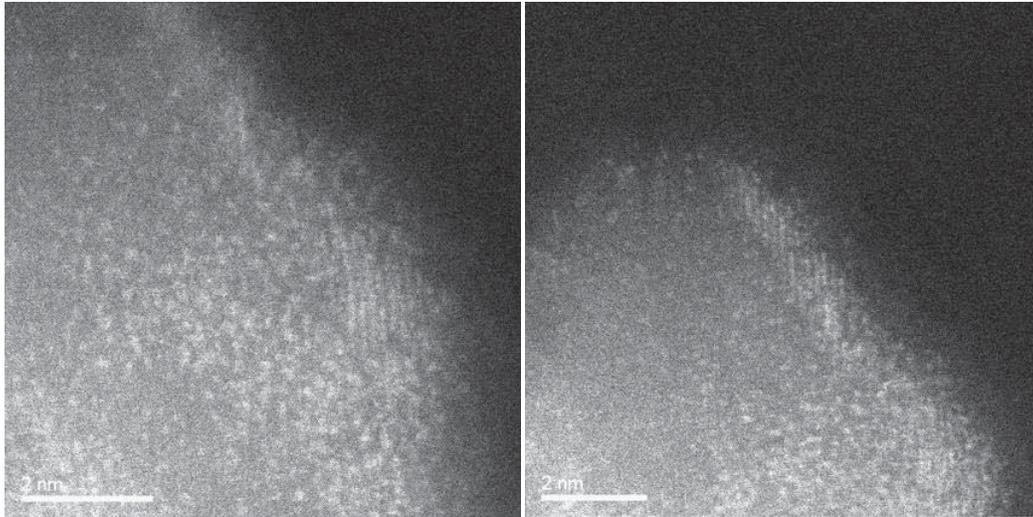


Figura 3.36. Imágenes de contraste Z de microscopía electrónica de transmisión de la muestra TiCe57.

### 3.5 Medición de la transmisión de luz de las películas.

Una parte importante de este trabajo de investigación es la medición de la transmisión de luz de las películas sintetizadas, debido a que se buscó obtener películas lo más delgadas y transparentes posible en la región visible. Una forma para medir esta propiedad de las películas, es haciendo un corrimiento de las mismas al ser irradiadas con luz de diferentes longitudes de onda cubriendo el rango visible y midiendo el % de transmitancia de las películas a la luz, desde el rango ultra violeta hasta el rango visible del espectro electromagnético de la luz.

En la Figura 3.37 se muestran las curvas de % de transmitancia vs longitud de onda de las muestras TiCe16 y TiCe17. En el rango del visible (400-750nm), el comportamiento de las películas fue el siguiente: el % de transmitancia en los rangos de 450-750nm no varían en más de un 20% teniendo un máximo para la muestra TiCe1700 de 93% y un mínimo de 71% y para la muestra TiCe16 se llegó a un máximo de 89% y un mínimo de 72%. En la gráfica se pueden observar máximos y mínimos, esto es debido a la interacción de las películas con la luz. Entre más transparente es la película más luz puede pasar a través de ella lo cual se comprueba con las curvas de % de transmitancia en donde se observa que las películas absorben por completo la luz a longitudes en el rango del ultravioleta, esto es debido a que el  $\text{TiO}_2$  no es transparente para este rango de longitud de onda.

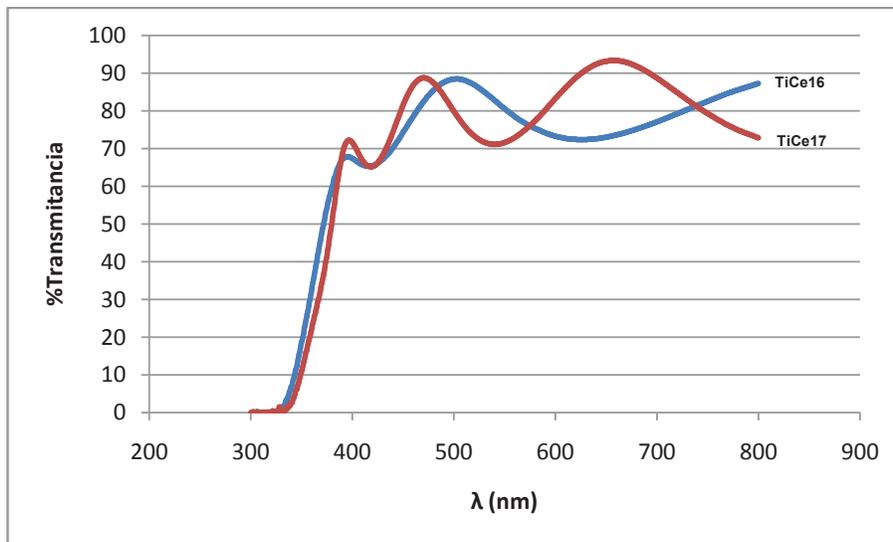


Figura 3.37. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe16 y TiCe17.

En la Figura 3.37 se muestran las curvas de % de transmitancia vs longitud de onda de las muestras TiCe56 y TiCe57. En el rango del visible (400-750nm), el valor máximo de transmitancia para la muestra TiCe56 fue de 82% con un mínimo de 67%. Para la muestra TiCe57 se obtuvo un máximo de % de transmitancia del 79% y un mínimo de 60%.

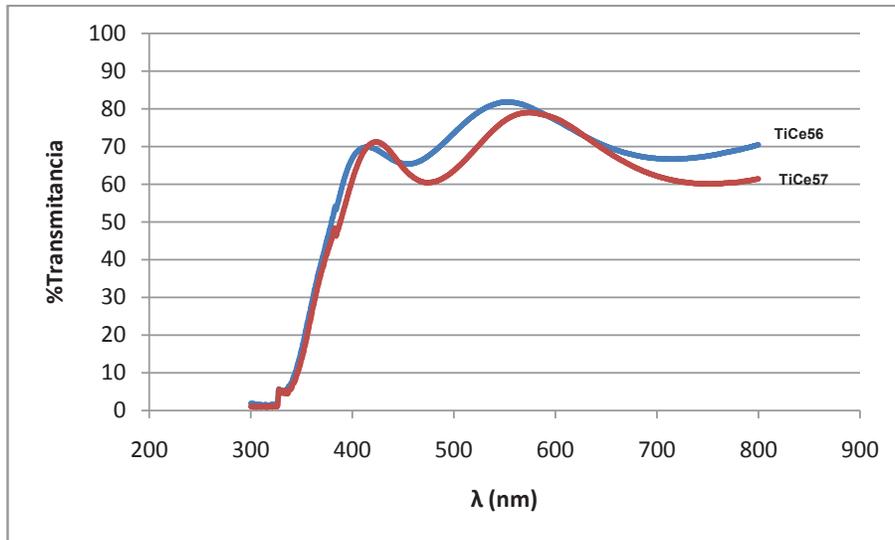


Figura 3.38. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe56 y TiCe57.

En la Figura 3.39 se muestran las curvas de % de transmitancia vs longitud de onda de las muestras TiCe106 y TiCe107. En el rango del visible (400-750nm), el valor máximo de transmitancia para la muestra TiCe106 fue de 68% con un mínimo de 60%. Para la muestra TiCe107 se obtuvo un máximo de % de transmitancia del 80% y un mínimo de 63%.

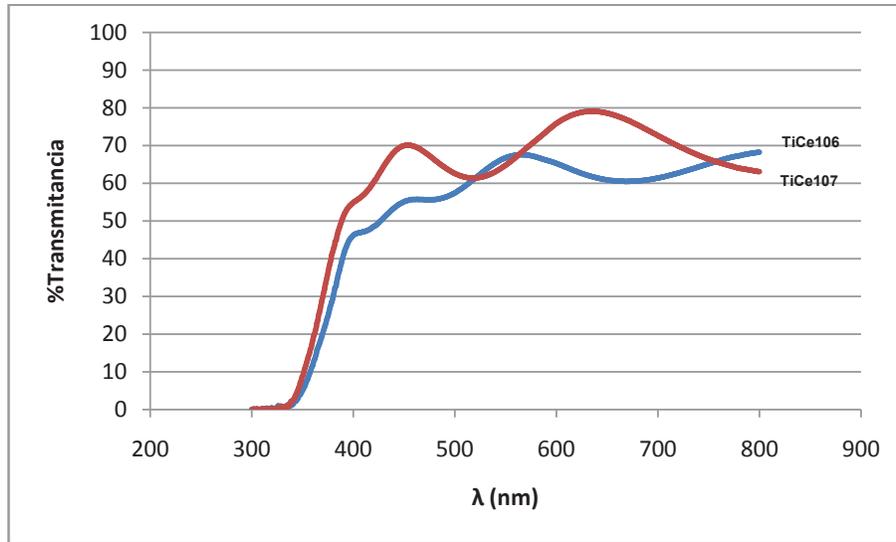


Figura 3.39. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe106 y TiCe107.

En Figura 3.40 se muestra una comparación del % de transmitancia entre las muestras TiCe16, TiCe56 y TiCe106 en la que se puede observar que conforme aumenta la concentración de  $\text{CeO}_2$  en la película disminuye el % de transmitancia esto se le atribuye a que a mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  en la película depositada se segrega el  $\text{CeO}_2$  como ya discutí lo que ocasiona que la película disminuya su transmitancia. Esta disminución en el % de transmitancia es porque la película tiene más interacción con la luz en el espectro visible al tener mayor contenido de  $\text{CeO}_2$ .

En el rango visible (400-750nm), los valores máximos alcanzados de transmitancia para las tres muestras fueron: TiCe16 = 89%, TiCe56 = 82%, TiCe106 = 68%.

No se observa un cambio significativo en las curvas por efecto de la temperatura de calcinación.

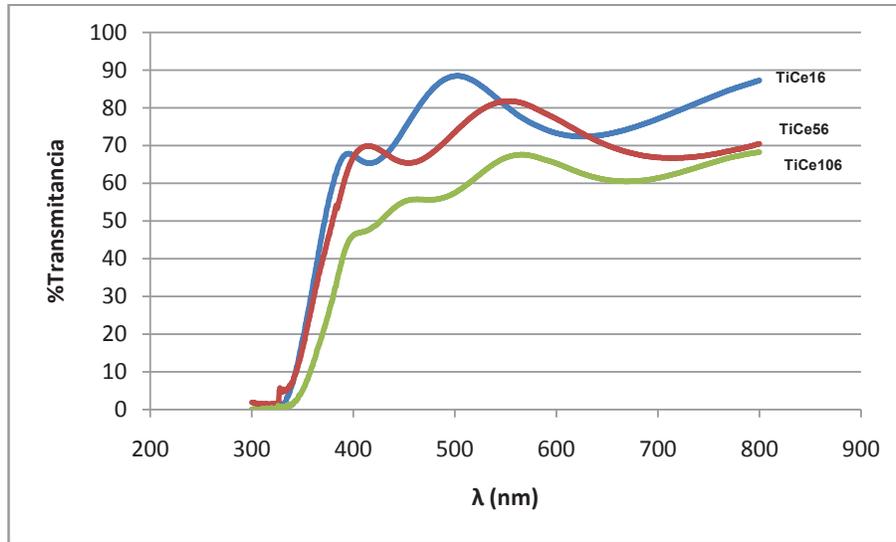


Figura 3.40. %Transmitancia vs longitud de onda para las muestras TiCe16, TiCe56 y TiCe106.

### 3.6 Determinación del band-gap empleando el modelo de las transiciones indirectas.

Se realizó la medición de la absorbancia de las películas ya que es necesario para el cálculo de la brecha de energía de las mismas por medio del modelo de las transiciones indirectas el cual fue descrito en el capítulo I.

En la Figura 3.41, se muestra la gráfica de absorbancia vs longitud de onda correspondiente a la muestra TiCe16, se puede observar que la región que corresponde al espectro ultra violeta (<400 nm), la película muestra un valor mayor de absorbancia, lo que indica que la película tiene una gran actividad fotocatalítica en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible (400-750 nm) se observa un pequeño incremento en la absorción la cual disminuye a 500 nm y vuelve a tener un aumento a 600nm, lo que indica que a estas longitudes de onda también se tiene absorción de luz.

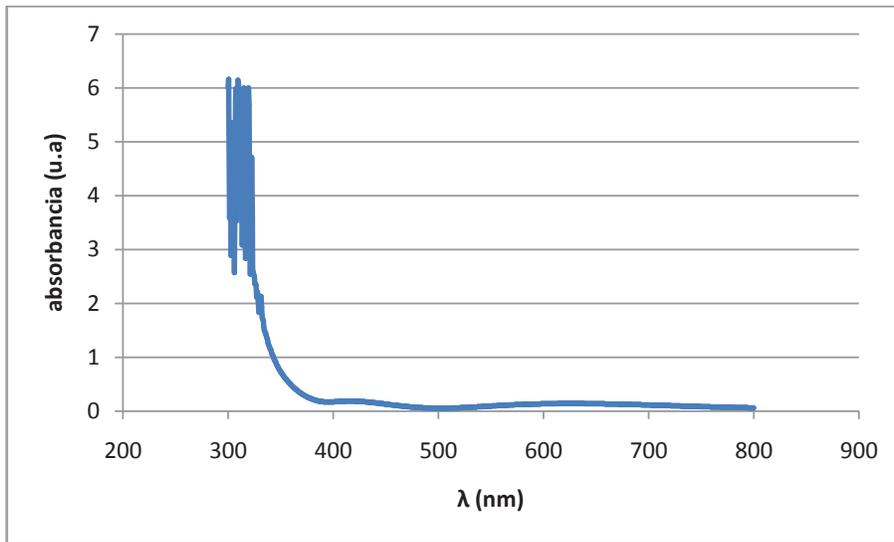


Figura 3.41. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe16.

En la Figura 3.42 se muestra la gráfica para la determinación del band-gap o brechas de energías prohibidas de la muestra TiCe16, de acuerdo al modelo de las transiciones indirectas. Como se explicó en el capítulo I, el proceso de formación de huecos, y por consecuencia la aparición de un par electrón-hueco, se da por medio de transiciones directas e indirectas, pero para el cálculo del brecha de energía solo se consideran las indirectas por ser las que satisfacen el vector de onda, y porque para algunos semiconductores, los bordes de banda están conectados por medio de una transición indirecta.

En la Figura 3.42 se observa una línea punteada que intercepta en cero al eje de las abscisas, esta línea es la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva (se considera solo la pendiente de la derecha ya que esta corresponde a las transiciones indirectas que son las de nuestro interés, si se consideran las transiciones directas, se tendrían que trazar líneas en todas las pendientes que aparecen en la curva), el valor donde se intercepta la pendiente con el eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha de energía para la película de la muestra TiCe16. Así, el  $E_g$  de la muestra TiCe16 = 2.78 eV.

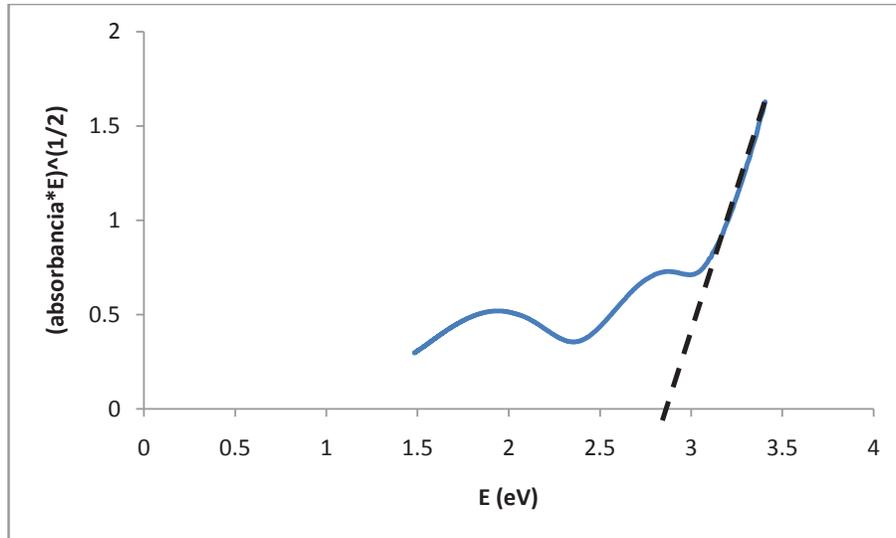


Figura 3.42. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe16.

En la Figura 3.43, se presenta la gráfica de absorción vs longitud de onda correspondiente al sistema TiCe17, la curva se puede observar un comportamiento similar a la de la muestra TiCe16, en la cual en la región que corresponde al espectro ultra violeta, en la película se ve un máximo de absorción, lo que indica que la película tiene una gran actividad en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible se observa un pequeño incremento en la absorción la cual disminuye a 500 nm y vuelve a tener un aumento a 600 nm, lo que indica que a estas longitudes de onda también se tiene absorción de luz.

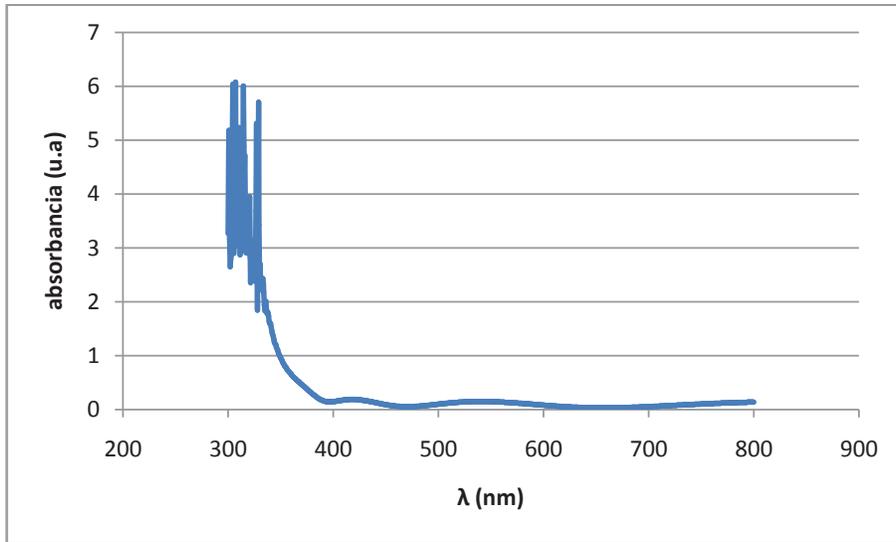


Figura 3.43. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.44, se observa la gráfica para la determinación del band-gap o brechas de energías prohibidas del sistema TiCe17, se observa una línea punteada que intercepta en cero al eje de las abscisas, esta línea es la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva, el valor donde intercepta la pendiente el eje de las abscisas corresponde al valor del brecha de energía para la película de la muestra TiCe17. Así, el valor de  $E_g$  de la muestra TiCe17 = 2.75 eV.

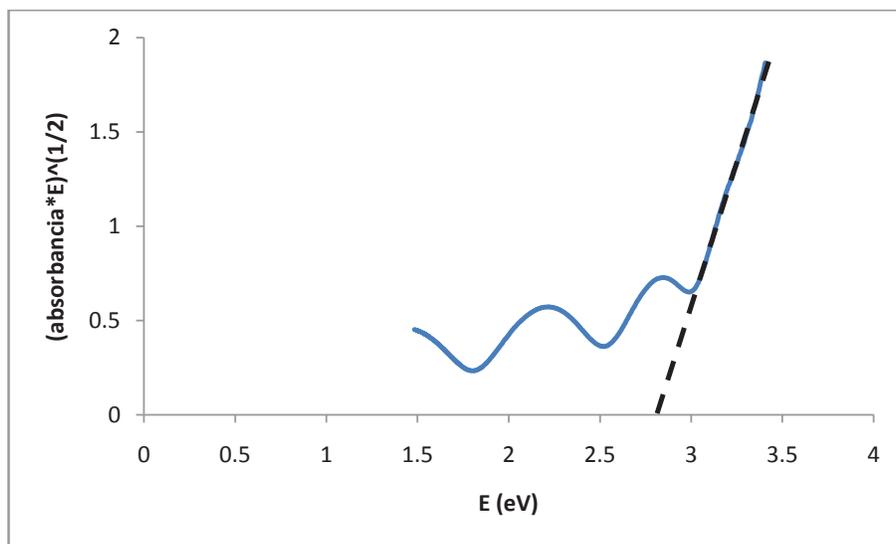


Figura 3.44. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe17.

En la Figura 3.45, se muestra la gráfica de absorbancia vs longitud de onda correspondiente a la muestra TiCe56, se puede observar que la región que corresponde al espectro ultra violeta, la película muestra mayor absorbancia, lo que indica que la película tiene una gran actividad en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible se observa un pequeño incremento en 400- 500nm en la absorción la cual disminuye a 550nm y vuelve a tener un aumento a 600nm, lo que indica que a estas longitudes de onda también se tiene absorción de luz.

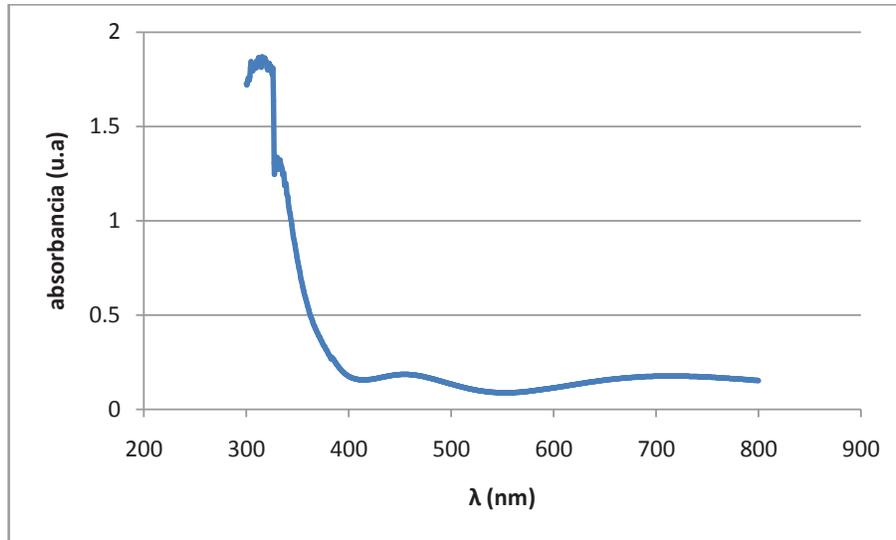


Figura 3.45. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe56.

En la Figura 3.46, se muestra la gráfica para la determinación del band-gap o brechas de energías prohibidas de la muestra TiCe56, se observa una línea punteada que intercepta en cero al eje de las abscisas, esta línea es la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva, el valor donde intercepta la pendiente el eje de las abscisas corresponde al valor del brecha de energía para la película de la muestra TiCe56. En esta Figura se observan 2 pendientes lo que indica la aparición de dos fases diferentes en la muestra TiCe56. Así, los dos valores de las brechas de energía determinados para esta muestra TiCe56. La línea sólida corresponde a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la línea punteada a la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ . V. K. Ivanov, F. Yu. Sharikov, O. S. Polezhaeva [110] reportaron la brecha de energía de nanocristales de  $\text{CeO}_2$ , utilizando el método de las transiciones indirectas, el cual fue de 3.07 eV. O. S. Polezhaeva y sus colaboradores [111] reportaron un valor de brecha de energía para el  $\text{CeO}_2$  de 3.15 eV, tomando estos valores como referencia el valor de 2.94 eV determinado en la Figura 3.46 corresponde al de la estructura cubica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ .

Eg de la fase cúbica del  $\text{CeO}_2 = 2.94 \text{ eV}$

Eg de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2 = 2.60 \text{ eV}$ .

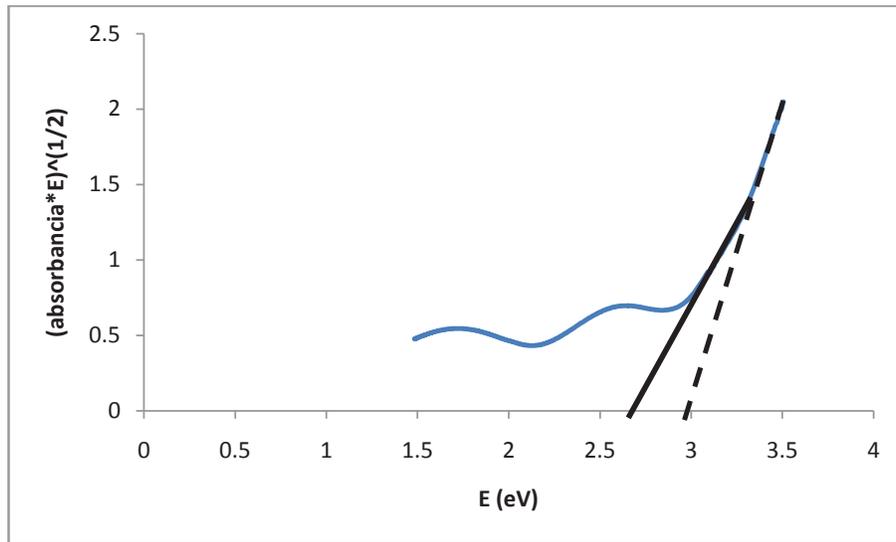


Figura 3.46. Determinación de la brecha de energía de la muestra TiCe56.

En la Figura 3.47, se presenta la gráfica de absorción vs longitud de onda correspondiente al sistema TiCe57, donde se ve que exhibe un comportamiento similar a la de TiCe56, en la cual en la región que corresponde al espectro ultra violeta, la película muestra mayor absorción, lo que indica que la película tiene una gran actividad en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible se observa un pequeño incremento en 400- 500nm en la absorción la cual disminuye a 550 nm y vuelve a tener un aumento a 600nm, lo que indica que a estas longitudes de onda también se tiene absorción de luz.

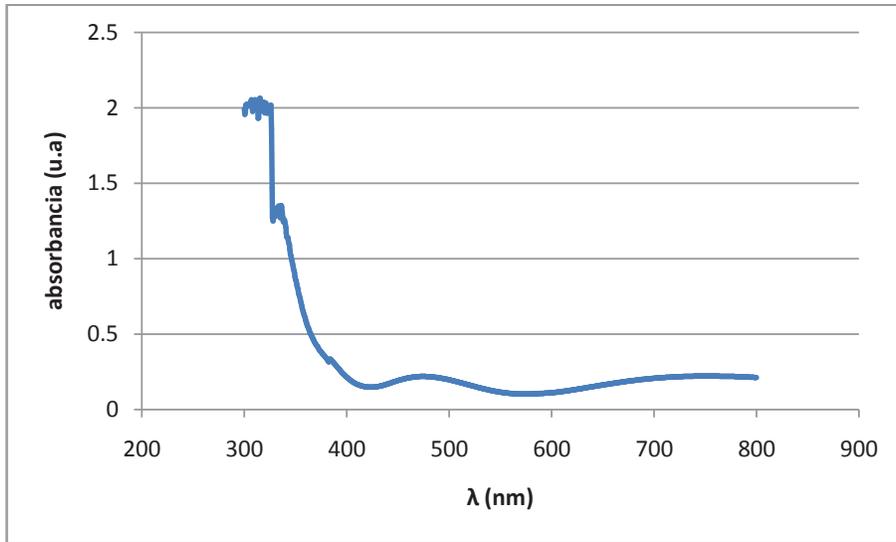


Figura 3.47. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe57.

En la Figura 3.48, se observa la gráfica para la determinación del brecha de energía del espécimen TiCe57, se observan las líneas que interceptan en cero al eje de las abscisas, estas líneas son la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva, el valor donde interceptan al eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha de energía para la película de la muestra TiCe57. La línea sólida corresponde a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la línea punteada a la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$

Eg de Fase cúbica del  $\text{CeO}_2 = 2.91 \text{ eV}$ .

Eg de fase anatasa del  $\text{TiO}_2 = 2.48 \text{ eV}$ .

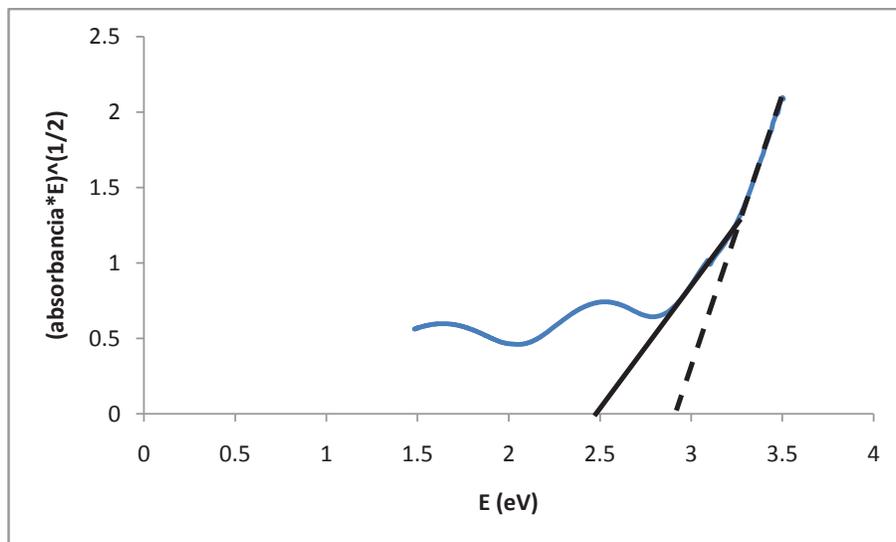


Figura 3.48. Determinación del band-gap de la muestra TiCe57.

En la Figura 3.49, se exhibe la gráfica de absorbancia vs longitud de onda correspondiente al sistema TiCe106, se puede observar que la región que corresponde al espectro ultra violeta, la película presenta mayor absorbancia, lo que indica que la película tiene una gran actividad en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible (400-750nm) no se observa actividad significativa en este rango del espectro electromagnético de la luz.

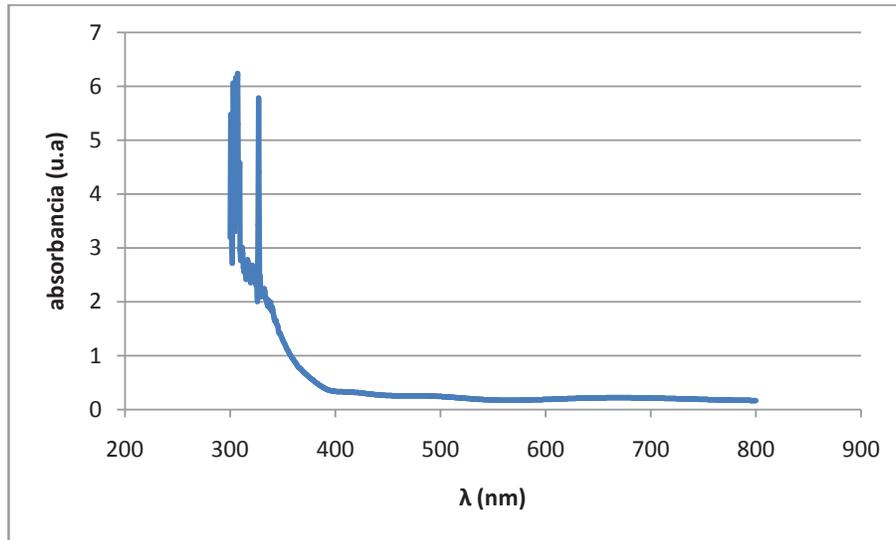


Figura 3.49. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe106.

En la Figura 3.50, se presenta la gráfica para la determinación del band-gap o brechas de energías prohibidas del especimen TiCe106, se observan las líneas que intercepta en cero al eje de las abscisas, estas líneas son la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva, el valor donde intercepta la pendiente el eje de las abscisas corresponde al valor del brecha de energía para la película de la muestra TiCe106. La línea sólida corresponde a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la línea punteada a la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ .

$E_g$  de la fase cúbica del  $\text{CeO}_2 = 2.98 \text{ eV}$ .

$E_g$  de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2 = 2.56 \text{ eV}$ .

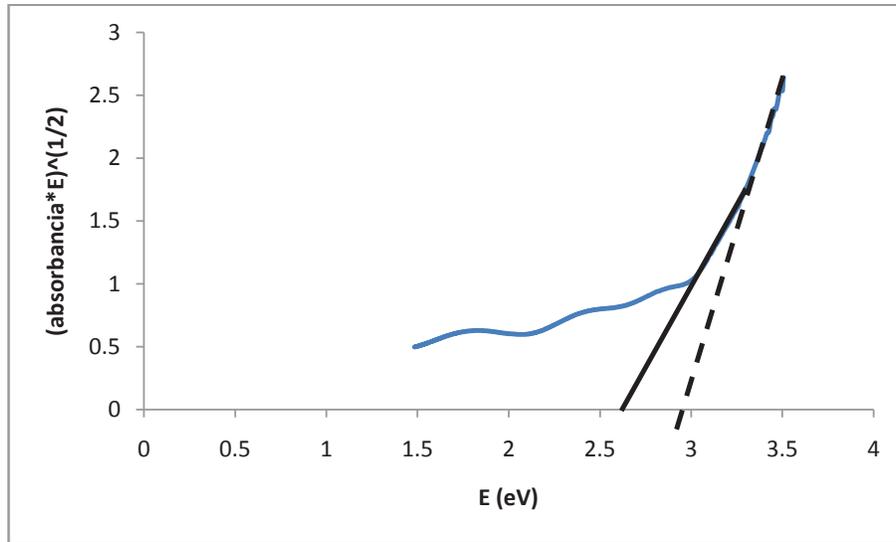


Figura 3.50. Determinación del brecha de energía de la muestra TiCe106.

En la Figura 3.51, se observa la gráfica de absorción vs longitud de onda correspondiente a la muestra TiCe107 la curva muestra un comportamiento similar a la del sistema TiCe106, en la cual en la región que corresponde al espectro ultra violeta, la película exhibe mayor absorción, lo que indica que la película tiene una gran actividad en este rango de longitud de onda. En la región que corresponde al espectro visible no se observa actividad significativa en este rango del espectro electromagnético de la luz.

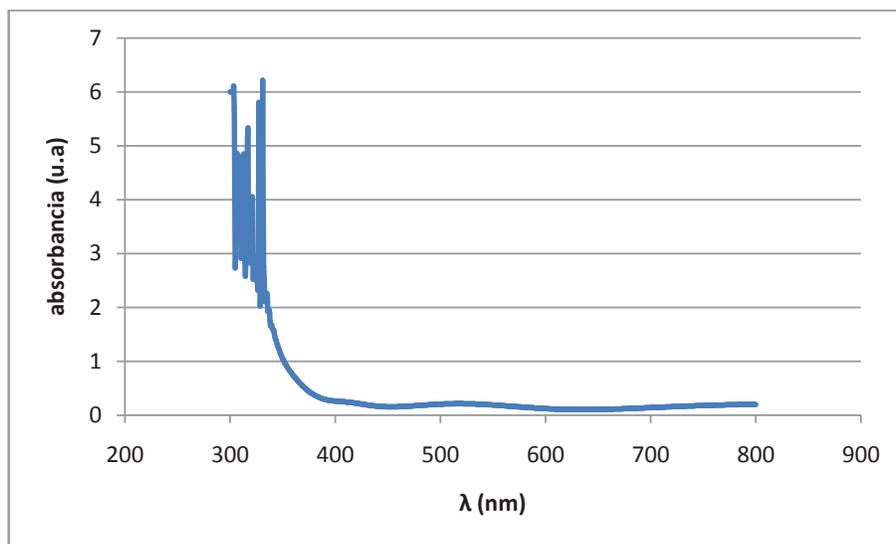


Figura 3.51. Absorbancia vs longitud de onda de la muestra TiCe107.

En la Figura 3.52, se observa la gráfica para la determinación de la brecha de energía o brechas de energías prohibidas del sistema TiCe107, se observan las líneas que interceptan en cero al eje de las abscisas, estas líneas son la prolongación de la pendiente que se encuentra a la derecha de la curva, el valor donde interceptan al eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha de energía para la película de la muestra TiCe107. La línea sólida corresponde a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la línea punteada a la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$

$E_g$  de la fase cúbica del  $\text{CeO}_2 = 3 \text{ eV}$ .

$E_g$  de fase anatasa del  $\text{TiO}_2 = 2.63 \text{ eV}$ .

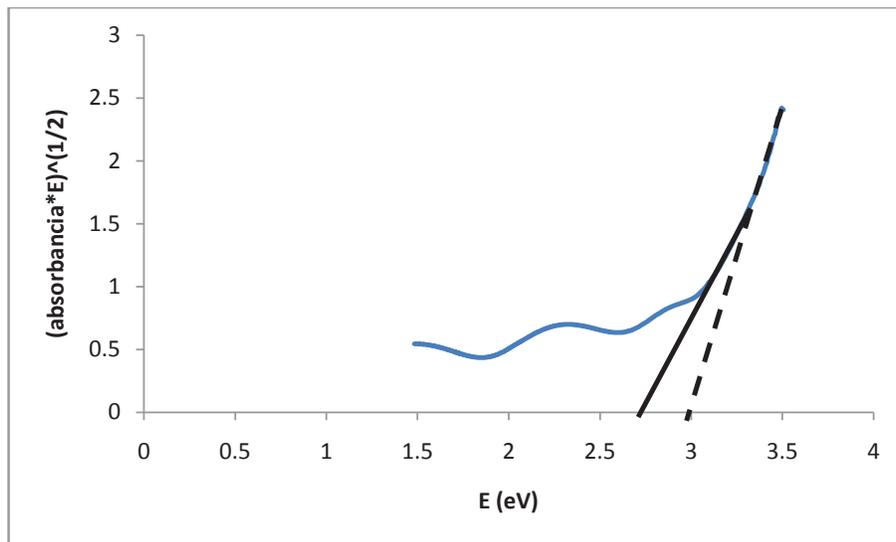


Figura 3.52. Determinación del brecha de energía de la muestra TiCe107.

Tabla 3.5 Resumen de los valores obtenidos de brecha de energía para las diferentes muestras.

Muestra	Brecha de energía ( $E_g$ ) fase dopada anatasa del $\text{TiO}_2$ (eV)	Brecha de energía ( $E_g$ ) fase cubica del $\text{CeO}_2$ (eV)
<b>TiCe16</b>	2.78	0
<b>TiCe17</b>	2.75	0
<b>TiCe56</b>	2.60	2.94
<b>TiCe57</b>	2.48	2.91
<b>TiCe106</b>	2.56	2.98
<b>TiCe107</b>	2.63	3.0

Al hacer un análisis de los valores obtenidos gráficamente, se puede observar que si hubo una reducción de la brecha de energía para la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , con la adición de  $\text{CeO}_2$ . Como se explicó en el Capítulo I, una de las formas para aumentar la actividad fotocatalítica de un semiconductor es agregando un dopante, el cual contribuye con la donación de huecos u electrones, y con esto hace que se reduzca el valor de la brecha de energía. El  $\text{CeO}_2$  al poseer un par redox  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , actúa tanto como donador de huecos como de electrones en el proceso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ . Esto se comprueba con los valores de banda de energía leídos gráficamente para las diferentes muestras, dando como resultado que a menor contenido de  $\text{CeO}_2$  se obtuvieron valores de banda de energía menores, lo que indica que el  $\text{CeO}_2$  en las muestras TiCe16 y TiCe17, está actuando como dopante en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Para las muestras TiCe56, TiCe57, TiCe106 y TeCe107 se observó la aparición de dos pendientes lo que indica que en estas muestras se tienen dos fases diferentes (fase dopada anatasa del  $\text{TiO}_2$  y fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ ) lo que se comprobó mediante microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman, el  $\text{CeO}_2$  en exceso en estas muestras, que no alcanza a entrar en solución sólida comienza a migrar y a formar su propia estructura cristalina, por lo que únicamente en las regiones de frontera de grano el  $\text{CeO}_2$  actúa como dopante del  $\text{TiO}_2$ , contribuyendo a la reducción de la banda de energía de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . No se observó un cambio significativo en la banda de energía debido a la temperatura de calcinación.

### 3.7 Resultados de la actividad fotocatalítica en la eliminación de la bacteria *E. coli*.

Para comprobar la actividad fotocatalítica de las películas sinterizadas, se realizó una serie de experimentos con las películas irradiándolas solo con luz visible, utilizando como control un experimento igual pero sin introducir película al sistema.

Las mediciones se hicieron cada 30 minutos, que es el tiempo que le toma a la bacteria *E. coli* llevar a cabo la división celular, y por lo tanto incrementar el número de bacterias. Para poder obtener el tiempo óptimo al cual introducir las películas, se realizó una curva de crecimiento. En la Figura 3.53 se presenta la curva de crecimiento de la bacteria *E. coli*.

En la Figura 3.53 se muestra la curva de crecimiento de la bacteria *E. coli*. En el gráfico se puede observar las tres fases del desarrollo de la *E. coli* las cuales son: fase de adaptación, fase exponencial y la fase estacionaria. El punto que se tomó para iniciar con los experimentos de actividad fotocatalítica de las películas fue cuando se alcanzó una D.O. (densidad óptica) de 0.3 a un tiempo de 150 min, ya que en este punto la bacteria tiene su punto óptimo de crecimiento en la fase exponencial de la curva. Este punto se toma como tiempo cero en las curvas realizadas. Las mediciones se detienen a un tiempo de 330 min, ya que a este tiempo comienza la fase estacionaria del crecimiento de la *E. coli* y ya no tiene sentido continuar con las mediciones debido a que el crecimiento de la bacteria se detiene

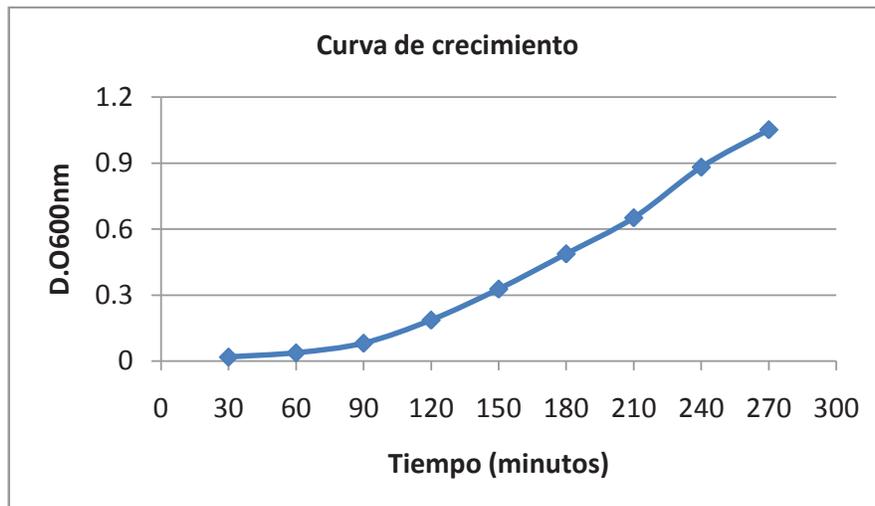


Figura 3.53. Curva de crecimiento de la bacteria *E. coli*.

En la Tabla 3.6 se presentan los valores promedio (estos fueron redondeados al entero más próximo ya que no es lógico hablar de UFC fraccionarias) de los conteos de UFC (unidades formadoras de colonias) para los diferentes sistemas calcinados a 600 °C:

Tabla 3.6 Valores promedios de conteos de UFC para los diferentes sistemas de películas calcinadas a 600°C.

Mediciones	Tiempo (min)	UFC Control	UFC TiCe16	UFC TiCe56	UFC TiCe106	UFC TiCe156
<b>1</b>	0	2	3	3	2	4
<b>2</b>	30	11	12	12	13	11
<b>3</b>	60	20	22	21	21	20
<b>4</b>	90	33	31	29	32	31
<b>5</b>	120	41	43	41	43	42
<b>6</b>	150	51	52	49	50	49
<b>7</b>	180	84	42	33	32	40
<b>8</b>	210	122	29	29	25	32
<b>9</b>	240	225	17	25	19	21
<b>10</b>	270	337	9	19	15	16
<b>11</b>	300	401	6	18	13	14
<b>12</b>	330	426	5	17	12	13

En la Figura 3.54 se presenta la gráfica para la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras calcinadas a 600°C. En la gráfica se observa que todas las muestras exhibieron un comportamiento fotocatalítico bueno comparado con el control. Las películas tuvieron un comportamiento bactericida en todos los casos.

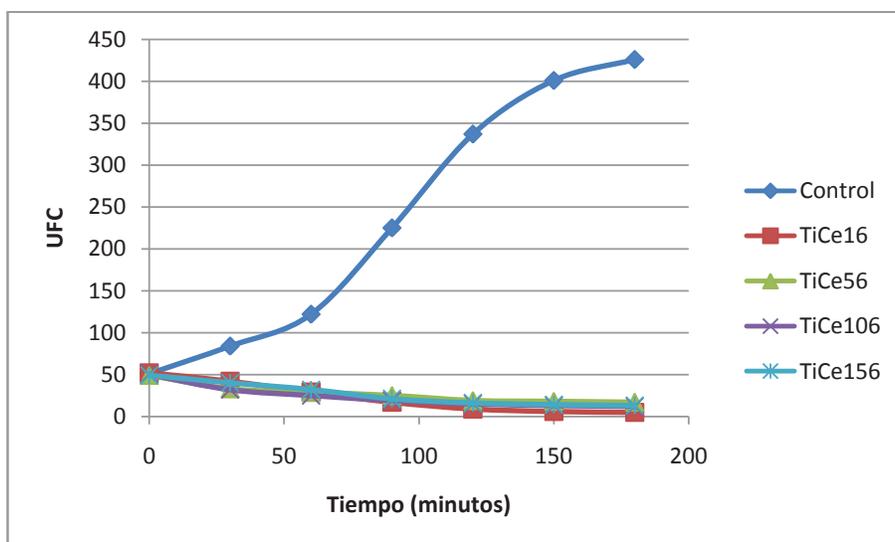


Figura 3.54. Gráfica del crecimiento de colonias E. coli en función del tiempo para el experimento control y las muestras calcinadas a 600°C.

Para poder hacer un mejor análisis de los resultados obtenidos, a continuación se presentan el gráfico para las diferentes muestras calcinadas a 600°C, sin tomar en cuenta la curva de control.

En la Figura 3.55 se puede observar que la muestra TiCe16 tuvo el mejor comportamiento fotocatalítico, esto se atribuye a que para este sistema el  $\text{CeO}_2$  está actuando como dopante de la estructura del  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{CeO}_2$  posee una estructura de banda electrónica 4f incompleto, que se encuentra por debajo de la banda de valencia, esto provoca que el  $\text{CeO}_2$  tenga dos cationes estables los cuales son  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , estos cationes al sustituir cationes de  $\text{Ti}^{+4}$  en la red tetragonal del  $\text{TiO}_2$ , actúan como donadores y aceptores de electrones, bajando el valor del band-gap. Los iones de  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  al estar en solución sólida en la estructura del  $\text{TiO}_2$  generan vacancias de oxígeno en la superficie de la película (sitios ácidos de Lewis), los cuales son muy reactivos, lo que hace más eficiente el proceso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  mejorando su comportamiento en la eliminación de la bacteria E. coli. El sistema que tuvo la menor actividad fotocatalítica fue TiCe56, lo cual se muestra en la Figura 3.55, esta baja actividad comparada con la de los otros sistemas se le atribuye a que para este sistema el  $\text{CeO}_2$  en exceso migra hacia las fronteras de grano, por lo que no actúa como dopante del  $\text{TiO}_2$ , y está poca cantidad como óxido en el compuesto para tener un efecto aditivo significativo, además disminuye el área activa del  $\text{TiO}_2$  dopado con iones de  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ .

Las curvas de las muestras TiCe106 y TiCe156 tuvieron prácticamente el mismo comportamiento, esto se debe a que para estos dos sistemas y como se comprobó mediante espectroscopia Raman, el  $\text{CeO}_2$  en exceso está presente en el sistema con su propia estructura cristalina la cual es cúbica tipo fluorita, lo que quiere decir que ya no actúa como dopante de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , si no como un nanocompósito en el que el  $\text{CeO}_2$  contribuye con su actividad fotocatalítica propia, haciendo un efecto aditivo a esta propiedad. El  $\text{CeO}_2$  también es fotocatalíticamente activo por lo cual al estar presente en las muestras junto con la estructura del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, tienen un comportamiento sinérgico por lo cual tienen un buen comportamiento fotocatalítico pero no es mejor que el del sistema TiCe16.

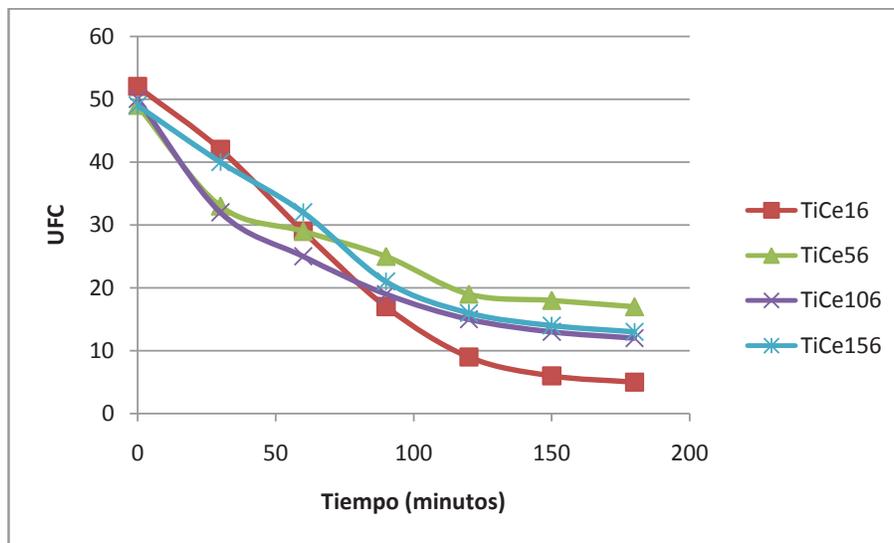


Figura 3.55. Gráfica de actividad fotocatalítica para las diferentes muestras calcinadas a 600°C.

En la Tabla 3.7 se presentan los valores promedio (estos fueron redondeados al entero más próximo ya que no es lógico hablar de UFC fraccionarias) de los conteos de UFC (unidades formadoras de colonias) para los diferentes sistemas calcinados a 700 °C:

Tabla 3.7 Valores promedios de conteos de UFC para los diferentes sistemas de películas calcinadas a 700°C.

Mediciones	Tiempo (min)	UFC Control	UFC TiCe17	UFC TiCe57	UFC TiCe107	UFC TiCe157
1	0	2	3	4	3	3
2	30	11	12	11	12	13
3	60	20	21	22	21	20
4	90	33	34	32	31	32
5	120	41	43	39	39	42
6	150	51	51	49	51	51
7	180	84	39	41	42	43
8	210	122	27	33	34	35
9	240	225	21	26	23	27
10	270	337	18	21	17	19
11	300	401	10	19	14	14
12	330	426	7	17	13	10

En la Figura 3.56 se presenta la gráfica para la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras calcinadas a 700°C. En la gráfica se observa que todas las muestras exhibieron un comportamiento fotocatalítico bueno comparado con el control. Las películas tuvieron un comportamiento bactericida en todos los casos.

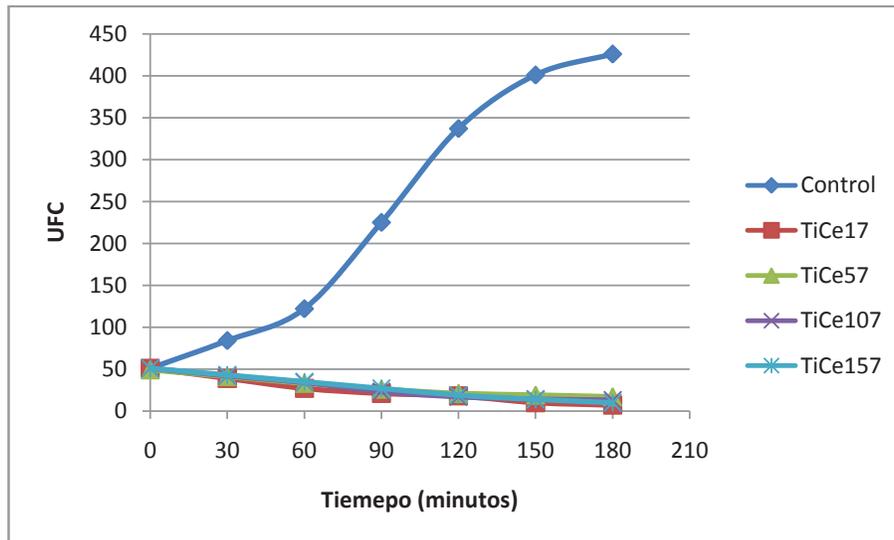


Figura 3.56. Gráfica de crecimiento de colonias E. coli en función del tiempo para el control y las muestras calcinadas a 700°C.

Para poder hacer un mejor análisis de los resultados obtenidos, a continuación se presentan el gráfico para las diferentes muestras calcinadas a 700°C, sin tomar en cuenta la curva de control.

En la Figura 3.57 se puede observar que las curvas de actividad fotocatalítica tienen el mismo comportamiento que las curvas para las muestras calcinadas a 600°C. La actividad fotocatalítica tuvo el siguiente orden  $TiCe57=TiCe56<TiCe157=TiCe156<TiCe107=TiCe106<TiCe17=TiCe16$ . Esto indica que el parámetro de síntesis que más influye en la actividad fotocatalítica de las películas es la concentración de cerio, la temperatura de calcinación no tuvo un efecto significativo en la actividad de las películas.

Este proceso de foto-oxidación se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases. En estas reacciones de oxidación y reducción se da la formación de radicales hidroxilo los cuales son altamente oxidantes. El radical libre hidroxilo es una de las sustancias químicas más reactivas. En virtud precisamente de esa reactividad, el radical hidroxilo, representado por  $HO^{\bullet}$  es la especie más nociva de las formas radicales del oxígeno. El radical hidroxilo es el responsable de la mayor parte del daño ocasionado al DNA celular y a las membranas celulares de las bacterias, causado inicialmente por las radiaciones ionizantes. El poder altamente oxidante del radical hidroxilo puede destruir la membrana celular de la bacteria *E. coli*, causando la fuga del citoplasma, el cual inhibe la actividad bacteriana y finalmente causa su la muerte y la descomposición de las bacterias.

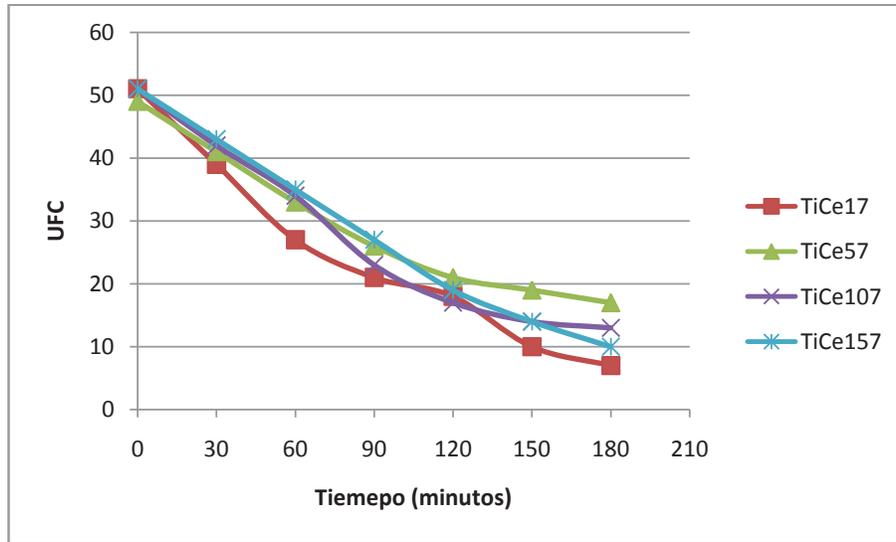


Figura 3.57. Gráfica de actividad fotocatalítica para las diferentes muestras calcinadas a 700°C.

## CONCLUSIONES.

- Se lograron sinterizar películas del sistema de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  en cuatro diferentes concentraciones de Ce.
- Las películas obtenidas muestran una morfología homogénea con una rugosidad que está entre 50 y 100nm lo que se puede observar mediante microscopia de fuerza atómica.
- Mediante MEB se realizaron análisis por EDS encontrándose la presencia de los elementos Ti, Ce, O y los elementos que constituyen el sustrato (Si, K, Na, Ca). En el mapeo se observó una distribución homogénea de los elementos Ti, Ce, y O en las películas.
- Mediante la espectroscopia Raman se detectó la fase anatasa la cual está presente en todas las muestras. Se observó que al incrementar la cantidad de  $\text{CeO}_2$  del 10 al 15% en las muestras, se origina la señal característica de la fase cúbica (tipo fluorita) que corresponde a la estructura del  $\text{CeO}_2$ .
- Se pudo observar mediante espectroscopía Raman que a mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  se retarda la cristalización de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , esto se comprobó al analizar la intensidad de los picos en los espectros.
- Mediante MET se corroboró con la medición de los anillos del patrón de difracción la presencia de fase anatasa para las muestras TiCe16, TiCe17, TiCe56 y TiCe57.
- Por MET de alta resolución, se corroboró la presencia de la fase cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$  para la muestra TiCe106.
- Por MET con la técnica de campo oscuro se pudo medir el tamaño de cristal, con lo cual se observó que a mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  el tamaño de partícula disminuye.
- Se pudo observar con la técnica de contraste Z como están distribuidos los átomos Ce en la muestra TiCe1, en donde se demostró que los iones de Ce están dentro de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , lo que significa que están actuando como dopantes de la estructura fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , esto concordó con los resultados de DRX para esta composición en los que no se registró ningún pico adicional correspondiente a la fase cúbica del óxido de Cerio.

- En las muestras con mayor contenido de  $\text{CeO}_2$  (>5%mol), se observó, con la técnica de contraste Z, que los átomos de Ce están segregados hacia las orillas de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , lo que significa que se sobrepasó el límite de solubilidad sólida del  $\text{CeO}_2$  en  $\text{TiO}_2$ , por lo que los átomos de Ce ya no están actuando como dopantes de la estructura fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  se concluye que ambos óxidos están formando un nanocompósito de la fase anatasa  $\text{TiO}_2$ -  $\text{CeO}_2$ , en solución sólida y la fase cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ .
- Con las pruebas de absorbancia se detectó y se comprobó la existencia de una mezcla de fases para las muestras con 5 y 10 % mol de Ceria ( $\text{TiCe5}$  y  $\text{TiCe10}$ ), las cuales son: la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$ -  $\text{CeO}_2$  y la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ .
- Para la muestra  $\text{TiCe1}$  calcinadas a 600 y 700°C no se observó mezcla de fases mediante las pruebas de absorbancia.
- Se logró reducir la brecha de energía prohibida para todas las muestras.
- El mejor desempeño fotocatalítico lo presentó la muestra  $\text{TiCe1}$  el cual es atribuido al dopaje con  $\text{CeO}_2$ .
- Las muestras  $\text{TiCe10}$  y  $\text{TiCe15}$  tuvieron un desempeño fotocatalítico similar, esto es atribuido a que para estas muestras los átomos de Ce migran y cristalizan en su fase cristalina cúbica tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , por lo que junto con la fase anatasa tienen un efecto sinérgico en el sistema teniendo un buen efecto fotocatalítico, pero no mejor que el de la muestra  $\text{TiCe1}$  en la cual no se presenta una mezcla de fases.
- El peor desempeño fotocatalítico lo presentó la muestra  $\text{TiCe5}$  esto se le atribuye a que para este sistema los átomos de Ce comienzan a migrar hacia los límites de grano, pero al no haber suficiente concentración de los mismos no alcanzan a cristalizar en su fase cristalina, quedando en un estado amorfo.

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Augustynski, "Electrochemical reduction of carbon dioxide" *J. Electrochim. Acta* (1993), 38, 43.
- [2] J. K. Burdett. "Electronic control of the geometry of rutile and related structures" *Inorg Chem.* (1985), 24, 22, 44.
- [3] J. K. Burdett, T. Hughbands, J. Gordon, M. Richardson, "Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15K and 295K" *J. Am. Chem. Soc.* 109, (1987), 3639.
- [4] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa, "Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals" *Phys. Rev. B* 45 (1993), 11717.
- [5] S. Song, L. J. Xu, Z. Q. He\*, J. M. Chen, X. Z. Xiao, B. Yan\*, "Mechanism of the Photocatalytic Degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 Using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> as the Catalyst", *Environ. Sci. Technol.* (2007), 5846 - 5853.
- [6] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Huo, K.W. Cheah, W.C.H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control" *Appl. Catal. A*: 285 (2005) 181.
- [7] A.K. Sinha, K. Suzuki, "Preparation and characterization of novel mesoporous ceria-titania." *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1708.
- [8] K.H. Chung, D.C. Park, "Water photolysis reaction on cerium oxide photocatalysts" *Catal. Today* 30 (1996) 157.
- [9] G.R. Bamwenda, H.J. Arakawa, "Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O<sub>2</sub> in the presence of Ce<sub>aq</sub><sup>+4</sup> and Fe<sub>aq</sub><sup>+3</sup> species" *Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 105.
- [10] M.D. Hernandez-Alonso, A.B. Hungria, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria, "EPR Study of the Photoassisted Formation of Radicals on CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Employed for Toluene Photooxidation" *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 167.
- [11] Y.Q. Zhai, S.Y. Zhang, H. Pang, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant" *Mater. Lett.* 61 (2007) 1863.
- [12] P. Borker, A.V. Salker, "Solar assisted photocatalytic degradation of naphthol blue black dye using Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>." *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 366.
- [13] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stot, J.L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles." *Nano Lett.* 3 (2003) 1049–1051.
- [14] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, E.G. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates, "Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub>(110) in Visible Light" *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6004–6008.
- [15] D. Li, H. Haneda, S. Hishata, N. Ohashi, "Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO<sub>2</sub> powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations" *Chem. Mater.* 17 (2005) 2588–2595.
- [16] D. Li, H. Haneda, S. Hishata, N. Ohashi, "Visible-light-driven N-F-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization" *Chem. Mater.* 17 (2005) 2596–2602.
- [17] S. Fujitsu, T.J. Hamada, "Electrical-properties of manganese-doped titanium-dioxide" *Am. Ceram. Soc.* 77 (12) (1994) 3281–3283.

- [18] M.I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems" *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 89–114.
- [19] A. Fuerte, M.D. Hernandez-Alonoso, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, Soria, "Visible light-activated nanosized doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts" *J. Chem. Comm.* (2001) 2718–2719.
- [20] M. Crisan, M. Gartner, A. Szatvanyi, M. Zaharescu, "Structural and optical study of the Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> sol-gel coatings" *Revue Roumaine de Chimie* 47 (2002) 123–130.
- [21] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M.A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts" *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 91–105.
- [22] S.I. Shah, W. Li, C.P. Huang, O. Jung, C. Ni, "Study of Nd<sup>+3</sup>, Pd<sup>+2</sup>, Pt<sup>+4</sup>, and Fe<sup>+3</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles" *PNAS* 99 (2002) 6482–6486.
- [23] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffman, "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics" *J. Phys. Chem. B* 98 (51) (1994) 13669–13679.
- [24] E.C. Butler, A.P. Davis, "Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: The influence of dissolved transition metals" *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 70 (1993) 273.
- [25] J. Yu, G. Dai, Q. Xiang and M. Jaroniec, "Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activity of carbon self-doped TiO<sub>2</sub> sheets with exposed {001} facets" *J. Mater. Chem.* 21, (2011), 1049-1057
- [26] N. Serpone, D. Lawless, "Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids: Naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> cations" *Langmuir* 10 (1994) 643.
- [27] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, "Effects of altermvalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage" *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1184.
- [28] J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, "Photocatalytic activity of rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions" *J. Catal.* 183 (1999) 368.
- [29] G. Boschloo, A. Hagfeldt, "Photoinduced absorption spectroscopy of dye-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub>" *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 381.
- [30] D.W. Hwang, J.S. Lee, W. Li, S.H. Bossmann, A.M. Braun, "Electronic band structure and photocatalytic activity of Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd)" *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4963.
- [31] Y.H. Zhang, H.X. Zhang, Y.X. Xu, Y.G. Wang, "Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties" *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 4963.
- [32] Y. Xie, C. Yuan, "Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln<sup>n+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in aqueous solution under visible light irradiation" *Mater. Sci. Eng., B* 117 (2005) 325.
- [33] Y. Xie, C. Yuan, "Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation" *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 251–259.
- [34] H. Liu, L. Gao, "Codoped rutile TiO<sub>2</sub> as a new photocatalyst for visible light irradiation" *Chem. Lett.* 33 (2004) 730–731.

- [35] Y. Sakatani, J. Nunoshige, H. Ando, K. Okusako, T. Takata, J.N. Kondo, "Metal ion and N co-doped TiO<sub>2</sub> as a visible-light photocatalyst" *J. Mat. Res.* 19 (2004) 2100-2108.
- [36] Huaqing Zhu a, Zhangfeng Qin a, Wenjuan Shan b, Wenjie Shen b, Jianguo Wang a,\* "CO oxidation at low temperature over Pd supported on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite oxide" *Catalysis Today* 126 (2007) 382–386.
- [37] Shaoxia Yang, Wanpeng Zhu, Jianbing Wang, Zhengxiong Chen "Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor" *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1248–1253.
- [38] Huaqing Zhu, Zhangfeng Qin, Wenjuan Shan, Wenjie Shen, Jianguo Wang "Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts with different pretreatments" *Journal of Catalysis* 233 (2005) 41–50.
- [39] Mohamed Mokhtar Mohamed, S.M.A. Katib, "Ce-containing Mordenites: Synthesis, structure and reactivity towards NO and CO gases" *Microporous and Mesoporous Materials* 93, (2006), 71-8
- [40] Mohamed Mokhtar Mohamed "Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts" *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 135–142
- [41] X. Domènech, *Rev. Metal.*, 23, 341 (1987).
- [42] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno, "Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>" *J. Adv. Oxid. Technol.* 5, (2000), 1-9
- [43] L. Spanhel, H. Weller y A. Henglein, "Charge carrier dynamics in colloidal semiconductors" *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 6632.
- [44] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature* 238 (1972) 37.
- [45] D. M. Blake, "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds From Water and Air", NREL/TP-430-6084, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1994.
- [46] D. M. Blake, "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds From Water and Air", Update Number 1, to June, 1995, NREL/TP-473-20300, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1995.
- [47] D. M. Blake, "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds From Water and Air", Update Number 2, to October, 1996, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1997.
- [48] M. M. Halmann, "Photodegradation of Water Pollutants". CRC Press Inc., Boca Raton, 1996.
- [49] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, "Photochemical processes for water treatment" *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- [50] A. Mills, S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [51] D. F. Ollis and H. El-Akabi, (Eds.) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier Science Publication, Amsterdam, 1993.
- [52] GÓMEZ, L. et al. "Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada". *Ingeniería Química. Madrid.* No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.

- [53] Malato Rodríguez, Sixto et al. "Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar". Madrid: Ciemat, 2001; 189 p.
- [54] Garces Giraldo, Luis F. "Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar". Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- [55] Vidal, A. et al. "Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas". Ingeniería Química. Madrid. No 386 (enero 2002); p106-111.
- [56] GIL PAVAS, Edison. "Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos". Revista Universidad de EAFIT. Medellín. No 127 (jul. – sep. 2002); p. 59-64.
- [57] Peñuela M., Gustavo. "Destoxificación solar de aguas mediante Fotocatálisis o fotosensibilización". En Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. No 19 (dic. 1999).
- [58] Lazlo, Joseph. "Regeneration of azo-dye. Saturated sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction". Environmental Science & Technology. No. 34; ( ene. 2000); p. 167-172.
- [59].LI, X.Z. y LI, F.B. "Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment". Environmental Science & Technology. No. 35 (2001); p. 2381-2387.
- [60].Chen, Chungheng et al. "Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/TiO<sub>2</sub> Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study". Environmental Science & Technology. Vol. 38, No 1 (ene. 2004); p. 329-337.
- [61].Jiang, Dianlu et al. "Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose". The Journal of Physical Chemistry. Vol. 107, No 46 (Nov. 2003); p. 12774-12780.
- [62] Martyanov, Igor N. y Klabunde, Kenneth J. "Photocatalytic Oxidation of Gaseous 2- Chloroethyl Ethyl Sulfide over TiO<sub>2</sub>". En: Environmental Science & Technology. (ago. 2003); p. 3448-3453.
- [63] Vidal, A. et al. "Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes Cianurados". Ingeniería Química. Madrid. No 375 (ene. 2001); p.161-165.
- [64] Franco C., Alexander y Ortiz, Natalia. "Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería". Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín, departamento de Ingeniería Química. 2000. 226 p.
- [65] Marin S., Juan M. "Fotodegradación sensibilizada con TiO<sub>2</sub> y Fe 3+ de los pesticidas malation y metomil en aguas". Medellín, 2002, 96 p. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental).Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- [66] Hincapíe Pérez, Margarita y Sepúlveda Marín, Juan M. "La fotocátalisis en el tratamiento de aguas contaminadas". Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín. No 602; (dic. 2002); p. 83–91.
- [67].Liu, G., et al. "Photooxidation pathway of sulforhodamine-B.dependence on the adsorption mode on TiO<sub>2</sub> exposed to visible light radiation". Environmental Science & Technology. Vol. 34 (2000); p. 3982-3990.

- [68]. Márquez L., Héctor y Tiscareño L., Fernando. "La foto-oxidación en el tratamiento de aguas residuales". Ingeniería Química. Madrid. Vol. 31. No 358 (jun. 1999); p. 101-107.
- [69] W. A. Jacoby, P. C. Maness, E. J. Wolfrum, D. M. Blake, J. A. Fennell, "Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air" Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2650.
- [70] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, "Photoelec-trochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders" FEMS Microbiol. Lett. 29 (1985) 211.
- [71] M. Bekbölet, C. Araz, "Inactivation of Escherichia coli by photocatalytic oxidation" Chemosphere. 32 (1996) 959.
- [72] M. Stevenson, K. Bullock, W. Y. Lin, K. Rajeshwar, "Sonolytic enhancement of the bactericidal activity of irradiated titanium dioxide suspensions in water" Res. Chem. Intermed. 23, (1997) 311.
- [73] D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, E. J. Wolfrum, J. Huang, "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells." Separ. Purif. Methods. 28 (1999) 1.
- [74] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, T. Komine, "Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders" Appl. Environ. Microbiol. 54 (1988) 1330.
- [75] T. Saito, T. Iwase, J. Horis, T. Morioka, "Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococci" J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 14 (1992) 369.
- [76] H. Sakai, E. Ito, R. Cai, T. Yoshioka, Y. Kubota, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Intracellular Ca<sup>+2</sup> concentration change of T24 cell under irradiation in the presence of TiO<sub>2</sub> ultrafine particles." Biochim. Biophys. Acta. 1201 (1994) 259.
- [77] W. G. Wamer, J. J. Yin, R. R. Wei, "Oxidative damage to nucleic acids photosensitized by titanium dioxide." Free Radic. Biol. Medic. 23 (1997) 851.
- [78] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts" Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 726.
- [79] R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology: solvents and dispersants". Am. Ceram. Soc. Bull., 71 (10) (1992) 1521-31.
- [80] S. Baudet, "Les mecanismes de la défloculation (suite)", L'Industrie Ceramique, 754 (10) 712-23 (1981).
- [81] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis", Trans. Faraday Soc., 36 279-87 (1940).
- [82] H. Koelmans y J. Th. G. Overbeek, "Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media", Discuss Faraday Soc., 18 52-63 (1954).
- [83] J. J. Shyne y H. G. Scheible, "Electrophoretic coatings", pp. 714-30, in Modern Electroplating, 2nd edition, Edited by J. Wiley & Sons, New York, 1963.
- [84] P. S. Nicholson y P. Sarkar, "The electrophoretic deposition of ceramics", in Ceramic Transaction Proceedings of the Conference on Ceramic Processing Science and Technology, Friedrischshafen, Germany, 11-14 Sept., 1994.
- [85] P. Sarkar y P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 79 (8) 1897-2002 (1996).

- [86] F. Gordillo-Delgado, J. G. Mendoza-Alvarez and O. Zelaya-Angel, "actividad fotocatalitica con luz visible de películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por r. f sputtering reactivo" *Revista Colombiana de Fisica*, V. 38, (2006), p. 129-132.
- [87] C. Kittel, "introduction to Solid State Physics", 4th Edition, Jhon Wiley and Sons, Inc., New York. 1970.
- [88] J. M. Essick and R. T. Mather, "Characterization of a bulk semiconductors band gap via near-absorption edge optical transmission experiment", *Am. J. Phys.*, V. 61 (7), (1993), p. 646-649.
- [89] I. Martil and G. Gonzales Dias, "Superelectrophilic Tetrakis(carbonyl)palladium(II) and platinum (II) Undecafluorodiantimonate(V), [Pd(CO)<sub>4</sub>][SbF<sub>11</sub>]<sub>2</sub> and [Pt(CO)<sub>4</sub>][SbF<sub>11</sub>]<sub>2</sub>: Syntheses, Physical and Spectroscopic Properties, Their Crystal, Molecular, and Extended Structures, and Density Functional Calculations: An Experimental, Computational, and Comparative Study", *Am. J. Phys.*, V. 60 (1), (1992), p. 83-86.
- [90] A. Sconza and G. Torzo, "Electrical conductivity measured as a function of temperature", *Am. J. Phys.*, V. 62 (8), (1994), p. 732-737.
- [91] Woese C, Kandler O, Wheelis M. "Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya". *Proc Natl Acad Sci U S A* pp. 4576–9 (1990).
- [92] Gupta R. "The natural evolutionary relationships among prokaryotes.". *Crit Rev Microbiol* pp. 111-31(2000).
- [93] Fredrickson J, Zachara J, Balkwill D, "Geomicrobiology of high-level nuclear waste-contaminated vadose sediments at the hanford site, Washington state". *Appl Environ Microbiol* pp. 4230 - 41 et al (2004).
- [94] Whitman W, Coleman D, Wiebe W. "Prokaryotes: the unseen majority". *Proc Natl Acad Sci U S A* pp. 6578 – 83(1998).
- [95] Van Heijenoort J. "Formation of the glycan chains in the synthesis of bacterial peptidoglycan". *Glycobiology* 11 (3): pp. 25 - 36 (2001).
- [96] Koch A "Bacterial wall as target for attack: past, present, and future research". *Clin Microbiol Rev* 16 (4): pp. 673 – 87(2003).
- [97] Gram, HC "Über die isolierte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten". *Fortschr. Med.* 2: pp. 185–189(1884).
- [98] Gram, HC "Über die isolierte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten". *Fortschr. Med.* 2: pp. 185–189(1884).
- [99] Ryan KJ; Ray CG. *Sherris Medical Microbiology*(4th ed. edición). McGraw Hill. pp. 232 (2004).
- [100] Madigan, MT; Martinko J; Parker J. *Brock Biology of Microorganisms* (10th Edition edición). Lippincott Williams & Wilkins (2004).
- [101] Beveridge, T. J. Davies, J.A.. "Cellular responses of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* to the Gram stain" *J. Bacteriol.* pp. 846-858.
- [102] Davies, J.A.; G.K. Anderson, T.J. Beveridge, H.C. Clark. "Chemical mechanism of the Gram stain and synthesis of a new electron-opaque marker for electron microscopy which replaces the iodine mordant of the stain" *J. Bacteriol.* pp. 837-845.
- [103] C. Eslava, F. Navarro-García, J. R. Czeuczulin, I. R. Henderson, A. Cravioto, J. P. Nataro. "Pet an autotransporter enterotoxin from enteroaggregative *Escherichia coli*". *Infect Immun* 1998; 66: 3155-3163.
- [104] J.M. Villaseca, F. Navarro-García, G. Mendoza-Hernández, J. P. Nataro, A. Cravioto, C. Eslava. "Pet toxin form enteroaggregative *Escherichia coli*

produces cellular damage associated with fodrin disruption". *Infect and Immun* 2000; 68: 5920-5927.

[105] I. R. Henderson, J. Czeczulin, C. Eslava, F. Noriega, J. P. Nataro. "Characterization of pic, a secreted protease of *Shigella flexneri* and enteroaggregative *Escherichia coli*". *Infect Immun* 1999; 67: 5587-5596

[106] Yakov M. Soifer, Armen Verdyan, Igor Lapsker, Jacob Azoulay "AFM investigations of the morphology features and local mechanical properties of HTS YBCO thin films" *Physica C* 408–410 (2004) 846–847.

[107] Jun Fang, Xinzhen Bi, Dejun Si, Zhiquan Jiang, Weixin Huang "Spectroscopic studies of interfacial structures of  $CeO_2$ - $TiO_2$  mixed oxides" *Applied Surface Science* 253 (2007) 8952–8961.

[108] A. Bueno Lopez, K. Krishna, M. MaKKe, J. A. Moulijin, *J. Catal.* 2005, 230, 237-248.

[109] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Grazini, "Use of  $CeO_2$ - $ZrO_2$  mixed oxides in environmental catalysis: state of art and challenges" *Catal. Today* 1999, 50, 285-298.

[110] M. Fernandez Garcia, A. Martinez arias, A. Iglesias Juez, C. Belver, A. B. Hungria, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* 2000, 194, 385-392.

[111] V. K. Ivanov, F. Yu. Sharikov, O. S. Polezhaeva, and Yu. D. Tretyakov. "Formation of Nanocrystalline Ceria from Cerium(III) Nitrate Solutions in Aqueous Alcohol" *Doklady Chemistry*, 2006, Vol. 411, Part 2, pp. 223–225.

[112] O. S. Polezhaeva, N. V. Yaroshinskaya, and V. K. Ivanov. "Synthesis of Nanosized Ceria with Controlled Particle Sizes and Bandgap Widths" *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, Vol. 52, No. 8, pp. 1184–1188