



UNIVERSIDAD MICHOACANA



DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE QUIMICOFARMACOBIOLOGIA

USO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 PRODUCIDOS
POR DEPOSITACIÓN CENTRÍFUGA (SPIN COATER) COMO DETECTOR DE
CONTAMINANTE

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO-FARMACOBIOLOGO

PRESENTA:

P.Q.F.B. LILIANA GARCIA ANDRADE

ASESOR DE TESIS:

DOCTOR EN INGENERIA MA. GUADALUPE GARNICA ROMO

ASESOR EXTERNO:

DOCTOR EN INGENERIA RAFAEL RAMIREZ BON

MORELIA, MICHOACAN, NOVIEMBRE 2013

CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
LISTA DE ABREVIACIONES	ix
GLOSARIO DE TERMINOS	x
1. OBJETIVOS	1
2. RESUMEN	2
3. ABSTRAC	2
4. INTRODUCCION	3
5. ANTECEDENTES	5
5.1. GENERALIDADES DEL DIOXIDO DE TITANIO (TiO ₂).....	5
5.2. TiO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR.....	7
5.3. METODO SOL-GEL	10
5.4. obtención de películas delgadas sobre sustratos transparentes	11
5.5. método de centrifugado (spin coating) para la obtención de recubrimientos 12	
5.6 RECUBRIMIENTOS, FIBRAS Y MONOLITOS	15
6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
6.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV/VIS)	18
6.2. REFLECTANCIA DIFUSA Y ESPECULAR.....	20
6.3. INTERFEROMETRÍA	22
6.3.1. INTERFERÓMETRO DE MICHELSON	23
7. MATERIAL Y MÉTODOS	25
7.1. OBTENCIÓN DEL SOL-GEL DE TiO ₂	25

7.2.	PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	26
7.3.	DEPOSITACIÓN	28
7.4.	pruebas de caracterización	29
7.5.	fotocatalisis	31
8.	RESULTADOS	32
8.1	espectroscopia UV/VIS	33
8.2	REFLEXIÓN DIFUSA.....	35
8.3	REFLEXIÓN ESPECULAR	38
8.4	INTERFERÓMETRO.....	41
8.5	PRUEBAS ELÉCTRICAS: Analizador de parámetros de un semiconductor 56	
8.6	FOTOCATALISIS.....	60
9.	CONCLUSIONES	65
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	67

AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

A mis padres, por su incondicionalidad, motivación y ejemplo que sin su apoyo jamás hubiera logrado terminar mi carrera.

A Dios, por darme la oportunidad de estar aquí, de poder terminar mi carrera por medio de esta tesis y darme toda la salud y la fortaleza para llevarlo a cabo.

Agradezco la beca otorgada a PROMEP a través de convocatoria Redes Temáticas de Colaboración Académica a la Red de “Materiales Nanoestructurados”, mediante el proyecto titulado “Investigación y Desarrollo de Conductores Transparentes” oficio **PROMEP /103.5/12/2181**.

A la Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo y al Dr. Rafael Ramírez Bon quienes me guiaron y me orientaron, en el desarrollo y terminación de esta tesis.

Al CINVESTAV- Unidad Querétaro que me permitió el acceso a sus laboratorios y el uso de sus equipos para poder realizar mi tesis, así como a su personal que me brindó su ayuda para llevar a cabo la caracterización de mis recubrimientos, que sin su ayuda no me hubiera sido posible terminar esta tesis.

A la Dra. María Elena por haberme prestado su equipo UV-VIS PerkinElmer Lambda 40 para medir los espectros de emisión de las películas de TiO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Propiedades de las fases del TiO_2	7
Figura 2 Proceso fotocatalítico	10
Figura 3 Obtención de películas delgadas	12
Figura 4 Spin Coating.....	13
Figura 5 Etapas del proceso spin-coating	15
Figura 6 Polvos, fibras, recubrimientos y monolitos	17
Figura 7 Reflectancia según superficies.....	21
Figura 8 Efectos de la radiación incidente sobre una muestra	22
Figura 9 Interferómetro de Michelson.....	24
Figura 10 Metodología empleada para la obtención del sol-gel Kochena y col. (2004).....	26
Figura 11 Metodología del lavado de vidrios	27
Figura 12 Spin Coater	28
Figura 13 Estufa de Secado	29
Figura 14 Mufla Felisa.....	29
Figura 15 Sputtering V3	30
Figura 16 Equipo Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer.....	31
Figura 17 Reactor de fotoquímica FOTO Q 200 PRENDO	32
Figura 18 Recubrimientos de una capa de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C	33
Figura 19 Recubrimientos de dos capas de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C.....	34
Figura 20 Recubrimientos de triple capa de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C	34
Figura 21 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de una capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C	36
Figura 22 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de doble capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C	37
Figura 23 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de triple capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C	38
Figura 24 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 350°C	39

Figura 25 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 450°.....	40
Figura 26 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 550°C.....	41
Figura 27 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 350°C	42
Figura 28 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 350°C.....	42
Figura 29 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 350°C.....	43
Figura 30 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de doble capa a 350°C	44
Figura 31 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de doble capa a 350°C	44
Figura 32 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un doble recubrimiento de 350°C	45
Figura 33 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 350°C	45
Figura 34 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 350°C	46
Figura 35 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un triple recubrimiento de 350°C	46
Figura 36 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 450°C.....	47
Figura 37 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 450°C.....	47
Figura 38 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 450°C.....	48
Figura 39 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de doble capa a 450°C	49
Figura 40 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de doble capa a 450°C	49
Figura 41 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de doble capa de 450°C	50
Figura 42 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 450°C	50
Figura 43 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 450°C.....	51
Figura 44 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de triple capa de 450°C	51
Figura 45 Fotografía de un Recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 550°C.....	52
Figura 46 Vista 3D de un Recubrimiento de TiO ₂ de una capa a 550°C.....	52

Figura 47 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 550°C.....	52
Figura 48 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ doble capa a 550°C	53
Figura 49 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ doble capa a 550°C	53
Figura 50 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de doble capa a 550°C	54
Figura 51 Fotografía de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 550°C	54
Figura 52 Vista 3D de un recubrimiento de TiO ₂ de triple capa a 550°C	55
Figura 53 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de triple capa a 550°C	55
Figura 54 Recubrimiento con franjas de aluminio	57
Figura 55 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 550°C de triple capa.....	58
Figura 56 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 450°C de triple capa.....	59
Figura 57 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 350°C de triple capa.....	60
Figura 58 Espectros de Absorción de las soluciones patrón del Azul de Metileno	61
Figura 59 Curva de Calibración del Azul de Metileno.....	62
Figura 60 Concentraciones del Azul de Metileno a 20°C y 50°C en función del tiempo	62
Figura 61 Porcentaje de degradación del Azul de Metileno a 20°C y 50°C en función del tiempo	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades generales del TiO_2	5
Tabla 2 Comparativo de los espesores de las películas de TiO_2	56

LISTA DE ABREVIACIONES

UV: Ultravioleta

TiO₂: Dióxido de Titanio

PbO₂: Dióxido de Plomo

BV: Banda de Valencia

BC: Banda de Conducción

CO₂: Dióxido de Carbono

OH: Hidroxilo

UVA: Región Ultravioleta cercana

CVD: Depositación de Vapor Químico

DCCA: Aditivos Químicos para Control de Secado

Hz: Hertz

Ti: Titanio

NIR: Infrarrojo cercano

eV: electro Volt

GLOSARIO DE TERMINOS

Banda de conducción

Es el nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo, permitiendo que se desplacen por el mismo, en forma de nube electrónica. Cuando un átomo es excitado empleando corriente eléctrica, luz, calor, etc., alguno de sus electrones pueden absorber energía, saltar a la banda de conducción y desplazarse de una molécula a otra dentro de un cuerpo.

La conductividad

Es la propiedad de los átomos de los metales que permiten a los electrones que giran en su órbita o banda de conducción, desplazarse por su estructura molecular conduciendo calor o electricidad.

Semiconductores

Como su nombre indica, estos materiales no son exactamente buenos conductores de la electricidad, pero cuando se les excita sus electrones pueden pasar a la banda de conducción y facilitar el flujo electrónico, aunque siempre en un solo sentido. De ahí su nombre de "semiconductores" por ejemplo: TiO_2

La catálisis

Consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta

químicamente alterada en el transcurso de la reacción. La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados.

La fotocatálisis heterogénea

Permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. La fotocatálisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda. **Termes (1998).**

Generación del Par Electrón Hueco

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan a los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

Longitud de onda: se define como la distancia entre los picos adyacentes y puede ser medida en metros, centímetros, o nanómetros.

Frecuencia: es el número de ondas por ciclos usualmente sus unidades están dadas en Hertz que son ciclos por segundos (Hz).

1. OBJETIVOS

Objetivo general: Obtener recubrimientos de Dióxido de Titanio que podrán ser usados como detector de contaminantes

Objetivos específicos:

- Establecer la ruta adecuada para la síntesis de TiO_2 mediante el método sol-gel
- Obtener recubrimientos uniformes, sin desprendimientos de una, dos y tres capas a temperaturas de 350, 450 y 550 °C.
- Determinar la caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos mediante espectroscopia UV-VIS, Reflexión Difusa
- Estudio mediante interferometría para observar el espesor de las películas, su textura y rugosidad
- Realizar Fotocatálisis heterogénea para degradar el colorante Azul de Metileno

2. RESUMEN

En este trabajo se sintetizó TiO_2 por el método Sol-Gel para obtener recubrimientos de una, dos y tres capas depositados por la técnica de centrifugado (Spin Coating) una vez obtenidos los recubrimientos fueron secados a 90°C , y sometidos a tratamientos térmicos de 350 , 450 y 550°C durante 1 hora.

Los recubrimientos obtenidos se les realizaron las siguientes caracterizaciones: Ultravioleta Visible (UV-VIS), Interferometría, Reflectancia Difusa y Especular. Además de hacerse pruebas eléctricas de corriente contra voltaje.

Se realizaron pruebas de fotocátalisis heterogénea para degradar Azul de Metileno a una concentración de 20 ppm, a dos distintas temperaturas, a 20°C temperatura ambiente y a 50°C .

3. ABSTRAC

In this work are synthesized TiO_2 by the Sol-Gel method to obtain coatings of one, two and three layers deposited by the technique of spinning (Spin coating) once obtained the coatings were dried at 90°C , and subjected to heat treatments of 350 , 450 and 550°C for 1 hour.

The coatings obtained were performed the following specifications: Ultraviolet Visible (UV-VIS), Interferometry, diffuse and specular reflectance. In addition to electrical tests on current against voltage.

Tests were carried out for heterogeneous photocatalysis to degrade methylene blue to a concentration of 20 ppm, to two different temperatures at 20°C ambient temperature and 50°C .

PALABRAS CLAVES: Dióxido de Titanio, Recubrimiento y Fotocatálisis

4. INTRODUCCION

El Dióxido de Titanio (TiO_2) en la actualidad es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica.

Existen diferentes rutas de síntesis de semiconductores, son clasificadas según la fase de obtención: solución acuosa o en fase gaseosa. Algunas de las técnicas de fase en solución acuosa son: método de precipitación, síntesis hidrotermal, síntesis solvotermal, proceso sol- gel, método sol (no hidrolítico Sol-Gel), método de micelas y micelas inversas, síntesis de combustión, síntesis electroquímica, síntesis sonoquímica y metodología de síntesis de microondas. En tanto que algunas de las técnicas en fase gaseosa son: deposición de vapor químico (CVD), deposición de vapor físico y pirolisis de la posición de aerosol. Cada técnica posee una ventaja particular sobre otras técnicas y las características de un producto final varían de un método a otro.

Existen técnicas tradicionales de fabricación de películas delgada como CVD (Chemical Vapor Deposition) y evaporación requieren complicados aparatos y materiales de una pureza muy alta para poder llevarse a cabo; sin embargo las técnicas menos sofisticadas como lo son las de inmersión, centrifugación y aspersión. Estas técnicas aun cuando son mucho menos complicadas no son menos eficientes que las anteriores, permiten la obtención de películas homogéneas y diversos grosores así como depositar múltiples capas.

Actualmente muchas tecnologías precisan de la fabricación de películas de gran calidad, para lo cual hacen uso de la técnica Spin Coating, como por ejemplo: recubrimientos fotocatalíticos para la degradación de moléculas, películas

aislantes/dieléctricas para la fabricación de microcircuitos, recubrimientos cerámicos, recubrimientos en pantallas planas, tratamientos antirreflejantes, óxidos conductores.

En la presente tesis se utilizó el método sol-gel en la síntesis del TiO_2 , posteriormente se obtuvieron recubrimientos sobre vidrio por la técnica spin coating, dos y tres capas a diferentes tratamientos de 350 a 550 °C se realizó la caracterización de los recubrimientos por espectroscopia UV-Vis, Transmitancia y Reflectancia así como se midió el espesor de los recubrimientos. Se realizaron pruebas de fotocatalíticas utilizando azul de metileno.

5. ANTECEDENTES

5.1. GENERALIDADES DEL DIOXIDO DE TITANIO (TiO₂)

El dióxido de titanio, es biológica y químicamente inerte, económico y resistente a la corrosión y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en la reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). Las propiedades del TiO₂ se muestran en la tabla1

Propiedades generales del TiO₂:

Propiedades Físicas	
Densidad (g cm ⁻³)	4.05
Porosidad Aparente (%)	0
Propiedades Mecánicas	
Dureza-Vickers (kgf mm ⁻²)	980
Módulo de tracción (GPa)	250-300
Resistencia a la Compresión (MPa)	800-1000
Propiedades Térmicas	
Coeficiente de Expansión Térmica	20-1000°C
Conductividad Térmica 20C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.5- 5.0
Punto de fusión (C)	1850
Resistencia Química	
Ácidos- Concentrados	Aceptable
Ácidos- diluidos	Buena
Álcalis	Mala
Metales	Mala

Tabla 1 Propiedades generales del TiO₂

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un compuesto de gran interés tecnológico. Presenta fases cristalinas, como anteriormente mencioné: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita **Ochoa y col (2009)**. En la figura 1 se presentan la estructura y propiedades de las fases del TiO_2 .

El dióxido de titanio es un material activo en la región ultravioleta cercana (UV) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3.02–3.23 eV, según sea su estructura cristalina rutilo o anatasa. Por eso solo se puede aprovechar el 5% de la intensidad del espectro solar, que es la parte de la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400 \text{ nm}$. La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. La estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa.

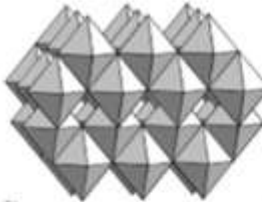
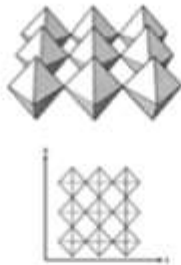
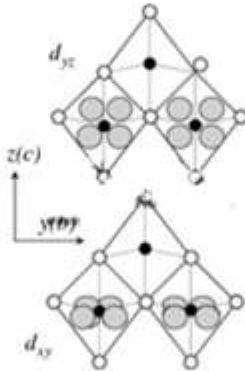
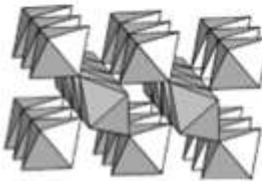
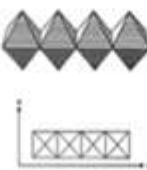
(a) Anatasa 		Estructura tetragonal ($4/mmm$) Grupo espacial: $P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$ Parámetros de red: $a=3.7842\text{\AA}$ $b=3.7842\text{\AA}$ $c=9.5146\text{\AA}$ $\rho=3.89\text{ g/cm}^3$	Fase metaestable formada a partir de TiO_2 amorfo, alcanza densificación sin cambio de fase a 450°C
(b) Brookita 		Estructura Ortoerombica (mmn) Grupo espacial: $Pbca - D_{2h}^{15}$ Parámetros de red: $a=9.16\text{\AA}$ $b=5.43\text{\AA}$ $c=5.13\text{\AA}$ $\rho=4.23\text{ g/cm}^3$	Fase polimorfa de TiO_2 estable e irreversible formada entre 750°C- 850°C
(c) Rutilo 		Estructura tetragonal Grupo espacial: $I4_1/amd - D_{4h}^{10}$ Parámetros de red: $a=4.5937\text{\AA}$ $b=4.5937\text{\AA}$ $c=2.9581\text{\AA}$ $\rho=4.25\text{ g/cm}^3$	Fase estable del TiO_2 formada a partir de los 850°C

Figura 1 Propiedades de las fases del TiO_2

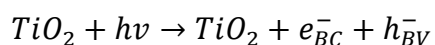
5.2. TiO_2 COMO FOTOCATALIZADOR

El dióxido de titanio es una de las sustancias químicas más blancas que existen. Su índice de refracción es muy alto, incluso pulverizado o mezclado con otros elementos, y por la misma razón, es muy opaco. Es un fotocatalizador muy eficaz y se puede modelar como un semiconductor de transición indirecta con una

banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una banda de conducción (BC) con niveles energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas está relacionado con la radiación ultravioleta ya que es la que posee la suficiente energía como para excitar el catalizador, provocando la generación de pares electrón/hueco: electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estas especies cargadas eléctricamente migran a la superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de óxido-reducción (redox) con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO₂ agua e iones inorgánicos. El par electrón/hueco activo puede: (a) reaccionar con el agua formando radicales OH[•], muy reactivos, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua y (b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos **Huber y col (2004)**.

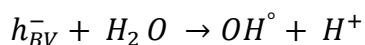
La fotocatalisis implica la combinación de la luz y un catalizador. Ambos, son necesarios para alcanzar una reacción química. El dióxido de titanio tiene mucha actividad fotocatalítica, no es tóxico y es estable en soluciones acuosas.

Al irradiar una longitud de onda inferior a 400nm al dióxido de titanio en su forma anatasa, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia.

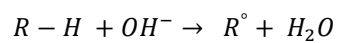


Ecuación 1

En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto en el agua como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo

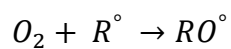


Ecuación 2

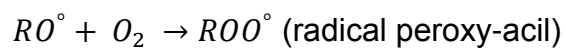


Ecuación 3

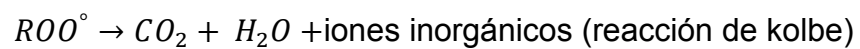
Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales peróxido:



Ecuación 4

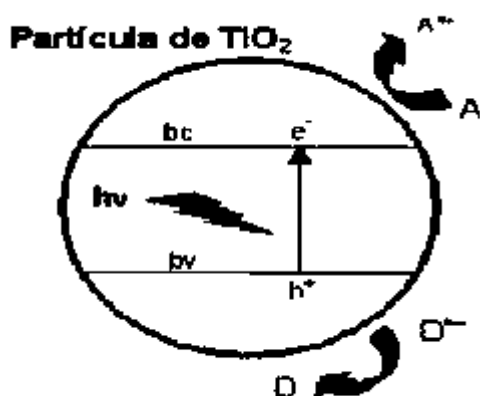


Ecuación 5



Ecuación 6

Actualmente se desarrolla el proceso fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio, que es una tecnología avanzada de oxidación, los cuales tiene en común la generación de radicales libres y otras especies químicas altamente oxidantes capaces de destruir la materia orgánica. El dióxido de titanio tiene la estructura electrónica que le permite absorber la componente UV y transferir con ello un electrón desde su nivel normal (la banda de valencia) a un nivel de mayor energía (la banda de conducción). Se genera así un hueco en la estructura electrónica de la banda de valencia, y un electrón de alta energía en la banda de conducción. Ambas especies son capaces de difundir hacia la superficie de la partícula y, en contacto con el agua, se generan los radicales libres oxidantes altamente reactivos



que promueve la transformación química de contaminantes.

Figura 2 Proceso fotocatalítico

En la figura 2 el electrón reduce a los aceptores de electrones A y el hueco oxida a los donadores de electrones D. Este proceso es el principal responsable de la oxidación de la materia orgánica, a la que también contribuyen los radicales formados por la reacción del electrón con el oxígeno disuelto ($\text{HO}^\bullet$).

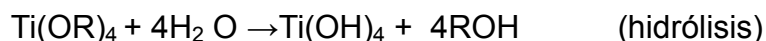
5.3. METODO SOL-GEL

El proceso sol-gel es una técnica muy útil para la síntesis de este tipo de materiales gracias a las numerosas ventajas que ofrece: elevada pureza, diversidad de composiciones, estabilidad química y térmica, alto grado de homogeneidad, además es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla con características especiales en su composición y propiedades.

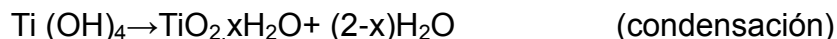
El sol-gel se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel) **Brinker C. J., Scherer G. W., (1990).**

El método sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos los cuales permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen oxígenos, a través de reacciones de hidrólisis y condensación que se pueden expresar esquemáticamente.

Recientemente, el dióxido de titanio (TiO₂) ha despertado gran interés por su alta actividad fotocatalítica que lo hace apto para diversas aplicaciones. El método normalmente empleado para sintetizar el TiO₂ es el proceso sol-gel debido a sus diversas ventajas [22]. En sus reacciones de hidrólisis y condensación, los alcóxidos de titanio cumplen la regla general, indicada en las reacciones 1 y 2 **Vorkapic D., Matsoukas T., (1998)**



Ecuación 7



Ecuación 8

5.4. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS SOBRE SUSTRATOS TRANSPARENTES

La elaboración de recubrimientos por medio de la técnica del sol-gel se hace a través de soles que se aplican sobre diversos sustratos y por medio de tratamientos térmicos se sinteriza el material dando lugar a una película delgada como se muestra en la figura 3.

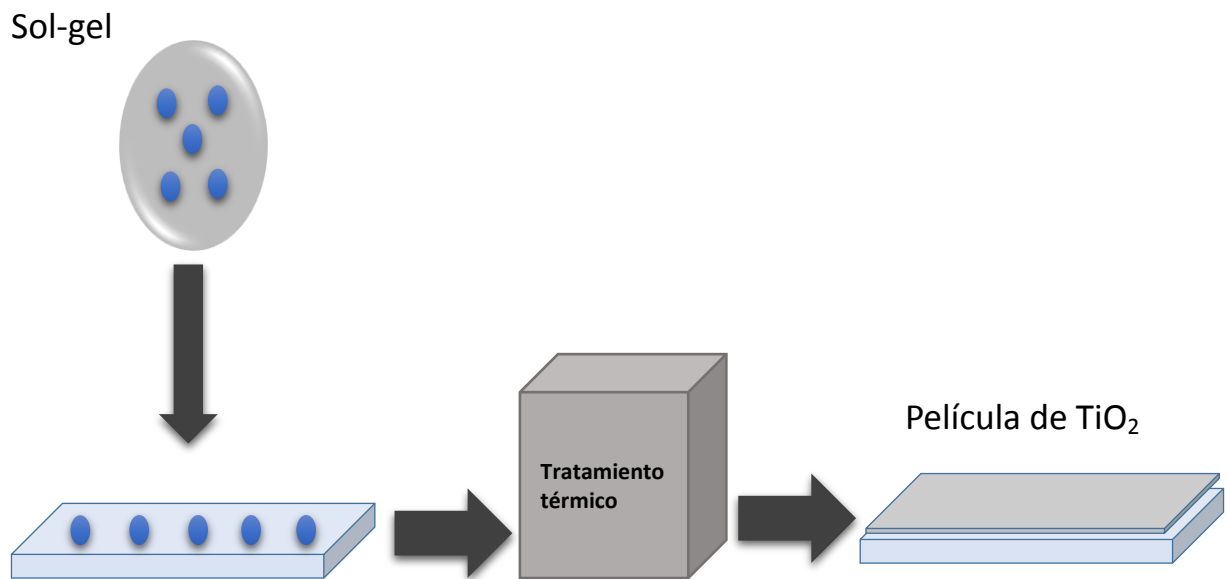


Figura 3 Obtención de películas delgadas

5.5. MÉTODO DE CENTRÍFUGADO (SPIN COATING) PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Para obtener las películas de TiO_2 por la técnica del centrifugado es adecuado el uso del equipo llamado Spin Coating el cual se ha utilizado para la aplicación de películas delgadas. Esta técnica consiste en depositar una pequeña cantidad de una solución en el centro del sustrato y a continuación hacer girar el sustrato a alta velocidad (de 2000 rpm o más). La aceleración centrífuga hace que la mayoría de la solución se extienda sobre el sustrato dejando una capa fina de solución sobre

la superficie. El espesor de la película final y otras propiedades dependerá de la naturaleza de la solución (viscosidad, la velocidad del secado, porcentaje de sólidos, la tensión superficial, etc.) así como los parámetros utilizados para el proceso de centrifugado. Uno de los factores más importantes en el recubrimiento por centrifugado es la variación en los parámetros ya que de eso depende el acabado de la película.



Figura 4 Spin Coating

La técnica de spin-coating (**Chowdhury y col 2001**) "constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos". Se emplea generalmente cuando el material a depositar es de naturaleza polimérica y, no puede ser depositado mediante evaporación térmica sin evitar su descomposición. Esta técnica de fabricación de películas delgadas conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes, planos y de alta calidad. No obstante, pueden surgir en el seno de la película inhomogeneidades como consecuencia, entre varias posibles causas, de utilizar disoluciones de partida demasiado complejas o que contengan impurezas.

Esta técnica utiliza un instrumento llamado spin-coater como el que se muestra en la figura 4, el cual posee un torno que inmoviliza al sustrato mediante vacío durante el proceso de rotación. Para preparar una película, el material a depositar se disuelve previamente, siendo muy aconsejable el filtrado de la disolución para eliminar partículas o impurezas, y evitar así posteriores defectos en la película, **Chowdhury y col (2001)**.

El proceso se divide en cuatro etapas como se muestra en la figura 4:

- Depósito: se coloca un exceso de sol sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria.
- spin-up: al aplicar aceleración y velocidad angular al sustrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga
- spin-off: el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que el film se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad
- Evaporación: si bien la evaporación ocurre desde el comienzo mismo de todo el proceso, para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción de líquido y de adelgazamiento de la película sólo cuando el spin-off se hace muy lento

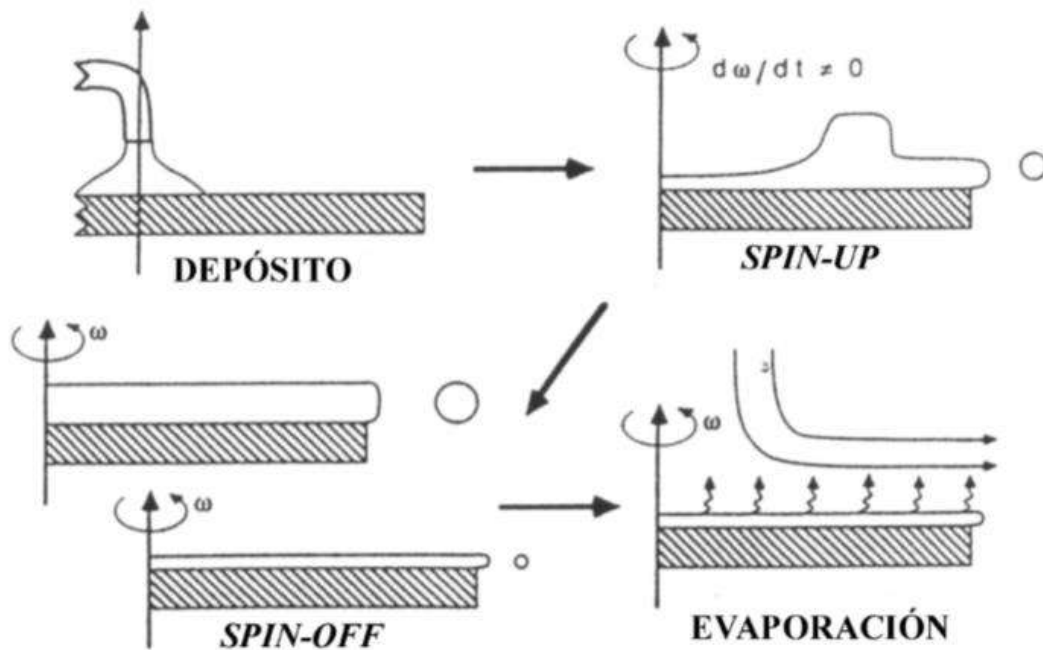


Figura5Etapas del proceso spin-coating

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

5.6 RECUBRIMIENTOS, FIBRAS Y MONOLITOS

Se han empleado varias configuraciones para el TiO_2 como lo son los polvos, fibras, recubrimientos y monolitos, como se muestra en la figura 6. Los polvos es

un tipo de conformación finamente dividido, requieren de ser fluidizados y separados de la corriente para ser, aunque el proceso se simplifica, al ser mayor el diámetro de partícula, el coste energético es elevado. Las fibras resultan un soporte muy interesante, la fibra TiO_2 es una clase de alto activo, forma de los materiales funcionales fotocatalítica de la fibra larga. Puede producir los radicales libres oxidantes fuertes OH bajo radiación ultravioleta, degradar y mineralizar todas las clases de organismos venenosos y dañosos en agua rápidamente y puede matar bacterias y virus, para asegurar la seguridad de la calidad del agua.

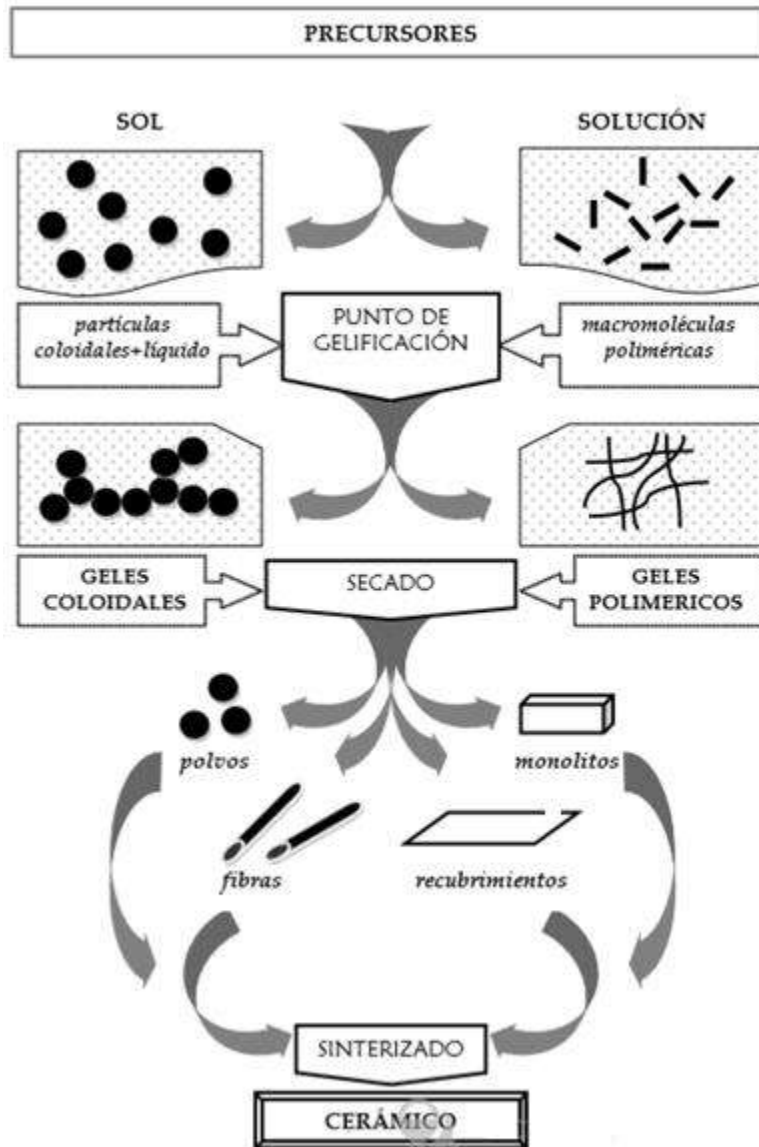


Figura 6 Polvos, fibras, recubrimientos y monolitos

Las estructuras monolíticas tipo panel o monolitos, presentan una superficie específica elevada, pero la baja dispersión axial debido al flujo laminar en los canales puede limitar el contacto. La distribución del flujo en canales paralelos evita la generación de elevadas pérdidas de carga y la existencia de volúmenes

mueritos. Estas configuraciones se suelen obtener con materiales opacos, por ejemplos materiales cerámicos o metálicos.

Los recubrimientos (o por su designación en inglés: coating) es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato.

Las películas de TiO_2 sobre sustratos inertes se usan como fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, y para fotoelectrocátalisis. Dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato, se utilizan distintos métodos para preparar las películas.

6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV/VIS)

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarrojacerca (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos

funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia, hay diferentes técnicas:

- Espectroscopia de fluorescencia molecular
- Espectroscopia de fosforescencia molecular
- Espectroscopia de quimiluminiscencia

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. El vidrio, que parece ser completamente transparente, absorbe longitudes de onda que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del IR. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y sólo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida. Esta espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro.

6.2. REFLECTANCIA DIFUSA Y ESPECULAR

La luz que se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. Este componente especular se refleja como si se tratara de un espejo. La luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa. La suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa se llama reflectancia total. **Chang R (1997).**

Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa es más débil. En superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y la luz difusa es más fuerte. Cuando se ve un objeto de plástico con una superficie brillante en el ángulo especular, el objeto no parece ser tan azul. Esto se debe a que la reflectancia tipo espejo de la fuente de luz se añade al color de la muestra. Para medir el color de un espécimen del mismo modo que se ve, la reflectancia especular deberá excluirse y sólo deberá medirse la reflectancia difusa.

Se comprende que el color se ve de forma diferente si se cambia la condición de la superficie del objeto porque el observador sólo ve la luz difusa. La cantidad de reflectancia especular y de reflectancia difusa cambia dependiendo de la superficie del objeto. Sin embargo, la cantidad total de luz reflejada es siempre la misma si los materiales y el color son los mismos. Por tanto, si se lija una pieza brillante, la reflectancia especular se reduce y la reflectancia difusa aumenta. Por esta razón deberá medirse la reflectancia total (especular más difusa) **Gómez y Murillo (1987)**

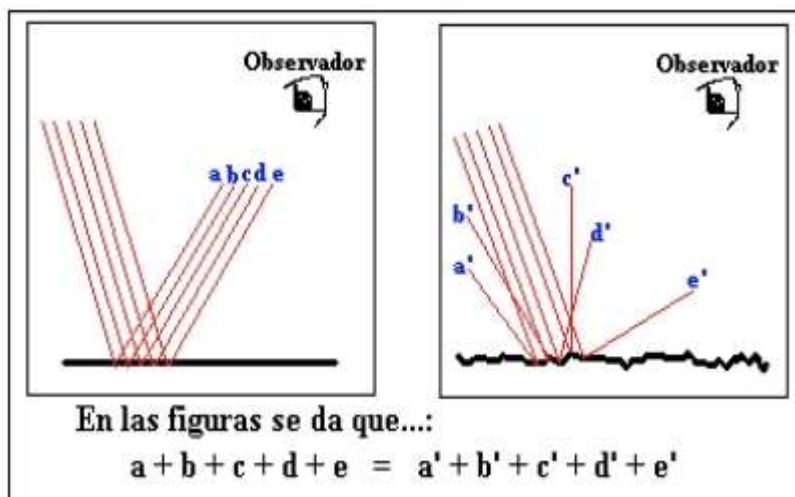


Figura 7 Reflectancia según superficies

La reflectancia especular está incluida en la medición del color con la reflectancia difusa durante el proceso de medición. Este tipo de evaluación mide el aspecto total independientemente de las condiciones de la superficie. La geometría de esfera integrada permite una fácil medición de la reflectancia hemisférica o especular excluida **Springsteen, A.W. (1992)**.

Cuando la luz incide sobre una muestra (L_i), una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra (L_t) y el resto es reflejado (L_r), o absorbido (L_a) por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la frecuencia (cm^{-1}) o longitud de onda (nm) exacta de la radiación lumínica.

La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión (L_t) sea igual a cero, calculándose la absorción de luz por diferencia, **Murray (1993)**.

$$L_a = L_i - L_r$$

.Ecuación 9

En el modo de transmisión, se define absorbancia (A), como $\log 1/T$, en tanto que en el modo de reflexión, A corresponde al $\log 1/R$. Se asume que ambos casos obedecen a la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el.

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra.

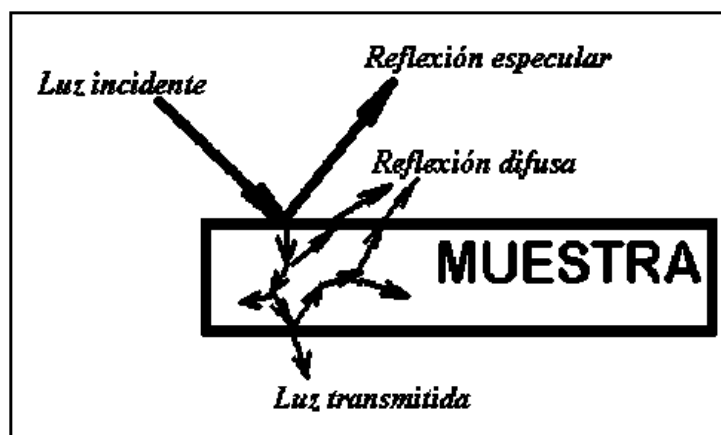


Figura 8 Efectos de la radiación incidente sobre una muestra

Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra **Davies y Grant (1987)**

6.3. INTERFEROMETRÍA

La interferometría es una técnica que consiste en combinar la luz proveniente de diferentes receptores, para obtener una imagen de mayor resolución. Esta técnica se utiliza especialmente en radioastronomía, siendo más difícil su implementación en longitudes de onda más corta (visible). La principal razón es la mayor precisión

mecánica que se requiere al utilizar longitudes de onda más corta. En la actualidad hay proyectos ambiciosos de interferómetros ópticos de gran escala combinando los haces de luz de grandes telescopios terrestres, como el interferómetro Keck en Hawái y el *Very Large Telescope Interferometer* VLTI en Chile.

En todos los casos el principio físico utilizado es que dos ondas de luz que coinciden en fase se amplifican mientras que dos ondas en oposición de fase se cancelan, existiendo también cualquier combinación intermedia. Esto permite mediante medición del grado de cancelación o amplificación de dos haces láser, realizar mediciones de superficies menores a la longitud de onda.

La interferometría no solo se utiliza en astronomía; existen usos más comunes como la medición de curvatura de lentes y espejos, así como la identificación de defectos tanto en su superficie como en su composición.

Para estas aplicaciones se pueden utilizar diferentes tipos de interferómetros, como el interferómetro Twyman-Green y el interferómetro de Fizeau, entre muchos otros.

Uno de los primeros usos de la interferometría fue en el famoso experimento de Michelson y Morley (1887), que demostró la inexistencia del éter, proporcionando las primeras evidencias experimentales en las que más tarde se asentaría la relatividad especial. En la actualidad, interferómetros similares al de Michelson se construyen en grandes instalaciones en un intento de detectar ondas gravitatorias, una consecuencia de la teoría de la relatividad general.

6.3.1. INTERFERÓMETRO DE MICHELSON

El interferómetro de Michelson, inventado por Albert Abraham Michelson es un interferómetro que permite medir distancias con una precisión muy alta. Su funcionamiento se basa en la división de un haz coherente de luz en dos haces para que recorran caminos diferentes y luego converjan nuevamente en un punto. De esta forma se obtiene lo que se denomina la figura de interferencia que

permitirá medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguidos por los haces. Este interferómetro fue usado por Michelson junto con Edward Morley para probar precisamente la inexistencia del éter, en el famoso experimento de Michelson y Morley.

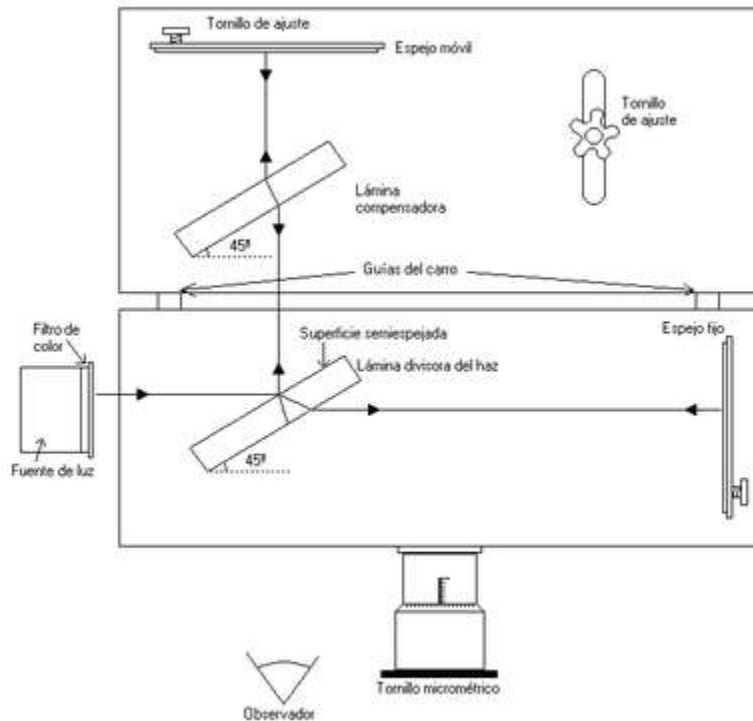


Figura 9 Interferómetro de Michelson

En un principio, la luz es dividida por una superficie semiespejo (o divisor de haz) en dos haces. El primero es reflejado y se proyecta hasta el espejo (arriba), del cual vuelve, atraviesa la superficie semiespejo y llega al detector. El segundo rayo atraviesa el divisor de haz, se refleja en el espejo (derecha) luego es reflejado en el semiespejo hacia abajo y llega al detector, como se observa en la figura 9.

El espacio entre el semiespejo y cada uno de los espejos se denomina brazo del interferómetro. Usualmente uno de estos brazos permanecerá inalterado durante un experimento, mientras que en el otro se colocarán las muestras a estudiar.

Hasta el observador llegan dos haces, que poseen una diferencia de fase dependiendo fundamentalmente de la diferencia de camino óptico entre ambos

rayos. Esta diferencia de camino óptico puede depender de la posición de los espejos o de la colocación de diferentes materiales en cada uno de los brazos del interferómetro. Esta diferencia de camino hará que ambas ondas puedan sumarse constructivamente o destructivamente, dependiendo de si la diferencia es un número entero de longitudes de onda (0, 1, 2,...) o un número entero más un medio (0,5; 1,5; 2,5; etc.) respectivamente.

En general se emplean lentes para ensanchar el haz y que sea fácilmente detectable por un fotodiodo o proyectando la imagen en una pantalla. De esta forma el observador ve una serie de anillos, y al desplazar uno de los espejos notará que estos anillos comienzan a moverse. En esta forma se puede explicar la conservación de la energía, ya que la intensidad se distribuirá en regiones oscuras y regiones luminosas, sin alterar la cantidad total de energía.

7. MATERIAL Y MÉTODOS

Se realizó la síntesis del Dióxido de Titanio por el método sol-gel en forma de recubrimientos sobre vidrio. El proceso de síntesis se lleva a cabo con los siguientes reactivos: Isopropóxido de Titanio, Alcohol Isopropílico, Ácido Clorhídrico, Ácido Nítrico y agua. Como sustrato se utiliza el vidrio corning sus dimensiones son: 75x25mm y tienen 0.9 a 1.10mm de grosor.

7.1. OBTENCIÓN DEL SOL-GEL DE TiO_2

Al Isopropóxido de Titanio se le agregó Alcohol Isopropílico, se agitó en ultrasónico 30 min, se le agregó el HCl y HNO_3 se sonificó durante 30 min, se adicionó Agua destilada se dejó en agitación continua en la parrilla magnética durante 1hr. Este sol se deja reposar por mínimo 3 días.

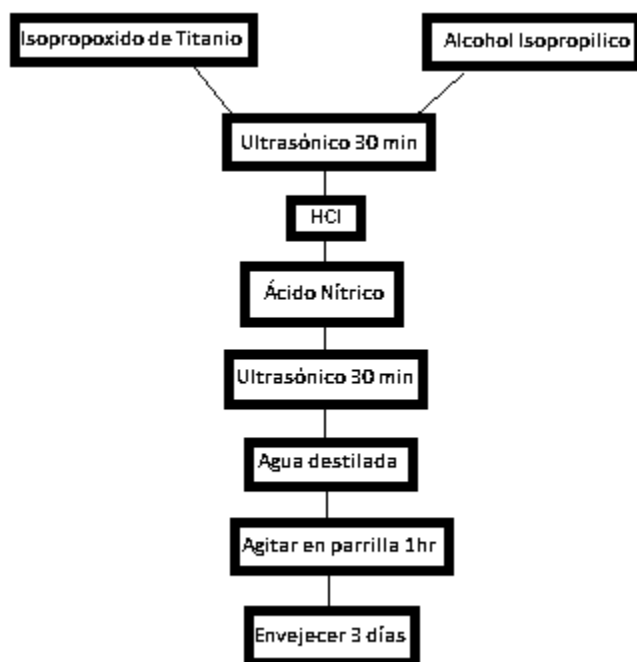


Figura 10 Metodología empleada para la obtención del sol-gel Kochena y col. (2004)

7.2. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Los sustratos de vidrio(vidrios Corning) utilizados para los recubrimientos de TiO_2 fueron limpiados con jabón y agua en una proporción 20:80, lavados en baño ultrasónico con agua, después con acetona, enjuagados con agua destilada y finalmente con Etanol, secados con secadora con aire caliente.



Figura 11 Metodología del lavado de vidrios

7.3. DEPOSITACIÓN

Después de envejecido el sol, se realizan los recubrimientos en un spin coater. Los recubrimientos se realizaron bajo condiciones de atmosfera inerte de nitrógeno a 80 psi de vacío, con una velocidad 3500 rpm durante 2 min, el deposito se hace en el aire antes de que llegue a las 500 rpm, la cantidad de sol depositado es de 1ml, aunque se desperdicia gran cantidad de sol las películas quedan uniformes. Estos recubrimientos se realizaron en una, dos y tres capas.



Figura 12 Spin Coater

Los recubrimientos fueron secados en una estufa, a 90°C, durante 30 min.

Una vez secados los recubrimientos y esperando a que tomen la temperatura ambiente, se someten a calcinado en una mufla Felisa, a temperaturas de 350°C, 450°C y 550°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, durante una hora.



Figura 13 Estufa de Secado



Figura 14 Mufla Felisa

7.4. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las películas se utilizaron los siguientes equipos:

La medición del UV-VIS espectro visible de las películas se llevó acabo en el Espectrofotómetro UV-VIS PerkinElmer Lambda 40, se midió blanco contra recubrimiento.

Se midió el espesor de los recubrimientos en un Interferómetro Contour6T Bruker, A cada recubrimiento se le dejo un escalón realizado durante la depositación, al poner una cinta y retirada después del proceso de secado. Este procedimiento se hizo para hacer posible la medición del espesor.

Las propiedades eléctricas fueron medidas en un equipo Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer, para medir corriente contra voltaje, se enmascaro con una laminilla Aluminio a los recubrimientos de triple capa, por medio de un Sputtering V3, se les deposito Aluminio, durante 3 hrs, se dejó enfriar 3 hrs, una vez retirada la laminilla, quedaron unas franjas de aluminio en los cuales se les midió de par en par corriente contra voltaje.



Figura 15 Sputtering V3

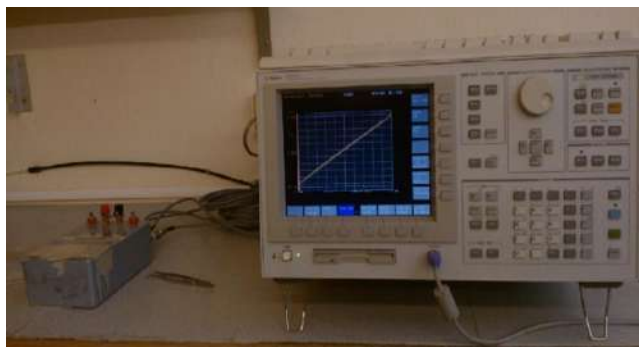


Figura 16 Equipo Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer

7.5. FOTOCATALISIS

En la prueba de fotocatalisis, se degrado el colorante Azul de Metileno.

Se preparó soluciones a 20, 18, 15, 12, 8, 5, 3, 1 ppm, se realizó un barrido 400-800nm en el equipo Spectrophotometer UV-VIS 6505 Jenway, obteniendo un pico máximo a 664nm. De los resultados obtenidos se graficó la curva de calibración, dando una tendencia lineal y un factor de correlación de 0.99.

La degradación fotocatalítica se efectuó en el equipo Reactor de Fotoquímica FOTO Q 200 PRENDO, se pesó 1.5 gr de recubrimiento, se preparó una solución a 20 ppm en un volumen de 300 ml y 2 ml de H_2O_2 se agitó durante una hora en fase oscura, pasada la hora se prende la lámpara de UV, se tomó una alícuota cada 30 min, se midió las absorbancias a una longitud de 664 nm y se calculó la concentración y el porcentaje de degradación.



Figura 17 Reactor de fotoquímica FOTO Q 200 PRENDO

8. RESULTADOS

Se analizaron recubrimientos de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel, secados a 90°C durante 30 min y calcinados a diferentes temperaturas 350°C , 450°C y 550°C . Las técnicas para la caracterización son: UV/VIS, Reflectancia difusa y especular e Interferometría.

Se realizaron pruebas Eléctricas de corriente contra voltaje, También se realizó fotocatalisis heterogenea para la degradación del Azul de Metileno.

8.1 ESPECTROSCOPIA UV/VIS

Los espectros ultravioleta/visible proporcionan información sobre la banda de absorción debido a las especies presentes en los materiales. En la figura 18 se analizan los recubrimientos de TiO_2 de una capa a diferentes temperaturas de tratamiento térmico de 350, 450 y 550 °C se observa la absorción alrededor 297 nm se observa que conforme aumente la temperatura la banda es más intensa de orden de 1.2 con respecto a las otras.

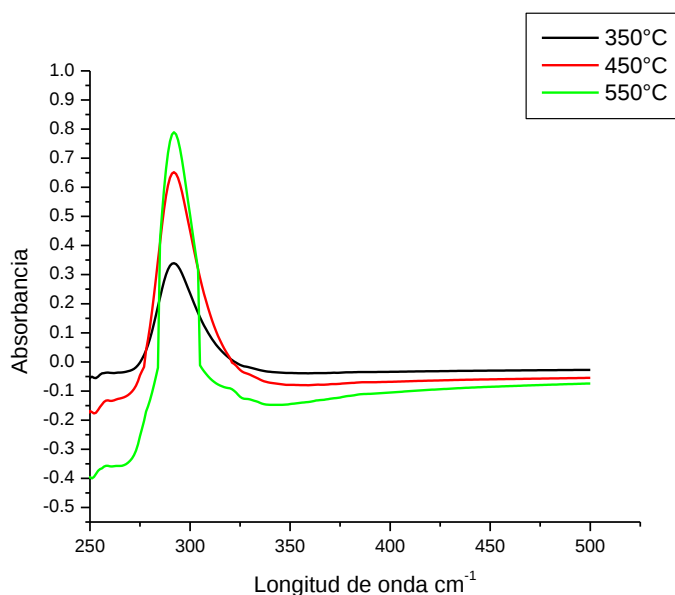


Figura 18 Recubrimientos de una capa de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C

En la figura 18 se observa un incremento de absorbancia al aumentar la temperatura de calcinado, ya que un aumento de la temperatura garantiza la formación de TiO_2 en fase cristalina anatasa a temperaturas superiores a los 450°C

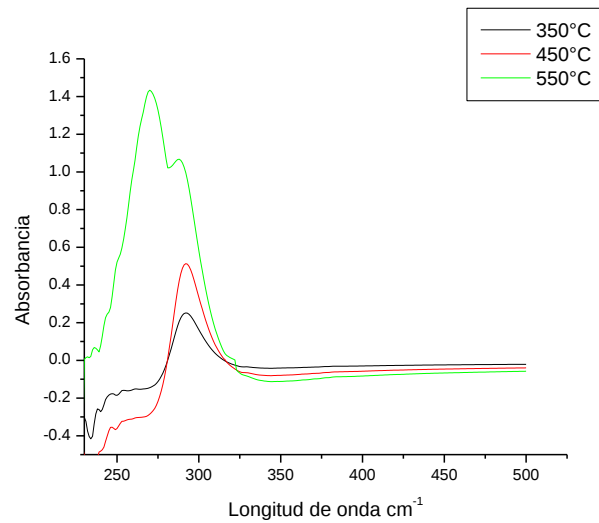


Figura 19 Recubrimientos de dos capas de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C

En la Figura 19 se observa el incremento de la absorbancia al aumentar la temperatura de calcinación, comportamiento similar para recubrimientos de una capa. Podemos observar de un desdoblamiento de banda en las longitudes de onda 250 a 325 nm.

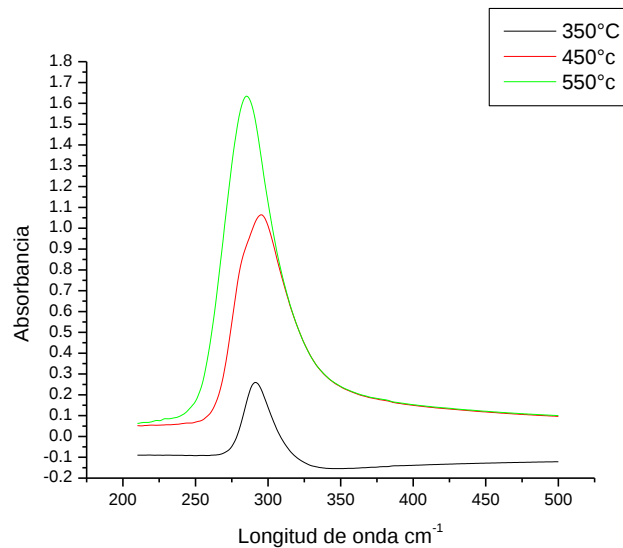


Figura 20 Recubrimientos de triple capa de TiO_2 a 350°C, 450°C y 550°C

En Figura 20 se presenta el mismo comportamiento que las figuras anteriores

Es posible observar que se presenta una fuerte absorción de luz en longitudes de onda alrededor de los 350 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO₂, **Hernández y col. (2008)**.

8.2 REFLEXIÓN DIFUSA

Se midió la Reflectancia Difusa de los recubrimientos, se calculó la Energía dada en eV contra la absorbancia de Kubelka M para determinar su Gap de los recubrimientos.

El dióxido de titanio presenta una energía de salto de banda (Gap energy: E_G) entre la banda de valencia y la de conducción de 3.2 eV, **Fernández P (2003)**, con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan energía superior a los 3.2 eV.

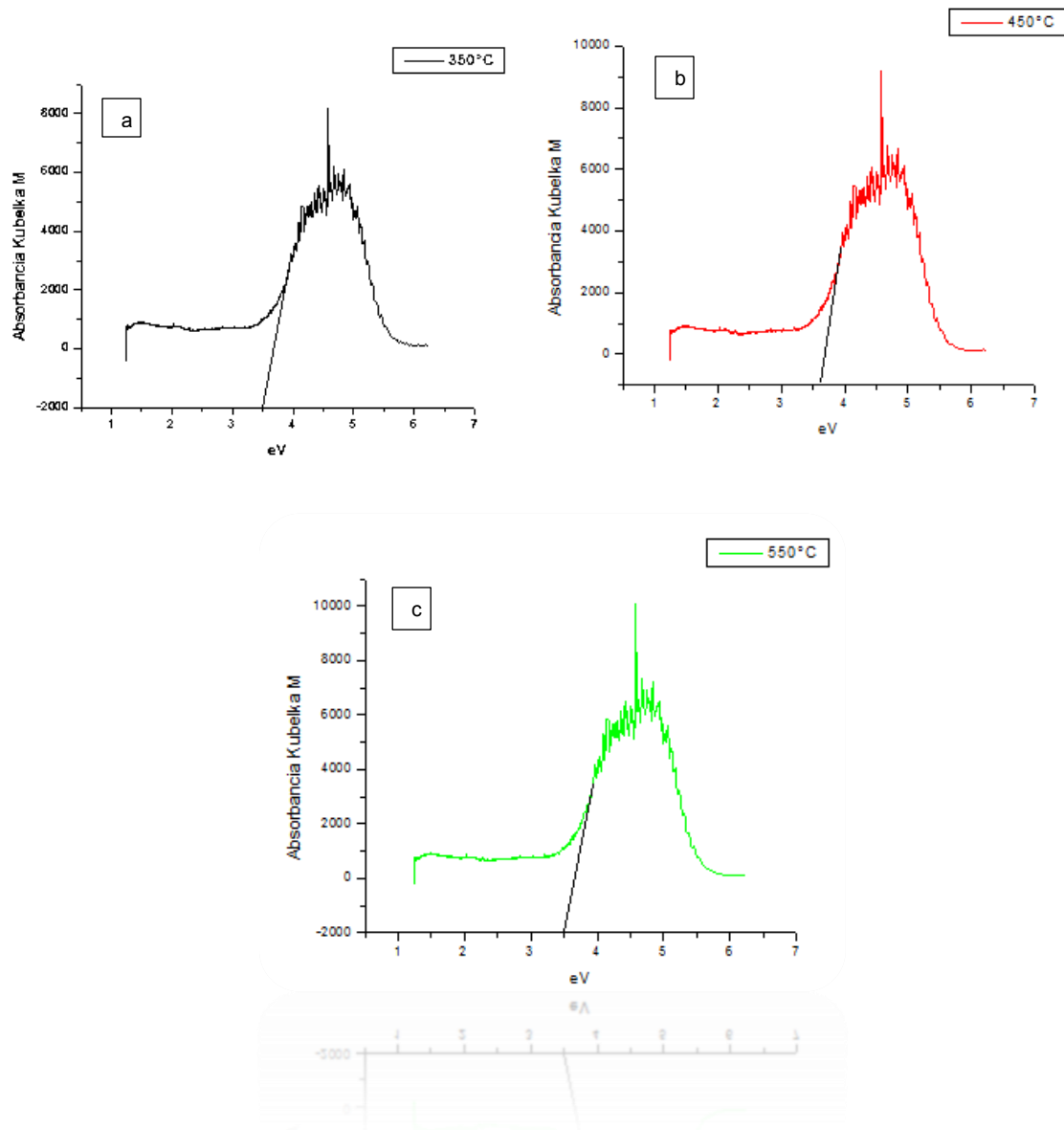


Figura 21 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de una capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C

Como se observa en la figura 21 se posee un gap superior a los 3.2 eV cercano a los 3.5 eV lo cual nos indica que con una radiación UV igual o menor a 387 nm y por encima de 3.2 eV se tendrá una energía necesaria para excitar al catalizador **FernándezP (2003).**

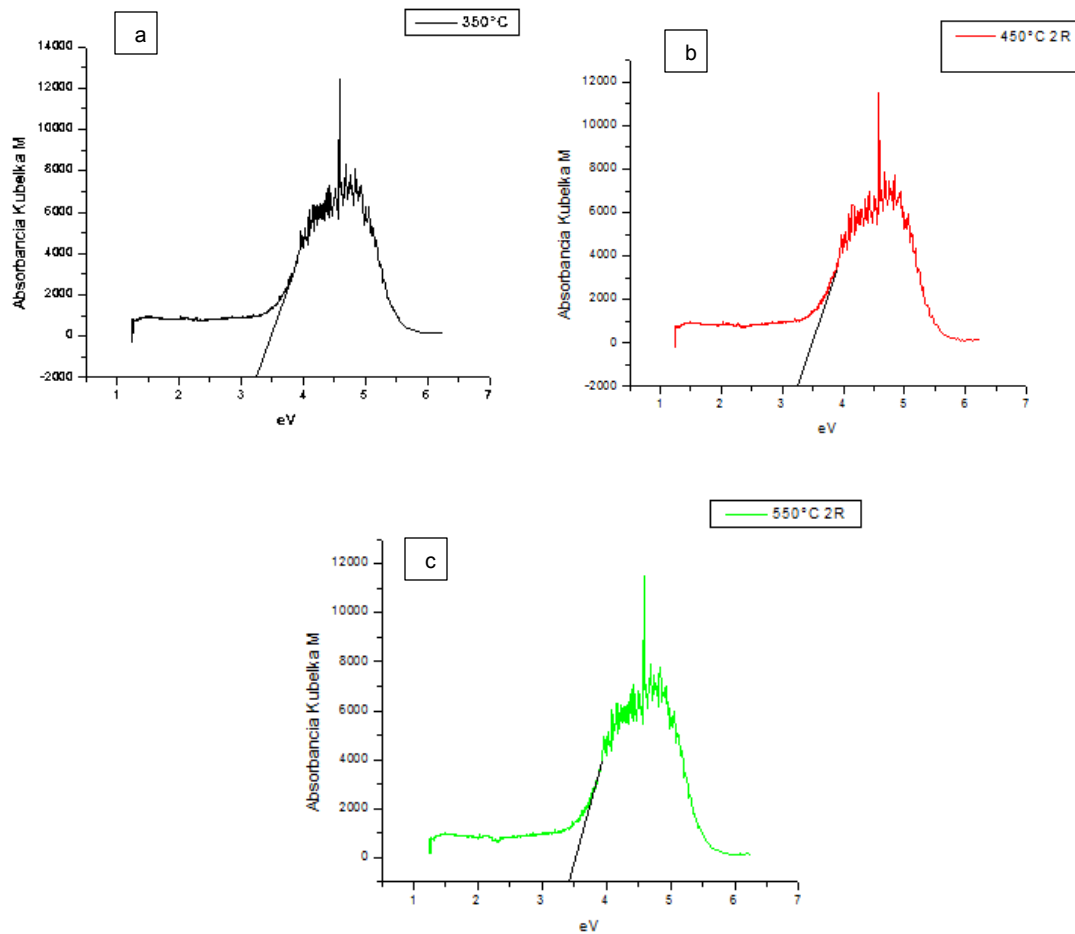


Figura 22 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de doble capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C

En la Figura 22 se observa lo descrito con anterioridad que con una radiación UV igual o menor a 387 nm y por encima de 3.2 eV se tendrá una energía necesaria para excitar al catalizador **Fernández P (2003)**.

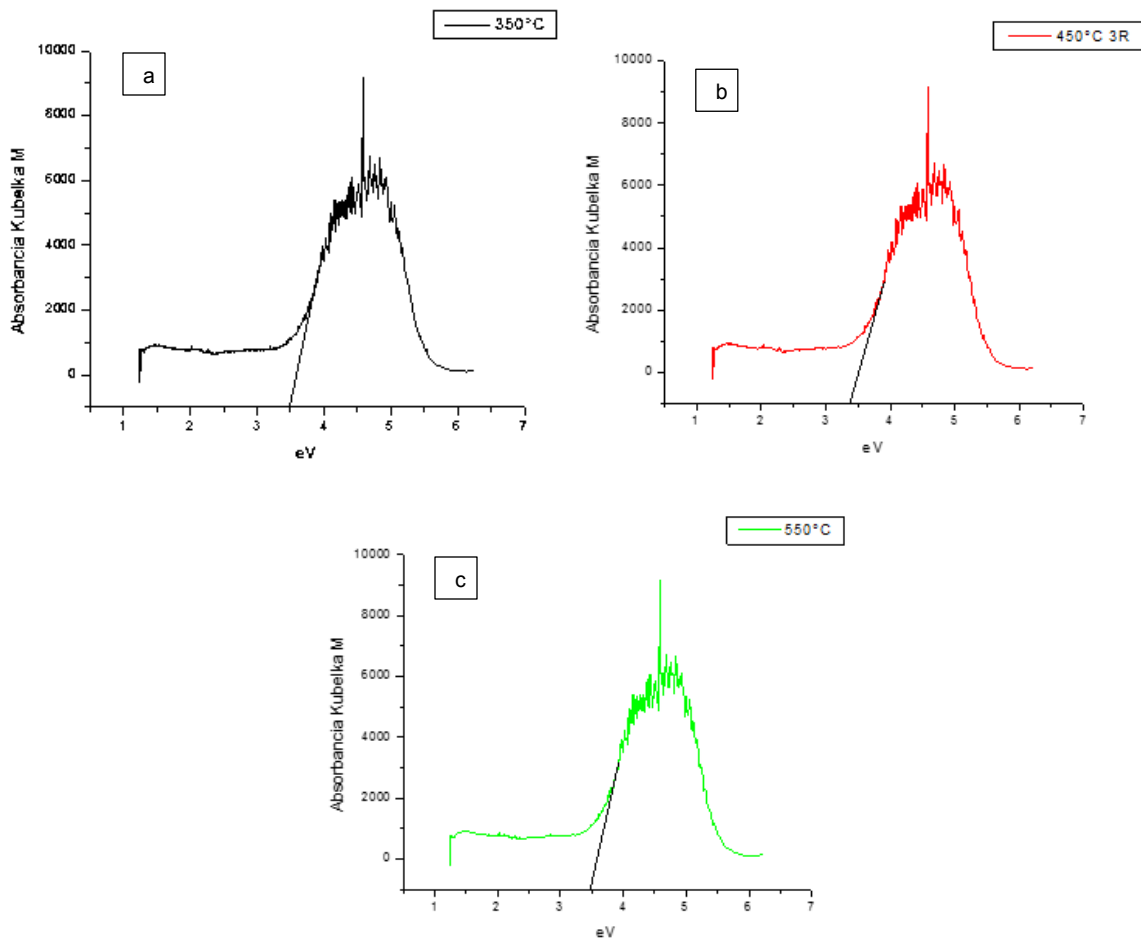


Figura 23 Análisis de la reflexión difusa del Gap de recubrimientos de triple capa, a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C

De la figura 23 se observa que todos los recubrimientos tienen un valor mayor de su Gap de 3.2 eV con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco se dan por encima de 3.2 eV.

8.3 REFLEXIÓN ESPECULAR

En este estudio se midió la Reflexión especular de los recubrimientos dada en transmitancia y reflectancia de los recubrimientos, a continuación hago un

comparativo de las temperaturas de calcinación así como del número de recubrimientos.

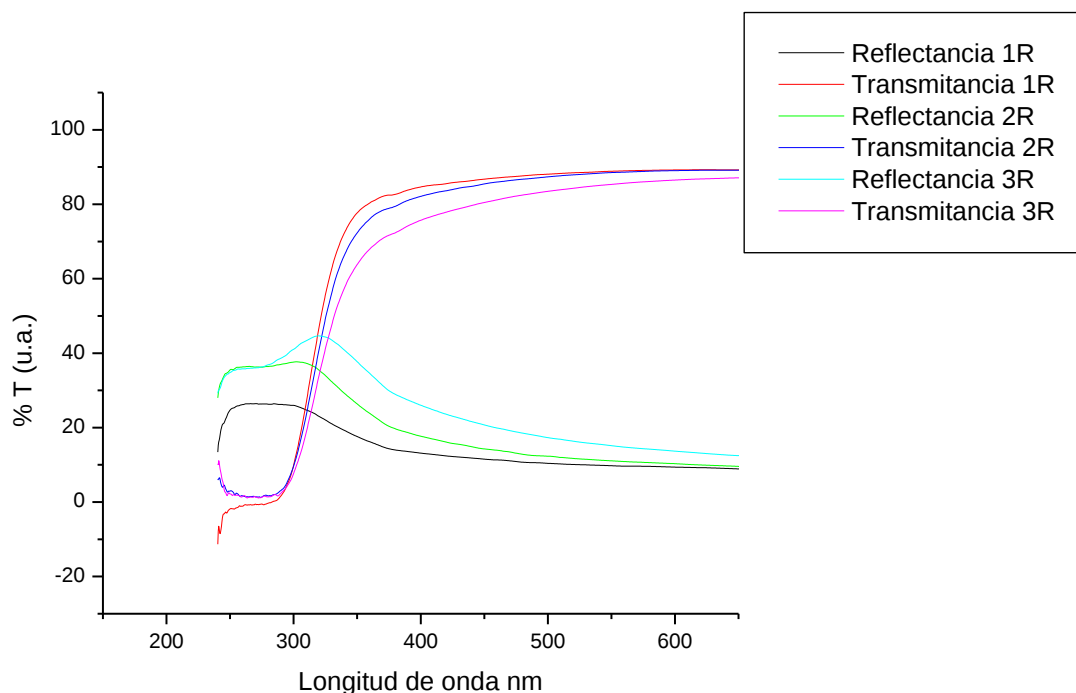


Figura 24 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 350°C

En la figura 24 los recubrimientos de 3 capas tratados a 350 °C. Se observa que conforme aumenta el número de recubrimientos la transmitancia disminuye y la reflectancia aumenta. Debido al aumento en el espesor de los recubrimientos, es decir el número de capas, la transmitancia disminuye y la reflectancia aumenta.

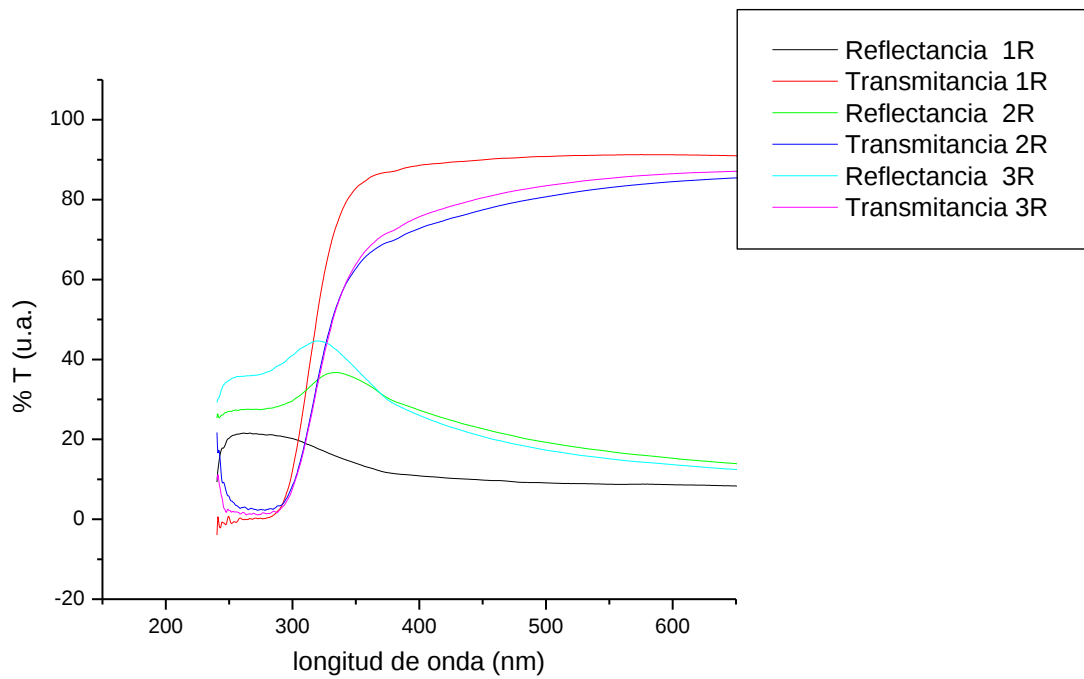


Figura 25 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 450°

En la figura 25 se observa el espectro de transmisión y reflectancia para recubrimientos tratados a 450 °C con una, dos y tres capas en ellos podemos observar que aumenta la reflectancia debido al espesor de los recubrimientos.

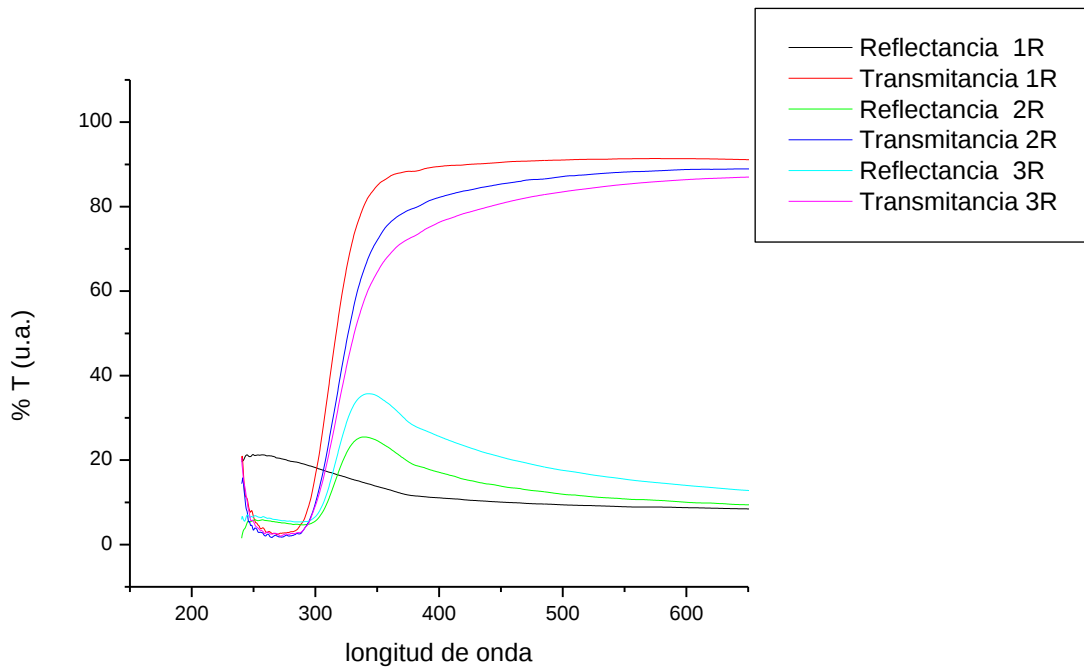


Figura 26 Comparativo de las Reflectancias Especulares de recubrimientos sometidos a 550°C

En la figura 26 se observa que los recubrimientos conforme aumentan el número de recubrimientos la transmitancia disminuyen y la reflectancia aumenta así como la longitud de onda, debido a que su espesor es mayor y son menos transparentes.

8.4 INTERFERÓMETRO

A Continuación se muestran fotografías, vistas 3D y gráficas que presentan el escalón del recubrimiento así como su textura, ondulación y rugosidad de los recubrimientos.

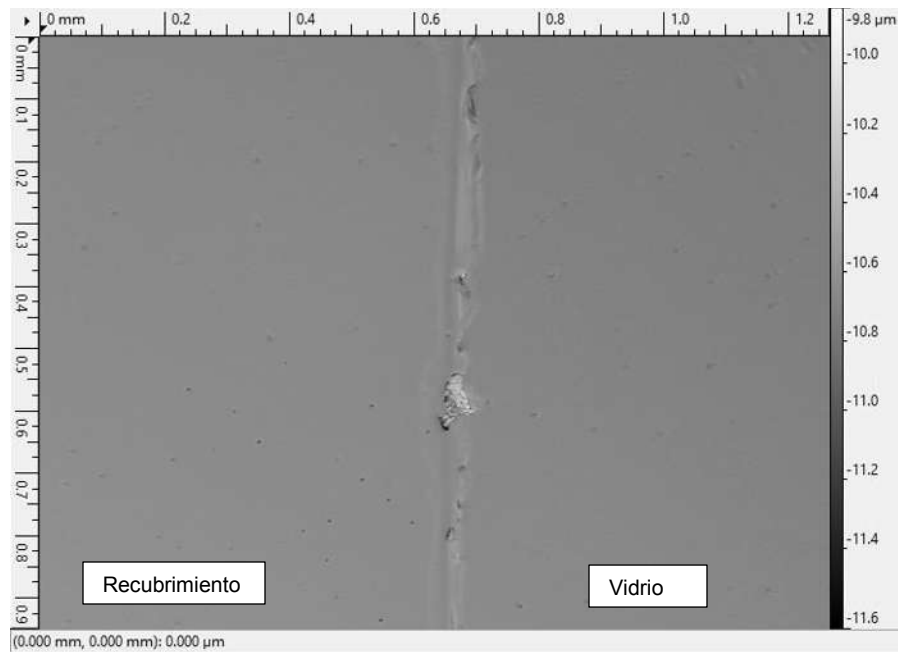


Figura 27 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de una capa a 350°C

En la figura 27 se observa el recubrimiento del lado izquierdo y el vidrio hacia la derecha del escalón

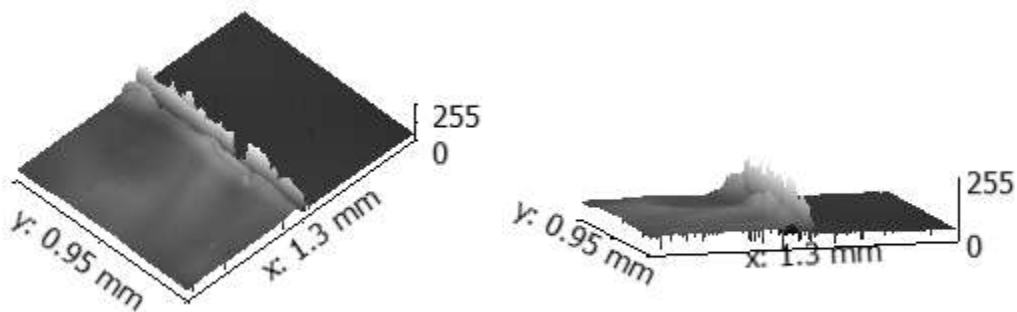


Figura 28 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de una capa a 350°C

En la figura 28 en la vista 3D se observa el escalón y excedente del recubrimiento que quedo por la acción centrifuga del equipo del lado izquierdo.

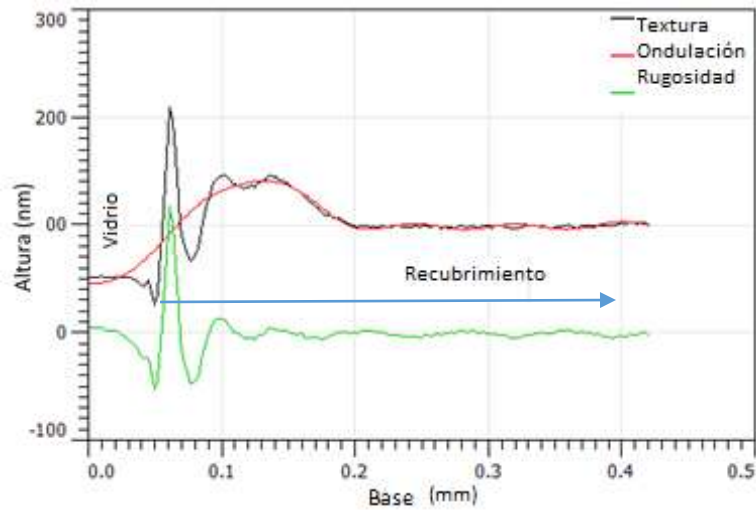


Figura29 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 350°C

En figura 29 se observa el escalón y el espesor del recubrimiento que es de 50 nm tratado a 350 °C. La textura es uniforme después del escalón al igual que su es ondulación y rugosidad.

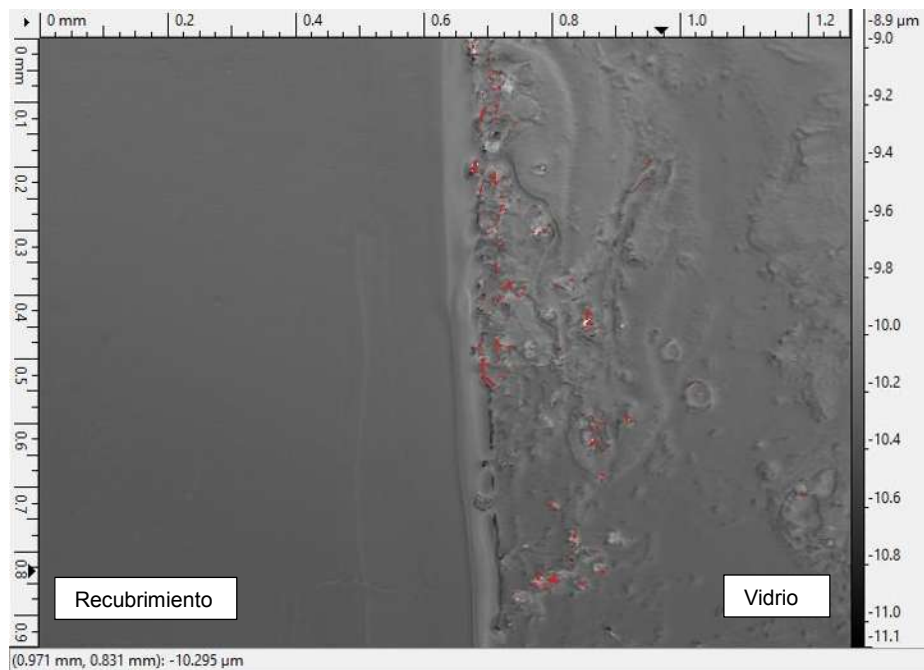


Figura 30 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de doble capa a 350°C

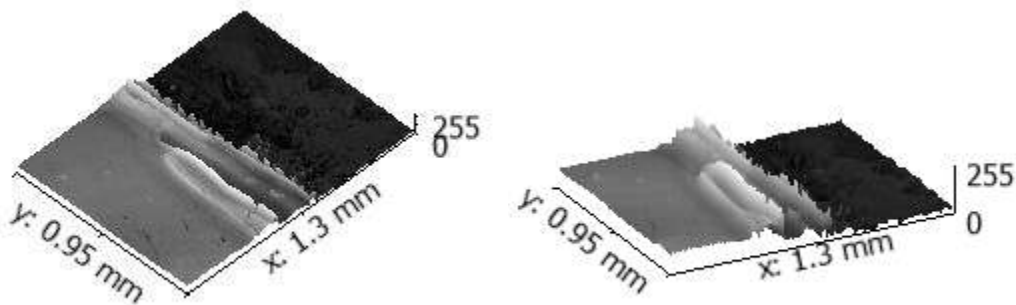


Figura 31 3D de un recubrimiento de TiO_2 de doble capa a 350°C

En la figura 31 de la vista 3D se observa del lado derecho el vidrio en color oscuro y de lado izquierdo se observa un doble borde, debido a su doble recubrimiento

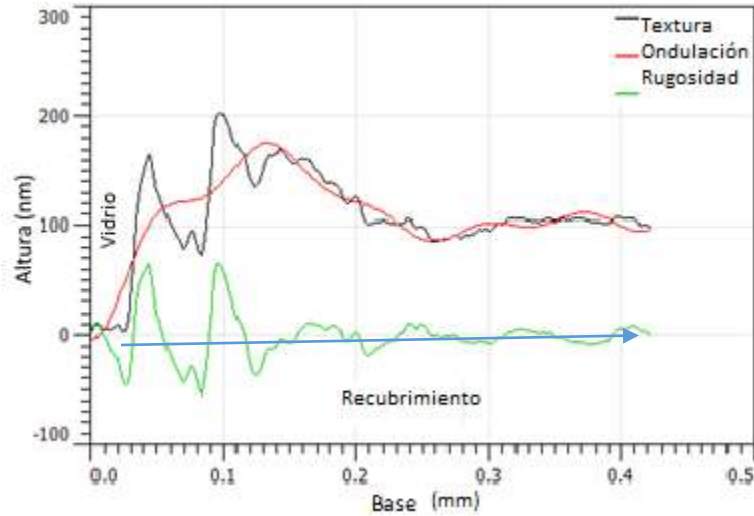


Figura 32 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un doble recubrimiento de 350°C

En la figura 32 se observa el escalón y el tamaño del recubrimiento que es de 70nm de espesor para recubrimientos de 2 capas a 350 °C.

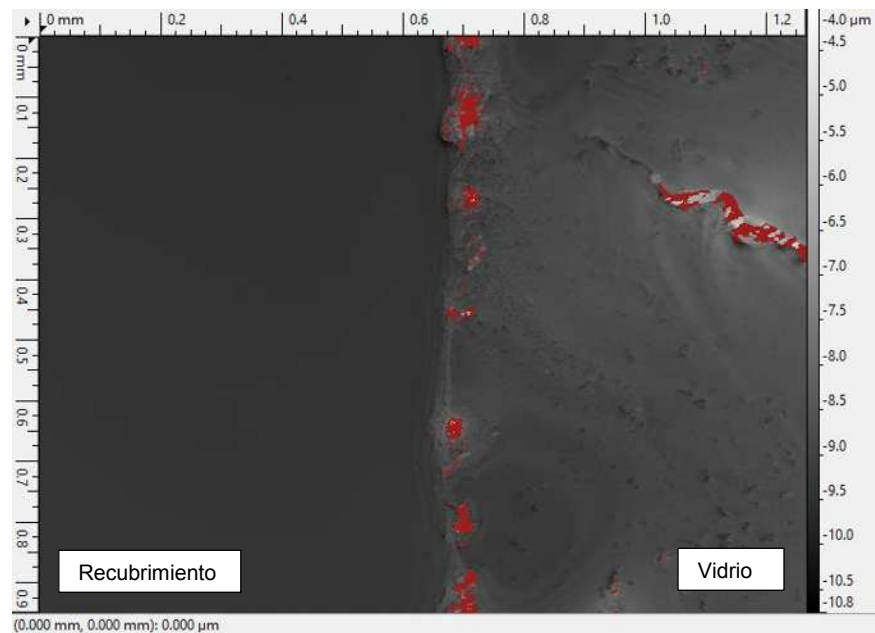


Figura 33 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de triple capa a 350°C

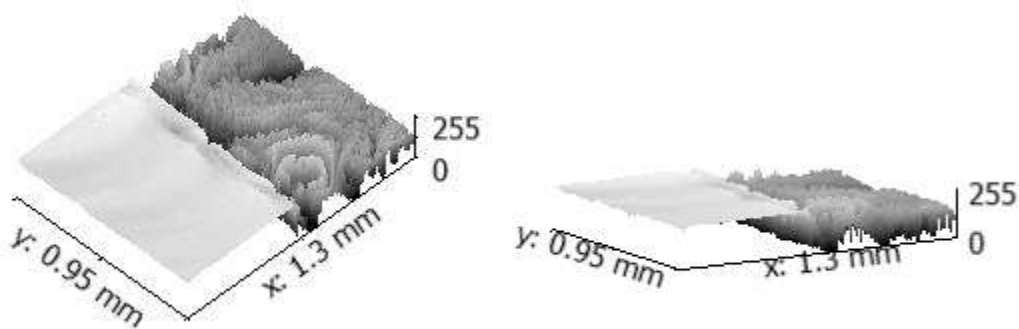


Figura 34 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de triple capa a 350°C

En figura 34 de la vista 3D se observa una mejor uniformidad del recubrimiento, aunque una gran rugosidad del vidrio.

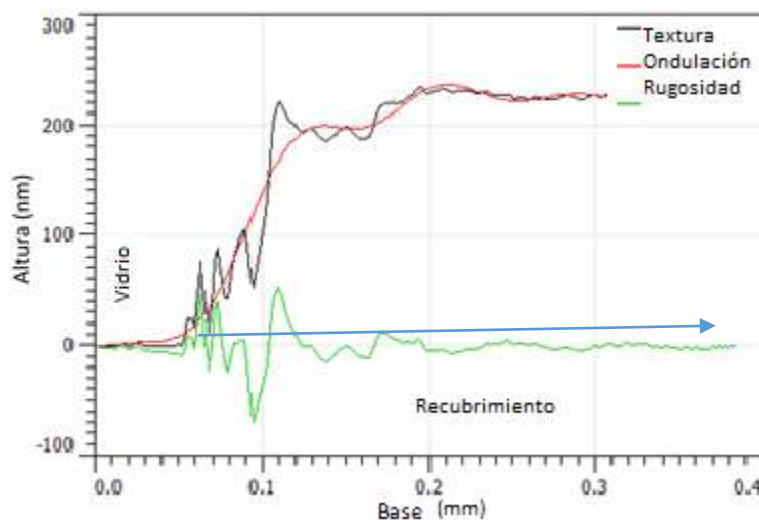


Figura 35 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un triple recubrimiento de 350°C

Se observa en la figura 35 el escalón muy marcado y recubrimiento de 240 nm de espesor y muy poca rugosidad después del escalón

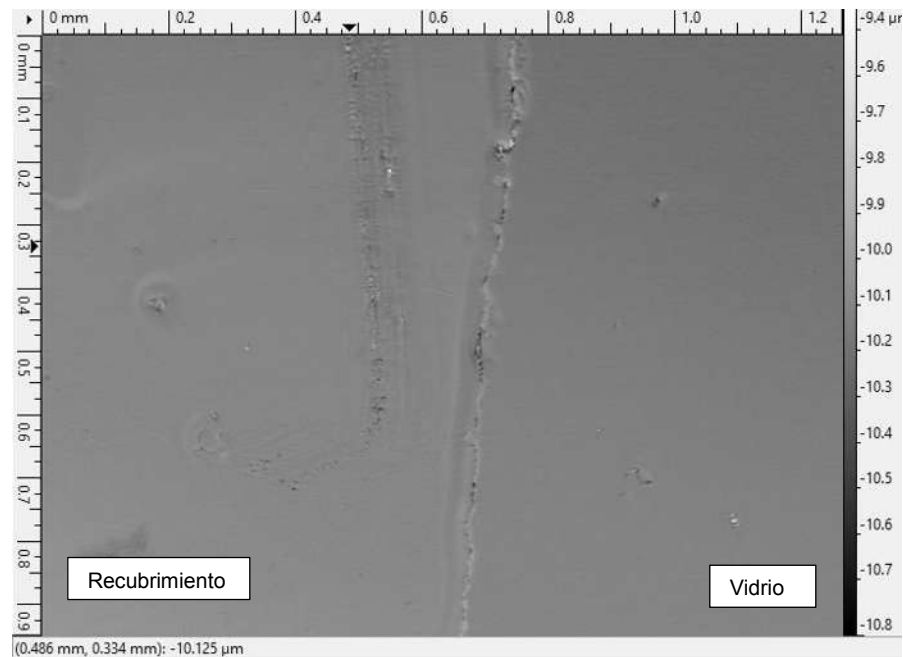


Figura 36 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de una capa a 450°C

En la figura 36 se observa en la fotografía el escalón del vidrio al recubrimiento

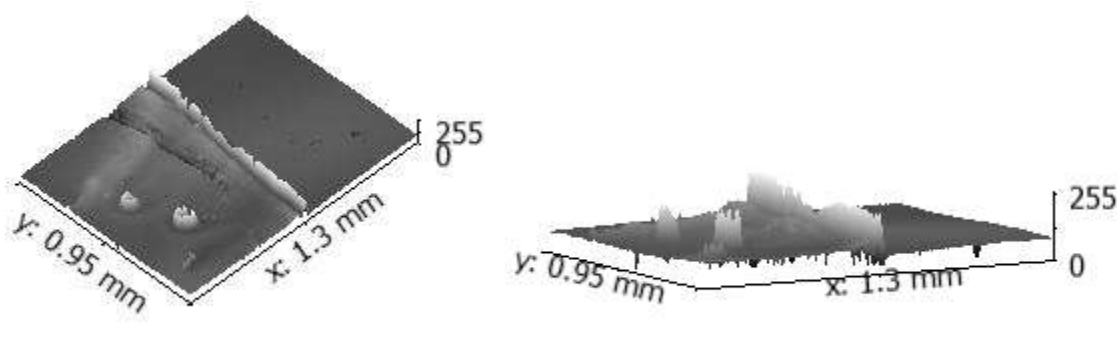


Figura 37 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de una capa a 450°C

En la figura 37 en 3D se observa el escalón y algunas uniformidades en el recubrimiento

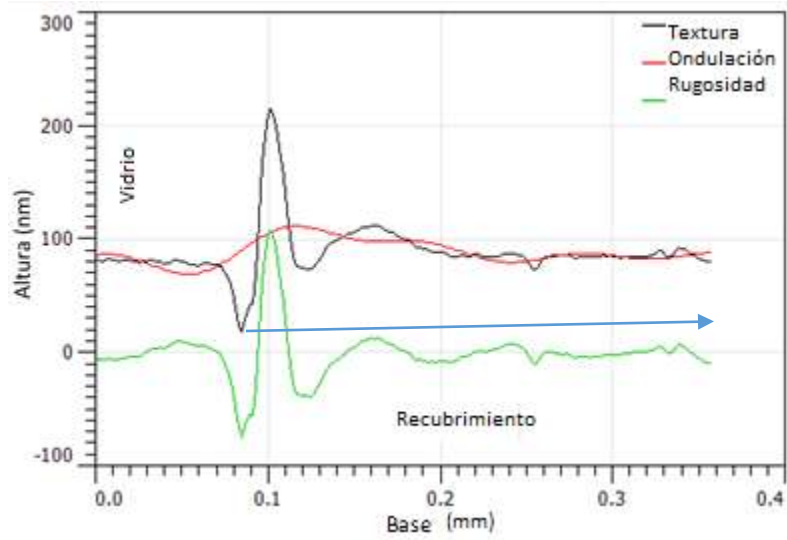


Figura 38 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 450°C

En la figura 38 se observa un recubrimiento muy delgado de 25nm

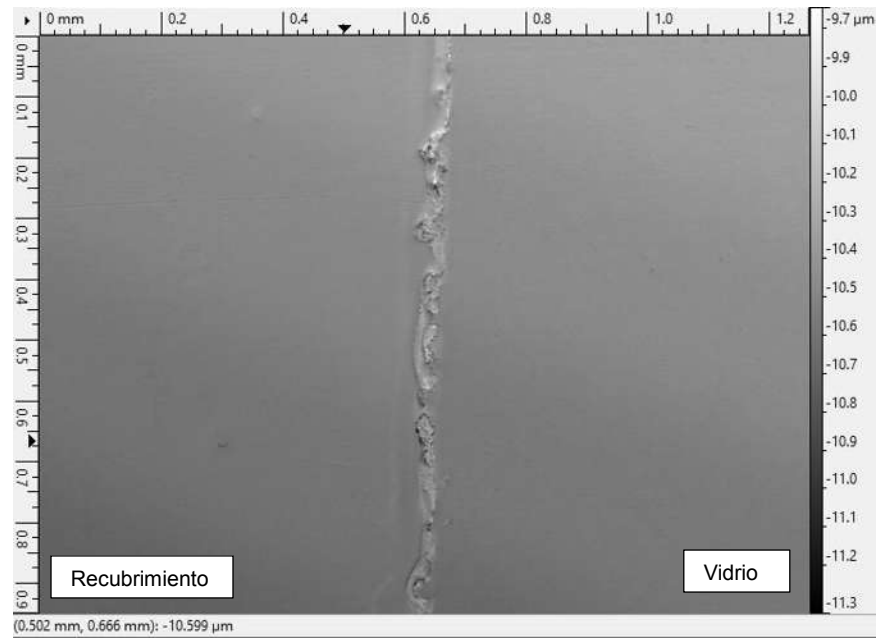


Figura 39 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de doble capa a 450°C

En la figura 39 se observa el escalón muy marcado

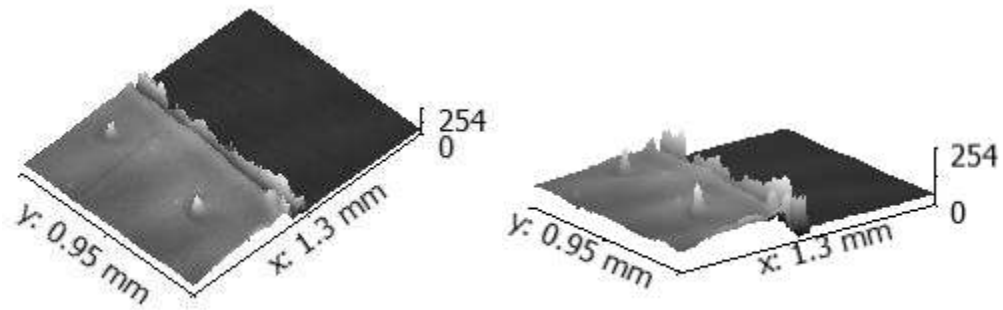


Figura 40 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de doble capa a 450°C

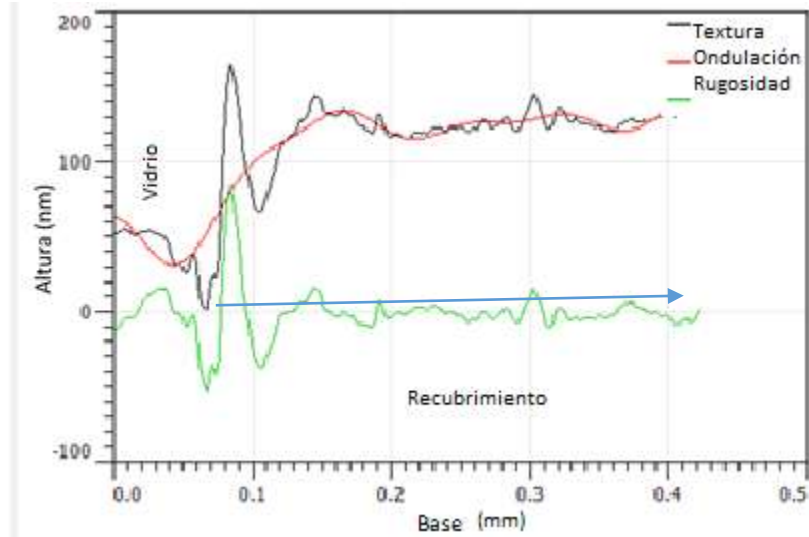


Figura 41 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de doble capa de 450°C

En la figura 41 se observa un espesor del recubrimiento de 150 nm.

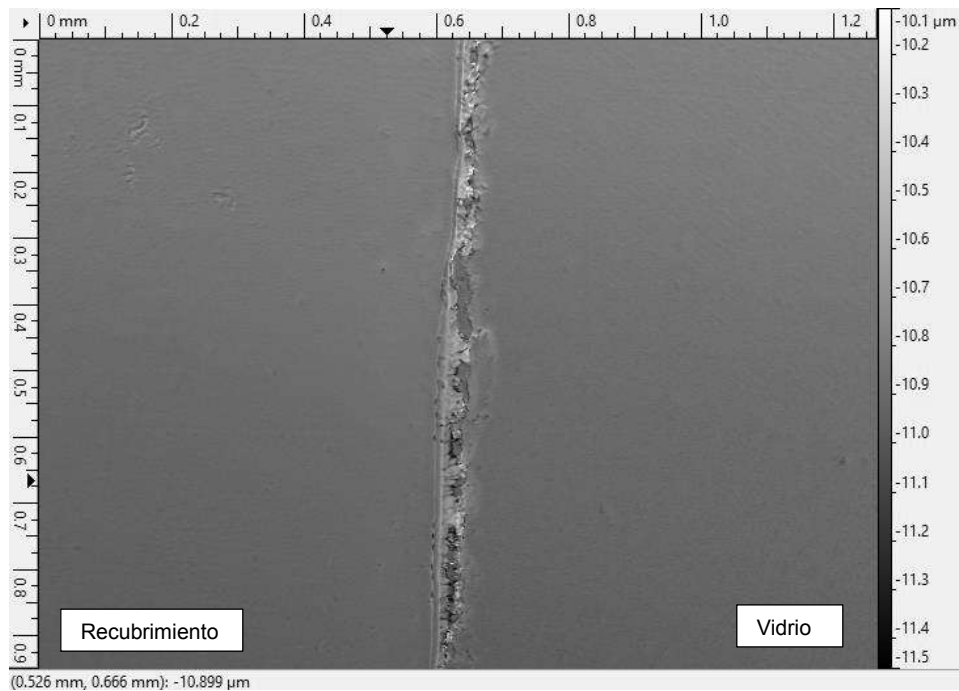


Figura 42 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de triplecapa a 450°C

En la figura 42 se observa el escalón formado, como el recubrimiento uniforme

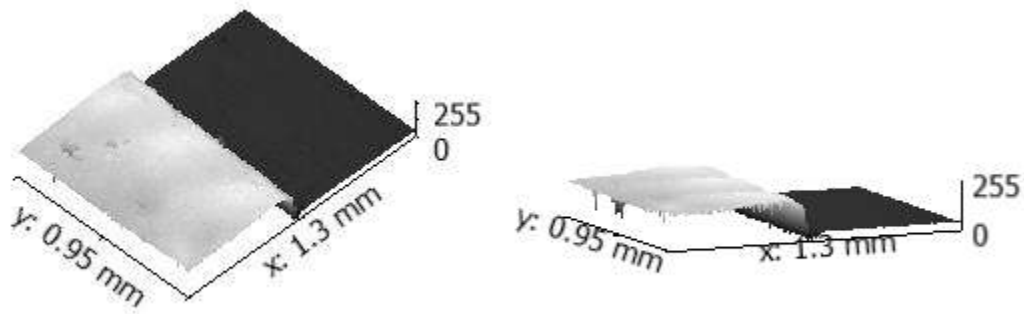


Figura 43 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de triple capa a 450°C

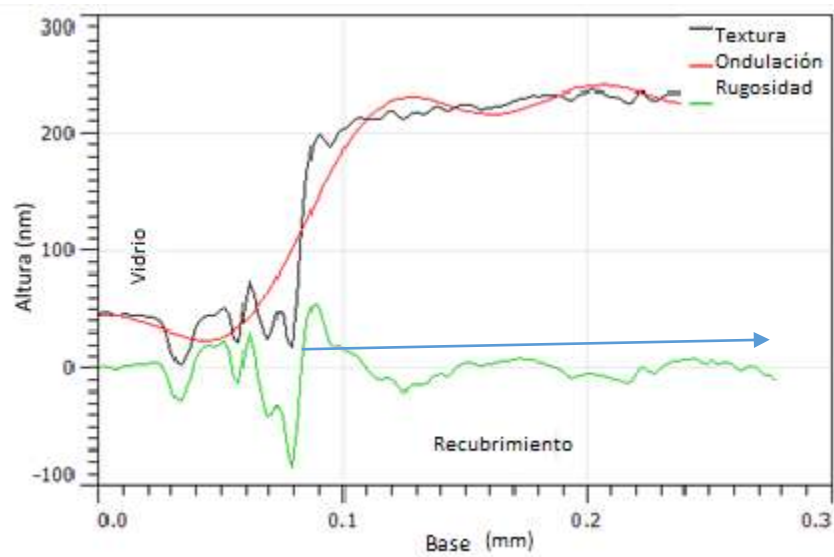


Figura 44 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de triple capa de 450°C

En la figura 44 se observa el escalón y el grosor del recubrimiento con un espesor de 170 nm

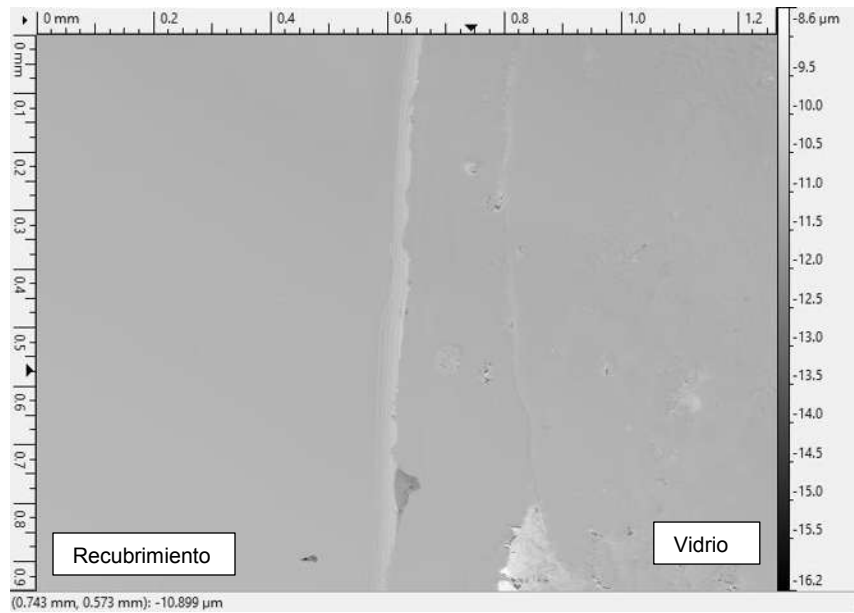


Figura 45 Fotografía de un Recubrimiento de TiO_2 de una capa a 550°C

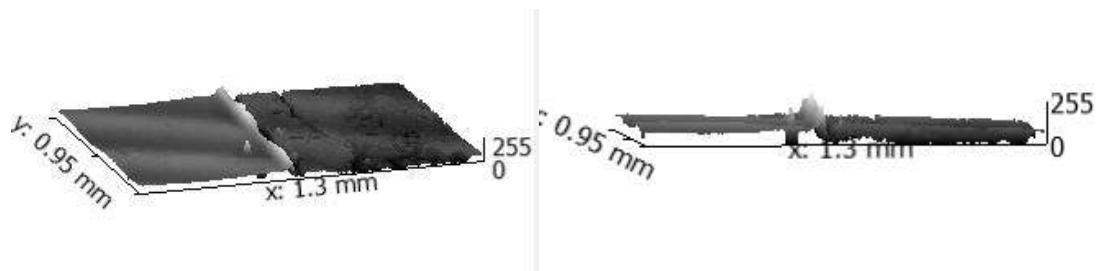


Figura 46 Vista 3D de un Recubrimiento de TiO_2 de una capa a 550°C

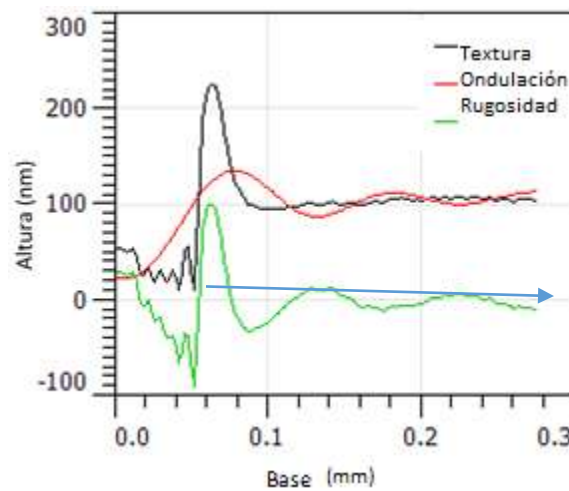


Figura 47 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de 550°C

En la figura 47 se muestra el escalón así como el espesor que es de 50 nm, así como la uniformidad del recubrimiento tanto en su textura, ondulación y rugosidad.

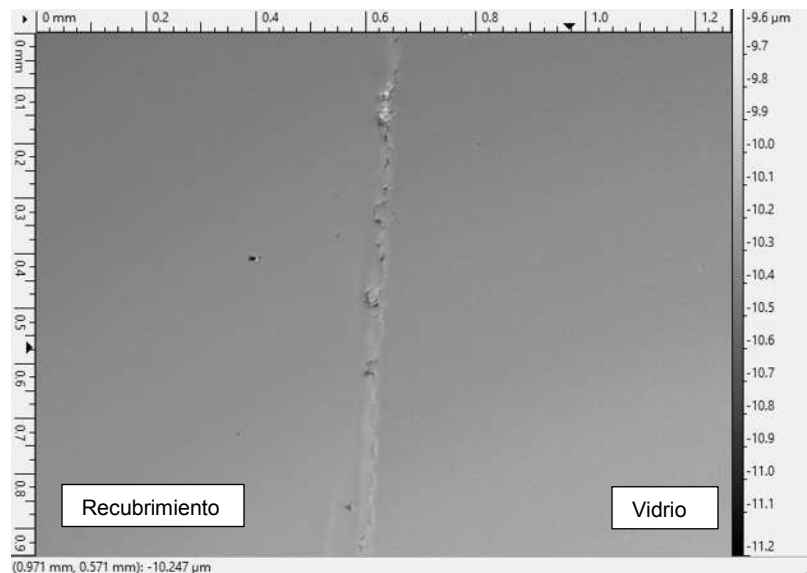


Figura 48 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 doble capa a 550°C

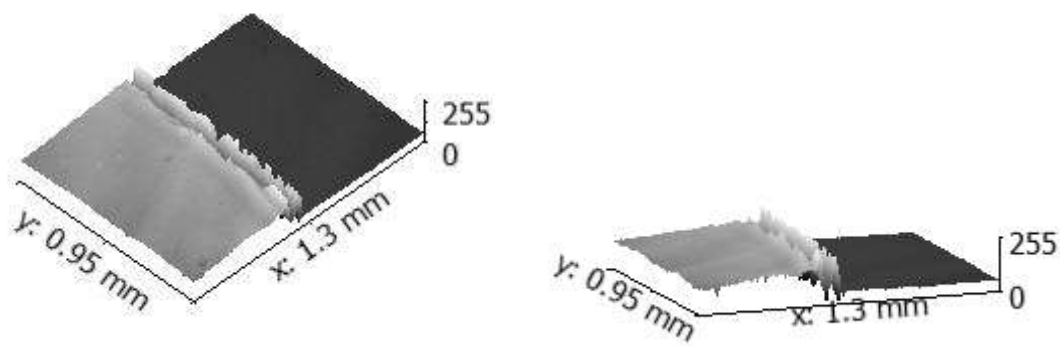


Figura 49 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 doble capa a 550°C

En la figura 49 podemos observar en 3D el recubrimiento se observa como ese doble elevamiento debido a su doble capa

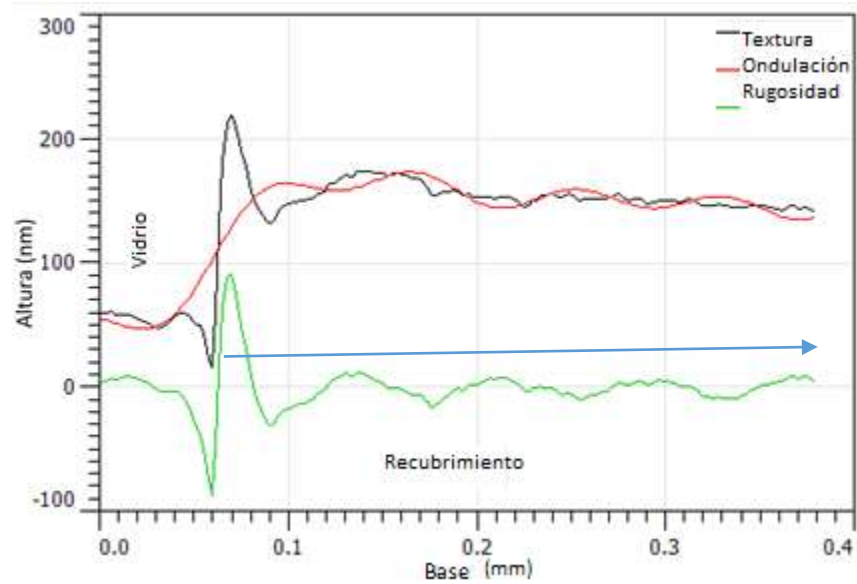


Figura 50 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de doble capa a 550°C

En la figura 50 se observa el espesor del recubrimiento de 100 nm

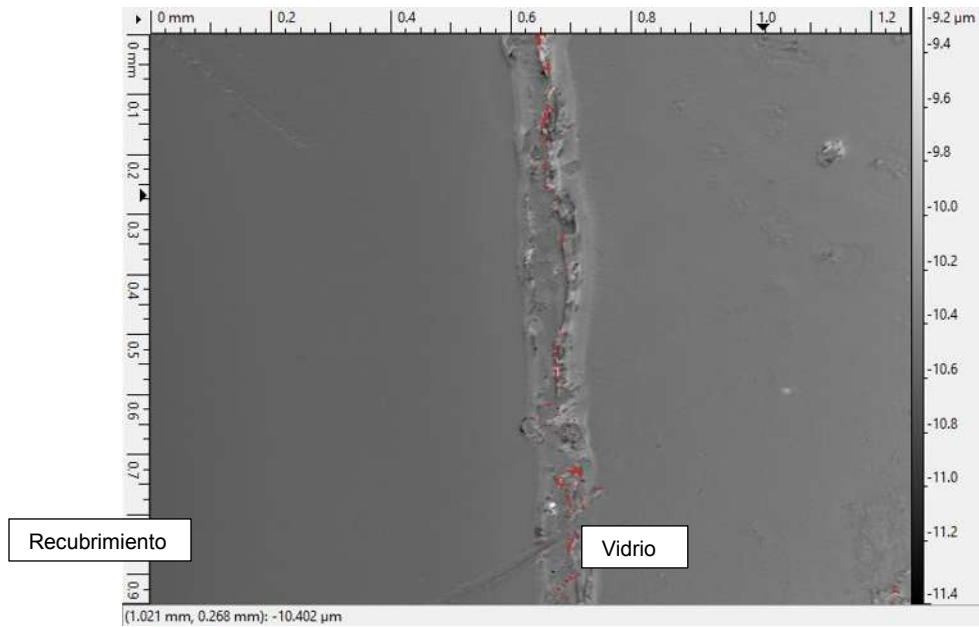


Figura 51 Fotografía de un recubrimiento de TiO_2 de triple capa a 550°C

En la figura 51 se observa un escalón muy ancho y marcado en el recubrimiento

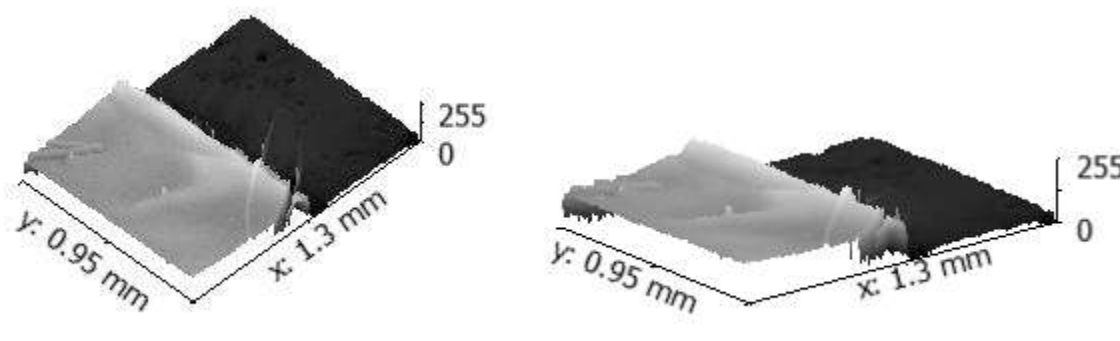


Figura 52 Vista 3D de un recubrimiento de TiO_2 de triple capa a 550°C

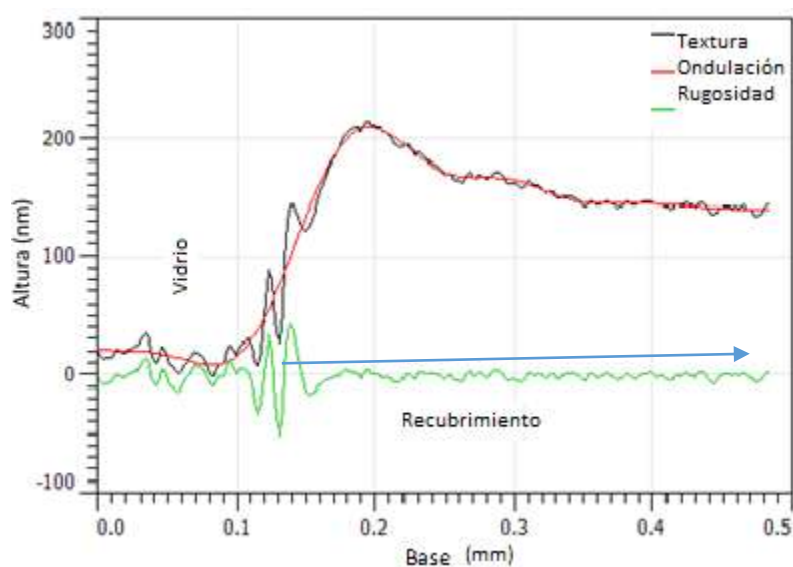


Figura 53 Análisis del comparativo de textura, ondulación y rugosidad del escalón de un recubrimiento de triple capa a 550°C

En la figura 53 se observa el escalón con un espesor de 120 nm

No.	De	Temperatura	de	Espesor
-----	----	-------------	----	---------

recubrimiento	calcinación	
1	350°C	50 nm
2	350°C	70 nm
3	350°C	240 nm
1	450°C	25 nm
2	450°C	150 nm
3	450°C	170 nm
1	550°C	50 nm
2	550°C	100 nm
3	550°C	120 nm

Tabla 2 Comparativo de los espesores de las películas de TiO₂

De los resultados obtenidos se deduce que en conforme se aumenta la temperatura de calcinación los espesores van reduciendo debido a que en el proceso de sinterizado el material elimina su porosidad y de esta forma reduciendo el área interfacial sólido-vapor. Mientras que la rugosidad va aumentando al aumentar el número de recubrimiento.

8.5 PRUEBAS ELÉCTRICAS: ANALIZADOR DE PARÁMETROS DE UN SEMICONDUCTOR

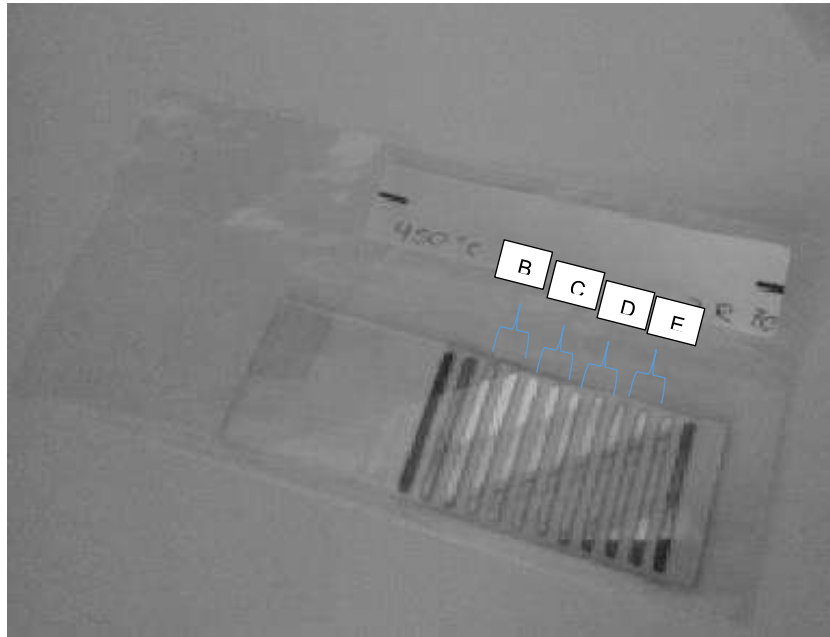


Figura 54 Recubrimiento con franjas de aluminio

En la figura 54 se muestra el orden en el que fueron medidas las franjas en pares, para medir corriente contra voltaje identificadas con las letras B,C, D, E

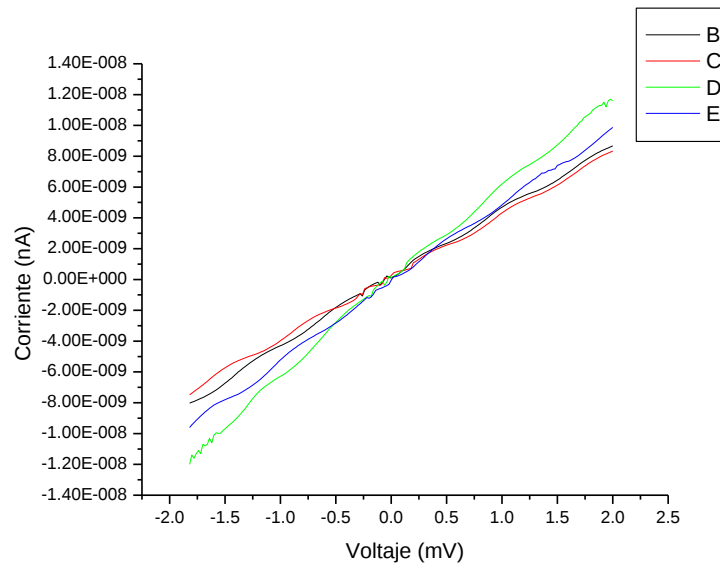


Figura 55 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 550°C de triple capa

Se observa en la figura 55 el comparativo de las variaciones de corriente contra voltaje B, C, D, E que representan cada uno de los pares que fueron medidos para calcular la corriente contra voltaje, se observa que el recubrimiento se comporta como semiconductor los cuales poseen un banda prohibida (band-Gap) es decir un espacio entre la banda de valencia y la banda de conducción permitiendo el paso de los electrones pero no tan fácilmente como lo haría un conductor.

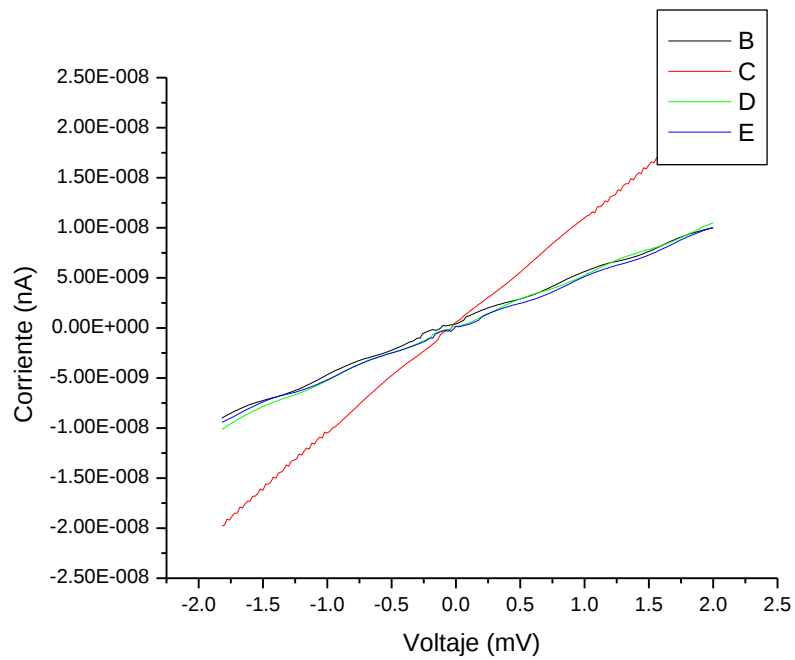


Figura 56 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 450°C de triple capa

En la figura 56 se observa una variación de corriente contra voltaje en el par C, con respecto a los demás pares, esto debido a que la parte central de los recubrimientos presentan un mayor espesor aumentando en esta zona la corriente

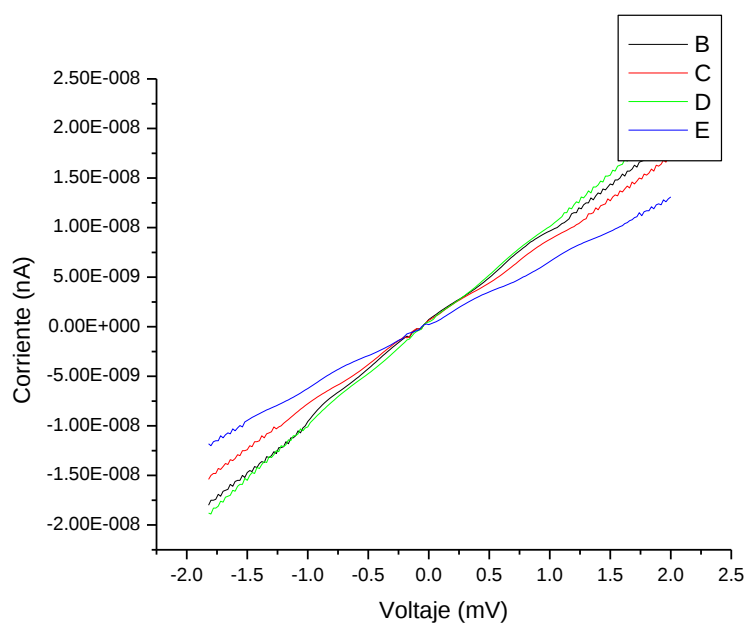


Figura 57 Comparativo de Corriente contra Voltaje de un recubrimiento de 350°C de triple capa

En la figura 57 se muestra las variaciones de voltaje contra corriente que presenta el recubrimiento.

8.6 FOTOCATALISIS

Para relacionar la absorbancia de la solución de Azul de Metileno con la concentración de la misma, se elaboró una curva de calibración.

Se realizó un barrido de 400-800 nm, se partió de una solución de 20 ppm que posteriormente se diluyó a concentraciones de 18, 15, 12, 8, 5, 3, 1 ppm.

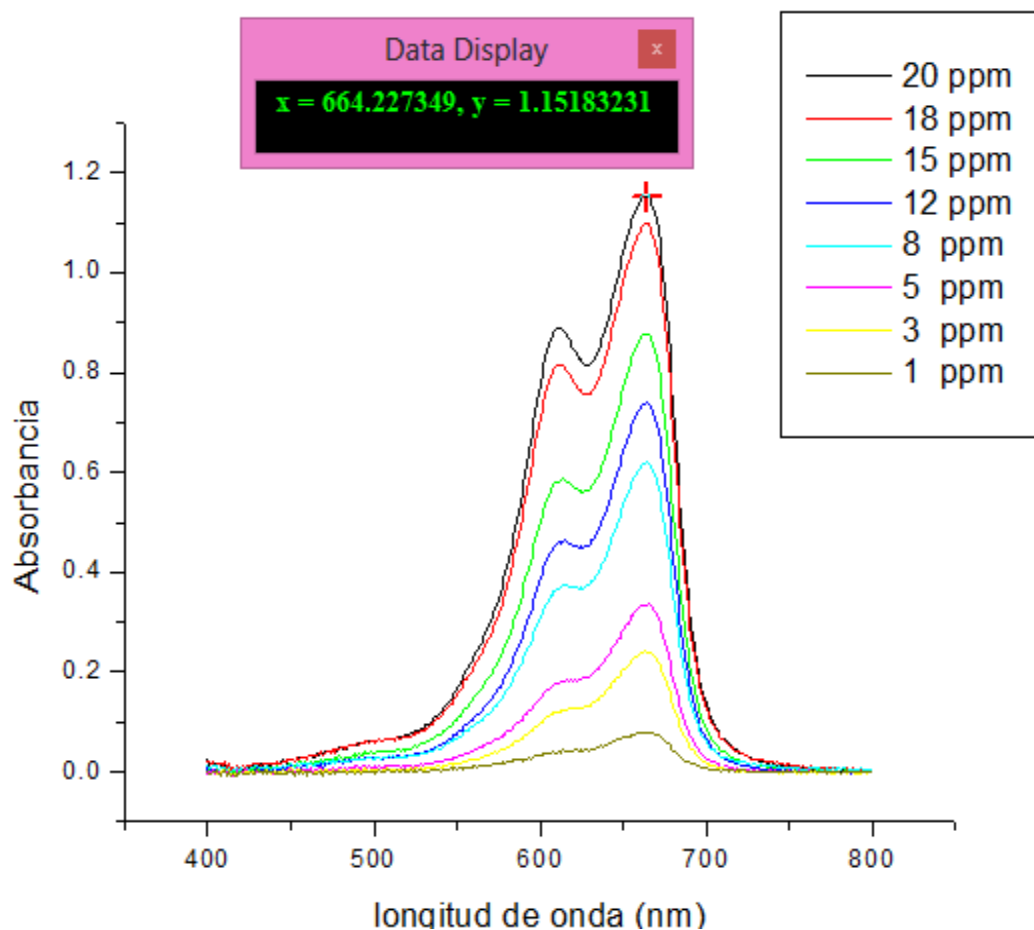


Figura 58 Espectros de Absorción de las soluciones patrón del Azul de Metileno

En la figura 58 se observa que el pico correspondiente con la máxima absorbancia de la solución, está ubicado en 664 nm, por lo cual se trabajó con esta.

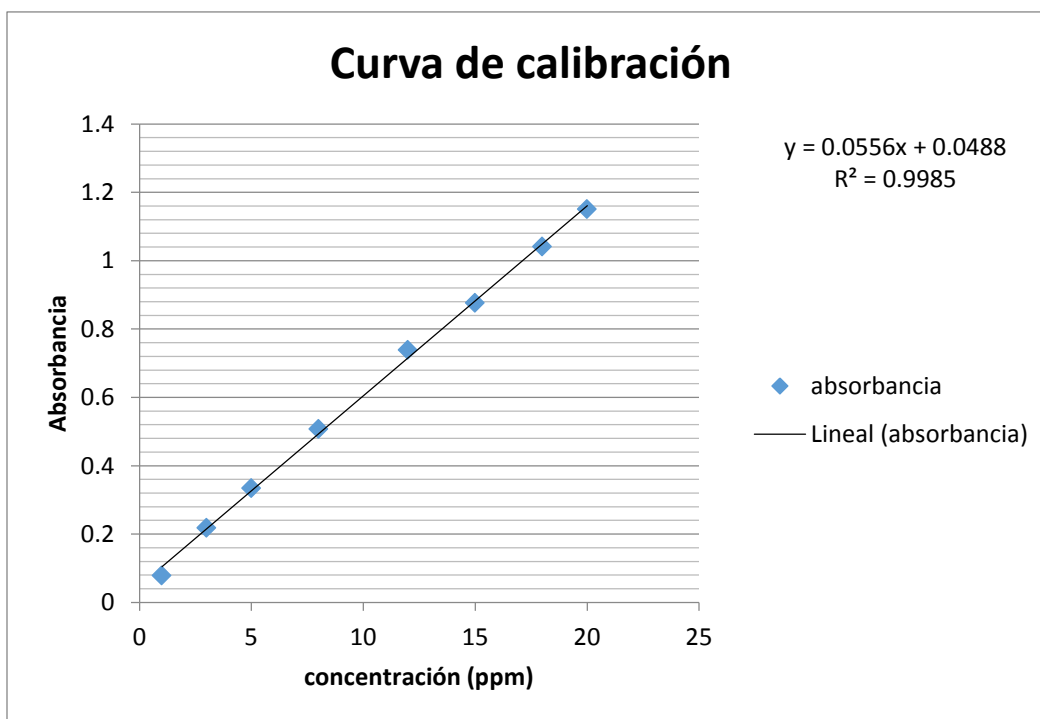


Figura 59 Curva de Calibración del Azul de Metileno

Como se observa en la figura 59 la curva de calibración tiene tendencia lineal, con un índice de correlación de 0.99 muy cercano al 1 por cual no presenta mucho error.

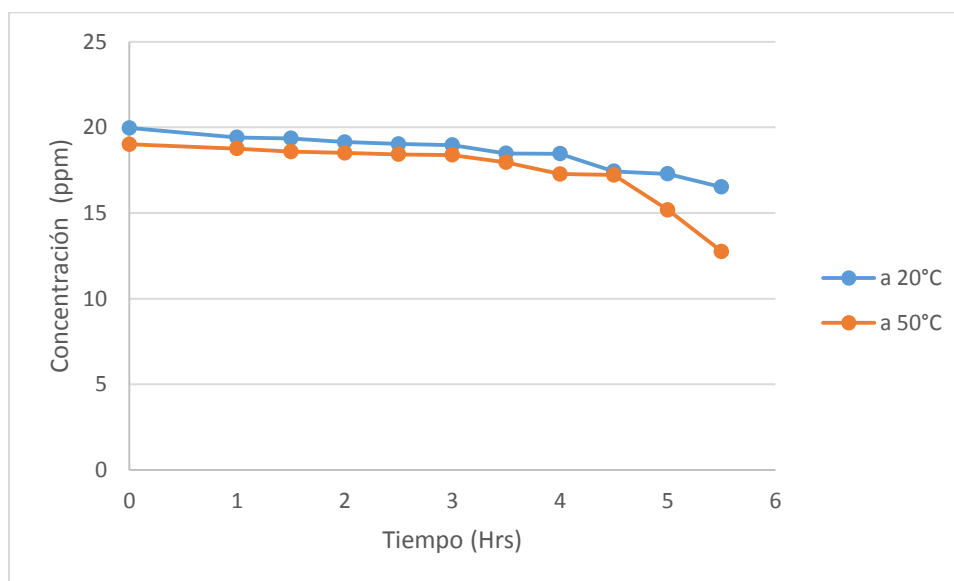


Figura 60 Concentraciones del Azul de Metileno a 20°C y 50°C en función del tiempo

En la figura 60 se observa que después de las 4 hrs las dos degradaciones presentan un decremento en la concentración aunque es notoria que la degradación a 50°C es mayor.

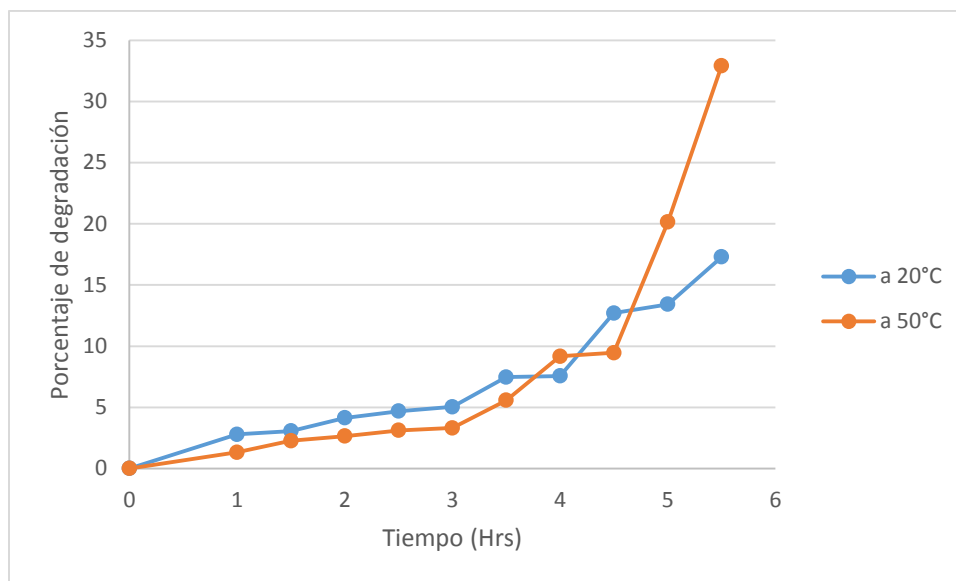


Figura 61 Porcentaje de degradación del Azul de Metileno a 20°C y 50°C en función del tiempo

En la figura 61 se observa como la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno a 50°C es mayor después de las 4 hrs, llegando a una degradación de 30% en comparación de la 20°C que llega a un porcentaje de degradación mayor del 17%.

Dado que la activación del fotocatalizador ocurre por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante. No obstante, a partir de ciertas temperaturas puede producirse la excitación térmica generando niveles energéticos ocupados correspondientes a $E_F + K_B T$, siendo E_F el nivel de fermi o potencial químico de los electrones a 0 K (estado fundamental), K_B la constante de Boltzman y T la temperatura. Otros parámetros como solubilidad y volatilidad de los contaminantes y demás especies partícipes (O_2 , aditivos, etc), o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador, deben tenerse en cuenta al elegir la temperatura, **Perales (2010)**. La temperatura puede no ser importante en la activación del catalizador pero si desempeña un papel fundamental para determinar la velocidad de reacción de otros procesos, esto explicaría la diferencia que hay entre la degradación a temperatura ambiente y a 50°C.

9. CONCLUSIONES

El método de impregnación basado en el uso del Spin Coating con sus respectivas condiciones de operación fue viable para la deposición de recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de sol-gel y cuya composición de fases se controló con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

Se caracterizaron los recubrimientos de TiO_2 por medio del UV-VIS comprobando que ha una longitud de 250 hasta 400nm TiO_2 .

Por medio de la reflexión especular corroboramos que conforme aumentamos el número de capas de recubrimientos, al irradiar luz la transmitancia disminuirá y la reflectancia aumentará reflejando más la luz. Para describir la reflexión difusa se utilizó la función de Kubelka M contra la Energía dada en eV, de las cuales nos dieron cercanas a las 3.2 eV G_{ab} para la fase cristalina anatasa del TiO_2 reportadas en la bibliografía.

Los recubrimientos con mejor absorbancia son las triple capa a 550°C , por esto se utilizaron para realizar las pruebas eléctricas donde se ve el comportamiento característico de un semiconductor al pasar corriente contra voltaje.

Se midieron espesores de los recubrimientos TiO_2 de diferentes espesores y temperaturas de calcinación y al aumenta la temperatura de calcinación los espesores van reduciendo debido a que en el proceso de sinterizado el material elimina su porosidad y de esta forma reduciendo el área interfacial sólido-vapor.

Se utilizó los recubrimientos de triple capa a 550°C para la degradación del colorante Azul de Metileno a dos diferentes temperaturas 20°C y 50°C, observando que a cierta temperatura puede no ser importante en la activación del catalizador pero si desempeña un papel fundamental para determinar la velocidad de reacción de otros procesos que al final se ve reflejado en el porcentaje de degradación, a 50°C se obtuvo un porcentaje de degradación de 32.9% contra un porcentaje 17.2% de degradación a 20°C.

10. BIBLIOGRAFÍA

- A., T. (1998). Synthesis of TiO₂, anatase phase the sol-gel method. *Wat. Res*, 32 3245-3260.
- Chang, R. (1971). Basic principles of Spectroscopy. New York, U.S.A.: Mc-Graw-Hill.
- Davies, A. A. (1987). Near infra-red analysis of food. *Int. J. Food Sci. Technol*, 22: 191-207.
- Gómez, R. M. (1987). Espectroscopía Infrarroja. Instituto Superior de Campeche, México.
- J. M. Hernández, R. G. (2011). *Síntesis y caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno*. Cd. Madero, Tamaulipas: Instituto Tecnológico de Cd. Madero.
- Jeffrey Brinker, G. W. (1999). sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*.
- M, H., S, C., Y, P., & V, G. (2003). *Environ Sci. Technol*, 37, 1016-1024.
- M., P. (2010). *Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-Ir y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica*. Queretaro: Instituto Politécnico Nacional.
- Michelson Albert A, E. W. (1887). On the Relative Motion of the Earth and the luminiferous Ether. *American Journal of Science*.
- Murray, I. (1993). Forage Analysis by Near Infra-Red Reflectance Spectroscopy. En B. G. Davies (Ed.). *Sward Measurement Handbook*.
- Ochoa, Yasser; Ortigón, Yameleth; Rodríguez, Jorge Enrique. (2009). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 52*, 29-40.

- P, F. (2003). *Propiedades Coloidales de Partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento Fotocatalítico solar de Aguas*. Granada: Universidad de Granada.
- Springsteen, A. (1992). A guide to Reflectance Spectroscopy. *Labsphere Technical Guide*.
- Y, B., & Fan, L. S. (1999). Evaporation- induced self-Assembly Nanostructures Made Easy . *Adv Mater*, 11 579-585.