



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

“ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA HETEROESTRUCTURA DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ /SUSTRATO EN UNA SOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO”

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA:

KARLA MARÍA ANAYA CASTILLEJOS

DIRECTOR DE TESIS:

M.C. EVARISTO ISAC VELÁZQUEZ CRUZ

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, MAYO DE 2012

A Dios por guiar mis pasos hacia las personas y medios adecuados para lograr esta meta y rodearme de personas y cosas tan bellas.

Sin duda al gran ángel que Dios me regaló, es decir, mi Madre María del Carmen, la persona más especial, incondicional y que con su amor y apoyo, me ha llevado a lograr una nueva meta.

A mis tres hombres más importantes en mi vida, mis 2 hermanos Carlos e Irvin, que son mi vida entera, la razón para luchar y salir adelante y mi Padre, Elías. Gracias a ustedes por todo el apoyo, los valores, la educación y amor incondicional a lo largo de este trayecto.

A mis abuelos Basilio y Epifania, tios Arge, Roo, Jorge, Oli, primos Vane, Koko, Tiaresín y Anuar. Por su constancia, atención y amor en el proceso.

A mis amigos y compañeros de grupo Noris, Lilian, Damaris, Armanducho, Liss, Felipe, Chekín, Wen, Ericksín, la señora Mag, Anín, Nan, Pan, Clau, Andre, cada uno de ellos aportando su granito de arena.

A las profesoras Norma Santos y Paula Cecilia, por nunca quitar el dedo del reglón y sobre todo por su amistad brindada.

Y no podrían faltar mi querido asesor Isaac Velázquez, por la paciencia, conocimientos y todo el apoyo brindado tanto profesional como personal y mis sinodales Rafael Martínez, Guillermo Juárez y Jesús Carrillo, por los puntos de vista aportados y por el apoyo para la realización de la tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	
ÍNDICE DE CONTENIDO	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL	
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	2
1.3 OBJETIVO GENERAL	3
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.5 HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	
2.1 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)	5
2.1.1 Síntesis de películas delgadas de TiO_2	6
2.1.2 Uso de las películas delgadas de TiO_2	8
2.2 DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO_2)	9
2.2.1 Síntesis de películas delgadas de $SnO_2:F$	9
2.2.2 Aplicación tecnológica de películas delgadas de $SnO_2:F$	10
2.3 AZUL DE METILENO	10
2.4 CATÁLISIS	12
2.4.1 Catálisis homogénea	14
2.4.2 Catálisis heterogénea	14
2.4.3 Carácter específico de la catálisis heterogénea	14
2.5 FOTOCATÁLISIS	15
2.5.1 Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales	17
2.6 VÍA DE DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO	18
2.6.1 Productos intermedios	20

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE $SnO_2:F$	23
3.2 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2	25
3.3 SÍNTESIS DE LA HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$)	25
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	25
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.4.2 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)	26
3.4.3 Difracción de Rayos X	27
3.4.4 Transmitancia	28
3.4.5 Caracterización óptica de las películas y la HE	30
3.4.6 Determinación del índice de refracción (n)	31
3.4.7 Obtención del espesor de la película	32
3.4.8 Coeficiente de absorción α y E_g	33
3.5 EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS Y DE LA HE	33
3.5.1 Procedimiento a realizar	35

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL	37
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
4.1.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)	41
4.1.3 Difracción de Rayos X	45
4.1.4 Transmitancia de las películas y de la HE	48
4.2 FOTOCATÁLISIS	55
4.2.1 Curva de calibración	55
4.2.2 Estabilidad de la solución de AMet	59
4.2.3 Eficiencia del TiO_2 en polvo	62
4.2.4 Eficiencia de las películas TiO_2 , $SnO_2:F$, $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$ como fotocatalizador	63
4.2.4.1 Películas de TiO_2	63
4.2.4.2 Películas de $SnO_2:F$	65
4.2.4.3 Heteroestructura $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$ (HE)	68

CAPÍTULO V: CONCLUSIÓN	74
CAPÍTULO VI: TRABAJOS FUTUROS	75
BIBLIOGRAFÍA	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura cristalina de anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c)	6
Figura 2.2 Estructura cristalina del $SnO_2:F$ fase rutilo	9
Figura 2.3 Estructura del Azul de Metileno (AMet)	10
Figura 2.4 Estructura tridimensional del AMet	11
Figura 2.5 Reducción del AMet en Leuco AMet	11
Figura 2.6 Curvas de potenciales para un proceso catalítico (1) y no catalítico (2)	13
Figura 2.7 Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor por la acción de un fotón	15
Figura 2.8 Procesos de oxidación y reducción en la superficie de un fotocatalizador	17
Figura 2.9 Compuestos formados de la degradación del AMet	19
Figura 2.10 Vía de degradación fotocatalítica del AMet	21
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la síntesis de las películas de $SnO_2:F$ y TiO_2	24
Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F	26
Figura 3.3 Difracción de electrones por una estructura cristalina	28
Figura 3.4 Difractómetro SIEMENS D5000	28
Figura 3.5 Representación interna del equipo	29
Figura 3.6 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 UV/VIS de Perkin Elmer Instruments	30
Figura 3.7 Espectro de transmitancia en función de λ	30
Figura 3.8 Perkin Elmer Lambda 25 spectrometer	31
Figura 3.9 Sistema utilizado en las pruebas de fotocatalisis de la solución de AMet	35
Figura 3.10 Caja Petri en el soporte del baño térmico del sistema	35

Figura 4.1 Imagen SEM de la superficie de la película de $SnO_2:F$. X20,000 de profundidad y $1\mu m$ de resolución	37
Figura 4.2 Imagen SEM con mayor resolución de la superficie de la película de $SnO_2:F$	38
Figura 4.3 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 , aparecen granos de cristales asociados probablemente a TiO_2	39
Figura 4.4 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 , donde se marcan las dimensiones de los cristales y de las estructuras semiesféricas	39
Figura 4.5 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 su morfología recuerda a las “bolas de estabre”	40
Figura 4.6 Imagen SEM de la superficie de la HE de $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$	41
Figura 4.7 Imagen SEM de la superficie de la HE, puede verse la morfología que muestra la deposición de las gotas en la superficie	41
Figura 4.8 Análisis EDS de la película de $SnO_2:F$	42
Figura 4.9 Análisis EDS de la película de TiO_2	43
Figura 4.10 Análisis EDS de la HE de $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$	44
Figura 4.11 Espectro de difracción de rayos X de las películas de $SnO_2:F$	46
Figura 4.12 Espectro de difracción de rayos X de las películas de TiO_2	47
Figura 4.13 Espectro de difracción de rayos X de la HE $SnO_2/TiO_2/sustrato$	47
Figura 4.14 Espectro de difracción de rayos X de la HE $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$	48
Figura 4.15 Espectro de transmitancia de las películas de $SnO_2:F$	49
Figura 4.16 Gráfica de los valores del índice de refracción de la película de $SnO_2:F$	49
Figura 4.17 Coeficiente de absorción de la película del $SnO_2:F$ contra la energía del fotón	51
Figura 4.18 Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón absorbido en la película del $SnO_2:F$	51
Figura 4.19 Espectro de transmitancia de las películas de TiO_2	52
Figura 4.20 Valores del índice de refracción de la película de TiO_2	53
Figura 4.21 Coeficiente de absorción de la película del TiO_2 contra la energía del fotón	53
Figura 4.22 Gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $(h\nu)$ energía del fotón se muestra el valor de E_g	54

Figura 4.23 Espectro de transmitancia de la HE	54
Figura 4.24 Curva de calibración de la solución de AMet	55
Figura 4.25 Variación de la concentración con la absorbancia en una solución de AMet	57
Figura 4.26 Variación de la concentración con la absorbancia de la solución AMet	58
Figura 4.27 Aspecto de la solución inicial de AMet a 30 ppm	59
Figura 4.28 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 1 los resultados se muestran como porcentaje de la concentración inicial C_0	60
Figura 4.29 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 2	61
Figura 4.30 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 3	61
Figura 4.31 Porcentaje de degradación del AMet, con TiO_2 en polvo, flujo de aire y luz UV	63
Figura 4.32 Variación de la concentración inicial de AMet con el tiempo, con una película de TiO_2 como catalizador con flujo de aire y sin luz UV	64
Figura 4.33 Variación de la concentración de la solución AMet con una película de TiO_2 , en presencia de luz y flujo de aire	65
Figura 4.34 Porcentaje de degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con flujo de aire y sin luz UV	66
Figura 4.35 Porcentaje de degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con luz UV y flujo de aire	67
Figura 4.36 Degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con luz UV y flujo de aire	67
Figura 4.37 Arreglo 1, capa de $SnO_2:F$ cubierta completamente con una capa de TiO_2	68
Figura 4.38 Arreglo 2, capa de $SnO_2:F$ con la mitad cubierta con una capa de TiO_2	68
Figura 4.39 Degradación de la solución de AMet el arreglo de la HE, y condiciones 2 para fotocátalisis	69
Figura 4.40 Porcentaje de degradación del AMet con la HE (arreglo 1), con flujo de aire y con luz UV	69
Figura 4.41 Degradación de la solución de AMet con la HE (arreglo 2), en presencia de flujo de aire y luz UV	70
Figura 4.42 Porcentaje de degradación del AMet con la HE (arreglo 2), con	71

flujo de aire y con luz UV

Figura 4.43 Comparación de los porcentajes de degradación de la solución de AMet utilizando la HE con los arreglos 1 y 2 71

Figura 4.44 Por ciento de degradación de la solución de AMet, por medio la películas de $SnO_2:F$, TiO_2 , TiO_2 en polvo y la HE arreglo 2, todos en las mismas condiciones 73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades del TiO_2	6
Tabla 2.2 Principales características del AMet	11
Tabla 3.1 Compuestos precursores de las películas de $SnO_2:F$	23
Tabla 3.2 Compuestos utilizados en la elaboración de la solución precursora del TiO_2	25
Tabla 3.3 Combinación de las condiciones utilizadas en las pruebas de fotocatalisis	34
Tabla 4.1 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la película de $SnO_2:F$	43
Tabla 4.2 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la película de TiO_2	44
Tabla 4.3 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la HE de $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$	45
Tabla 4.4 Absorbancia de la solución en 665 nm, para diferentes concentraciones de AMet	56
Tabla 4.5 Valores de las constantes de la ecuación 4.1	57
Tabla 4.6 Valores de las constantes de la ecuación 4.2	58

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. INTRODUCCIÓN

Para todos es sabido que el agua es un recurso natural renovable de vital importancia para el mundo, cuya cantidad disponible ha disminuido de manera considerable con el paso de los años debido a diferentes circunstancias.

En nuestro país, los problemas de disponibilidad de agua son a causa de desperdicio y a la contaminación de dicho recurso, por lo que se hace indispensable combatir ambos problemas aplicando tecnologías económicas y eficientes. En el caso del tratamiento de aguas contaminadas, las tecnologías aplicadas además deben ser tecnologías fáciles de implementar e inofensivas al medio ambiente.

El problema de contaminación del agua en nuestro país ha crecido a la par de la actividad industrial, muchas de las descargas de aguas residuales hechas a los cuerpos de aguas naturales (ríos, lagos, lagunas y mares), ya sean descargas de origen municipal (aguas procedentes de los sistemas de alcantarillado municipales urbanos y rurales) o industrial (las que proceden de la actividad industrial que de alguna forma son utilizadas en los procesos) se realizan sin ningún tipo de tratamiento.

En el 2008 México contaba con 1 833 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación y con 2 082 plantas de tratamiento de aguas residuales industriales en operación. Con éstas se logra tratar $83.64 \text{ m}^3/\text{s}$ (40%) de los $208 \text{ m}^3/\text{s}$ que se producen de aguas residuales municipales y $33.7 \text{ m}^3/\text{s}$ (18%) de los $190.4 \text{ m}^3/\text{s}$ de aguas residuales industriales [1].

Las aguas residuales industriales presentan características muy especiales, ya que muchos de los compuestos disueltos en ellas poseen una gran solubilidad y estabilidad,

siendo principalmente compuestos orgánicos complejos tales como: los fenoles, clorofenoles, el nitrobenzeno, la nitro anilina, los plaguicidas y los colorantes; esto hace que los métodos tradicionalmente utilizados para la remoción de contaminantes como son: floculación, sedimentación o adsorción, sean inútiles [2]. Sin embargo, uno de los tratamientos con el que estos compuestos complejos pueden ser degradados, es mediante el uso de tecnologías llamadas de oxidación avanzada, las cuales forman parte de los tratamientos terciarios de aguas contaminadas. Dentro de este tipo de tratamiento se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual está basada en la excitación de un semiconductor por acción de un haz de luz (fotocatalizador), para lograr la formación de radicales libres que logran degradar al contaminante hasta compuestos inorgánicos inocuos [3].

Dentro de las industrias de mayor importancia en cuanto a la cantidad y tipo de desechos contaminantes, encontramos a la Industria Licorera, Azucarera y de Productos Lácteos, lo mismo que a la Industria Textil, Papelera y Metalúrgica.

El presente trabajo se ubica en este ámbito, específicamente en el diseño y síntesis de una heteroestructura para el tratamiento de aguas residuales.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Un catalizador ampliamente utilizado en el tratamiento terciario de aguas residuales industriales, es el TiO_2 depositado en forma de película delgada sobre sustratos [4]. Aunque las películas de TiO_2 han mostrado ser un buen fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos [5], creemos, que su eficiencia puede ser mejorada si el TiO_2 se integrara en una heteroestructura (HE) de la forma $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$, con una geometría específica diferente a la geometría que tradicionalmente se utiliza, que nosotros llamamos tipo “sandwich”.

Dependiendo de las condiciones de crecimiento de las películas de $SnO_2:F$, este compuesto puede poseer una conductividad eléctrica mucho mayor que el TiO_2 . Con la presencia de la película de $SnO_2:F$ en la HE, y debido a la posición de su banda de conducción con respecto a la banda de conducción del TiO_2 , ambas con referencia al potencial de electrodo estándar (NHE) [6], se espera promover la inyección de electrones de la banda de conducción del TiO_2 hacia la banda de conducción del $SnO_2:F$. Esto evitaría la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados en el TiO_2 , y permitiría el transporte y la disponibilidad de electrones, a través de la superficie de la película de $SnO_2:F$, y de un gran número huecos en la superficie del TiO_2 que participarían en las reacciones de oxidación que tienen lugar durante el proceso de degradación, de una solución modelo de Azul de Metileno (AMet).

Evitando la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en la HE, se incrementa la eficiencia de fotodegradación que tienen las películas de TiO_2 solas.

En este proyecto se utilizó el método de rocío pirolítico (pirólisis), para crecer tanto las películas de $SnO_2:F$ y TiO_2 , así como la HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$). El método tiene la ventaja de ser una técnica sencilla y económica de crecimiento de películas de compuestos semiconductores, que no requiere de equipo sofisticado [7].

Los resultados de este proyecto poseen el potencial de ser una alternativa viable para disminuir el impacto ambiental de las aguas residuales, al ofrecer a la industria una solución en la problemática del tratamiento de sus aguas residuales.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de la actividad fotocatalítica de una HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$) con una geometría especial, respecto a la que presentan las películas de TiO_2 solas y una HE con geometría tradicional, en una solución de Azul de Metileno.

1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar películas delgadas de $SnO_2:F$, TiO_2 y heteroestructuras $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$ (HEs) con dos geometrías diferentes, por el método de rocío pirolítico.
- Caracterizar ópticamente las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y las HEs $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$.
- Por medio de análisis instrumental caracterizar las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y las HEs $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas del TiO_2 en una solución de Azul de Metileno.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las HEs $TiO_2/SnO_2:F/sustrato$ en una solución de Azul de Metileno.

1.5. HIPÓTESIS

Una geometría particular de las películas de $SnO_2:F$ y TiO_2 dentro de la HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$), aumentará la eficiencia en la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno con respecto a la que posee el TiO_2 solo y una HE con una geometría tradicional.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se mencionan las principales propiedades y usos del TiO_2 y $SnO_2:F$, también se describen los métodos para el crecimiento de películas delgadas así como algunas técnicas de caracterización de las mismas. De igual forma se hace una descripción de la estructura del Azul de Metileno así como de los procesos de catálisis y fotocatalisis. Finalmente se describen las reacciones de óxido-reducción que se presentan durante la degradación del Azul de Metileno.

2.1. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)

El titanio es un metal de transición interna de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es $[Ar] 3d^2 4s^2$. La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4.

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, al extremo de formar óxidos. Uno de los óxidos que se logran formar es el TiO_2 (dióxido de titanio) [8].

El TiO_2 pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición, y es ampliamente utilizado en procesos industriales, principalmente como pigmento blanco en pinturas, plásticos y papel, también es utilizado en la industria textil y alimentaria, ha sido aceptado como colorante de alimentos (E-171) por la legislación de Estados Unidos. Actualmente tiene una producción anual que excede los 4 millones de toneladas [9,10].

El TiO_2 cristaliza en tres formas, brookita (ortorómbico), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal). Las tres estructuras cristalinas pueden ser discutidas en términos de

octaedros y se diferencian por la distorsión de cada octaedro y por los patrones de montaje de las cadenas octaédricas. La anatasa puede ser considerada como el ensamble de octaedros que están conectados por medio de sus vértices; en el rutilo los octaedros están conectados por los bordes y en la brookita, tanto los vértices como las aristas están conectados, Figura 2.1. Dichas distribuciones le proporcionan propiedades que son características de cada una de las estructuras cristalinas, algunas de ellas se muestran en Tabla 2.1 [11].

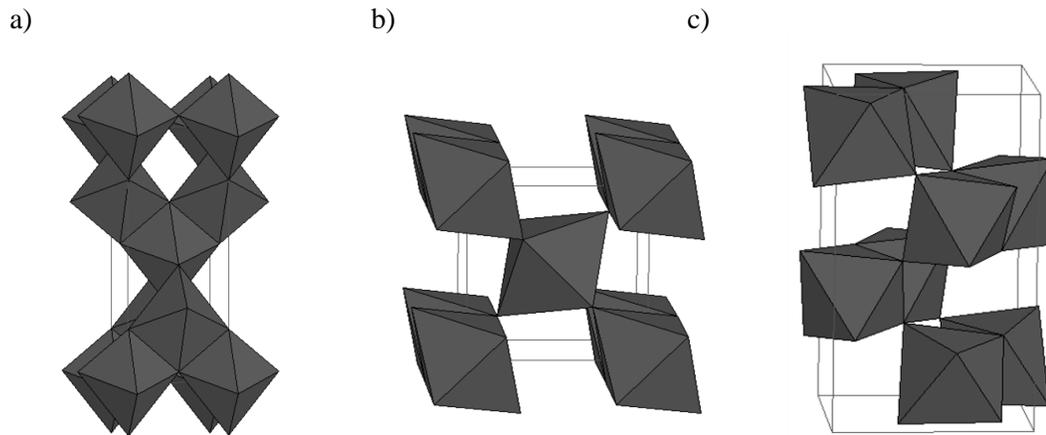


Figura 2.1 Estructura cristalina de anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c)

Tabla 2.1 Propiedades del TiO_2

Nombre de la fase cristalina	Estructura de cristalina	Densidad (Kg/m ³)	Índice de refracción		Banda prohibida (eV)
			n_g	n_p	
Rutilo	Tetragonal	4240	2.9467	2.6506	3.05
Anatasa	Tetragonal	3830	2.5688	2.6584	3.26
Brookita	Ortorómbico	4170	2.809	2.677	---

2.1.1. Síntesis de películas delgadas de TiO_2

Para sintetizar películas delgadas de materiales semiconductores como el TiO_2 , existen varios métodos, en todos ellos la presencia de una solución es un factor común, ya sea mediante un cambio de fase de la solución o por reacciones químicas en la misma, se provoca la deposición de la película.

Los métodos más frecuentemente utilizados en la síntesis de películas son:

- El método de precipitación

Implica la precipitación de hidróxidos por la adición de una solución básica a una materia prima; seguida de la calcinación para generar los cristales de óxido [12].

- El método solvotermal

Este método emplea reacciones químicas en medio acuoso u orgánico tal como el metanol, butanol o tolueno. Generalmente, se requiere de un tratamiento térmico para la cristalización del material final [11].

- Método sol-gel

Este método se usa para la síntesis de películas, polvos y membranas. Se conocen dos tipos de rutas: la ruta con alcóxido y la ruta sin alcóxido. Dependiendo del enfoque sintético que se utiliza, se pueden obtener óxidos con diferentes propiedades físicas y químicas [11].

- Método de microemulsión

La microemulsión de agua en aceite ha sido utilizada con éxito para la síntesis de nanopartículas. Las microemulsiones termodinámicamente pueden ser definidas como estables [11].

- Síntesis por combustión

La síntesis por combustión da lugar a partículas de gran área. El proceso de síntesis implica un calentamiento rápido de una solución o compuestos que contengan mezclas redox o grupos redox [13,14].

- Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica se utiliza para preparar películas epitaxiales delgadas superpuesta, con puntos cuánticos y/o nanoporos. También variando los parámetros de electrólisis como son: potencial de voltaje, densidad de corriente, temperatura y pH; pueden controlarse fácilmente los estados característicos de las películas [11].

- Depósito químico de vapor (CVD)

Es una técnica versátil usada sobretodo en áreas superficiales grandes en un corto espacio de tiempo. En la industria, esta técnica se emplea frecuentemente en procesos continuos para producir cerámicas y películas semiconductoras [15].

- Deposición física de vapor (PVD)

Las películas se forman a partir de la fase gaseosa, sin una transición de precursores químicos al producto. Esta técnica es posible sólo con sustancias que son estables en la fase gaseosa y que puedan ser dirigidas al sustrato [16].

- Rocío pirolítico

Consiste en la deposición de un aerosol que llega a un sustrato. En el sustrato se lleva a cabo una reacción química promovida por la descomposición térmica de un compuesto. Este método se ha utilizado para la preparación de óxido en polvos y películas. Para su obtención se utilizan compuestos organometálicos o sales de metales como precursores del compuesto a ser depositado [17].

Tanto el tamaño de las partículas que se forman, así como la morfología de la película resultante, son dependientes de los parámetros de deposición, además de la temperatura del sustrato, composición y concentración de los precursores, flujo de gas y la distancia de la boquilla del aspersor al sustrato. Algunos de estos parámetros son mutuamente dependientes uno del otro.

En comparación con otros métodos de crecimiento de películas delgadas, el método de rocío pirolítico tiene las ventajas de ser simple, de bajo costo, de buena reproducibilidad y además con la posibilidad de depositar grandes áreas en corto tiempo. Las películas de TiO_2 y de $SnO_2:F$ obtenidas por éste método han mostrado tener buenas propiedades eléctricas y ópticas [18]. De tal manera, que este método de rocío pirolítico es el propuesto para obtener las películas y la HE en el presente trabajo.

2.1.2. Uso de las películas delgadas de TiO_2

Las películas delgadas de TiO_2 tienen aplicaciones en procesos de fotocatalisis, sensores de gas, materiales para capacitores, dispositivos electrónicos reemplazando al SiO_2 , compuertas de transistores de Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET), en celdas solares y como protección de materiales. Por su excelente biocompatibilidad y hemocompatibilidad, es útil en el campo médico-biológico [19].

Una de las áreas con mayor aplicación de las películas delgadas de TiO_2 , es en el tratamiento de aguas residuales, donde se utiliza como fotocatalizador en procesos de catálisis heterogénea, debido a sus características de estabilidad durante el proceso de catálisis y por ser química y biológicamente inerte. Además, las películas de TiO_2 son económicas, relativamente fáciles de producir y de utilizar e inocuas para el medio ambiente.

2.2. DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO_2)

Los cristales de $SnO_2:F$ presentan una estructura de Rutilo (tetragonal). Dicha estructura contiene seis átomos, de los cuales dos son de estaño y cuatro de oxígeno, como se ilustra en la Figura 2.2 [20].

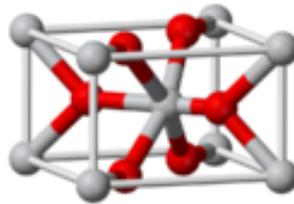


Figura 2.2 Estructura cristalina del $SnO_2:F$ fase rutilo

2.2.1. Síntesis de películas delgadas de $SnO_2:F$

Algunos métodos de deposición de películas de $SnO_2:F$ ya han sido descritos, como son el método sol-gel, baño químico y rocío pirolítico. Además de estas técnicas las películas delgadas de $SnO_2:F$ pueden ser obtenidas por: depósito al vacío, depósito iónico como “sputtering” y CVD.

- Depósito al vacío.

Es utilizado para obtener películas de sustancias que pueden ser evaporadas sin la destrucción de su identidad química. Algunos ejemplos de estas sustancias son los metales, aleaciones metálicas y compuestos orgánicos simples [21].

- Depósito iónico.

En el depósito iónico el sistema cuenta con dos electrodos que utilizan alto voltaje. Este método fue utilizado en 1974 por *Giani y R. Kelly* [22] y consistió en la utilización de un cátodo de estaño y sustratos pulidos químicamente, *Al, Ta, V*. En 1969 *S. Yamanaka y Oohashi* [23], prepararon películas de $SnO_2:F$ usando un cátodo en forma de un disco de óxido de estaño, el cual fue sintetizado como fuente de polvo del mismo material.

- Depósito químico de vapor

En el depósito químico de vapor, la superficie se recubre con un compuesto químico volátil y estable a una temperatura por debajo al punto de fusión de la superficie. Posteriormente, el compuesto sufre un tipo de reacción química que da lugar a la formación de un recubrimiento adherente estable [24].

2.2.2. Aplicación tecnológica de películas delgadas de $SnO_2:F$

Las películas de $SnO_2:F$ son utilizadas con diversos fines y propósitos tecnológicos entre los que se destacan: su uso como catalizador, sensores de gas, en la fabricación de varistores y diversos dispositivos electrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas entre otras [21].

2.3. AZUL DE METILENO

El Azul de Metileno (AMet) cuyo nombre científico es Cloruro de metilionina ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$), es un colorante heterocíclico aromático, su estructura se muestra en las Figura 2.3 y Figura 2.4.

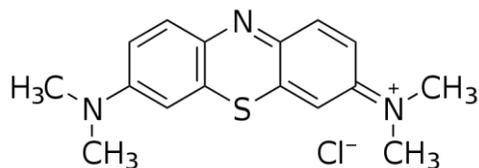


Figura 2.3 Estructura del Azul de Metileno (AMet)

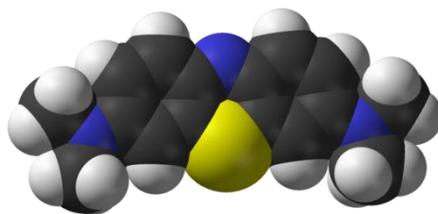


Figura 2.4 Estructura tridimensional del AMet

Es ampliamente utilizado en diferentes campos, como son biología, medicina, química e industria. En biología, el AMet se emplea en diferentes procesos de tinción como medio de contraste. También es utilizado como un indicador para determinar si las células están vivas o no. En medicina es utilizado por sus propiedades antisépticas.

El AMet es un indicador útil en química analítica debido a sus propiedades redox. Cuando el azul de metileno está en un ambiente oxidante, el color que presenta es azul, pero cuando se expone a un agente reductor se vuelve incoloro.

Las propiedades redox del azul de metileno se deben a su capacidad de aceptar o donar iones de hidrógeno [25].

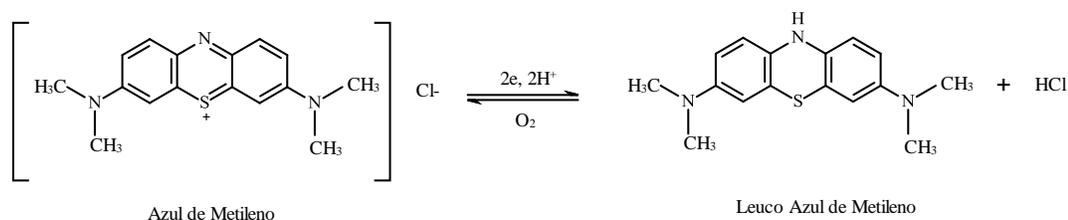


Figura 2.5 Reducción del AMet en Leuco AMet

Tabla 2.2 Principales características del AMet

Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-cloruro <i>d</i> fenazationio Cloruro de tetrametiltionina
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masa molecular	319,85 g/mol
Densidad	--- g/cm ³
Punto de fusión	100 °C
Punto de ebullición	Se descompone

2.4. CATÁLISIS

La catálisis es un proceso físico-químico sumamente complejo, en el cual se lleva a cabo la modificación de la velocidad de la reacción. Este proceso ocurre bajo la acción de cierta sustancia llamada catalizador, capaz de dirigir el curso del proceso en una determinada dirección. El catalizador no interviene estequiométricamente en la reacción, e idealmente, al finalizar el proceso permanece químicamente inalterado.

El mecanismo de la acción catalítica consiste en que el catalizador y una de las sustancias iniciales llamado primer reactivo, forman un compuesto intermedio denominado complejo. Este complejo reacciona con un segundo reactivo para obtener los productos de reacción y el catalizador se regenera.

El esquema del proceso catalítico se puede representar de la forma siguiente:

Sean A y B los reactivos iniciales en una reacción química, C y D los productos de la reacción y K el catalizador, entonces:



Donde:

k_i = es la constante de equilibrio de la i -ésima reacción

AK = el compuesto intermedio y

$(AB)*K$ = el complejo activo o complejo activado

Se han hecho muchos intentos para aclarar la naturaleza del compuesto intermedio y su papel en el proceso catalítico. *Sabete et al.* [26] propusieron que la formación del compuesto intermedio determina la dirección y la velocidad de la reacción química. Posteriormente, se elaboró la teoría del compuesto intermedio. De acuerdo a

2.4.1. Catálisis homogénea

Abarca un grupo de procesos en los cuales el catalizador y los reactivos se encuentran en el mismo estado de agregación, es decir en la misma fase, ya sea líquido o gaseoso. En la catálisis homogénea determinados iones o moléculas del catalizador son los que participan directamente en el proceso catalítico. Por esta razón, el aumento de la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del catalizador.

2.4.2. Catálisis heterogénea

En el proceso de catálisis heterogénea los reactivos y el catalizador se encuentran en distinto estado de agregación. Las reacciones catalíticas heterogéneas son las más frecuentes, siendo aquellas en las cuales el catalizador es un sólido y las sustancias reaccionantes son un líquido o un gas. El proceso catalítico heterogéneo se caracteriza por la formación de complejos activos de composición no estequiométrica en la superficie del catalizador; estos se unen a la superficie con distintas energías de enlace. La velocidad del proceso catalítico heterogéneo no depende de la concentración del catalizador, sino de la actividad catalítica de la superficie.

2.4.3. Carácter específico de la catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea transcurre en la frontera de las fases, sólido-gas o sólido-líquido, donde se pueden llevar a cabo diferentes tipos de procesos, como son:

- La interacción de los átomos de la superficie cristalina del sólido con las moléculas del gas o del líquido.
- La interacción de una capa delgada amorfa de dimensiones coloidales, 1×10^3 nm, de la superficie con las moléculas del gas.
- La interacción de la solución sólida sobre la superficie cristalina, óxidos de metales y no-metales, con las moléculas del gas.
- La interacción de determinados átomos adsorbidos sobre la superficie con las moléculas del gas.

- La interacción entre dos moléculas adsorbidas.

2.5. FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un material semiconductor (el cual actúa como catalizador), al grado de hacer que se comporte como un material conductor, Figura 2.7.

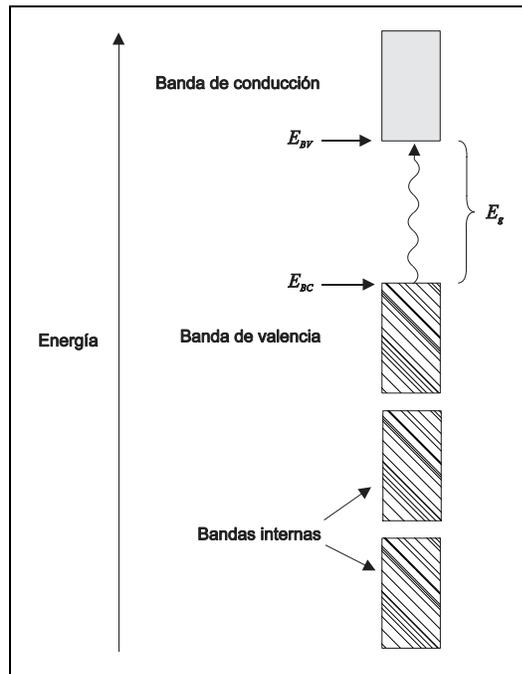
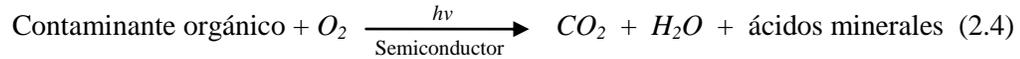


Figura 2.7 Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor por la acción de un fotón

En la superficie de este se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionan con las especies de su entorno, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos [28].

Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, es la purificación ya sea del agua y/o del aire. En el caso del tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos

complejos, la fotocatalisis heterogénea permite la degradación y hasta la mineralización de compuestos orgánicos según la siguiente reacción:



El primer paso del proceso de fotocatalisis, es la generación de electrones y huecos en la superficie del semiconductor. Cuando la energía del fotón supera la energía del ancho de banda prohibida del semiconductor (E_g), se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia (B_V) hacia la banda de conducción (B_C), formándose en la B_V un hueco (h^+).

Tanto los e^- como los h^+ formados pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor.

En la Figura 2.8, se observa que los e^- y los h^+ pueden seguir diferentes rutas. Cuando estas especies migran a la superficie del semiconductor pueden involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas ya sean orgánicas y/o inorgánicas. Los electrones reducen a un aceptor de electrones (A), como se muestra en la ruta (a), mientras que los huecos aceptan un electrón de una especie donadora de electrones (D), es decir D se oxida, ruta (b).

Por otro lado, existe también la contraparte de la transferencia electrónica, y es la recombinación electrón-hueco; ésta puede llevarse a cabo tanto en el interior de la partícula del semiconductor (ruta c) como en su superficie (ruta d), y va acompañada de liberación de calor [29].

Este proceso de recombinación afecta directamente la eficiencia de la fotocatalisis, ya que disminuyen el número electrones y huecos disponibles para las reacciones de óxido reducción, por medio de las cuales se degradan las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

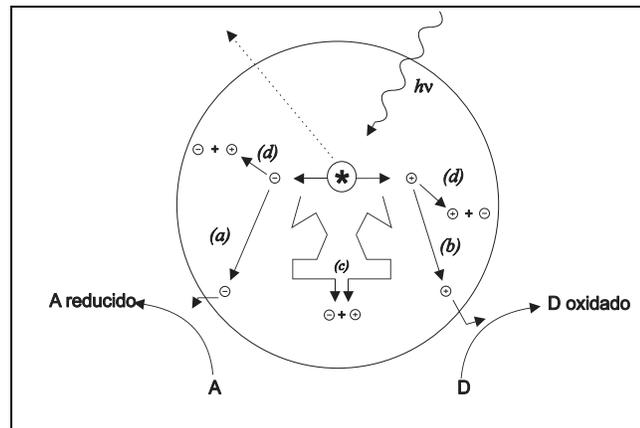


Figura 2.8 Procesos de oxidación y reducción en la superficie de un fotocatalizador

2.5.1. Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales

Uno de los procesos más importantes para la remoción de contaminantes en medios acuosos es, la fotocatalisis heterogénea.

Como anteriormente se mencionó, las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del catalizador o en la región de la interfase entre el catalizador y la solución, sin embargo, en el proceso de fotocatalisis de aguas residuales, están involucrados varios factores que influyen tanto cuantitativamente como cualitativamente en su desarrollo. Dentro de estos factores se encuentran los siguientes [30]:

- pH
- Adsorción competitiva
- Cinética de reacción
- Características del catalizador
- Características de los reactivos
- Diámetro de partícula
- Propiedades superficiales
- Temperatura
- Intensidad de radiación
- Agentes oxidantes

- Naturaleza y concentración del contaminante

2.6. VÍA DE DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO

Los sistemas tecnológicos para eliminar contaminantes orgánicos de corrientes de agua, son de desarrollo reciente, entre ellos podemos mencionar: los métodos físicos (adsorción), métodos biológicos (biodegradación) y métodos químicos (cloración, ozonación).

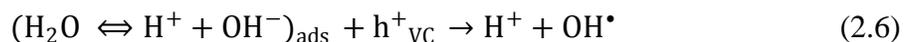
Como parte de los métodos químicos se encuentran los de oxidación y los de oxidación avanzada (AOP), uno de ellos es la fotocatalisis heterogénea, la cual es una tecnología destructiva que provoca la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos, hasta su mineralización total. Los dos agentes oxidantes considerados en la degradación son: los huecos fotoproducidos h^+ , los cuales se encuentran involucrados principalmente en la reacción de descarboxilación, y/o los radicales OH^\bullet que son conocidos como agentes fuertemente activos y degradantes pero no selectivos, que pueden generarse por las reacciones 2.5 y 2.6.

El mecanismo propuesto para el proceso de degradación de compuestos orgánicos en fase acuosa, se describe a continuación:

1.- Absorción eficiente de fotones ($h\nu \geq E_G = 3.2 \text{ eV}$) para el caso de TiO_2



2.- Neutralización de grupos OH^- por fotohuecos que producen radicales OH^\bullet



3.- La adsorción del oxígeno como un primer paso de la reducción del mismo



4.- Neutralización de $O_2^{\bullet-}$ por protones



5.- Formación temporal del peróxido de hidrógeno y dismutación del oxígeno



6.- Descomposición del H_2O_2 y una segunda reducción del oxígeno



7.- Oxidación de los radicales orgánicos por la vía de ataques sucesivos de radicales OH^\bullet



También puede darse una oxidación directa por la reacción con huecos



Como un ejemplo del último proceso, los huecos pueden reaccionar directamente con los ácidos carboxílicos generando CO_2 .



La degradación conduce a la conversión de carbono orgánico al gas CO_2 y de los heteroátomos de S y N a iones inorgánicos, como nitrato, amonio y sulfato respectivamente.

El paso inicial en la degradación del AMet puede ser atribuido al rompimiento de los enlaces de $C - S^+ = C$ (grupo funcional en el AMet) conduciendo a los iones sulfato probablemente a la formación de un sulfóxido, una sulfona y un grupo sulfónico [31] (Figura 2.9).

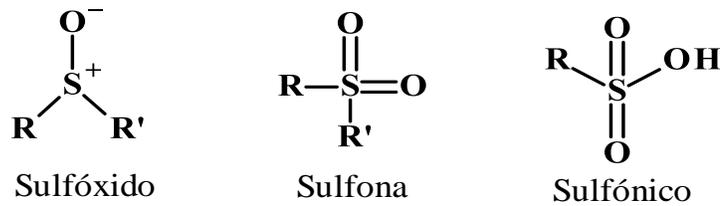


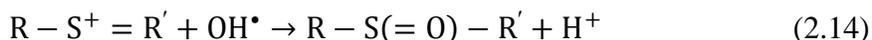
Figura 2.9 Compuestos formados de la degradación del AMet

El modo de adsorción del AMet es por una interacción coulombica entre el grupo funcional $C - S^+ = C$ y la base $TiOH$ o los sitios TiO^- de la superficie del titanio.

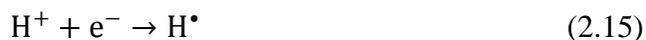
2.6.1. Productos intermedios

Los principales metabolitos aromáticos resultado de la descomposición del AMet, se muestran en la Figura 2.10 donde son reportados de acuerdo a su peso molecular decreciente [32].

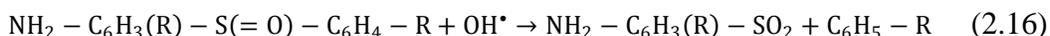
El primer paso de degradación del AMet puede atribuirse a la división de los enlaces del grupo funcional $C - S^+ = C$ en el AMet.



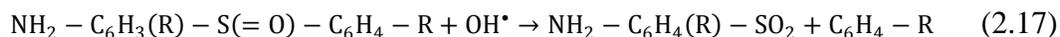
El ataque electrofílico del OH^\bullet afecta al doble enlace libre del heteroátomo de S , haciendo que su grado de oxidación pase de 2- a 0. Sin embargo al pasar de $C - S^+ = C$ a $C - S(=O) - C$ requiere la conservación del doble enlace conjugado, lo que induce a la apertura del anillo aromático central, conteniendo ambos heteroátomos (S y N). Los átomos de H necesarios para la formación del enlace $C - H$ y $N - H$ pueden ser producidos por la reducción del protón por los electrones fotogenerados.



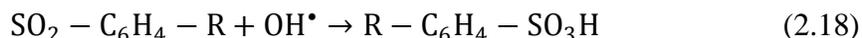
El grupo sulfóxido puede someterse a un segundo ataque por un radical OH^\bullet , produciendo una sulfona y causando la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos.



y/o



Subsecuentemente, la sulfona puede sufrir un tercer ataque por un radical OH^\bullet , dando como resultado un ácido sulfónico.



Alcanzando el azufre su estado final con su máximo grado de oxidación (+6). La liberación final de los iones SO_4^{2-} puede ser atribuida a un cuarto ataque del OH^\bullet .



Posteriormente el radical $R - C_6H_4^\bullet$ puede reaccionar ya sea con OH^\bullet dando un compuesto fenólico (Figura 2.10) o con un radical H^\bullet generado por la reacción 2.15.

En cuanto a la mineralización de los tres grupos que contienen nitrógeno en la molécula de AMet, a continuación se examinan dos casos.

Primero, el grupo amino central se somete a una división del doble enlace $N = C$ inducido por la división del doble enlace $-S^+ =$ (grupo en posición *para* en el anillo aromático central). La saturación de los dos enlaces amino, es obtenida por los radicales OH^\bullet , produciendo una anilina sustituida con relaciones *m/e* de 303, 230 y 218, ver Figura 2.10.

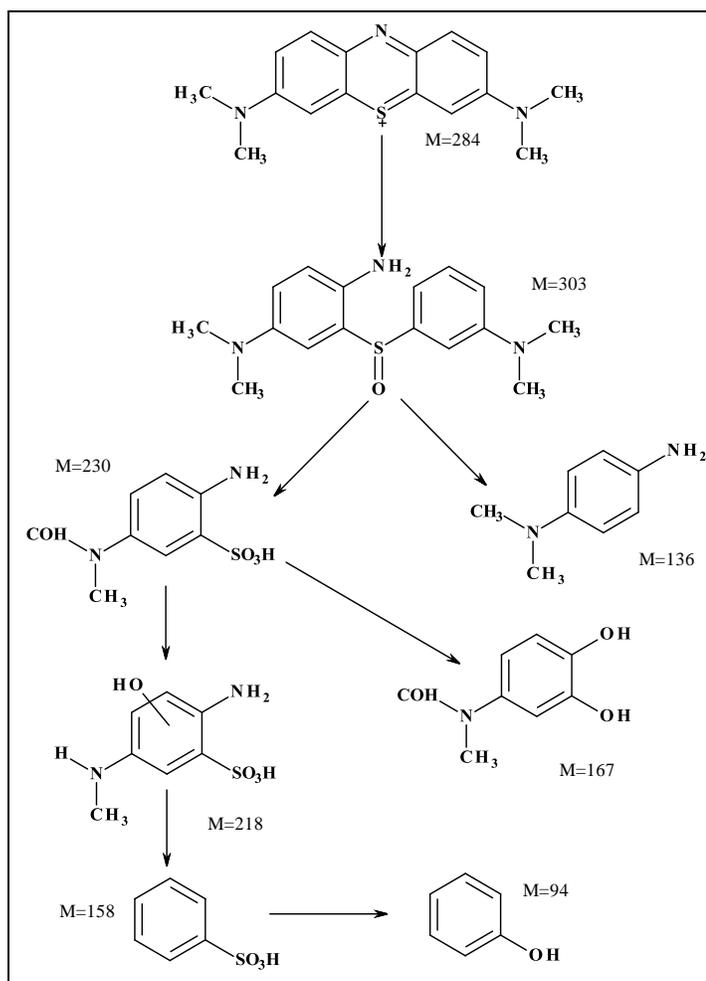
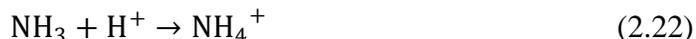
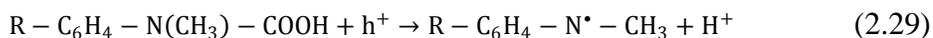
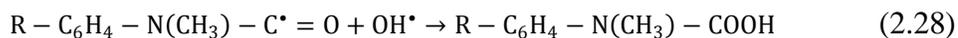
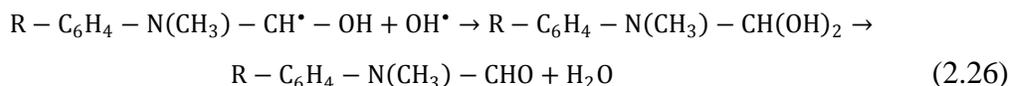
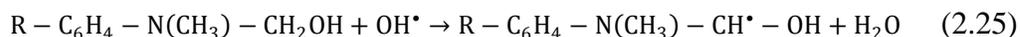
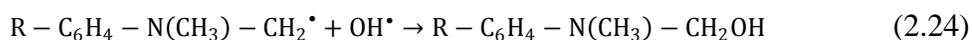
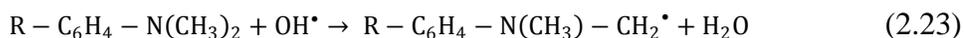


Figura 2.10 Vía de degradación fotocatalítica del AMet

Como previamente se observó, el grupo amino puede ser sustituido por un radical OH^\bullet , formando el fenol correspondiente y liberando un radical NH_2^\bullet que genera iones amoniaco y amonio.



Los otros dos grupos simétricos dimetil-fenil-amino, son sometidos a una degradación progresiva de oxidación de un grupo metil por un ataque por el radical OH^\bullet , produciendo un alcohol (no detectado). A continuación se forma un aldehído, el cual es oxidado espontáneamente en ácido, después se descarboxila a CO_2 por reacciones de foto-Kolbe.



Subsecuentemente el radical fenil-metil-amino es degradado, probablemente por ataques sucesivos por radicales OH^\bullet . El anillo aromático se someterá a hidroxilaciones produciendo metabolitos fenólicos cuya degradación ya ha sido estudiada. La hidroxihidroquinona es el último compuesto aromático detectado antes de la apertura del anillo. El grupo amino puede formar iones amonio que son lentamente oxidados a nitrato o pueden ser directamente oxidados en hidroxilamino dando lugar también a nitrato.

Seguramente se han formado algunos otros hidroxilados intermedios pero son difíciles de detectar debido a su carácter hidrófilo, lo que ocasiona que las cantidades extraíbles sean pobres.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Este capítulo hace una descripción de la metodología seguida en el crecimiento de las películas de $SnO_2:F$ y de TiO_2 así como de la heteroestructura $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$ (HE); también se hace una descripción de las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización de las películas y la HE obtenidas. Por último, se menciona la metodología utilizada en la evaluación de la eficiencia fotocatalítica en la degradación del Azul de Metileno, de las películas y la HE sintetizados.

3.1 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE $SnO_2:F$

Las películas de $SnO_2:F$ se crecieron por el método de rocío pirolítico a partir de una solución de los compuestos precursores del $SnO_2:F$. Los compuestos utilizados y sus respectivas concentraciones con respecto al metanol, que se utilizó como disolvente, se enlistan en la Tabla 3.1.

El orden en que se agregan los compuestos en la solución es importante, ya que influye en las características de las películas obtenidas, en nuestro caso, el orden en que se incorporaron a la solución fue el siguiente: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, NH_4F , CH_3OH , H_2O y HCl .

Tabla 3.1 Compuestos precursores de las películas de $SnO_2:F$

Reactivo	Fórmula	Concentración Molar
Dicloruro de estaño dihidratado	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich 1.25
Fluoruro de Amonio	NH_4F	Sigma-Aldrich 0.48
Metanol	CH_3OH	J.T. Baker 11.84
Ácido clorhídrico	HCl	J.T. Baker 3.94
Agua	H_2O	50 kΩ 13.34

Para el depósito de una película de $SnO_2:F$, se procedió de la siguiente manera: el sustrato, que es un portaobjeto de vidrio marca Corning, se calentó a 600°C dentro de

una mufla por espacio de cinco minutos, posteriormente se extrajo de la mufla y se colocó sobre una parrilla también a 600°C, inmediatamente se dispersó la solución de los compuestos precursores sobre el sustrato, la distancia de la boquilla de aspersión al portaobjetos fue constante (20 cm). En la elección de la distancia de la boquilla al sustrato nos basamos en *Acosta* y *Ortega* [33] que utilizaron 30 cm. El motivo de reducir la distancia de 30 a 20 cm fue asegurar que la reacción se llevara a cabo sobre la superficie del sustrato y no en el trayecto de la boquilla a la superficie del sustrato, cuando sucede el primer caso, las películas son de apariencia transparentes, mientras que en el segundo tienen una apariencia traslúcida, aunque en ambos casos las películas depositadas muestran ser homogéneas a simple vista. Al fijar la distancia de 20 cm entre la boquilla y el sustrato, se evita que la distancia sea un parámetro más que influya en las características ópticas de las películas y la HE.

Después de la aspersión, el sustrato fue devuelto a la mufla y recocido durante cinco minutos a 600°C.

El proceso se repitió hasta obtener una película formada por ocho capas. La Figura 3.1 presenta el diagrama de flujo de la metodología descrita.

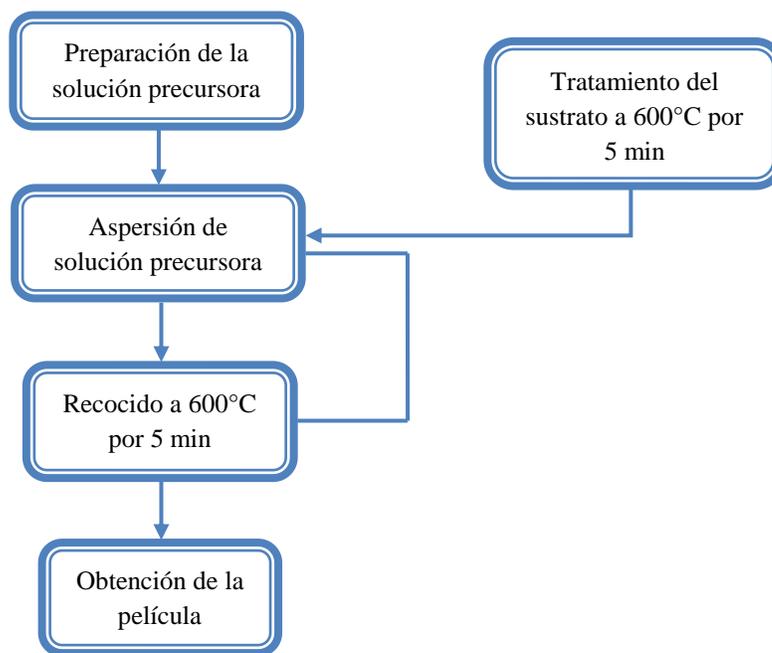


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la síntesis de las películas de $SnO_2:F$ y TiO_2

3.2 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2

Para el crecimiento de películas de TiO_2 también se preparó una solución precursora, la cual se dispersó sobre el sustrato siguiendo el mismo procedimiento utilizado para preparar las películas de $SnO_2:F$.

La relación de los compuestos dentro de la solución precursora del TiO_2 , se llevó a cabo tomando como base las relaciones molares entre los reactivos en la síntesis propuesta por Campbell [34] y Teichner *et al* [35]. La Tabla 3.2 muestra los reactivos y su concentración dentro de la solución, todos los reactivos fueron marca Baker.

Tabla 3.2 Compuestos utilizados en la elaboración de la solución precursora del TiO_2

Compuesto	Concentración M
$Ti(OBu)_4$	0.64
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	7.12
$C_5H_8O_2$	1.22

3.3 SÍNTESIS DE LA HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$)

Para la obtención de HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$) se utilizó el procedimiento mostrado en la Figura 3.1, depositando primero la película de $SnO_2:F$, y encima de ella una película de TiO_2 , cada una de las películas formadas por ocho capas.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones con energías de hasta 30eV que barre un área de ésta para formar una imagen. Los tipos de interacciones producidos por el efecto del haz sobre el material, originan electrones

secundarios de baja energía provenientes de las primeras capas atómicas de la muestra, electrones retrodispersados además de rayos X, siendo los de mayor interés los secundarios y los retrodispersados, ya que varían primordialmente como resultado de la diferencia en la topografía superficial. Por consiguiente, dichos electrones son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm y generando una imagen en tercera dimensión [36][37].

La Figura 3.2 muestra el equipo JEOL JSM-7401F con el que se obtuvieron las imágenes SEM en este trabajo.



Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F

3.4.2 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)

Es una técnica de microanálisis químico que usualmente se realiza conjuntamente con el análisis morfológico, incorporando al microscopio electrónico de barrido un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía. La técnica se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocados en un área muy pequeña. Estos electrones con energía del orden de decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$ [36]. Estas transiciones que involucran los niveles atómicos

más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y en la mayoría de los casos permite identificarlos inequívocamente.

El detector de rayos X de EDS, mide el número de rayos X emitidos contra su energía. La medida de la energía del fotón emitido, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo, además permite medir la cantidad de rayos X emitidos por segundo, lo que es un análisis semicuantitativo [8][38].

3.4.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X utilizados en la difracción, son ondas electromagnéticas en el intervalo de 0.05-0.25 nm. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos, debido a que las longitudes de onda de los rayos X, son casi iguales a la distancia entre los planos de átomos en sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz de luz es dispersado por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura 3.3). La condición para que se de una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie se rige por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo que forma el haz incidente con la superficie del sólido y d es el espaciamiento entre dos planos consecutivos de átomos, (distancia interplanar) [39].

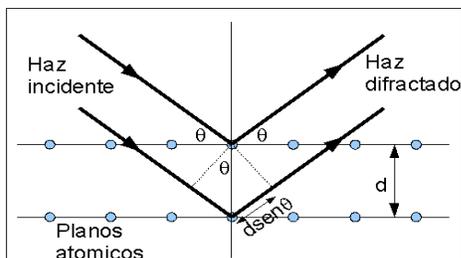


Figura 3.3 Difracción de electrones por una estructura cristalina

Para obtener los espectros de difracción de rayos X, durante la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo, se utilizó un equipo SIEMENS D5000 con una longitud de onda de trabajo de 1.54 \AA correspondiente a la radiación del cobre, Figura 3.4



Figura 3.4 Difractómetro SIEMENS D5000

3.4.4 Transmitancia

La espectrometría es una técnica cuantitativa que generalmente, permite relacionar la cantidad de una sustancia con la cantidad de luz absorbida. La espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible, se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes. La Figura 3.5 muestra el arreglo típico interno de un espectrofotómetro.

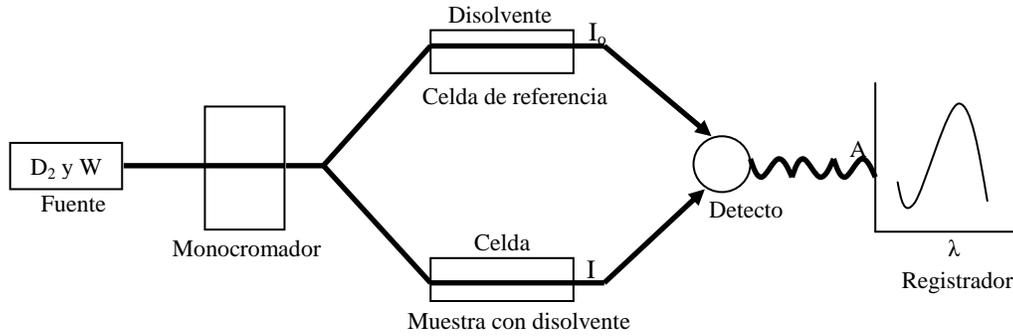


Figura 3.5 Representación interna del equipo

La cantidad de luz absorbida por la muestra depende de:

- Estructura electrónica de la muestra.
- Camino óptico (longitud) que recorre la luz.
- La concentración de la muestra.

Se puede decir que la transmitancia es el cociente entre la potencia de la radiación que sale de la muestra y de la que incidió sobre ella. Ecuación 3.2

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

Mientras que la absorbancia se define como el logaritmo negativo de la transmitancia. Ecuación 3.3

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.3)$$

Ley de Lambert Beer:

La relación entre cantidad de sustancia presente en una solución y la cantidad de luz absorbida o transmitida por ella, se obtiene a partir de la llamada Ley de Lambert-Beer (ecuación 3.4), la cual establece que “para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la misma” [40].

$$A = \varepsilon_{\lambda} cl \quad (3.4)$$

Donde:

- c : concentración molar (M).
- ϵ : Coeficiente de absorción molar, depende de λ y es característico de cada sustancia.
- l : longitud del paso óptico que contiene la muestra (cm).

El equipo utilizado para obtener los espectros de absorción de la solución de AMet, fue un Lambda 35 UV/Vis de Perkin Elmer Instruments mismo que se muestra en la Figura 3.6.



Figura 3.6 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 UV/VIS de Perkin Elmer Instruments

3.4.5 Caracterización óptica de las películas y la HE

En la caracterización óptica de las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y de la HE, se utilizaron los métodos propuesto por *R. Swanepoel* y *Monjoy Sreemany* basados en el espectro de transmitancia de las muestras, en este caso de las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y de la HE, en función de la longitud de onda (λ) [41] [42]. En ambos métodos se comienza por obtener el espectro de transmitancia del material. (Figura 3.7)

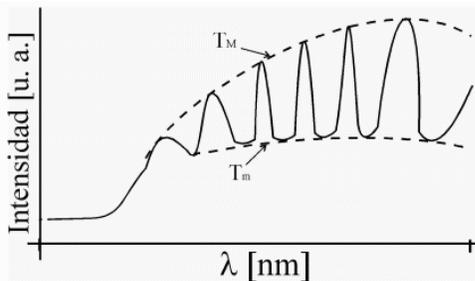


Figura 3.7 Espectro de transmitancia en función de λ

El espectro de transmitancia de las películas muestra franjas de interferencia, que son los valores máximos y mínimos de transmitancia, los valores de transmitancia máxima se designan por T_M y los valores de transmitancia mínimos se representan por T_m ambos están en función de la longitud de onda (λ). El espectro se obtuvo con el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 spectrometer. (Figura 3.8)



Figura 3.8 Perkin Elmer Lambda 25 spectrometer

Las propiedades ópticas calculadas a partir del espectro de transmitancia del material, fueron: índice de refracción (n), espesor de la película (d), coeficiente de absorción (α) y valor de energía de la banda prohibida (E_g).

3.4.6 Determinación del índice de refracción (n)

Los valores del índice de refracción n como una función de λ , se calcularon de dos formas; en la primera se utilizó el método descrito por *Monjoy Sreemany* de donde se tuvo un valor de n para cada valor de λ .

Los valores de n se calcularon de manera indirecta utilizando los valores T_m en la ecuación 3.5, considerándolos como una función continua de λ ; estos valores (que en realidad son teóricos) se obtuvieron tomando los valores de T_m experimentales de la región de poca absorción del espectro de transmitancia, posteriormente se ajustaron a una curva polinomial. En la ecuación de ajuste se sustituyeron los valores de longitud de onda de la región visible con lo que se obtuvo un valor de T_m para cualquier longitud de onda y por medio de la ecuación se construyó la gráfica de n contra λ .

$$n = \left[\sqrt{n_0 s} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_m}}{\sqrt{T_m}} \right) \right] \quad (3.5)$$

Donde n_0 es el índice de refracción del aire que es igual a uno, y s es el índice de refracción del sustrato, para el vidrio Corning es $s = 1.52$

3.4.7 Obtención del espesor de la película

La segunda forma para calcular n se utilizó la propuesta por *R. Swanepoel*, por este método solo se calcularon dos valores de n que son necesarios para obtener el espesor de la película.

Por medio de la ecuación 3.6 se calculó el valor de la parte real del índice de refracción (N), sustituyendo dos valores de T_M y T_m con la única condición de que correspondan a dos valores de T_m consecutivos, y además estén ubicados en la región de absorción débil del material.

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.6)$$

Una vez que se conoce el valor de N , por medio de la ecuación 3.7 se obtiene el valor del índice de refracción complejo n de la película para las dos longitudes de onda en particular.

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.7)$$

El espesor de la película delgada (d), se calcula con los resultados de la ecuación 3.7 sustituidos en la ecuación 3.8

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.8)$$

Donde λ_1 y λ_2 son valores de longitud de onda correspondientes a dos T_M o T_m consecutivos [41], n_1 es el índice de refracción en λ_1 y n_2 es el correspondiente a λ_2 .

3.4.8 Coeficiente de absorción α y E_g

Para el cálculo del coeficiente de absorción se utiliza la ecuación 3.9. En donde d es el espesor de la película y T es la transmitancia promedio de cada película en un rango de longitudes de onda de 400 a 800 nm, y fue calculada por medio de la ecuación 3.10.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (3.9)$$

$$T = \sqrt{T_M T_m} \quad (3.10)$$

Para obtener el valor de E_g , se graficó $(\alpha h\nu)^2$ de la película contra $h\nu$ del fotón incidente. Asimismo, en la gráfica se trazó una línea recta que pasara por el mayor número de puntos de la misma, justamente en la región donde el valor del coeficiente aumenta de manera significativa, (un orden de magnitud) lo que evidencia una fuerte absorción y representa el borde de absorción de la muestra, la intersección de esta recta con el eje de las ordenadas corresponde al valor de E_g de la muestra.

3.5 EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS Y DE LA HE

La eficiencia fotocatalítica de las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y de la HE ($TiO_2/SnO_2:F/sustrato$), se evaluó utilizando 20 ml de una solución modelo de AMet con una concentración de 20 ppm y pH 7.0 [31]; durante todo el experimento se burbujeó aire en la solución a una razón de 4 cm³/min, , al mismo tiempo que era irradiada con luz UV de 352 nm y 6 watts de potencia (similar a la potencia UV de la distribución espectral solar), el sistema se mantuvo a una temperatura de 23°C. Todas estas condiciones fueron parámetros importantes en el desarrollo del experimento, para identificar su influencia en los resultados del experimento. Durante el trabajo se realizaron diferentes combinaciones de los parámetros, así se llevaron a cabo ensayos con y sin catalizador; con y sin luz UV, y con y sin flujo de aire. El único parámetro que se mantuvo constante a lo largo de la parte experimental, fue el tiempo de duración de la prueba, ver Tabla 3.3.

La relación volumen de la solución/área del catalizador fue de 10 ml/cm². La lámpara utilizada como fuente de luz UV fue la UVG-54 Mineralight UVP. INC Lamp.

Tabla 3.3 Combinación de las condiciones utilizadas en las pruebas de fotocátalisis

Condiciones	Tiempo de la prueba (hrs)	Catalizador	Luz UV	Flujo de aire (4 cm ³ /min)
I	8	No	No	No
I	8	No	No	Si
I	8	<i>SnO₂:F</i>	No	Si
I	8	<i>TiO₂</i>	No	Si
I	8	HE	No	Si
II	8	No	Si	Si
II	8	<i>SnO₂:F</i>	Si	Si
II	8	<i>TiO₂</i>	Si	Si
II	8	HE arreglo 1	Si	Si
II	8	HE arreglo 2	Si	Si
II	8	<i>TiO₂</i> polvo	Si	Si

El sistema que se utilizó para determinar la eficiencia fotocatalítica de las películas de *TiO₂*, *SnO₂:F* y de la HE se muestra en la Figura 3.9. El sistema está formado por un recinto en forma de prisma rectangular pintado de negro por la parte interior, para evitar la influencia de la luz reflejada, con puertas en la parte frontal que facilitan maniobrar dentro de él.

El sistema cuenta con un recipiente que sirve de baño térmico, donde el fluido refrigerante es agua; en el recipiente hay un soporte inmerso en el agua donde se coloca una caja de Petri que contiene la solución de AMet, de tal forma que aunque queda sumergida, evita que la solución de AMet se mezcle con el agua refrigerante ya que el nivel del agua nunca rebasa el borde de la caja de Petri.

Cuando se utilizaron las películas de *SnO₂:F*, *TiO₂* o la HE como catalizador, éstas se encontraban sumergidas en la solución de AMet (Figura 3.10).

La lámpara de UV estaba ubicada en la parte superior del sistema, y fuera del recinto se colocó la bomba de agua del baño térmico y el compresor de aire.



Figura 3.9 Sistema utilizado en las pruebas de fotocatalisis de la solución de AMet



Figura 3.10 Caja Petri en el soporte del baño térmico del sistema

3.5.1 Procedimiento a realizar

Primero se midió el espectro de absorción de la solución de AMet inicial, esto sirvió para tener un valor de referencia de la concentración, contra el cual comparar cualquier variación de la concentración a lo largo del experimento. Posteriormente se fijaron las condiciones indicadas en la Tabla 3.3.

Para cada una de las condiciones el procedimiento realizado fue el siguiente: durante ocho horas, cada 30 minutos se extrajo una muestra de la solución de AMet de la caja Petri, y se vertió en la celda del espectrofotómetro para hacer una lectura del espectro de absorción de la misma, posteriormente la muestra se devolvió al sistema. De los resultados del espectro de absorción, se seleccionó el valor del máximo ubicado en 665 nm, este valor se graficó en función del tiempo de tal forma que, se pudo observar la cinética de degradación de la solución de AMet.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM de las películas y de la HE, se tomaron en escala x10,000, x20,000 y x50,000.

La Figura 4.1 es la imagen SEM de las películas depositadas de $SnO_2:F$ crecidas a 600°C. Dicha imagen a X20,000 de profundidad y 1µm de resolución, muestra una superficie donde la mayor parte de ella presenta una morfología homogénea y compacta, sólo en algunas regiones se observan aglomerados de estructuras esféricas que, no pueden ser atribuidas a la deposición de las gotas de las solución precursora, ya que estas tienen un diámetro entre 0.1-0.5 mm además de que, toda la superficie debería estar cubierta por estas estructuras y puede verse que no es así (Figura 4.1).

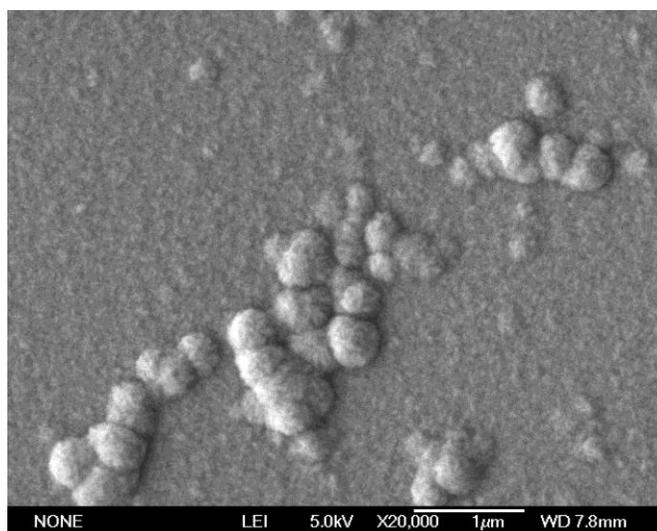


Figura 4.1 Imagen SEM de la superficie de la película de $SnO_2:F$. X20,000 de profundidad y 1µm de resolución

Con una mayor profundidad (X50,000) y resolución (100nm), la superficie compacta de la Figura 4.2, muestra que en verdad se trata de una superficie fibrosa con una distribución homogénea, donde sólo en algunas zonas se distinguen estructuras protuberantes.

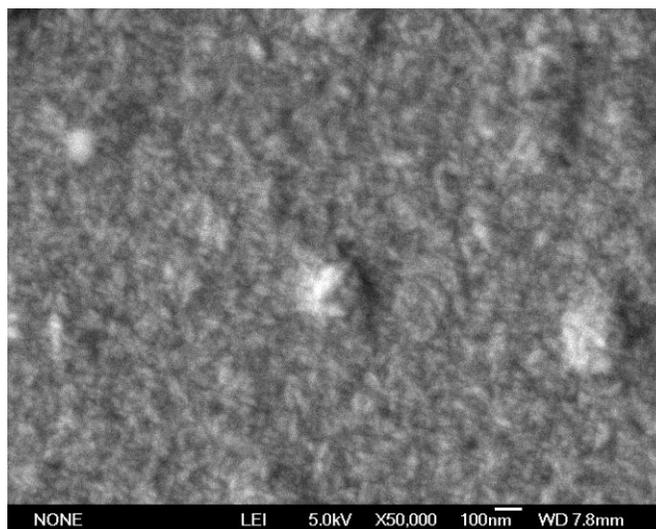


Figura 4.2 Imagen SEM con mayor resolución de la superficie de la película de $SnO_2:F$

La imagen de la Figura 4.3 a una profundidad de X10,000 y 1 μ m de resolución, muestra películas de TiO_2 crecidas a 600°C. En la figura se observa una superficie homogénea, con una la textura rugosa y compacta compuesta de aglomerados de estructuras semiesféricas. También pueden verse cristales, probablemente de TiO_2 , de tamaño entre 1-3 μ m depositados sobre la superficie de la película. Se pueden distinguir fácilmente las caras bien definidas del cristal.

Un acercamiento (Figura 4.4) confirma que la superficie si es bastante compacta y que el cristal de TiO_2 en verdad se encuentra depositado sobre la superficie de la película y no forma parte de ella. También se muestran las dimensiones del cristal, de las estructuras semiesféricas y de las fibras que las forman. En éste caso la distancia promedio entre aristas del cristal es de 1.181 μ m, mientras que las estructuras semiesféricas tienen un diámetro de entre 400-500 nm y las fibras que las forman tienen una longitud del orden de 100 nm.

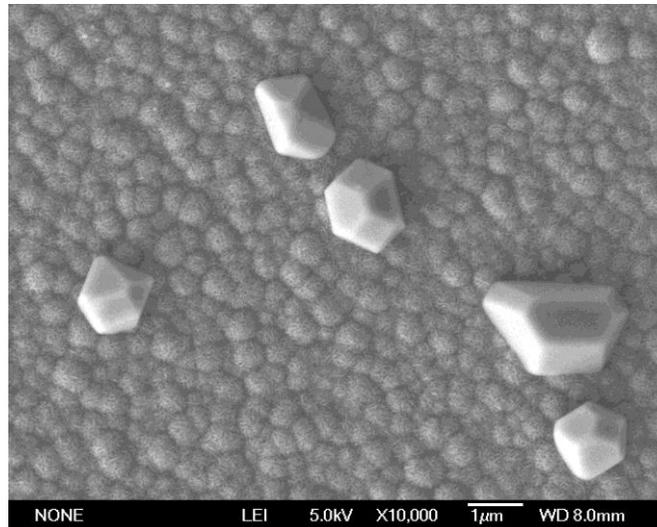


Figura 4.3 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 , aparecen granos de cristales asociados probablemente a TiO_2

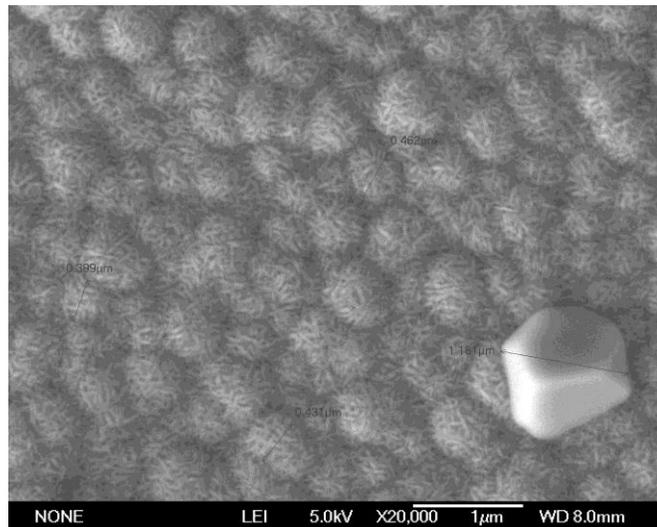


Figura 4.4 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 , donde se marcan las dimensiones de los cristales y de las estructuras semiesféricas

La Figura 4.5 es una imagen detallada de los aglomerados de las estructuras semiesféricas que forman la superficie, puede observarse como están constituidas por fibras, el conjunto en sí da la apariencia de “bolas de estambre” que se encuentran encimadas y sin espacio entre una y otra estructura. Sin embargo las fibras que forman las estructuras tienen una distribución que no es compacta ni muestra un orden, lo que origina que existan poros o espacios libres entre una y otra fibra, esto le confiere a la

película una consistencia porosa y como consecuencia que posea una área superficial muy grande ideal para los procesos de catálisis.

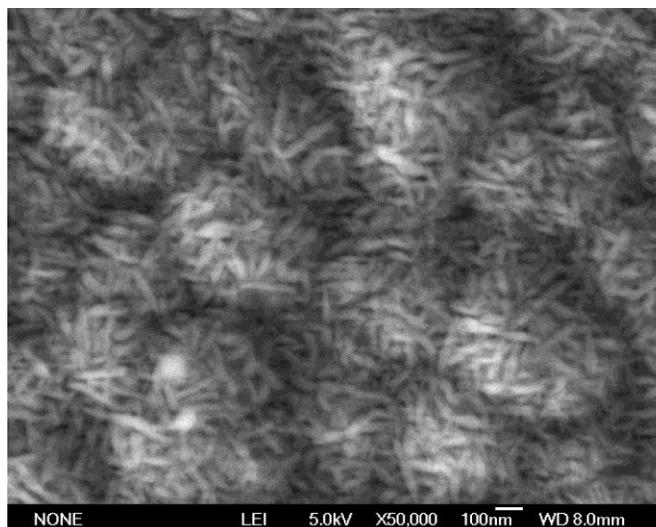


Figura 4.5 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2
Su morfología recuerda a las “bolas de estabre”

La imagen SEM de la Figura 4.6 muestra la superficie de la HE crecida a 600°C . En la imagen puede observarse estructuras semiesféricas distribuidas en toda la superficie, esta morfología corresponde a la del TiO_2 ya que es la capa superficial de la HE, no se logra distinguir alguna diferencia que evidencie alguna frontera entre la película de $SnO_2:F$ y el TiO_2 . El tamaño de las estructuras varía en un intervalo entre 100-400 nm, y se encuentran formando aglomerados de apariencia fibrosa y sin orden aparente. Esta morfología superficial provee un área muy grande que es adecuada para éste proceso de catálisis, específicamente en la fase de adsorción en la superficie del catalizador.

Con una menor resolución en la imagen SEM (Figura 4.7), se hace más evidente la distribución de diferentes tamaños de las estructuras semiesféricas y de la morfología superficial de la HE, aparentemente las estructuras semiesféricas surgen como erupciones de la superficie de la película por acción de la temperatura.

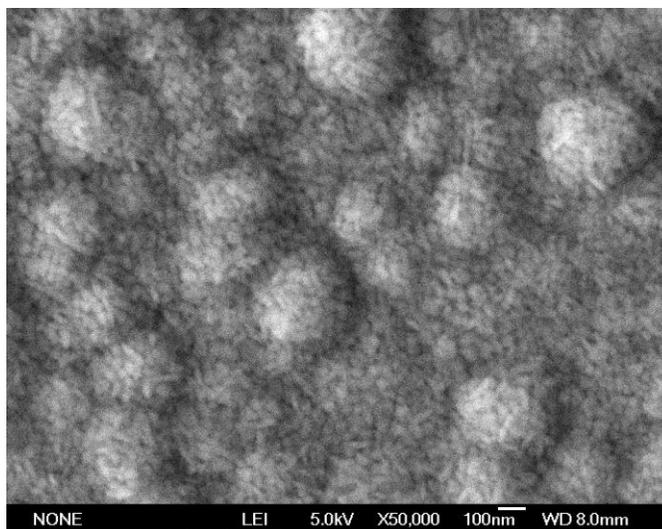


Figura 4.6 Imagen SEM de la superficie de la HE de SnO₂:F/TiO₂/sustrato

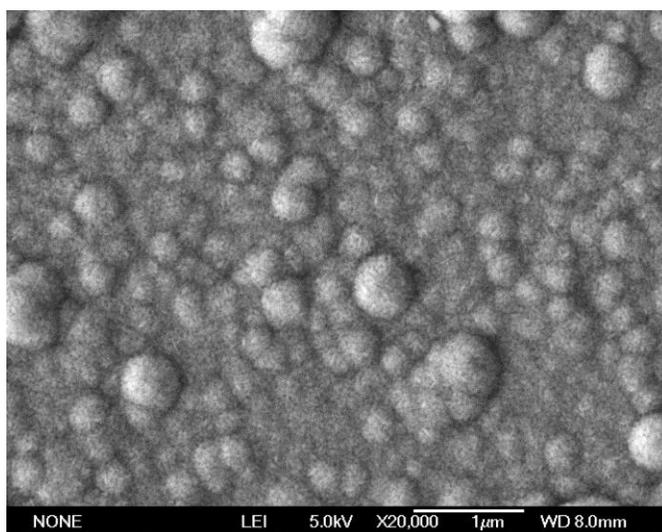


Figura 4.7 Imagen SEM de la superficie de la HE puede verse la morfología que muestra la deposición de las gotas en la superficie

4.1.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

En todos los casos, a cada muestra, se le realizaron mediciones en tres puntos diferentes, con el fin de obtener valores que en verdad fueran representativos de la muestra.

✓ $SnO_2:F$

La Figura 4.8 presenta el espectro EDS obtenido de la película de $SnO_2:F$. En dicha figura podemos notar que las especies mayoritarias, son el O y Sn , el C y Cl son elementos presentes en los compuestos precursores, mientras que el Ca , Na , Mg y Si se encuentran en el vidrio que sirve como sustrato, las trazas de Al pueden deberse a la difusión de este material por la acción del calor al momento de crecer las películas, debido a que el contenedor de las muestras es de Al . En el caso del F este es el dopante de la película adicionado para incrementar su conductividad eléctrica.

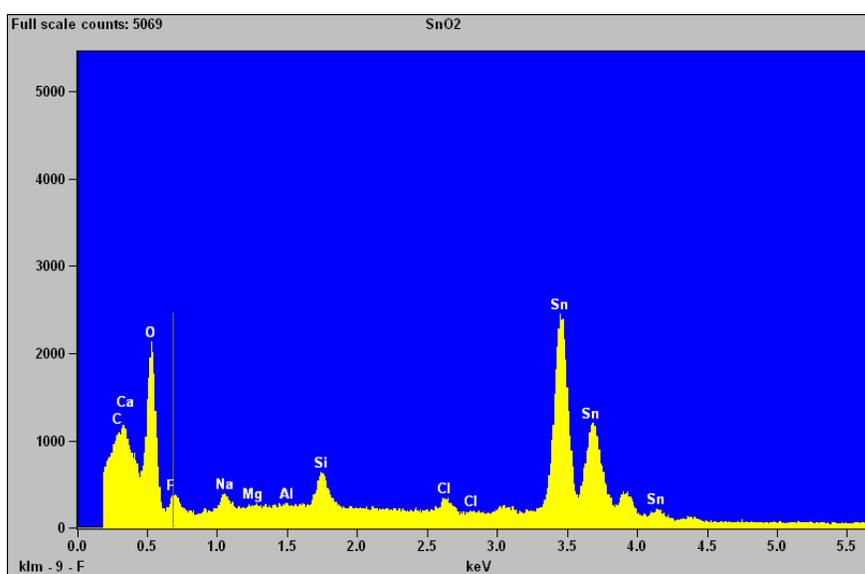


Figura 4.8 Análisis EDS de la película de $SnO_2:F$

Los valores de los porcentajes de los elementos en los tres puntos de muestreo, Tabla 4.1, son semejantes entre sí, lo que indica que se trata de una película homogénea en cuanto a composición. Por otro lado, la relación molar entre el Sn y O no es de 2 a 1, sino de aproximadamente 1 a 1, hay que recordar que esta técnica de análisis es una técnica superficial y no de “bulk” y que en la frontera de la superficie, la relación estequiométrica no necesariamente indica la composición de “bulk”.

Tabla 4.1 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la película de $\text{SnO}_2:F$

a)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	13.68	54.03	<i>O</i>
	<i>Sn L</i>	86.32	45.97	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

b)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	13.66	54.00	<i>O</i>
	<i>Sn L</i>	86.34	46.00	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

c)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	14.60	55.92	<i>O</i>
	<i>Sn L</i>	85.40	44.08	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

✓ TiO_2

En la Figura 4.9 podemos distinguir que los elementos mayoritarios son el oxígeno y el titanio, lo que es lógico ya que la película analizada fue de TiO_2 .

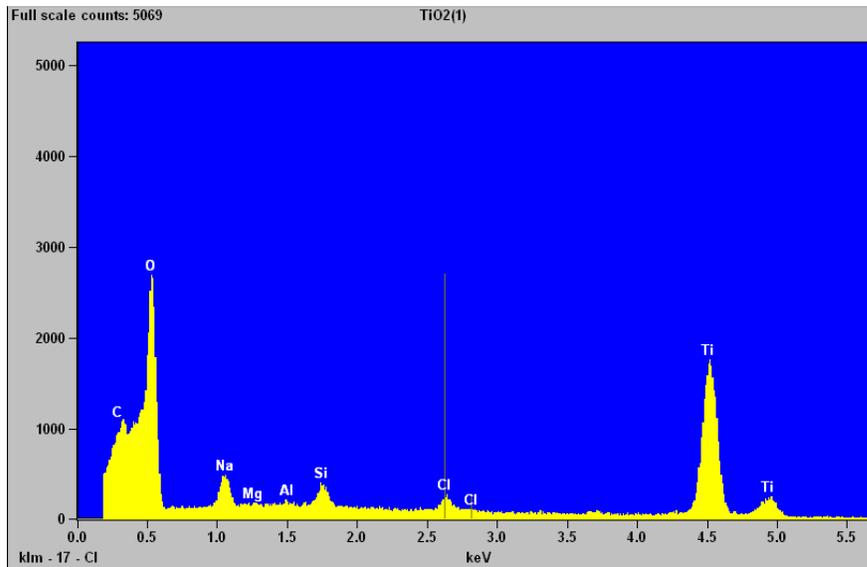


Figura 4.9 Análisis EDS de la película de TiO_2

La Tabla 4.2 muestra que la composición de la película es homogénea, ya que en los tres diferentes puntos que se analizaron de la película, los porcentajes de los componentes mayoritarios son similares.

De la misma forma que en la película anterior, la relación resultó 1 a 1.

Tabla 4.2 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la película de TiO_2

a)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	24.13	48.77	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	75.87	51.23	<i>Ti</i>
	Total	100.00	100.00	

b)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	22.92	47.10	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	77.08	52.90	<i>Ti</i>
	Total	100.00	100.00	

c)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	23.31	47.65	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	76.69	52.35	<i>Ti</i>
	Total	100.00	100.00	

✓ HE

En la Figura 4.10 observamos el análisis EDS de la HE, en donde además de los elementos *O*, *Ti* y *Sn*, hay rastros de *C* y *Cl* que son elementos que se encuentran presentes en los compuestos de la solución precursora; también se aprecian trazas de *Mg*, *Si*, *Ca* y *Na* del sustrato y del *Al* por el contenedor de las muestras. La señal correspondiente al *Sn* de la película del $SnO_2:F$, es pequeña porque esta se encuentra debajo de la película del TiO_2 que es la última capa de la HE. No se aprecia la presencia del *F* muy probablemente porque queda cubierta por las demás señales.

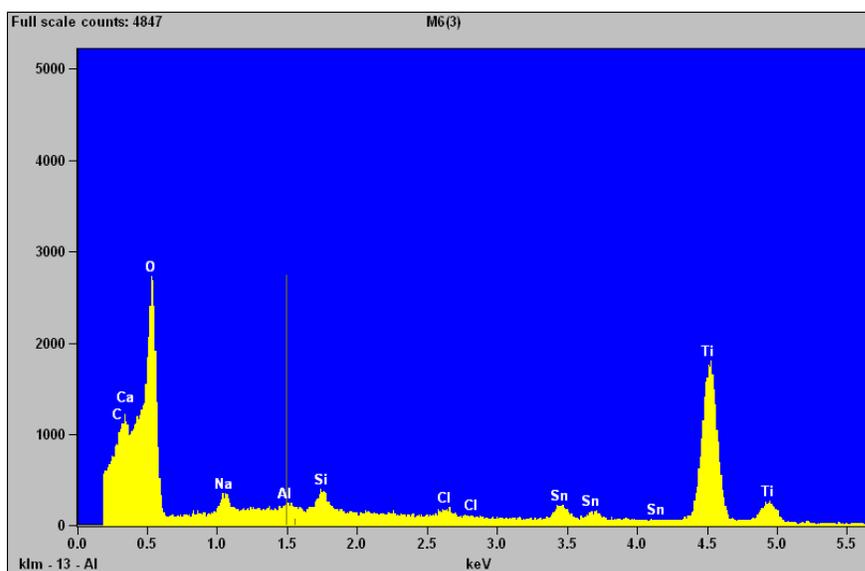


Figura 4.10 Análisis EDS de la HE de $SnO_2:F/TiO_2$ /sustrato

Tabla 4.3 Resultados semicuantitativos de los elementos químicos en la HE de $SnO_2:F/TiO_2$ /sustrato

a)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	19.38	43.30	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	72.84	54.36	<i>Ti</i>
	<i>Sn L</i>	7.78	2.34	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

b)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	20.54	44.95	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	72.52	53.00	<i>Ti</i>
	<i>Sn L</i>	6.94	2.05	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

c)	Línea del elemento	% Peso	% Atómico	Fórmula
	<i>O K</i>	21.43	46.61	<i>O</i>
	<i>Ti K</i>	70.06	50.89	<i>Ti</i>
	<i>Sn L</i>	8.50	2.49	<i>Sn</i>
	Total	100.00	100.00	

4.1.3 Difracción de Rayos X

✓ $SnO_2:F$

La Figura 4.11 muestra el espectro de rayos X de la película de $SnO_2:F$. El espectro es similar al del patrón de difracción del SnO_2 ICDD 2006 PDF 041-1445, además de los reportados en la literatura [43], se pueden apreciar señales en $2\theta = 26.3, 33.7, 37.5, 46.2, 55.6, 61.8, 65.4$ y 78.4 correspondientes a las direcciones (110), (101), (200), (211), (310), (301) y (321), [44] [45] [46] [47] aunque la señal en $2\theta = 46.2$ no se ha encontrado reportada para alguna dirección. La señal en $2\theta = 26.5$ correspondiente a la dirección (110), es pequeña con respecto a la reportada para este material.

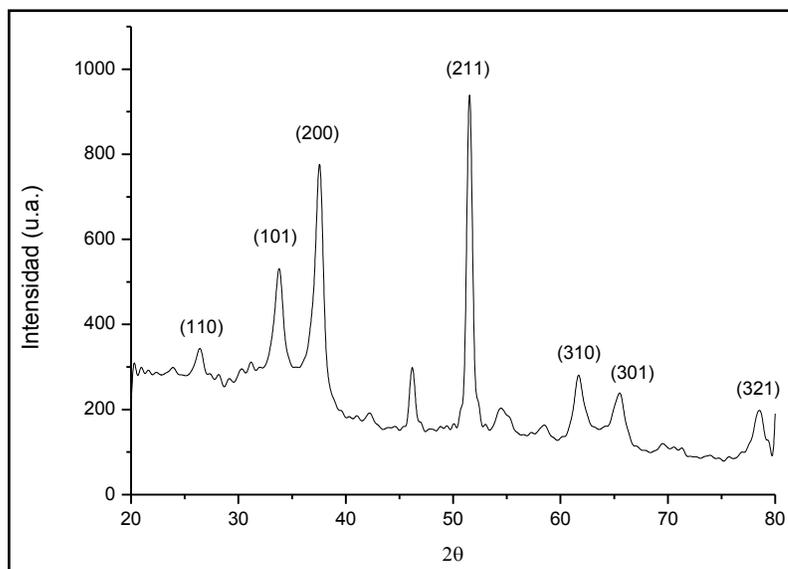


Figura 4.11 Espectro de difracción de rayos X de las películas de $\text{SnO}_2:F$

✓ TiO_2

El espectro de rayos X de la muestra de TiO_2 (Figura 4.12) tiene dos patrones, uno para el TiO_2 fase anatasa PDF card 21-1272 y otro para el TiO_2 fase rutilo PDF card 21-1276. En el espectro sobresalen algunos picos como son en $2\theta = 25.1, 37.9, 47.8, 53.8$ y 55.0 [48], que corresponden a las direcciones (101), (004), (200), (105) y (211) de TiO_2 fase anatasa reportada para el mismo material obtenido por sol gel. Las señales en $2\theta = 30.7$ y 36.1 corresponden a las direcciones (121) y (101) respectivamente [49], ambas presentes en la fase rutilo, la señal en la posición $2\theta = 22.8$ no se encuentra reportada para alguna dirección cristalográfica.

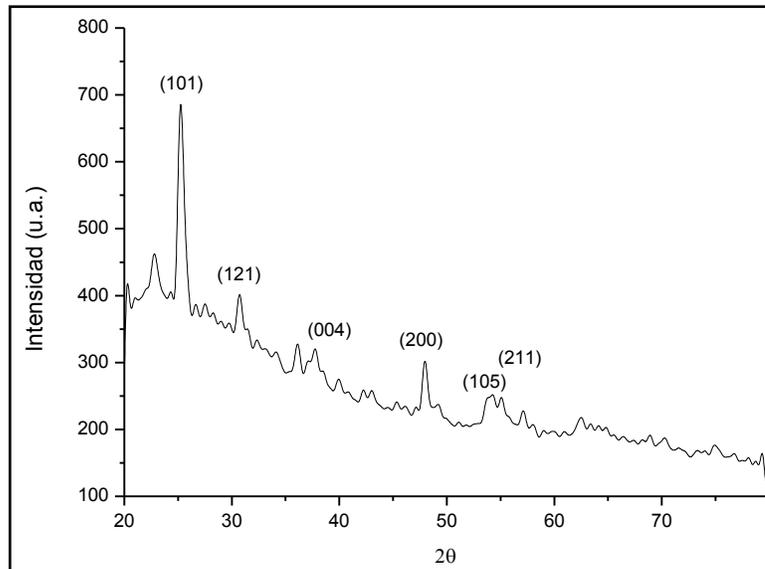


Figura 4.12 Espectro de difracción de rayos X de las películas de TiO_2

✓ $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$

Dependiendo de la región de la superficie de la HE, será el aspecto del espectro de rayos X; en la región donde la película de TiO_2 es más gruesa, el espectro de la HE se parece más al del TiO_2 descrito anteriormente (Figura 4.13).

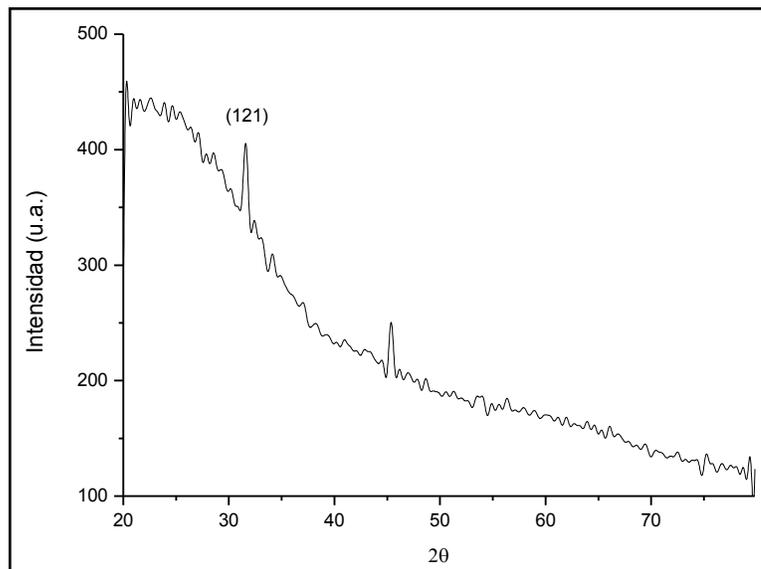


Figura 4.13 Espectro de difracción de rayos X de la HE $SnO_2:F/TiO_2/sustrato$

Mientras que el espectro de rayos X se obtiene de la región de la HE donde la película de TiO_2 es más delgada, entonces, las señales que aparecen son las de la película de $SnO_2:F$, tal como se ve en la Figura 4.14. En ella también se distinguen tres señales ubicadas en $2\theta = 26.3, 33.7$ y 52.0 ; tanto la primera como la segunda señal corresponden a las direcciones (110) y (101) de la película de $SnO_2:F$, en cambio la señal a 52.0 no puede atribuirse a ninguna de las dos películas que forman la HE. Salvo estas señales, el espectro en general es más parecido al de la película de TiO_2 .

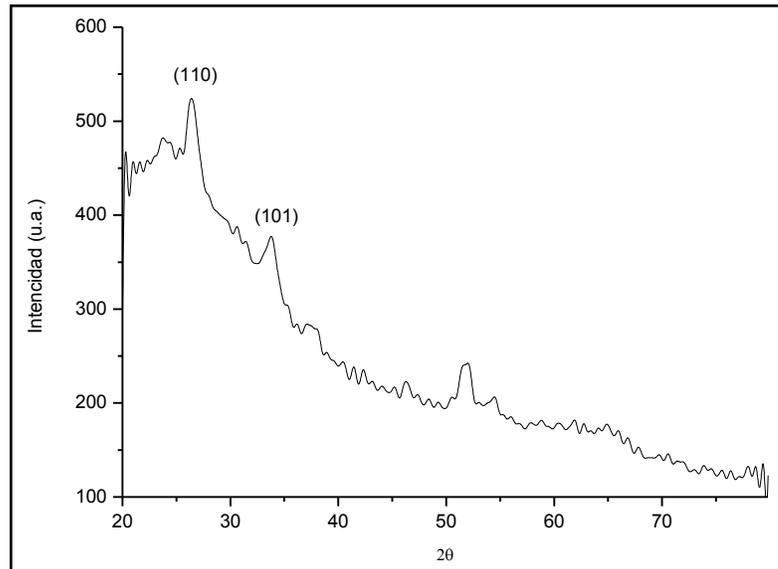


Figura 4.14 Espectro de difracción de rayos X de la HE

4.1.4 Transmítancia de las películas y de la HE

Para determinar el valor de n como una función de λ , se utilizó la ec 3.5, mientras que para calcular el valor del espesor teórico de la película d ecuación 3.8, primero se obtuvo el índice de refracción (n) con las ecuaciones 3.6 y 3.7. El coeficiente de absorción se calculó con la ecuación 3.9

✓ $SnO_2:F$

La Figura 4.15 presenta el espectro de transmitancia obtenido de la película de SnO_2 .

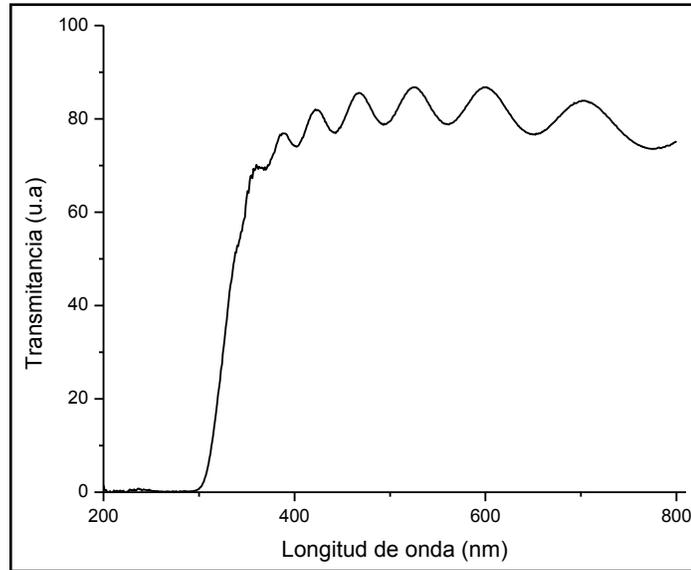


Figura 4.15 Espectro de transmittancia de las películas de $SnO_2:F$

Por medio de la ecuación 3.5 y por el método descrito en la sección 3.4.6 se obtuvo la gráfica de la Figura 4.16 que muestra los valores del índice de refracción (n) como función de la longitud de onda (λ). El valor del índice de refracción desciende hasta los 400 nm aproximadamente, y después mantiene su valor en el rango de 2.0 y 2.1 aún más allá del intervalo correspondiente a la región visible del espectro.

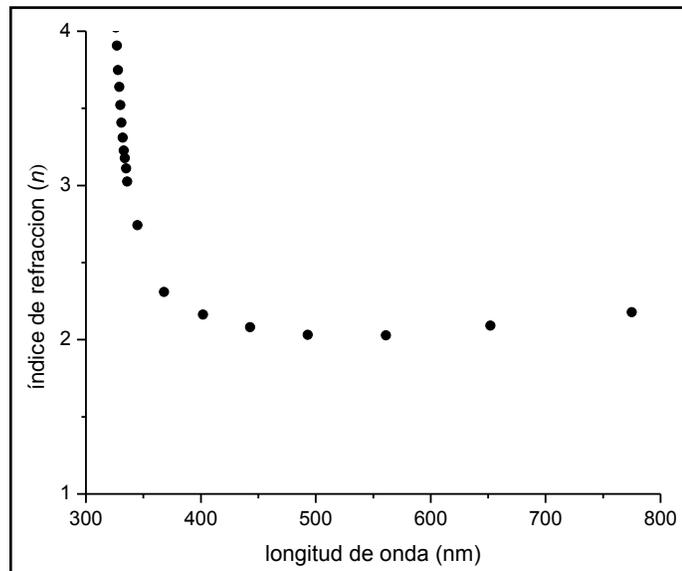


Figura 4.16 Gráfica de los valores del índice de refracción de la película de $SnO_2:F$

Para realizar el cálculo del espesor de la película, descritos en la sección 3.4.7, se utilizaron los valores de T_m correspondientes a dos mínimos consecutivos ubicados en $\lambda_1 = 561$ nm y $\lambda_2 = 527$ nm, como también se mencionó en dicha sección el valor de s en las ecuaciones 3.6 y 3.7 es 1.52.

Los valores de T_M se calcularon suponiendo que estos valores dentro del espectro de transmitancia son una función continua de λ .

Para $\lambda_1 = 561$ nm, $T_m = 0.7880$ y $T_M = 0.8583$

- con ecuación 3.6 $N_1 = 1.971$
- con la ecuación 3.7 $n_1 = 1.796$

Para $\lambda_2 = 493$ nm, $T_m = 0.7869$ y $T_M = 0.8554$

- $N_2 = 1.965$
- $n_2 = 1.792$

Con estos valores de λ_1 , λ_2 , n_1 y n_2 en la ecuación 3.8 se calculó el espesor d de la película de $\text{SnO}_2:F$

$$d = 1.153 \mu\text{m}$$

Con el valor del espesor de la película sustituido en la ecuación 3.9, se calculó el coeficiente de absorción (α) en función de la energía del fotón incidente, Figura 4.17. El valor del coeficiente de absorción calculado aumenta cuando la energía del fotón incidente aumenta. Los valores del coeficiente de absorción los utilizamos para calcular el valor de la banda prohibida E_g .

Dado que el $\text{SnO}_2:F$ es un material de transiciones permitidas indirecta, por medio de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ la energía del fotón incidente calculamos el valor de E_g , Figura 4.18. Por extrapolación de ésta gráfica se obtuvo el valor de la energía de la banda prohibida E_g del $\text{SnO}_2:F$, la cual corresponde a 3.7 eV que es muy cercano al valor 3.5 eV reportado en la literatura [50].

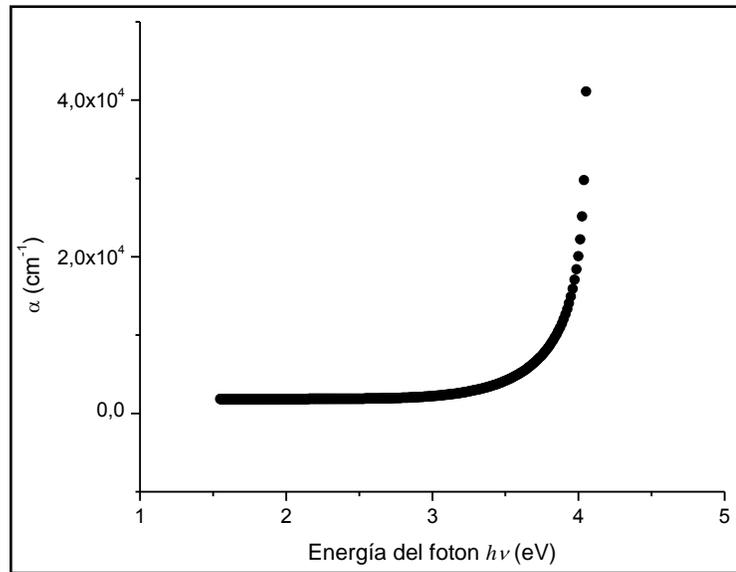


Figura 4.17 Coeficiente de absorción de la película del $\text{SnO}_2:F$ contra la energía del fotón

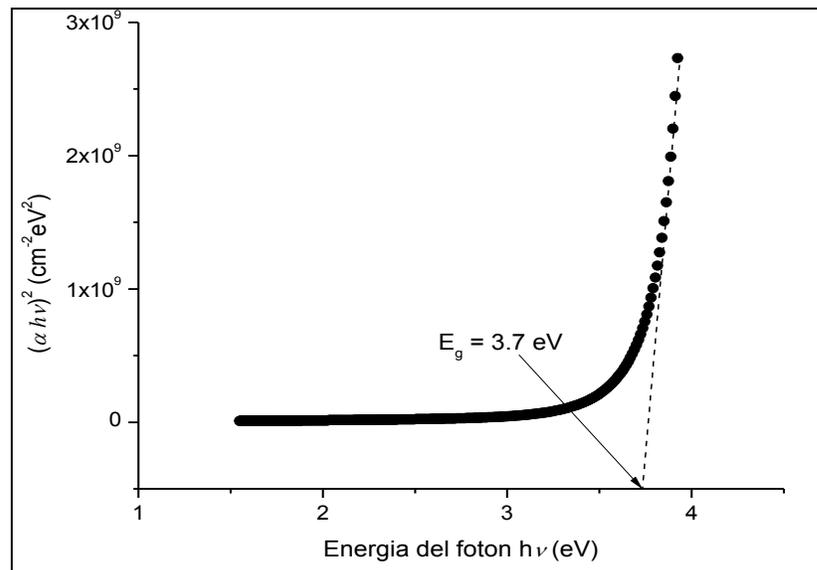


Figura 4.18 Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón absorbido en la película del $\text{SnO}_2:F$

✓ TiO_2 (600 °C)

El espectro de transmitancia del TiO_2 se muestra en la Figura 4.19, nuevamente con estos datos se realizaron los cálculos de las propiedades ópticas del material.

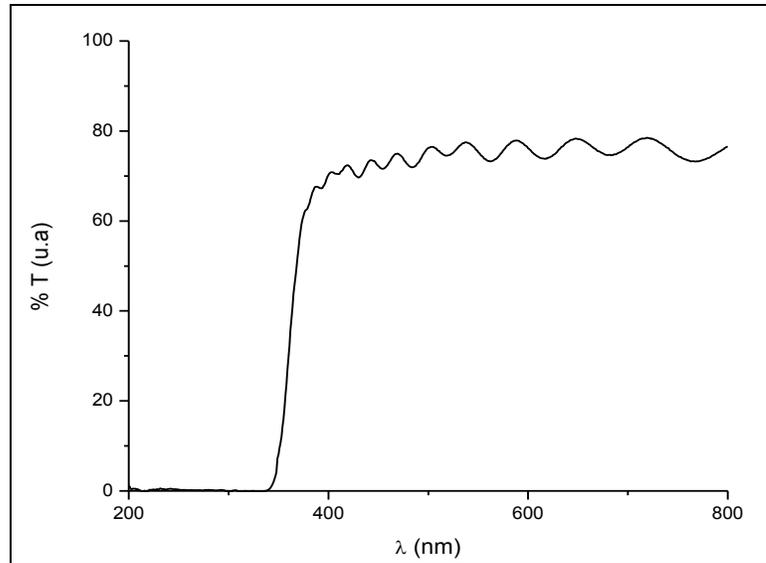


Figura 4.19 Espectro de transmittancia de las películas de TiO_2

Las longitudes de onda utilizadas para el cálculo del espesor de la película fueron, $\lambda_1 = 683$ nm y $\lambda_2 = 617$ nm las cuales corresponden a dos mínimos de transmittancia consecutivos.

- Para la longitud de onda $\lambda_1 = 683$ nm, $T_m = 0.7459$ y $T_M = 0.7836$

$$N_1 = 1.85$$

$$n_1 = 1.70$$

- Para $\lambda_2 = 617$ nm, $T_m = 0.7376$ y $T_M = 0.7195$

$$N_2 = 1.89$$

$$n_2 = 1.74$$

- Con los valores anteriores el valor de d calculado fue:

$$d = 1.585 \mu m$$

Por su parte los valores del índice de refracción en función de la longitud de onda incidente se muestra en la gráfica de la Figura 4.20. En el intervalo del espectro visible encontramos valores del índice de refracción entre 2.3 y 2.1.

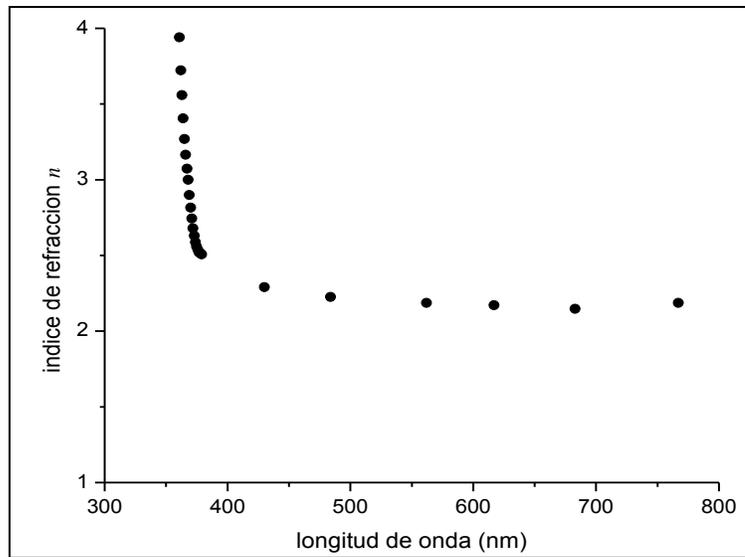


Figura 4.20 Gráfica de los valores del índice de refracción de la película de TiO_2

Al igual que para el dióxido de estaño, el coeficiente de absorción se calculó con la ecuación 3.9 para cada longitud de onda y se obtuvo la gráfica del coeficiente de absorción contra la energía del fotón incidente. Figura 4.21

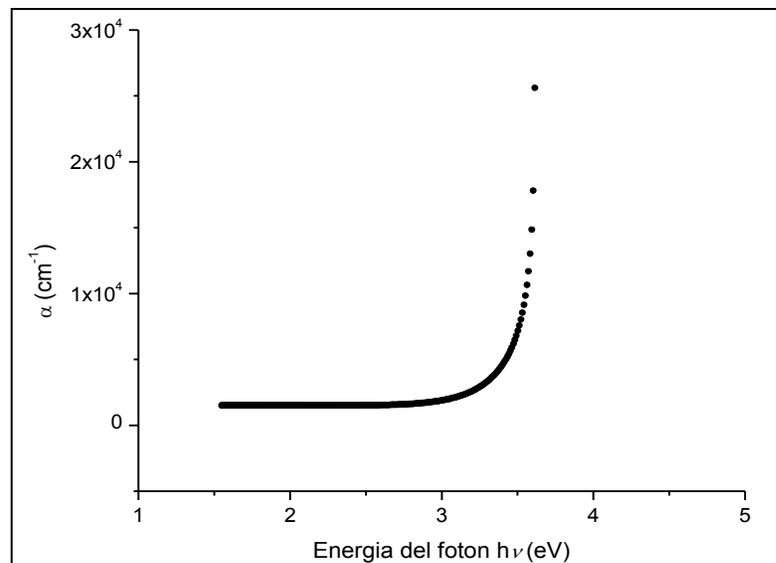


Figura 4.21 Coeficiente de absorción de la película del TiO_2 contra la energía del fotón

Debido a que el TiO_2 es un material de transiciones permitidas indirectas, la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $(h\nu)$ nos proporciona el valor de E_g para las películas y fue de 3.44 eV, éste es muy parecido al de 3.20 eV reportado [50]. Figura 4.22

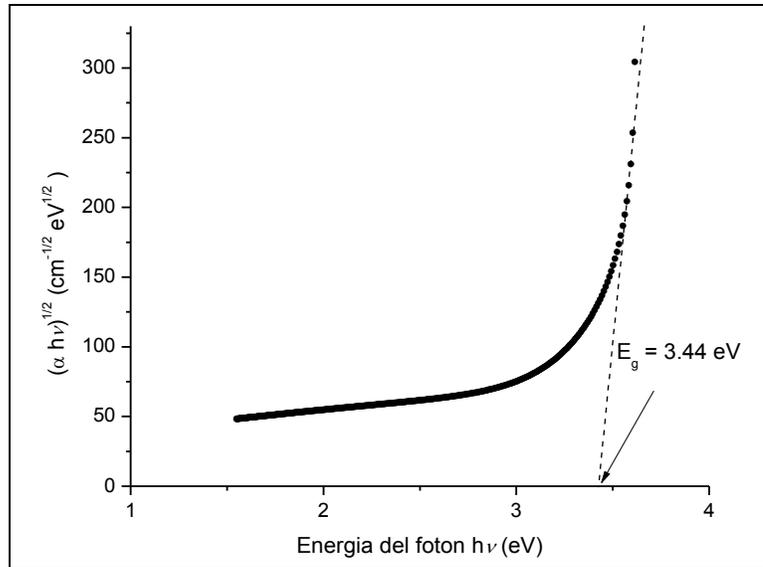


Figura 4.22 Gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $(h\nu)$ energía del fotón se muestra el valor de E_g

✓ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2$

Por la forma del espectro de transmitancia de la HE Figura 4.23, no pudo aplicarse el método descrito en la sección 3.4.7 para el cálculo del espesor ni de las demás propiedades ópticas de la HE.

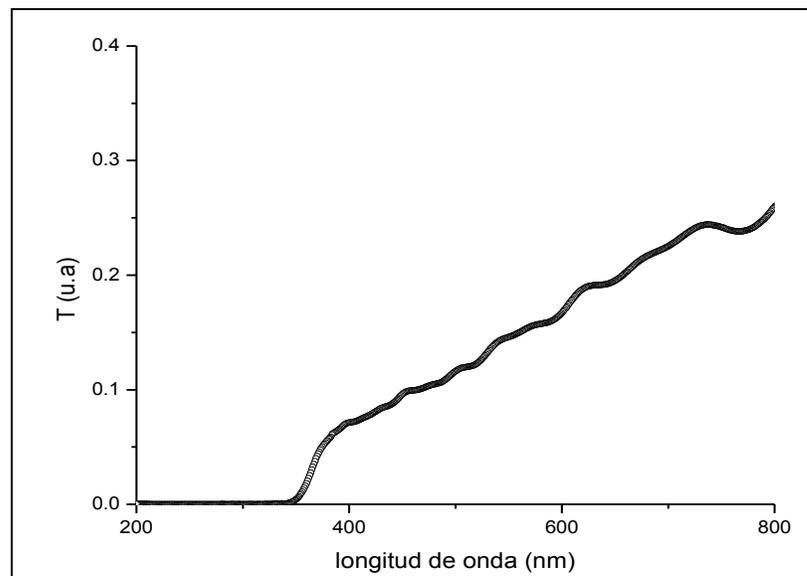


Figura 4.23 Espectro de transmitancia de la HE

4.2 FOTOCATALISIS

4.2.1 Curva de calibración

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

Para realizar la curva de calibración, se partió de una solución de 50 ppm que posteriormente se diluyó a concentraciones de 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 y 5 ppm.

De cada una de estas soluciones se obtuvo su espectro de absorción en el intervalo de longitud de onda de 400-800 nm; los espectros obtenidos se presentan en la Figura 4.24.

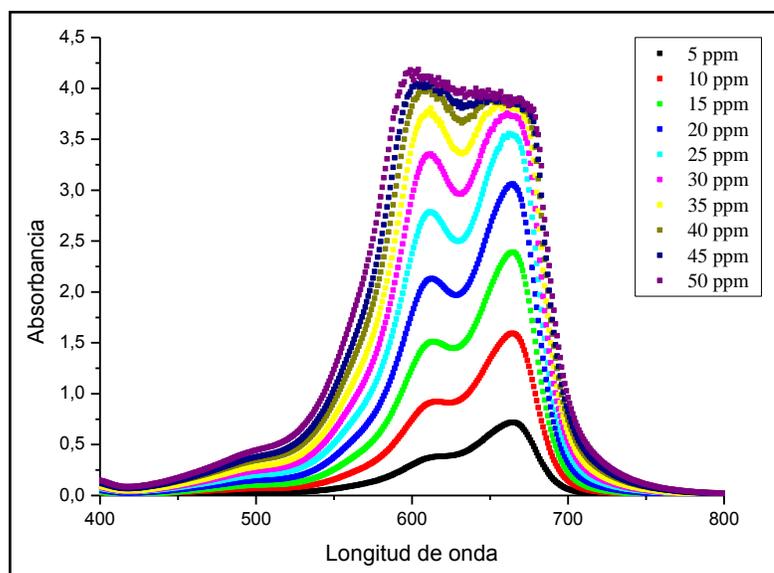


Figura 4.24 Curva de calibración de la solución de AMet

Tal como se esperaba, conforme la concentración de la solución disminuye también lo hace la absorbancia de las mismas, en el intervalo de longitudes de onda anteriormente mencionado (Figura 4.24), en la misma figura se observan dos picos correspondientes con la máxima absorbancia de la solución, uno ubicado en 665 nm y otro en 612 nm. Los valores de absorbancia que corresponden a 665 nm están más definidos que los correspondientes a 612 nm en cada una de las diferentes

concentraciones, por esta razón se escogieron aquellos para los cálculos de la sección siguiente. Dichos valores se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Absorbancia de la solución en 665nm, para diferentes concentraciones de AMet

Concentración (ppm)	Absorbancia
5	0.7184
10	1.5930
15	2.3898
20	3.0595
25	3.5372
30	3.7297
35	3.8266
40	3.8705
45	3.8800
50	3.8912

Se aprecia que, cuando la concentración es mayor a 30 ppm los valores de absorbancia son muy parecidos, llegando a traslaparse, por lo que es difícil identificar con exactitud dichos valores en la gráfica.

Los datos de la Tabla 4.4 se graficaron tomando la concentración como una función de la absorbancia (Figura 4.25), los puntos de la gráfica se ajustaron a una curva para obtener una ecuación, que representara la concentración en función de la absorbancia en el intervalo de 0-50 ppm, la curva que “mejor” se ajustó a los puntos experimentales fue la de una ecuación exponencial (ecuación 4.1), sin embargo puede observarse que el ajuste no es muy exacto.

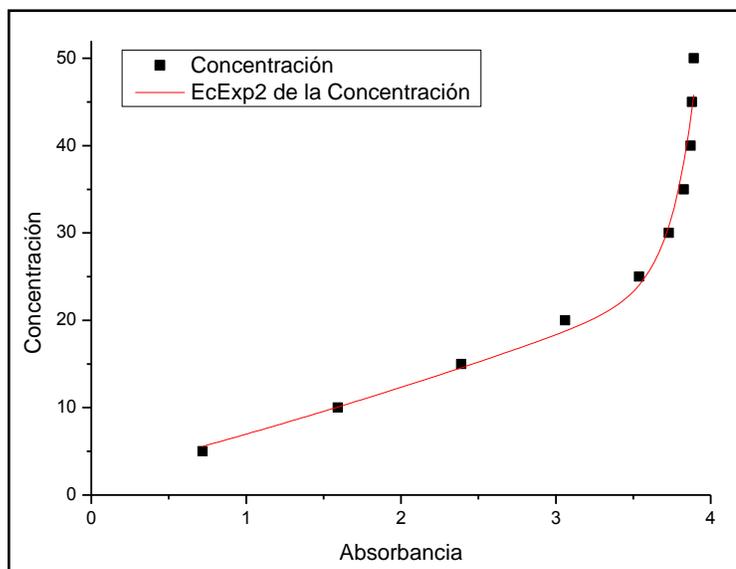


Figura 4.25 Variación de la concentración con la absorbancia en una solución de AMet

$$y = A_1 * \exp^{-x/t_1} + A_2 * \exp^{-x/t_2} + y_0 \quad (4.1)$$

Donde A_1 , A_2 , t_1 , t_2 y y_0 son constantes con los siguientes valores, Tabla 4.5:

Tabla 4.5 Valores de las constantes de la ecuación 4.1

Constante	Valor
y_0	-41.16878
A_1	3.89569×10^{-10}
A_2	43.31793
t_1	-0.15727
t_2	-9.4786

Como se mencionó anteriormente, a concentraciones mayores a 30 ppm, no es fácil leer los valores de absorbancia en 665 nm, por ello se elaboró una segunda curva de ajuste donde la absorbancia máxima correspondiera a una concentración de 30 ppm Figura 4.26. También por este motivo la solución modelo utilizada en este trabajo tuvo una concentración máxima de 30 ppm.

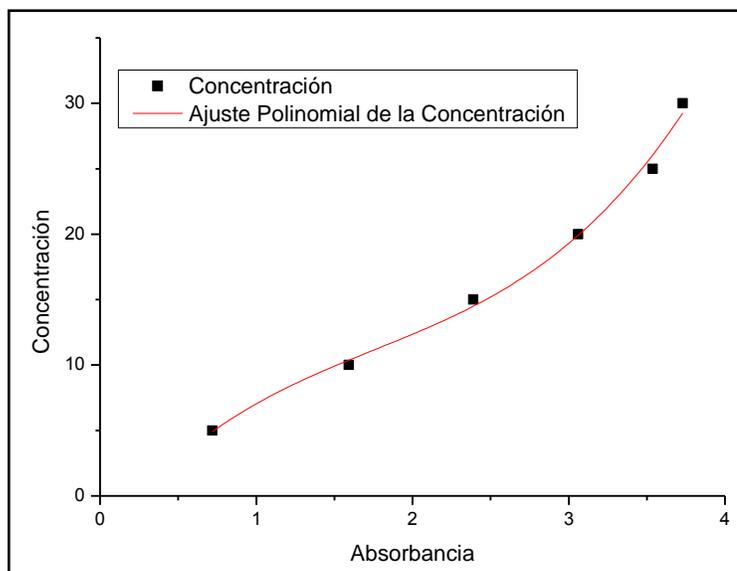


Figura 4.26 Variación de la concentración con la absorbancia de la solución AMet

Al igual que en la figura anterior, los puntos experimentales graficados en la Figura 4.26 se ajustaron a una curva cuya ecuación fue de tercer orden (ecuación 4.2).

$$y = C + B_1 * x^1 + B_2 * x^2 + B_3 * x^3 \quad (4.2)$$

Los valores de las constantes de la ecuación cúbica se muestran en la Tabla 4.6

Tabla 4.6 Valores de las constantes de la ecuación 4.2

Constante	Valor
C	-3.38041
B_1	15.21309
B_2	-5.91637
B_3	1.12173

4.2.2 Estabilidad de la solución de AMet

Para descartar que la solución de AMet pueda degradarse por sí sola, es decir, sin la presencia de un catalizador, se llevaron a cabo tres pruebas.

1.- La solución de AMet se colocó sola en el sistema, sin la presencia de catalizador, ni iluminación de luz UV o flujo de aire.

La concentración inicial de la solución fue de 30 ppm, y presentaba una coloración azul marino transparente (Figura 4.27).



Figura 4.27 Aspecto de la solución inicial de AMet a 30 ppm

De dicha solución se obtuvo su espectro de absorción cada 30 minutos durante un periodo de tiempo de 450 minutos, en un intervalo de 400-800 nm, manteniendo la temperatura constante a 23°C.

En la gráfica de la Figura 4.28, se presentan dos valores de absorbancia máxima uno a 665 nm y el otro a 612 nm.

Durante los primeros 30 minutos, la concentración inicial de la solución sólo disminuyó 1.05%, y a los 60 min la concentración había disminuido en total 3.1%, a partir de ahí no se registraron cambios significativos en la concentración de la solución.

Este comportamiento muestra que la solución de AMet es muy estable y no sufre cambios significativos que sean evidencia de una autodegradación, Figura 4.28.

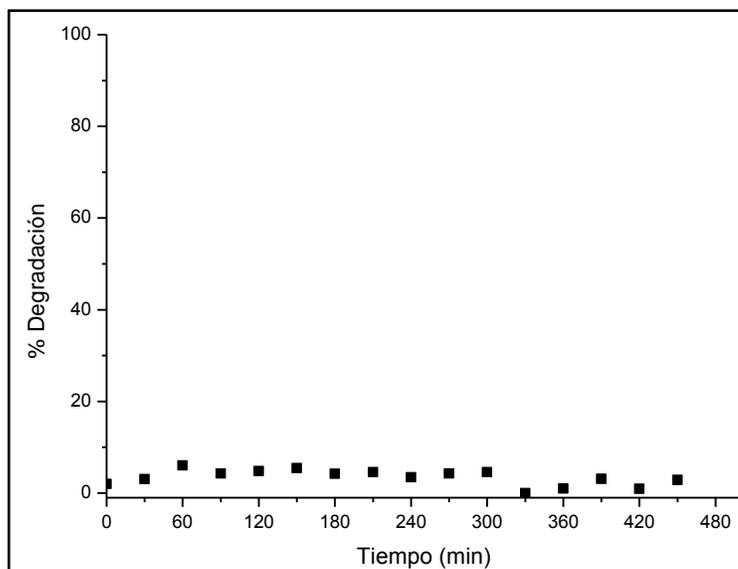


Figura 4.28 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 1, los resultados se muestran como porcentaje de la concentración inicial C_0

2. En la segunda prueba se utilizó nuevamente una solución de AMet de 30 ppm, durante todo el proceso se burbujó aire en la solución a una razón de $4.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ y la temperatura se mantuvo a 23°C . Cada 30 minutos durante 450 minutos, se obtuvo su espectro de absorción de la solución.

En los primeros 30 minutos se presentó una disminución de la concentración inicial de 6.75%, para después mantenerse constante por el resto del tiempo. (Figura 4.29)

Con este resultado se puede concluir que la sola presencia de oxígeno (aire) en la solución, no es una condición suficiente para que se presente un proceso de oxidación del colorante y por lo tanto un proceso de degradación de la solución.

Por tal motivo se procedió a investigar qué influencia tiene la radiación UV en el proceso de degradación de la solución.

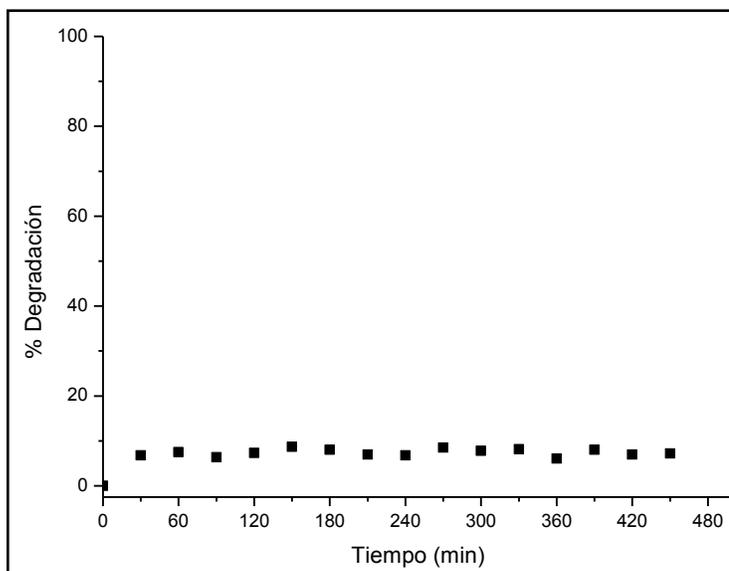


Figura 4.29 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 2

3.- La última prueba para comprobar la estabilidad de la solución de AMet, se realizó con las siguientes condiciones: la solución de AMet de 30 ppm se irradió de manera constante con luz UV, manteniendo el burbujeo de aire en la solución a razón de 4.0 cm³/min y una temperatura constante de 23°C.

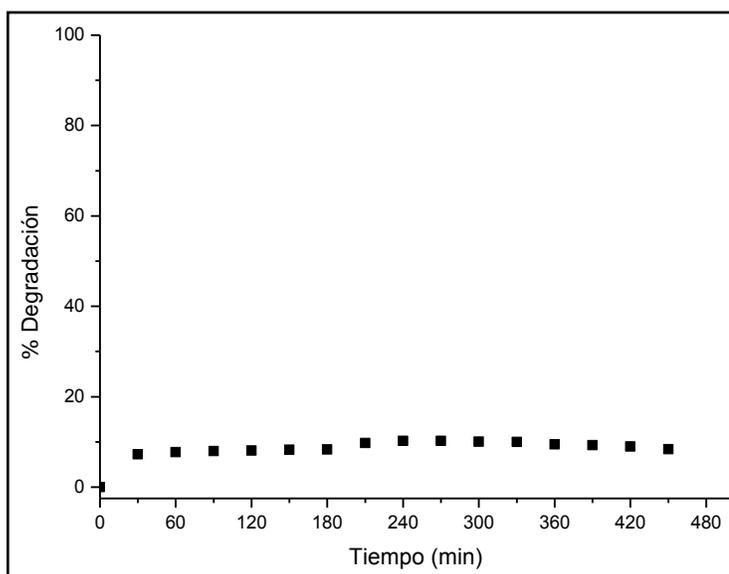


Figura 4.30 Porcentaje de degradación de la solución de AMet en la prueba 3

Al igual que en las pruebas 1 y 2, en esta tercera prueba no existe una variación significativa de la concentración inicial de la solución con el tiempo, por lo que puede

concluirse que: la solución de AMet es muy estable y que el tiempo de exposición, la radiación con luz UV y/o la presencia de oxígeno en la solución, no son condiciones suficientes para que se lleve a cabo un proceso de oxidación de la solución. Por lo que cualquier cambio en la concentración de la solución de AMet, que esté sujeta a las condiciones antes mencionadas, con la única variante de que en la solución se encuentre inmerso un material fotocatalizador, será única y exclusivamente por efecto de éste.

4.2.3. Eficiencia del TiO_2 en polvo

Antes de iniciar con la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas y la HE en la solución de AMet, se realizó una prueba utilizando TiO_2 en polvo (Degusa[®]) que sirviera como referencia.

A la solución de AMet con una concentración de 20 ppm, se le midió su espectro de absorción, posteriormente a 50 mL de la solución se le agregaron 0.01 g de TiO_2 en polvo, se agitó, se colocaron en el sistema y se inició el proceso de irradiar con luz UV y burbujear aire en la solución. Cada 30 minutos se midió su espectro de absorción, durante 450 minutos.

Los dos máximos de absorción característicos de la solución de AMet, nuevamente se ubicaron en los 665 y 612 nm. Con el transcurso del tiempo se observa que la concentración de la solución va disminuyendo casi de manera constante, a excepción de los primeros 30 minutos en donde se presenta un aparente aumento de concentración, después se pudo ver que era debido a que las partículas del TiO_2 en polvo no habían sedimentado por completo influyendo en la medición de absorbancia.

La Figura 4.31 muestra el comportamiento antes mencionado. El aumento de la concentración de la primera medición a la segunda es de 4.47%, para después empezar con la degradación de la solución hasta lograr degradar un 43.4% de la concentración inicial.

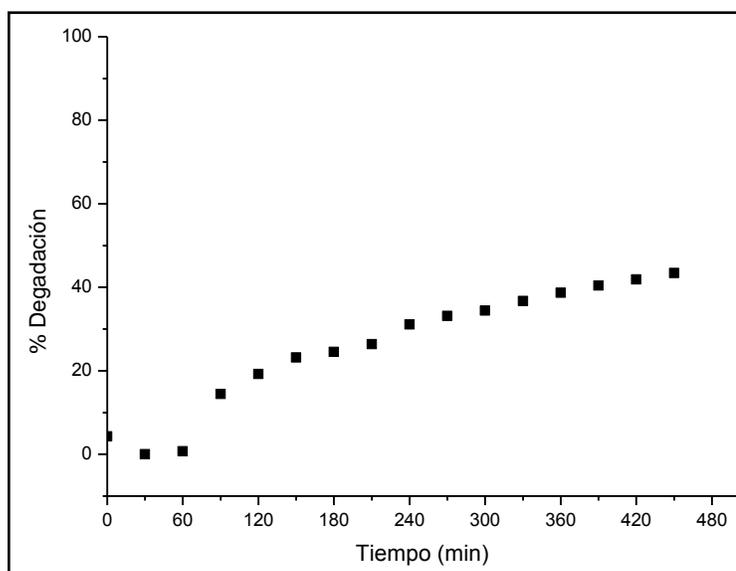


Figura 4.31 Porcentaje de degradación del AMet, con TiO_2 en polvo, flujo de aire y luz UV

4.2.4 Eficiencia de las películas de TiO_2 , $SnO_2:F$ y $TiO_2/SnO_2:F$ /sustrato como fotocatalizador

4.2.4.1 Película de TiO_2

La película de TiO_2 fue probada bajo dos condiciones, en ambas se burbujeó aire con la razón antes mencionada, la temperatura se mantuvo constante a $23^\circ C$ y la única diferencia fue que, en la primera prueba no se utilizó luz UV mientras que en la segunda sí.

La concentración inicial de la solución de AMet en ambas pruebas fue de 20 ppm, nuevamente se obtuvo el espectro de absorción de la solución cada 30 minutos durante 450 minutos.

Los espectros de absorción presentan los picos de absorbancia máxima en 665 y 612 nm.

En la primera prueba durante los primeros 30 minutos se presentó una disminución de la concentración de la solución en un 8.74%, la cual puede ser debida a dos factores, uno sería la presencia de oxígeno en la solución y que provocaría

reacciones de oxidación en una “fase oscura”, y el segundo que se lleve a cabo un proceso de adsorción del tinte en la superficie de la película, pensamos que es más probable la segunda razón que la primera. En el tiempo restante del experimento la concentración se mantuvo sin una variación significativa (Figura 4.32).

Por otro lado, si comparamos los porcentajes de degradación de la Figura 4.32 con los de la Figura 4.29, a pesar que en ambos casos existen las mismas condiciones, flujo de aire y sin luz UV, existe una disminución de la concentración inicial de AMet en la solución, la cual, como ya dijimos, podemos atribuir a la adsorción del tinte en la superficie de la película de TiO_2 .

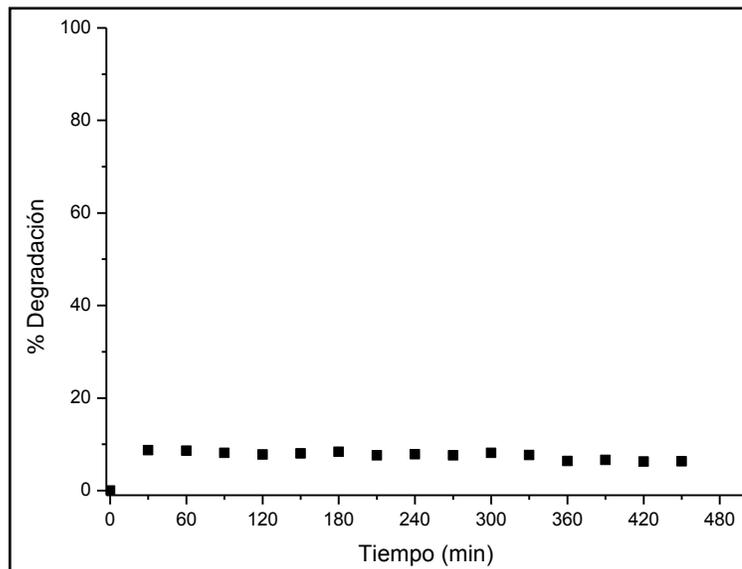


Figura 4.32 Variación de la concentración inicial de AMet con el tiempo, con una película de TiO_2 como catalizador con flujo de aire y sin luz UV

En la segunda prueba se tuvieron las siguientes condiciones, la película de TiO_2 como catalizador, luz UV y flujo de aire, la concentración inicial de la solución de AMet fue de 20 ppm y la temperatura constante de 23°C.

La concentración del AMet disminuyó, a medida que transcurría el tiempo de manera constante, lo que evidencia la existencia de un proceso de degradación por

fotocatálisis. Se puede inferir que, la luz UV activó la película de TiO_2 y promoviendo el proceso de degradación de la solución.

En la Figura 4.33 se aprecia con mayor claridad lo dicho anteriormente, en los primeros 30 minutos se tuvo una degradación de la solución, que se reflejó en una disminución de la concentración inicial de 11.36%, posteriormente durante el resto del tiempo la concentración de la solución continuó disminuyendo aunque de manera no tan notable como en los primeros 30 min.

Al finalizar la prueba, la concentración de la solución sólo disminuyó un 15.56% de su valor inicial.

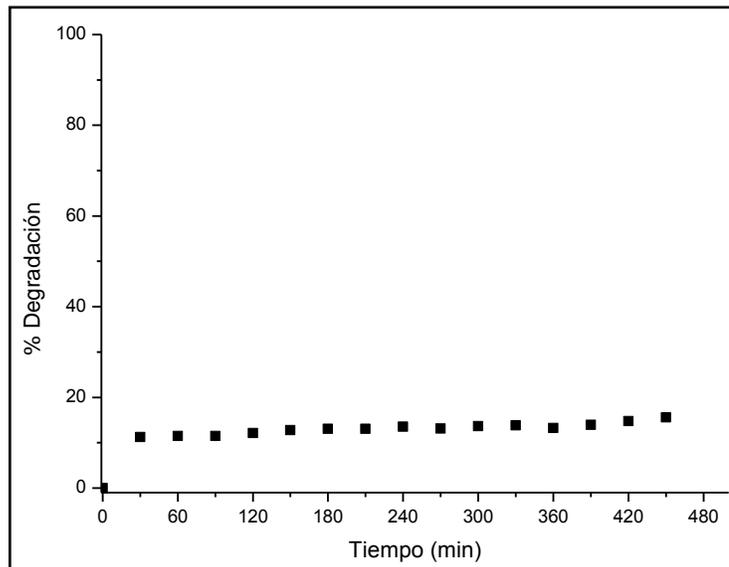


Figura 4.33 Variación de la concentración de la solución AMet con una película de TiO_2 , en presencia de luz y flujo de aire

4.2.4.2 Película de $SnO_2:F$

La película de $SnO_2:F$ como fotocatalizador fue sometida a las mismas dos condiciones que la película de TiO_2 . En ambas pruebas se inició con una solución de AMet a 20 ppm, monitoreándose su concentración cada 30 minutos durante 450 min. Los espectros de ambas pruebas presentan dos máximos de absorción ubicados en 665 y 612nm.

La primera prueba a los 30 minutos mostró un ligero aumento de 1.87% de la concentración inicial, después la concentración prácticamente no sufrió cambio (Figura 4.34).

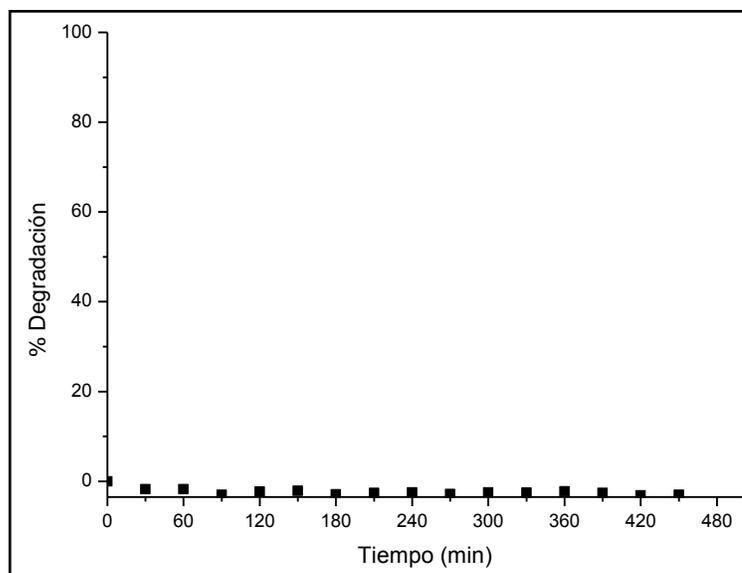


Figura 4.34 Porcentaje de degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con flujo de aire y sin luz UV

En la segunda prueba, durante los primeros 30 minutos la concentración disminuyó un 4.7% de su valor inicial, y en los 270 minutos posteriores la concentración continuó disminuyendo de manera lenta pero constante, Figura 4.35. En el minuto 330 se presentó una variación considerable de la concentración que alcanzó el 64.6% del su valor inicial, a los 390 minutos la concentración inicial había disminuido un 47.2% de su valor. Por último, en el minuto 450 la concentración de la solución fue de 28.6% de su valor original. Por lo tanto la solución se degradó un 71.4%.

Existe un aspecto que hay que hacer notar en los espectros de absorción es que, los dos máximos del espectro a medida que la concentración de la solución de AMet disminuye, no presentan disminuciones iguales, se puede apreciar que el pico ubicado en los 612 nm disminuye tanto en el tiempo, que en los últimos dos espectros casi desaparece, mientras que el máximo ubicado en 665 nm disminuye de forma más suave, de tal forma que es fácil de identificar, ver Figura 4.36.

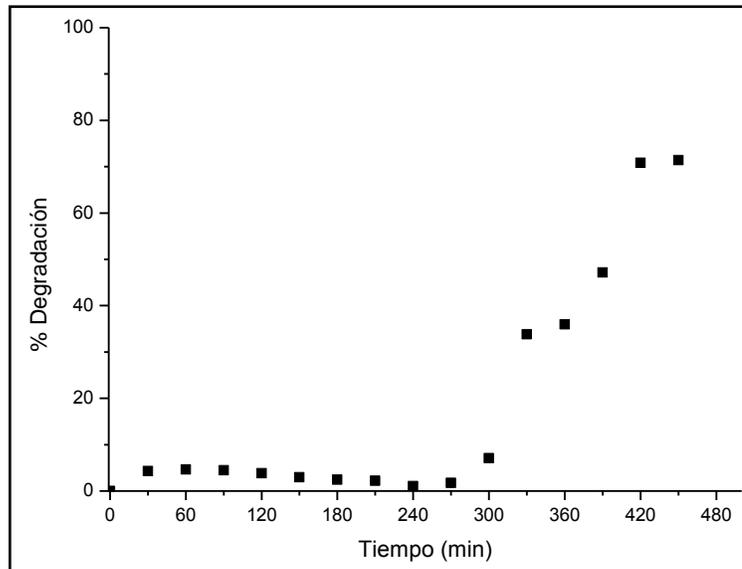


Figura 4.35 Porcentaje de degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con luz UV y flujo de aire

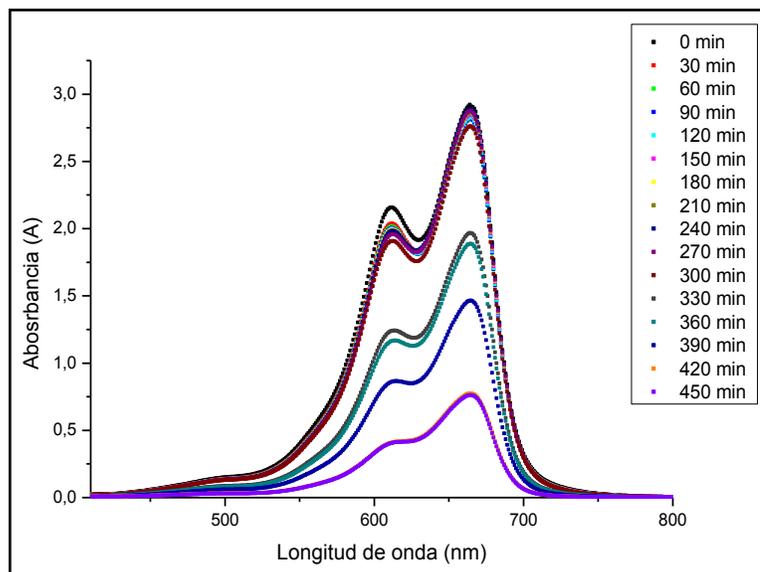


Figura 4.36 Degradación de la solución de AMet con una película de $SnO_2:F$, con luz UV y flujo de aire

Como se verá más adelante, el comportamiento de la película de $SnO_2:F$, evidenciado por su espectro de absorción, tiene mucha influencia en el comportamiento como fotocatalizador que presenta la HE desarrollada en este trabajo.

4.2.4.3 Heteroestructura $TiO_2/SnO_2:F$ /sustrato (HE)

La determinación de la eficiencia fotocatalítica de la HE, se llevó a cabo bajo las condiciones descritas en el capítulo III sección 3.5.1 utilizando dos arreglos de la HE. En el primer arreglo la película de $SnO_2:F$ cubre completamente el sustrato, ésta a su vez se encuentra cubierta completamente por la película TiO_2 , tal como se muestra en la Figura 4.37.



Figura 4.37 Arreglo 1, capa de $SnO_2:F$ cubierta completamente con una capa de TiO_2

En el segundo arreglo, una película de $SnO_2:F$ cubre completamente la parte superior del sustrato, y cubriendo sólo la mitad de la película de $SnO_2:F$ se encuentra una película de TiO_2 .



Figura 4.38 Arreglo 2, capa de $SnO_2:F$ con la mitad cubierta con una capa de TiO_2

La Figura 4.39 muestra los espectros de absorción de la solución de AMet, cuando se utilizó la HE con el primer arreglo en el proceso de fotocátalisis, pueden apreciarse los dos máximos de absorbancia en 655 y 612 nm. En el máximo ubicado en 612 nm observamos tres reducciones importantes del valor de absorbancia, mientras que en el segundo máximo sólo aparecen dos cambios de ella.

En la Figura 4.40 se graficaron los valores de absorbancia máxima correspondientes a los 665 nm; en los primeros 30 minutos se presentó una disminución de concentración inicial de la solución de 3.5%, misma que puede ser atribuida al proceso de adsorción del tinte en la superficie del catalizador, o a una inestabilidad del equipo. Después de estos primeros 30 minutos el valor de la concentración osciló entre

100% y el 96.5% de su valor inicial, lo que puede ser atribuible a una inestabilidad del equipo.

A los 330 minutos se presentó un cambio importante en la concentración de la solución, disminuyendo un 31.6% de su valor inicial. Las variaciones posteriores de la concentración fueron muy pequeñas y prácticamente despreciables.

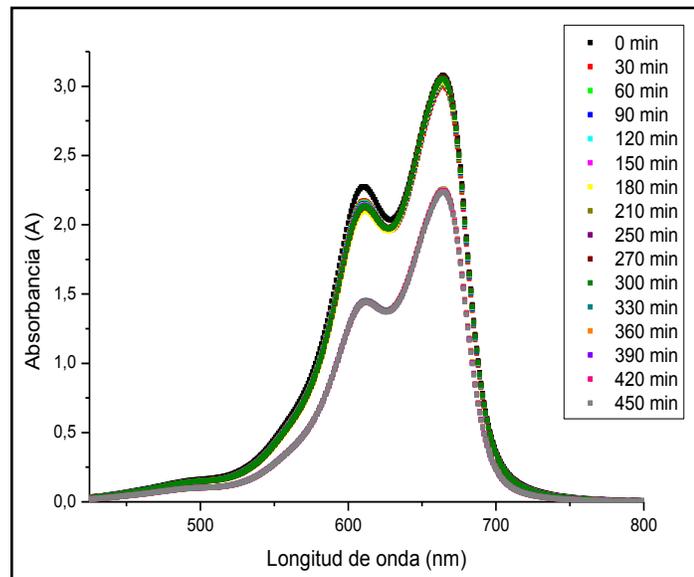


Figura 4.39 Degradación de la solución de AMet el arreglo de la HE, y condiciones 2 para fotocatalisis

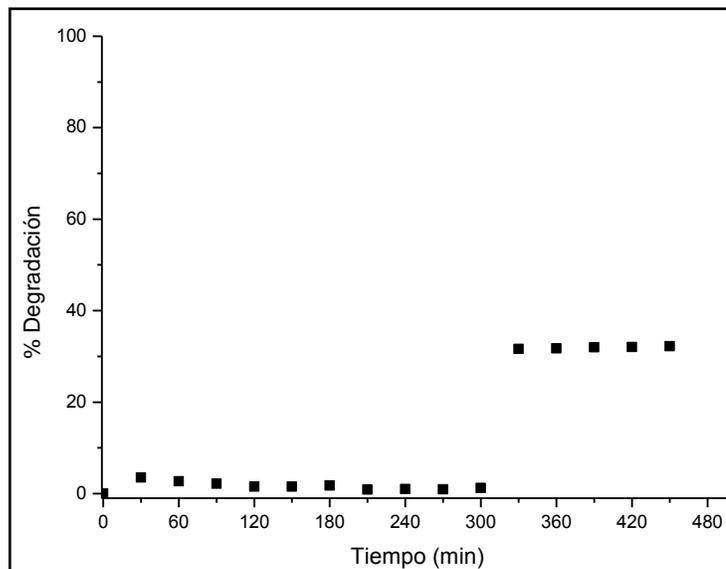


Figura 4.40 Porcentaje de degradación del AMet con la HE (arreglo 1), con flujo de aire y con luz UV

Los espectros de absorción obtenidos de la solución de AMet, cuando se utilizó el arreglo 2 de la HE en el proceso de fotocatalisis, se muestran en la Figura 4.41. Puede observarse que la concentración original de solución de AMet siempre fue disminuyendo. Sin embargo la reducción de la concentración no fue constante en el tiempo ya que, en algunas ocasiones la variación de la concentración fue pequeña y en otras la variación fue mayor, Figura 4.42.

Sobresalen tres cambios drásticos de la concentración; el primero se presentó en el minuto 150 donde su valor llegó a 73.34% del valor inicial, el segundo a los 270 minutos alcanzando el 69.37% y el último en el minuto 300, donde la concentración disminuye aún más ubicándose en el 46.13% de su valor original. Después de esto, la variación de la concentración fue menos significativa alcanzando el 36.17% del valor inicial al cabo de 450 minutos. El porcentaje total de disminución de la concentración inicial fue del 63.82%.

En la Figura 4.41 puede observarse nuevamente, que el valor máximo de absorbancia ubicado en 612 nm se hace menos preciso a medida que la concentración de la solución disminuye.

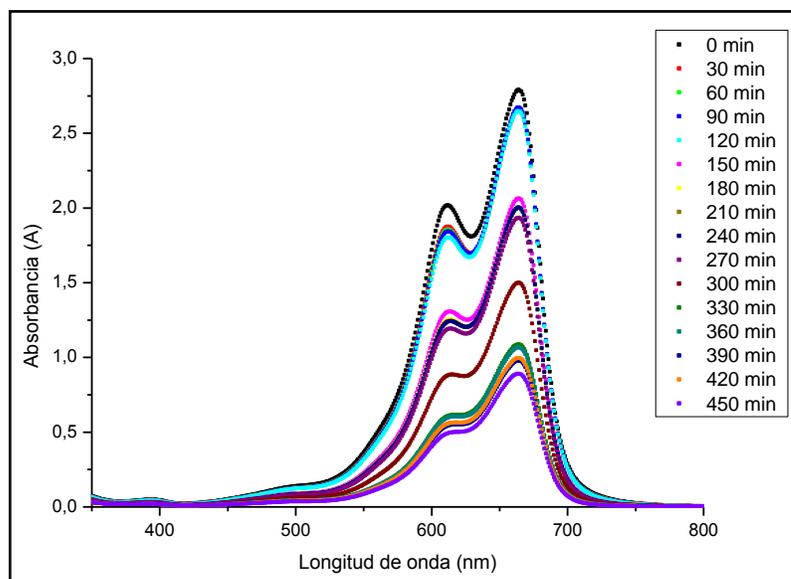


Figura 4.41 Degradación de la solución de AMet con la HE (arreglo 2), en presencia de flujo de aire y luz UV

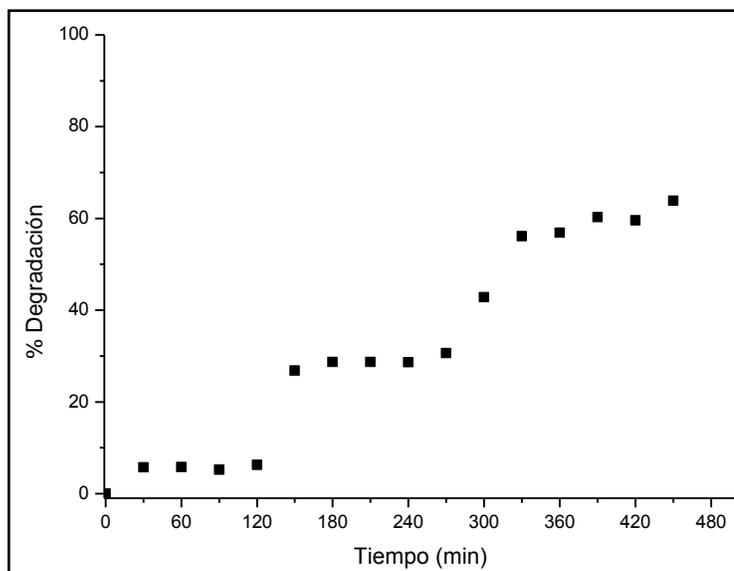


Figura 4.42 Porcentaje de degradación del AMet con la HE (arreglo 2), con flujo de aire y con luz UV

En la Figura 4.43 se comparan los porcentaje de degradación cuando se utiliza la HE con los arreglo 1 y 2 a las mismas condiciones experimentales.

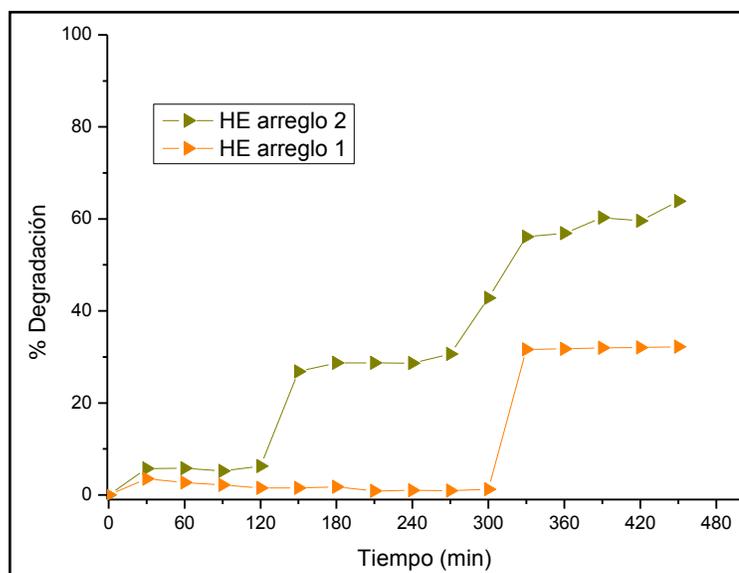


Figura 4.43 Comparación entre los porcentajes de degradación de la solución de AMet utilizando la HE con los arreglos 1 y 2

Con ayuda de la Figura 4.43 es evidente la conclusión de que la HE con arreglo 2 es más eficiente que la HE con arreglo 1, en el proceso de fotocatalisis de la solución de AMet. Lo anterior se entiende que suceda, si se considera el hecho de que, en la HE con

arreglo 2 parte de la película de $SnO_2:F$ está descubierta y por lo tanto en contacto con la solución. Debido a la posición de la banda de conducción del $SnO_2:F$ con respecto a la banda de conducción del TiO_2 con referencia al potencial (NHE), se induce la inyección de electrones de la banda de conducción del TiO_2 hacia la banda de conducción del $SnO_2:F$, evitando así la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados en el TiO_2 .

El $SnO_2:F$ tiene una conductividad eléctrica mucho mayor que el TiO_2 , además de que su conductividad se incrementa cuando es irradiada con luz UV, [51] lo que permite el transporte y la disponibilidad de un número mayor de electrones a través de su superficie, que tienen la posibilidad de participar en las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo durante el proceso de degradación del AMet. De esta forma en la HE con arreglo 2, se incrementa la eficiencia de fotodegradación con respecto a la que poseen las películas y los polvos de TiO_2 solos.

En la Figura 4.44 se realiza una comparación de la cinética de degradación de la solución de AMet, cuando se utiliza TiO_2 en polvo, películas de $SnO_2:F$, películas TiO_2 y la HE con arreglo 2 como fotocatalizador.

Como nos podemos dar cuenta, si bien es cierto que los cuatro materiales muestran ser eficientes en disminuir la concentración del AMet, unos poseen mayor poder de oxidación que otros y por lo tanto eficiencia. Por ejemplo, la película de TiO_2 solo llega a degradar un 16% la concentración inicial del tinte dentro de la solución, mientras que el TiO_2 en polvo, además de mostrar un comportamiento más constante, llega a degradar un 43.4%.

A pesar de que la película y polvo de TiO_2 muestran una eficiencia considerable para degradar al AMet, sus valores son bajos comparados con los que se obtienen con la HE con arreglo 2.

Por otro lado, aunque con la película de $SnO_2:F$ se alcanza un mayor porcentaje de degradación (71.4%) que el alcanzado con la HE arreglo 2 (63.82%) en el minuto

450, el tiempo empleado en alcanzar concentraciones por debajo del 100% y superiores al 40% de la concentración inicial (en el minuto 330), siempre es mayor. Si bien se produce una mayor degradación cuando se utiliza la película de $SnO_2:F$ también se invierte más tiempo en ello.

Esto se traduce en la práctica, en un mayor tiempo de residencia de la solución en tanques de tratamiento reduciendo así el caudal de aguas que pueden ser tratadas.

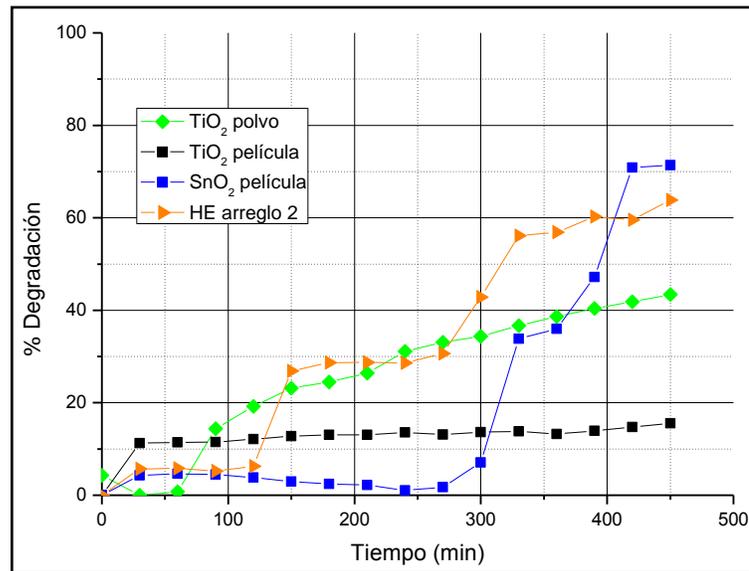


Figura 4.44 Por ciento de degradación de la solución de AMet, por medio la películas de $SnO_2:F$, TiO_2 , TiO_2 en polvo y la HE arreglo 2, todos en las mismas condiciones

CAPÍTULO V

CONCLUSIÓN

Las películas obtenidas poseen una transmitancia superior al 70% para el $SnO_2:F$ y el TiO_2 en la mayor parte del espectro visible.

Se llevó a cabo la caracterización óptica de las películas y la HE, teniendo como resultado películas homogéneas tanto en su composición química, como en su estructura superficial, con espesores de 1.15 μm SnO_2 y 1.58 μm TiO_2 . Los valores del índice de refracción en el intervalo de 400-800 nm concuerdan con los reportados en la literatura así como sus valores de E_g .

Un resultado importante como imprevisto se obtuvo en el análisis por SEM, donde se encontró la formación de fibras de TiO_2 de tamaño nanométrico, que no se han encontrado reportadas en la literatura y que confieren a las películas una gran área para los procesos de fotocatalisis.

Se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las películas y de la HE en la degradación de una solución modelo de azul de metileno con una concentración de 20ppm, en condiciones diferentes. La HE con el arreglo geométrico propuesto en este trabajo, denominado arreglo 2, mostró una mayor eficiencia de degradación de la solución de AMet, en comparación con la eficiencia mostrada por la película y/o el polvo de TiO_2 solos, así como la de la HE con arreglo 1.

La concentración de la solución de AMet utilizando la HE arreglo 2, se logró disminuir un 63.82% su valor inicial en un tiempo de 450 min, con una potencia de luz UV similar a la mostrada por la distribución del espectro solar.

TRABAJOS FUTUROS

Para trabajos posteriores se podría realizar el dopado de las películas que forman la HE, con elementos de transición interna.

También se podría llevar a cabo el estudio de la transferencia electrónica que exista en la Heteroestructura propuesta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Comisión Nacional del Agua. (2010). *Estadísticas del Agua en México. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales*. México.
- [2] Matías, C., & Leal, M. (2002). Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Cancún.
- [3] Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Aragón, J. J. (2001). Fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación - Vol. 1 No. 1* , 83-92.
- [4] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* , 33-177.
- [5] Acosta, D., & Martínez, A. I. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Sociedad Mexicana de Ciencias y Superficies y de Vacío* , 16 (1), 5-9.
- [6] Lisi, D., & Licciulli, A. (2002). Self-Cleaning Glass. *Università Degli Studi Di Lecce. Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici* .
- [7] Korotcenkov, G., Brinzari, V., Schwank, J., DiBattista, M., & Vasiliev, A. (2001). Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *ELSEVIER. Sensor and Actuators* , 244-252.
- [8] Ángel, P. d. (2003). Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser. *Departamento de Física Aplicada y Óptica. Universidad de Barcelona* .
- [9] Natara, N., & Funaga, N. (1998). Thin Solid Films. *No MG* , 322:6.
- [10] Philips, L., & Barbano, D. (1997). *J Diary Sci*. 80:2726.
- [11] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* , 33-177.
- [12] Poznyak, S., Kokorin, A., & Kulak, A. (1998). *J Electroanal Chem* , 442:99.
- [13] Nagaveni, K., & Madras, G. (2004). *Appl Catal B:Environ* , 48:83.
- [14] Nagaveni, N., Hegde, M. S., & Ravishankar, N. (2004). *Langmuir* , 20:2900.
- [15] Jones, A., & Chalker, P. (2003). *J Phys D. Appl Phys* , 36:R80.
- [16] Van de Krol, R., Goossens, A., & Schoonman, J. (1997). *J Electrochem Soc* , 144:1723.
- [17] Smith, A., & Rodríguez-Clemente, R. (1999). *Thin Solid Film*. 345:192.
- [18] Calixto Rodríguez, M., & Sánchez Juárez, A. (marzo de 2007). Películas delgadas de SnS₂ preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío 20(1)* , 34-38.

- [19] Acosta, D., & Martínez, A. I. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Sociedad Mexicana de Ciencias y Superficies y de Vacío* , 16 (1), 5-9.
- [20] Jarzebski, Z., & Marton, J. (1976). Physical Properties of SnO₂ Materials. *Electrochemica Society* , vol. 123, No. 7. 199-205.
- [21] Liliana, M. P. (2005). Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc. *Instituto Politécnico Nacional* .
- [22] Giani, E., & Kelly, R. (1934). *J. Appl. Phys* , 394.
- [23] Yamanaka, S., & Oohashi, T. (1969). *Japan J. Appl. Phys* , 105.
- [24] Montenegro Hernández, A., & Rodríguez Páez, J. E. (2009). Síntesis óxido de estaño altamente reactivo utilizando como precursor etilhexanoato de estaño. *Ingeniería e Investigación Vol. 29 No.1* , 47-52.
- [25] Galagan, Y., & Su, w.-F. (2008). Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 195 ELSEVIER* , 378-383.
- [26] Sabete, P. (1932). Cataliz V Organicheskoji Jimi. *L. Gosjimizdat* .
- [27] Aguilar, G. (1985). *Adsorción y catálisis* (Primera edición ed.). México: Universidad Autónoma de Puebla.
- [28] Arriaga Gaona, M. d., Sandoval Robles, G., & García Alamilla, R. (2004). Degradación de Clorofenoles por Fotocatálisis. *Universidad Veracruzana Zona Poza Rica. Facultad de Ciencias Químicas*.
- [29] Peiró Muñoz, A. M. (2003). Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde. *Universidad Autónoma de Barcelona. Tesis doctoral* .
- [30] Salazar Martín, L., & González Beltrán, P. (2001). Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas. *Máster Universitario en Ingeniería del Agua. Universidad de Sevilla. Proyecto fin de Máster*.
- [31] Houas, A., Lachhed, H., Ksibi, M., & Elaloui, E. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental 31. ELSEVIER* , 145-157.
- [32] Burriel López, M. (2007). Epitaxial Thin Films of Lanthanum Nickel Oxides: Deposition by PI-MOCVD, Structural Characterization and High Temperature Transport Properties. *Materials Science. Universitat Autònoma de Barcelona. Doctoral Thesis* .
- [33] Acosta, D., & Ortega, J. (2007). Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico pulsado. *Revista Mexicana de Física S* , 53 (5) 29-34.
- [34] Campbell L. K., Na B. K., Ko E. I., *Chemistry of Materials* 1992, 4 (6) 1329
- [35] Teichner S. J. Aerogel Proceeding of the First International Simposium. Fricks J. Ed. *Springer-Verlag*. Berlin 1986 p.22.

- [36] Cales Melgarejo, J., Proenza, J., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad GEológica Mexicana*, Volumen 62, Num. 1, pag. 1-23.
- [37] Egusquiza, M. G. (2009). Nuevos materiales catalíticos: Síntesis, caracterización y aplicación de heteropolioxotungstatos complejos en procesos de importancia industrial. *Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. Tesis doctoral.*
- [38] Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, Eighth Edition, Edit. Wiley
- [39] Skoog, D., Holler, J., & Nieman, T. (1992). *Principios de Análisis Instrumental*. España: Mc Graw Hill.
- [40] Rubinson, K. A., & Rubinson, J. F. (2001). Espectrometría de absorción. En K. A. Rubinson, & J. F. Rubinson, *Análisis Instrumental* (págs. 300-302). Madrid: Prentice Hall.
- [41] Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 16, 1214-1222.
- [42] Monjoy Sreemany, Suchitra Sen. *Materials Chemistry and Physics*. 83 (2004) 169-177
- [43] Wang, Y., Ma, J., Ji, F., Yu, X., & Ma, H. (2005). Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Luminescence vol. 114*, 71-76.
- [44] Zhang, H., Fu, X., Niu, S., Sun, G., & Xin, Q. (2005). Luminescence properties of Li⁺ doped nanosized SnO₂:Eu. *Journal of Luminescence vol. 115*, 7-12.
- [45] Ye, C., Fang, X., Wang, Y., Xie, T., Zhao, A., & Zhang, L. (2004). Novel Synthesis of Tin Dioxide Nanoribbons via a Mild Solution Approach. *Chemistry Letters vol. 33 No. 1*.
- [46] Wang, Y., Yang Lee, J., & Theivanayagam C., D. (2004). Controlled Synthesis of V-shaped SnO₂ Nanorods. *J. Phys. Chem B vol. 108*, 13589-13593.
- [47] Thammanoon Sreethawong, Yoshikazu Suzuki, Susumu Yoshikawa, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 329-338.
- [48] Thamaphat, K., Limsuwan, P., & Ngotawornchai, B. (2008). Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42*, 357 - 361.
- [49] Tesfamichael, Will, Bell, Prince, & Dytlewski, (2003)
- [50] Yong Xu, Martin A. A. Schoonen, *American Mineralogist*. Vol. 85, 543-556 (2000)
- [51] Banerjee A. N., Maity R., Kundoo S. and Chattopadhyay K. K. (2004). *Phys. Stat. Sol. (a)* 201, no. 5, 983-989 *Applied Physics Express* 2 (2009)